

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.021

蒙脱土改性酚醛树脂微球制备及其协效阻燃聚丙烯

张永盛¹, 姜立聪¹, 李纯志², 龙义强³, 肖乐勤¹, 周伟良¹

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 南京 210094; 2. 泸州北方化学工业有限公司, 四川泸州 646005;

3. 四川临港五洲工程设计有限公司, 四川泸州 646000)

摘要: 为了提升聚丙烯(PP)的阻燃性,以苯酚、甲醛、蒙脱土(MMT)、4-羟基苯磺酸为主要原料,采用悬浮缩聚法制备 MMT 改性酚醛树脂微球(MPF)。通过傅里叶红外光谱、热重分析、扫描电子显微镜、激光粒度仪等对 MPF 进行表征,研究 MMT 对酚醛树脂微球的微观形貌以及热稳定性的影响。测试结果表明,成功制备了 MPF,其粒径均匀分布在 1~20 μm ,相比于酚醛树脂微球,拥有良好的热稳定性,最大失重率温度为 542 $^{\circ}\text{C}$,800 $^{\circ}\text{C}$ 下残炭率为 59.3%。将 MPF 引入 PP,采用熔融共混法制备了 PP/膨胀阻燃剂/MPF 复合材料,利用垂直燃烧(UL94)、极限氧指数(LOI)、力学性能测试探究 MPF 的用量对复合材料性能的影响。研究发现,MPF 由于良好的成炭性和基体相容性,使 PP 复合材料的阻燃性能和力学性能同时提高。当 MPF 添加量为 2% 时,复合材料的 LOI 值为 29.3%,并且通过 UL94 V-0 测试,拉伸强度为 23.6 MPa,断裂伸长率为 25.2%。MPF 燃烧时生成碳微球,调控了膨胀炭层,形成了连续且致密的炭层,可隔绝氧气与热量,从而提升了复合材料的阻燃性。

关键词: 蒙脱土; 酚醛树脂微球; 膨胀阻燃; 协效阻燃; 力学性能

中图分类号: TQ322.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0132-06

Preparation of phenolic resin microspheres modified by montmorillonite and its synergistic flame retardant in polypropylene composites

ZHANG Yongsheng¹, JIANG Licong¹, LI Chunzhi², LONG Yiqiang³, XIAO Leqin¹, ZHOU Weiliang¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646005, China; 3. Sichuan Lingang Wuzhou Engineering Design Co., Ltd., Luzhou 646000, China)

Abstract : In order to improve flame retardancy of polypropylene (PP), montmorillonite modified phenolic resin microspheres (MPF) were prepared by suspension polymerization with phenol, formaldehyde, montmorillonite(MMT) and 4-hydroxybenzenesulfonic acid. Fourier infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and laser particle size analyzer were used to characterize MPF, and the effects of MMT on the microstructure and thermal stability of phenolic resin microspheres were investigated. The test results show that MPF has been successfully prepared, and its particle size is uniformly distributed in the range of 1-20 μm . Compared with phenolic resin microspheres, it has excellent thermal stability, the maximum weight loss temperature is 542 $^{\circ}\text{C}$, and the carbon residue at 800 $^{\circ}\text{C}$ is 59.3wt%. PP/IFR/MPF composites were prepared by melt blending method. Due to excellent the carbonization and matrix compatibility, the flame retardancy and mechanical properties of PP composites are improved. When MPF content is 2wt%, the limit oxygen index (LOI) of PP/IFR/2MPF is 29.3% and the UL94 test reach V-0. Its tensile strength and elongation at break are 23.6 MPa and 25.2%, respectively. When MPF is burned, carbon microspheres are generated, which modified the intumescent char morphology well and formed a continuous and dense carbon layer. The carbon layer insulate oxygen and heat, thereby increase the flame retardancy of the composite.

Keywords : montmorillonite ; phenolic resin microspheres ; intumescent flame retardant ; synergistic flame retardancy ; mechanical property

基金项目: 中国国防预研基金项目(61407200106)

通信作者: 肖乐勤, 副研究员, 主要从事阻燃绝热材料的制备与应用研究

收稿日期: 2023-11-04

引用格式: 张永盛, 姜立聪, 李纯志, 等. 蒙脱土改性酚醛树脂微球制备及其协效阻燃聚丙烯[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 132-137.

ZHANG Yongsheng, JIANG Licong, LI Chunzhi, et al. Preparation of phenolic resin microspheres modified by montmorillonite and its synergistic flame retardant in polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 132-137.

聚丙烯(PP)作为世界五大通用塑料,具有较好的力学性能、化学稳定性、耐高温性能等优点,应用于汽车零部件、新能源、电气工业等领域^[1]。但是PP的极限氧指数仅为18%左右,属于易燃材料,且在燃烧过程中产生熔滴物,限制了材料的应用,因此通常通过添加阻燃剂来提高PP的阻燃性^[2-3]。传统卤素阻燃剂在燃烧过程中会产生大量有毒气体,对环境与人体造成危害。

目前,研究人员常用膨胀阻燃剂(IFR)增强PP的阻燃性能,IFR主要由酸源、气源以及成炭剂组成。常用阻燃剂如聚磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)等存在添加量大、与聚合物基体相容性差等缺点,对于PP材料的力学性能有负面影响。酚醛树脂因其芳香环结构和高度交联结构而具有耐热性强、残炭率高等特点,高温热解残炭率通常在55%~75%之间,因此可作为阻燃协效剂提高聚合物基体的阻燃性能。

与卤系阻燃剂相比,IFR因其具有一系列优点而备受关注,例如低烟、低毒、环保等。IFR通常由酸源、炭源和气源三个组成部分构成,其中APP是常用的酸源以及气源,在高温条件下分解产生磷酸和焦磷酸,同时也产生氨气、水蒸气等气体。PER是常用的炭源物质,PER受热在酸的催化下脱水成炭,炭层覆盖在聚合物表面,APP分解产生的气体使炭层膨胀,从而有效隔离热源和氧气,抑制材料的燃烧^[4]。由于APP为无机材料,PER为小分子物质,存在与PP基体相容性差、吸水性强^[5]的缺点。酚醛树脂作为高分子有机物,克服了小分子成炭剂易吸水、迁移和相容性差的问题,因其芳香环结构和高度交联结构而具有耐热性强、残炭率高等特点,高温热解残炭率通常在55%~75%之间^[6-9],因此可以协同膨胀阻燃体系提高PP的阻燃性能。研究发现将累托石^[10]、膨胀蛭石^[11]、氧化石墨烯^[12]等片层状材料引入酚醛树脂,在较低添加量时就能展现出良好的热稳定性和阻燃性。

蒙脱土(MMT)是一种层状硅酸盐材料,其单层厚度约1 nm,直径100~1 000 nm,将MMT添加至天然橡胶、聚乳酸等材料中可以提高材料的分解温度、残炭率等,从而达到阻燃效果^[13-14]。笔者通过悬浮缩聚反应,制备了一种MMT改性酚醛树脂微球(MPF),利用热失重(TG)分析、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)等方法研究了MMT对微球表面形态、粒径尺寸、热性能的影响。制备

了一种PP/IFR/MPF复合材料,研究了MPF对复合材料的阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

苯酚、甲醛溶液(质量分数为37%)、氢氧化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

4-羟基苯磺酸:分析纯,日本和光纯药工业株式会社;

APP:工业级,云南天耀有限公司;

次磷酸铝(AHP):工业级,清远一丞有限公司;

聚4-甲基-6-(4-甲基哌嗪-1-基)-1,3,5-三嗪-2-胺(CFA)成炭剂:工业级,广州寅源有限公司;

钠基MMT:比表面积240 m²/g,上海源叶生物科技有限公司;

PP:T30S,茂名石油化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电热恒温鼓风干燥烘箱:DHG-9140A,上海一恒科学仪器有限公司;

FTIR仪:Thermo NicoletIS-10,赛默飞世尔科技有限公司;

TG仪:TGA/SDTA851E型,梅特勒-托利多科技有限公司;

SEM:Quanta FEG 250,美国FEI科技有限公司;

密炼机:ZG-0.1L,东莞正工机电有限公司;

平板硫化仪:DR-0.25,扬州德瑞仪器有限公司;

水平垂直燃烧仪:CZF-3,南京市江宁区分析仪器厂;

氧指数(LOI)测定仪:JF-3,南京市江宁区分析仪器厂;

万能材料试验机:3367,美国英斯特朗科技有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 MMT改性酚醛树脂缩聚物的制备

将41.2 g甲醛水溶液与0.712 g MMT搅拌均匀后,室温下以40 kHz超声分散1 h,加入30 g苯酚以及6 g NaOH溶液,80 °C下搅拌反应6 h;在真空度0.09 MPa下,80 °C下加热1.5 h,反应结束后制得MMT改性酚醛树脂缩聚物。

1.3.2 MMT改性酚醛树脂微球(MPF)的制备

冰水浴条件下,将15.35 g 4-羟基苯磺酸滴入5 g 甲醛水溶液,制得4-羟基苯磺酸预聚物。将10 g

MMT/酚醛树脂缩聚物及10 g乙醇混合均匀,在300 r/min搅拌下缓慢倒入220 g乙醇溶液中,制得白色乳液。将乳液倒入装有冷凝管的500 mL三口烧瓶中,300 r/min速度搅拌。取10 g 4-羟基苯磺酸预聚物与10 g乙醇混合均匀,匀速滴入乳液中,75 °C反应4 h,离心、洗涤并烘干后记为MPFr。将MPFr置于空气气氛下150 °C固化2 h,记为MPF。作为对照,未加入MMT的酚醛树脂微球记为PF。

1.3.3 PP/IFR/MPF复合材料的制备

将一定量PP放入密炼机,再按不同配方添加阻燃剂IFRAPP, AHP, CFA, MPF, 在密炼机中185 °C下共混20 min, 然后使用平板硫化仪在175 °C下将PP/IFR/MPF复合材料压制。使用模具将板材裁剪为标准规格的氧指数和垂直燃烧检测样条。不同PP复合材料的组成见表1。

表1 PP/IFR/MPF复合材料的组成

Tab. 1 Composition of PP/IFR/MPF composite

Sample	Ratio/%						
	PP	APP	AHP	CFA	MPF	MPFr	PF
PP	100	—	—	—	—	—	—
PP/IFR	76	15	3	6	—	—	—
PP/IFR/1.5MPF	76	15	3	4.5	1.5	—	—
PP/IFR/2MPF	76	15	3	4	2	—	—
PP/IFR/3MPF	76	15	3	3	3	—	—
PP/IFR/2MPFr	76	15	3	4	—	2	—
PP/IFR/2PF	76	15	3	4	—	—	2

1.4 性能测试与表征

FTIR分析:采用衰减全反射ATR方法,扫描范围为550~4 000 cm^{-1} ,扫描次数为32次,分辨率为4 cm^{-1} ;

TG分析:升温范围为50~800 °C,氮气气氛,升温速率为10 K/min,样品质量为1~2 mg;

SEM分析:对试样喷金处理后观察,加速电压为20 kV;

垂直燃烧测试:以GB/T 2408-2008为标准,样条尺寸130 mm×10 mm×3 mm;

LOI测定:以GB/T2406.2-2009为标准,样条尺寸为100 mm×10 mm×3 mm;

力学性能测试:以GB/T 1040-2006为标准,拉伸速率为20 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂微球红外图谱

MMT, PF, MPF的FTIR图谱如图1所示, MMT曲线中3 619, 1 638, 1 000 cm^{-1} 的吸收峰分别对应MMT层间羟基的伸缩振动、MMT层间羟基的弯曲

振动和MMT硅氧键的伸缩振动。PF曲线中3 400 cm^{-1} 处为酚醛树脂酚羟基与醇羟基伸缩振动的特征吸收谱带。1 608, 1 050, 1 010 cm^{-1} 分别对应酚醛树脂苯环上C—H伸缩振动、C—O—C键的伸缩振动和C—OH的伸缩振动。MPF曲线中1 644 cm^{-1} 处出现特征峰为MMT层间羟基的弯曲振动;在1 050 cm^{-1} 处吸收峰比PF的吸收峰强;3 400 cm^{-1} 处羟基的峰面积减小, 1 005 cm^{-1} 处羟甲基峰消失,这是由于MMT催化了酚醛树脂的交联^[15], 成功制备了MMT改性酚醛树脂微球。

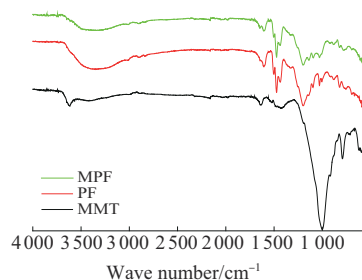


图1 MMT, PF和MPF的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectrum of MMT, PF and MPF

2.2 酚醛树脂微球形貌表征

PF, MPFr, MPF的SEM图片如图2所示。从图2a、图2b可以看出,制备的PF具有良好球形形态且

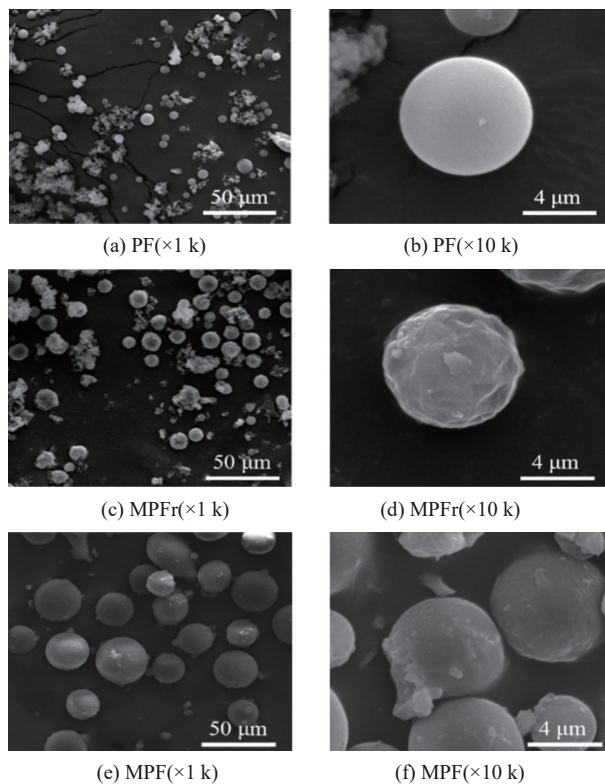


图2 PF, MPFr, MPF的SEM图片

Fig. 2 SEM photos of PF, MPFr, MPF

微球表面均匀光滑。图 2c、图 2d 为 MPFr, 由于 MMT 的加入, 使得微球表面粗糙度增加, 球形度减小, 表面存在 MMT 片层结构, MPFr 直径在 1~20 μm 之间。图 2e、图 2f 为 MPF, 经过 150 $^{\circ}\text{C}$ 热固化后形貌和尺寸未发生明显变化。表 2 为 PF, MPFr, MPF 的粒度分布。由表 2 可知, PF, MPFr 和 MPF 的 D_{90} 分别为 18.2, 19.5, 21.8 μm , 三种微球的分散系数 (PDI) 为 0.55 左右, 说明 MMT 的加入对乳液粒径影响较小。

表 2 PF, MPFr, MPF 的粒度分布

Tab. 2 Particle size distribution of PF, MPFr, MPF

Sample	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	PDI
PF	2.81	8.64	18.2	0.55
MPFr	3.04	9.45	19.5	0.54
MPF	3.43	10.2	21.8	0.55

Note: D_{10} , D_{50} , D_{90} : the volume content of particles smaller than this particle size accounts for 10%, 50%, 90% of all particles.

2.3 酚醛树脂微球热重表征

树脂微球的热性能如图 3 所示。相关数据包括 $T_{5\%}$ (失重率 5% 时的温度)、 T_{max} (最大失重率下的温度) 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率汇总于表 3 中。由图 3 可见, PF 微球的失重主要有三个阶段, 第一阶段为 50~330 $^{\circ}\text{C}$, 在此阶段内, 材料中含有少量的 H_2O 以及未完全反应的羟甲基以及醚键等, 在升温过程中逐渐反应生成亚甲基以及 H_2O , H_2O 的挥发导致失重; 第二阶段为 330~700 $^{\circ}\text{C}$, 是酚醛树脂微球失重的主要区段, 这是由于高温下酚醛树脂裂解产生甲烷、苯甲醛、苯酚及其同系物等小分子生成而造成的^[16-17]; 第三阶段为 700 $^{\circ}\text{C}$ 后质量趋于稳定, 此时体系中仅存在无机成分。由表 3 可知, 添加 MMT 后, MPFr 的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 分别提升至 284 $^{\circ}\text{C}$ 和 540 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 下残炭率由 57.3% 提升至 58.6%。这是由于 MMT 片层的阻隔作用使得一些分解产生的小分子不易从酚醛树脂中迁移出来, 阻碍了聚合物的彻底

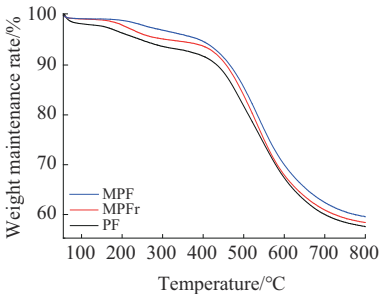


图 3 PF, MPFr, MPF 的 TG 图谱
Fig. 3 TG curves of PF, MPFr, MPF

分解, 因此增强了 MPFr 的热稳定性。

对比 MPFr 与 MPF 曲线可知, MPF 的 $T_{5\%}$ 由 284 $^{\circ}\text{C}$ 提升至 386 $^{\circ}\text{C}$, T_{max} 由 540 $^{\circ}\text{C}$ 提升至 542 $^{\circ}\text{C}$, 残炭率由 58.6% 提升至 59.3%。热固化处理后, 酚醛树脂内部进一步交联, 羟甲基等键转化为更加稳定的亚甲基结构, 因此微球经热处理后热稳定性进一步提升。

表 3 PF, MPFr, MPF 的 $T_{5\%}$, T_{max} 以及 800 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率

Tab. 3 $T_{5\%}$, T_{max} and residue at 800 $^{\circ}\text{C}$ of PF, MPFr, MPF

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Residue at 800 $^{\circ}\text{C}/\%$
PF	240	522	57.3
MPFr	284	540	58.6
MPF	386	542	59.3

2.4 PP/IFR/MPF 复合材料阻燃性能

PP/IFR/MPF 复合材料的配方见表 4。为确定阻燃剂与 MPF 的最佳配比, 选取了添加不同 CFA 和 MPF 配比的 PP 材料, 通过水平垂直燃烧法和 LOI 法来评价其阻燃性能。由表 4 可知, 纯 PP 材料的 LOI 值为 18%, 且 UL94 无等级, 属于易燃材料。PP/IFR 的 LOI 值为 27.5%, UL94 达到 V-1 级, PP/IFR/2PF 的 LOI 值为 28.2%, UL94 等级为 V-0, 这表明 PF 与 IFR 起到了协同阻燃的作用, 这是因为 APP 与 AHP 受热生成聚偏磷酸, 覆盖在材料的表面, 达成了隔离效果; 聚偏磷酸具有较强的脱水性, 可以促使成炭剂 CFA 脱水成炭, 从而提高聚合物在凝聚相的阻燃性; 此外 APP 中氮元素受热分解产生含氮气体, 充当了气源, 通过发泡作用使炭层内部形成孔洞而膨胀, 进一步提高了炭层的隔热能力, 从而提高了复合材料的阻燃性^[18-19]。PP/IFR/2MPFr 的 LOI 值提高到 28.8%, PP/IFR/2MPF 的 LOI 值达到 29.3%, 说明通过热处理固化后的 MPF 具有更加稳定的结构, 在燃烧过程中起到炭层补强的作用, 有效阻隔热量、氧气及可燃气体的传递, 从而提高了 PP 复合材料的阻燃性。

表 4 PP/IFR/MPF 复合材料的阻燃性能

Tab. 4 Flame retardant properties of PP/IFR/MPF composites

Sample	LOI/%	UL 94
PP	18	NR
PP/IFR	27.5	V-1
PP/IFR/1.5MPF	28.2	V-0
PP/IFR/2MPF	29.3	V-0
PP/IFR/3MPF	27.6	NR
PP/IFR/2MPFr	28.8	V-0
PP/IFR/2PF	28.2	V-0

图4为PP/IFR及PP/IFR/2MPF燃烧后炭层SEM图。PP/IFR燃烧后形成的膨胀炭层表面具有较多的孔洞结构,如图4a所示,这是由于在燃烧成炭过程中,基体以及阻燃剂产生大量气体,因此形成疏松炭层。如图4b所示,PP/IFR/2MPF燃烧后炭层为连续且致密的结构,这是由于MPF在受热后能够形成稳定的炭微球,弥补了炭层间空隙结构,提高了密封性,进一步加强炭层的耐热性以及力学强度,有效阻隔热量、氧气及可燃气体的传递。MMT的内部晶格缺陷导致层间吸附了质子或金属阳离子,因此在聚合物基体燃烧过程中,形成某些催化中心,聚合物在这些催化中心上脱氢并形成Si—O—P, C—O—Si, C—O—P的结构,在炭层表面形成了交联网络,使炭层更加紧密。同时,MMT片层在炭层表面聚集,起到物理和化学交联屏障的作用,延长热量、挥发性可燃气体和固体颗粒的迁移路径,因此PP/IFR/2MPF体系具有更好的阻燃效果。

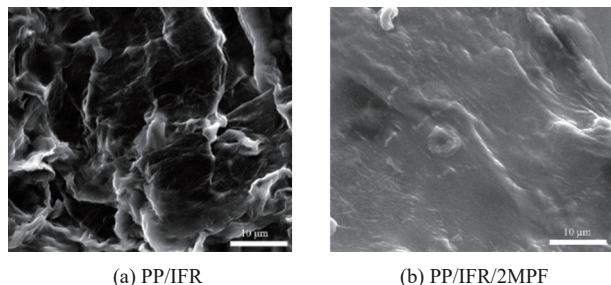


图4 燃烧后炭层SEM图

Fig. 4 SEM images of chars

2.5 PP/IFR/MPF复合材料力学性能

对于PP材料而言,随着阻燃填料的增加,材料的力学性能逐渐降低。图5为复合材料的拉伸强度及断裂伸长率。纯PP材料的拉伸强度为34 MPa,断裂伸长率为21%,而PP/IFR样品的拉伸强度下降到21.2 MPa,断裂伸长率为15.6%。由此可见阻燃剂对于材料的力学性能损伤较大,这主要是由于APP与AHP均为无机材料,表面极性较强,易团聚,

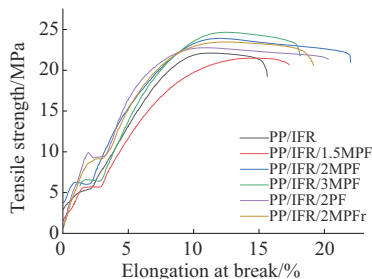


图5 PP/IFR/MPF复合材料的拉伸强度

Fig. 5 Tensile strength of PP/IFR/MPF composites

这使得PP材料与阻燃剂之间相互作用弱,相容性差,在受到外力作用时,应力集中在无机填料与PP材料的界面上,在宏观角度上则体现出力学性能的降低^[20]。

表5为PP/IFR/MPF复合材料的力学性能。由表5可知,PP/IFR/2MPF和PP/IFR/2PF的拉伸强度分别为23.1 MPa和22.8 MPa。微球的比表面积大,与基体接触面积大,形成较多交联点,复合材料诱发的裂纹遇到微球而终止,微球吸收了冲击强度,使其拉伸强度增大;此外,聚合物微球与基体相容性好,因此提高了断裂伸长率。PP/IFR/2MPF拉伸强度为23.6 MPa,这是由于150 °C处理后,微球表面羟基等极性基团明显减少,与PP的相容性更好,因此MPF有利于提高PP复合材料的力学性能。

表5 PP/IFR/MPF复合材料的力学性能

Tab. 5 Mechanical properties of PP/IFR/MPF composites

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
PP	34.0	21.2
PP/IFR	21.2	15.6
PP/IFR/1.5MPF	21.4	18.3
PP/IFR/2MPF	23.6	25.2
PP/IFR/3MPF	24.3	25.2
PP/IFR/2MPF _r	23.1	19.2
PP/IFR/2PF	22.8	14.8

3 结论

通过悬浮缩聚法制备了蒙脱土改性酚醛树脂微球,微球粒径为1~20 μm,微球经过150 °C热固化后具有较好的热稳定性。当MPF用量为2%时,制备的PP/IFR/2MPF实现最佳的阻燃性能,垂直燃烧测试达到V-0级别,相比于PP/IFR材料,LOI值由27.5%提升至29.3%,拉伸强度由21.2 MPa提升至23.6 MPa,断裂伸长率由15.6%提升至25.2%。PP/IFR/2MPF燃烧时,MPF与膨胀阻燃剂协同形成表面致密的炭层,有效提高了复合材料的阻燃性。

参考文献

- [1] 戚洪强. 两种三嗪阻燃剂的合成及其在聚丙烯阻燃中的应用研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2015.
QI Hongqiang. Synthesis of two kinds of triazine-based flame retardants and applied researches on flame retardancy of polypropylene [D]. Nnaging: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015.
- [2] LIU H, LI S, ZHANG Z, et al. An efficient and convenient strategy toward fire safety and water resistance of polypropylene composites through design and synthesis of a novel mono-component intumescent flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019,30:1 543-1 554.

- [3] 付钧泽. PE和PP阻燃塑料的热解规律及火灾危险性研究[D]. 北京:中国人民公安大学,2022.
- FU Junze. Study on pyrolysis law and fire risk of PE and PP flame retardant plastics[D]. Beijing: People's Public Security University of China, 2022.
- [4] KONG Q H, WU T, ZHANG H K, et al. Improving flame retardancy of IFR/PP composites through the synergistic effect of organic montmorillonite intercalation cobalt hydroxides modified by acidified chitosan[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 146:230–237.
- [5] 朱小兰,唐建君. 酚醛树脂增韧及耐热改性研究进展[J]. *合成材料老化与应用*, 2019, 48(6):119–122, 127.
- ZHU Xiaolan, TANG Jianjun. Study on the toughening and heat resistance modification of phenolic resin[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(6):119–122, 127.
- [6] LIN C E, LEE H S, CHEN J U. Preparation of vanadium-modified phenolic resin/modified zirconia composites and its applied properties in cubic boron nitride (cBN) grinding wheels[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(12):3 354–3 364.
- [7] TANG K, ZHANG A, GE T, et al. Research progress on modification of phenolic resin[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 26. DOI:10.1016/j.mtcomm.2020.101879.
- [8] WANG N, CHEN S, LI L, et al. An environmentally friendly nano-hybrid flame retardant with outstanding flame-retardant efficiency for polypropylene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(9):5 185–5 196.
- [9] 李姝玮. 酚醛树脂基FRP筋高温力学性能研究[D]. 南京:东南大学,2022.
- LI Shuwei. Research on high temperature mechanical properties of PF-PRF bars[D]. Nanjing:Southeast University, 2022.
- [10] 王柯毅. 铝—累托石复合改性酚醛树脂的研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2018.
- WANG Keyi. Study on the modified phenolic resin with aluminum and rectorite[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018.
- [11] 方小林,宋俊,郑云波,等. 膨胀蛭石/酚醛阻燃保温复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(11):2 426–2 435.
- FANG Xiaolin, SONG Jun, ZHENG Yunbo, et al. Preparation and performance of expanded vermiculite/phenolic flame retardant and insulation composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(11):2 426–2 435.
- [12] AGHDAM R M, SALAVATI-NIASARI M, SHAKHESI S. Enhanced thermal resistance of GO/C/phenolic nanocomposite by introducing ZrB_2 nanoparticles[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 76:174–179.
- [13] G. R. R, I. S, K. L. R. Effect of organo-modified montmorillonite nanoclay on mechanical, thermal and ablation behavior of carbon fiber/phenolic resin composites[J]. *Defence Technology*, 2021, 17 (3):812–820.
- [14] WANG D Y, GOHS U, KANG N J, et al. Method for simultaneously improving the thermal stability and mechanical properties of poly(lactic acid): effect of high-energy electrons on the morphological, mechanical, and thermal properties of PLA/MMT nanocomposites[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, 28(34):12 601–12 608.
- [15] SUN X, MA G, SHU C M, et al. A series of novel flame retardants produced with nanosilica, melamine, and aluminum diethylphosphinate to improve the flame retardancy of phenolic resin [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(20):16 980–16 989.
- [16] BESSIRE B K, MINTON T K. Decomposition of phenolic impregnated carbon ablator (pica) as a function of temperature and heating rate[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(25): 21 422–21 437.
- [17] 丁杰. 耐高温抗烧蚀无机颗粒改性碳/酚醛复合材料的制备与性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2019.
- DING Jie. Preparation and performance of heat-resistant and ablation-resist inorganic particles modified carbon/phenolic composites[D]. Wuhan:Wuhan University of Technology, 2019.
- [18] GAO J, WU Y, LI J, et al. A review of the recent developments in flame-retardant nylon composites[J]. *Composites Part C: Open Access*, 2022, 9. DOI:10.1016/j.jcomc. 2022. 100297.
- [19] 靳昕怡,魏丽菲,窦娟,等. 无卤阻燃剂在聚合物阻燃中的应用研究进展[J]. *高科技纤维与应用*, 2022, 47(6):67–73.
- JIN Xinyi, WEI Lifei, DOU Juan, et al. Research on the application of halogen — free flame retardants in polymer flame retardants[J]. *Hi-Tech Fiber and Application*, 2022, 47(6):67–73.
- [20] WANG S, LIM Q F, TOH J P W, et al. A versatile, highly effective intumescent flame-retardant synergist for polypropylene and polyamide 6 composites[J]. *Composites Communications*, 2023, 42. DOI:10.1016/j.coco. 2023. 101699.