第 47 卷　第 1 期　　材　料　工　程　　Vol. 47　No. 1
2019 年 1 月　第 84－90 页　　Journal of Materials Engineering　　Jan. 2019　pp. 84－90

Nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料阻燃性能

Flame retardant performance of nano-Sb_2O_3/BEO/PP composites

徐建林[1,2]，刘晓琦[1,2]，杨文龙[1,2]，牛　磊[1,2]，赵金强[1,2]
（1 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室，兰州 730050；2 兰州理工大学白银新材料研究院，甘肃 白银 730900）
XU Jian-lin[1,2]，LIU Xiao-qi[1,2]，YANG Wen-long[1,2]，NIU Lei[1,2]，ZHAO Jin-qiang[1,2]
（1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals，Lanzhou University of Technology，Lanzhou 730050，China；2 Baiyin Research Institute of Novel Materials，Lanzhou University of Technology，Baiyin 730900，Gansu，China）

摘要： 球磨混入溴化环氧树脂（BEO）和改性 nano-Sb_2O_3 以提高聚丙烯（PP）的阻燃性能，采用垂直燃烧（UL94）和极限氧指数（LOI）研究 nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料的阻燃性能，用扫描电镜（SEM）分析燃烧产物微观形貌，借助傅里叶变换红外光谱（FT-IR）和热重分析（TGA）研究 Sb-Br 阻燃体系协同作用机理。结果表明：改性 nano-Sb_2O_3 与 BEO 的反应可延长 Br・在燃烧区的时间，从而消耗更多 OH・和 H・达到阻燃的目的。当改性 nano-Sb_2O_3 含量为 7%（质量分数，下同），BEO 含量为 21%时，nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料具有优异的阻燃性能，其极限氧指数值为 28.6%，垂直燃烧等级 UL94 为 V-0 级。

关键词： 聚丙烯；nano-Sb_2O_3；溴化环氧树脂；阻燃性能
doi： 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001155
中图分类号： TB332　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-4381(2019)01-0084-07

Abstract： To improve flame retardant properties of polypropylene，the brominated epoxy resin (BEO) and nano-Sb_2O_3 were added into polypropylene by using a high energy ball milling technique. Flame retardant properties of polypropylene composites were evaluated by UL94 vertical combustion tests and limit oxygen index (LOI). The surface morphology of combustion products of composites was characterized by scanning electron microscopy(SEM) and the flame-retardant mechanism of flame retardant additives acting on the polymer matrix was studied by using thermo gravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The results show that the reaction between modified nano-Sb_2O_3 and BEO can prolong residence of the halogens in the combustion area，resulting in more hydroxyl and hydrogen radicals are replaced by the bromine radicals. When the content of modified nano-Sb_2O_3 is 7% (mass fraction，the same below) and that of BEO is 21%，the nano-Sb_2O_3/BEO/PP composite has excellent flame retardant performance with 28.6% of LOI value and V-0 of UL94 grade of vertical combustion.

Key words： polypropylene；nano-Sb_2O_3；brominated epoxy resin；flame retardant performance

聚丙烯（PP）是一种力学性能优异、电绝缘性良好、耐化学腐蚀性好的通用塑料，其价格低廉、加工成型容易，广泛应用于电子电器、汽车和建筑材料等领域。但是 PP 的耐燃性差，燃烧时不产生烟，燃烧后不留炭渣，并伴随熔滴滴落和延流起火现象，很容易引起火灾，从而限制了其应用[1]。因此，提高 PP 的阻燃性能和热稳定性是其大范围使用的首要问题。添加阻燃剂是一种非常有效的方法，阻燃剂可通过隔绝氧气、热

量和可燃性挥发物以及发生热分解反应达到阻燃的效果[2]，其中最常用的阻燃剂是含卤化合物[3]。

目前，溴系阻燃剂是应用范围最广的阻燃剂之一，溴系阻燃剂不仅对复合材料的力学性能几乎没有影响，而且与基体树脂相容性好，即使在苛刻的条件下也无析出现象。其分解温度在 200～300℃的范围内，与各种高聚物的分解温度相匹配，因此能起到良好的阻燃作用。此外，溴系阻燃剂还具有添加量小、阻燃效果好和性价比高的优点，还可回收再利用[4]。Lu 等[5]在研究十溴二苯醚和 Sb_2O_3 的协同作用于聚苯乙烯(PS)时，发现 Sb-Br 的加入可以增加点燃时间、降低热释放速率峰值和总热释放，且在较高温度下能够延缓热失重速率，从而达到阻燃的效果。由于溴系阻燃剂不会浸出或在基体材料内部发生迁移，具有较好的稳定性。因此，Melamed 等[6]选用五溴苯基丙烯酸酯(FR-1025)作为阻燃剂，制备了 FR-1025/Sb_2O_3/PP 复合材料，研究发现，复合材料具有良好的溶体流动性和热稳定性，并且可以回收利用，当 FR-1025 和 Sb_2O_3 的添加量(质量分数，下同)分别为 32.4%和 11.5%时，PP 复合材料 UL94 等级达到 V-0 级。目前，Sb-Br 阻燃剂常用于 PS、PP、聚酰胺(PA)、聚乙烯(PE)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等工程塑料的改性以提高阻燃性能，从而应用于电线电缆料、橡胶、发泡材料、涂料等领域中。

阻燃用溴化环氧树脂(BEO)是一种含溴量高、分子量大的含溴环氧聚合物阻燃剂，具有以下特点：首先，BEO 与聚合物基材的相容性非常好，能够保持聚合物材料原有的物理和力学性能；其次，BEO 具有长链大分子结构，使用 BEO 的阻燃材料通常不会遇到阻燃剂表面迁移的情况；另外，BEO 无毒，其阻燃制品不会生成多溴代二苯并二噁烷(PBDD)及多溴代二苯并呋喃(PBDF)毒性争论气体，其终端应用产品目前在世界范围内无任何禁止法规；BEO 还具有优异的光热稳定性、流动性和加工成型性，并可进行回收和重复使用[7]。

为了提高聚丙烯的阻燃性能和拓展聚丙烯的应用范围，在过去几十年内，国内外学者进行了广泛的研究并取得了一定的成果。通常加入阻燃剂对易燃聚丙烯进行改性或是将阻燃元素嫁接到 PP 分子上以提高 PP 阻燃性，常用阻燃剂有卤系、磷系、硅系和无机阻燃剂等[8]。如 Duan 等[9]将自制的超支化聚合物(PN-HBP)和 APP 协同阻燃 PP。当 PN-HBP 和 APP 各添加 10%时，阻燃效果最佳，LOI 达到 30%，UL94 达到 V-0 级。Shi 等[10]对 PP 用顺丁酯酸酐接枝(PP-g-MA)，并加入石墨类氮化碳(g-C_3N_4)，发现复合材料的热稳定性能提高。研究表明，阻燃添加剂的纳米化，不仅有利于阻燃添加剂在高分子基体材料中的分散，而且能提高阻燃添加剂与高分子材料的界面结合力和材料的阻燃性能[11-12]。本工作通过控制溴化环氧树脂和改性 nano-Sb_2O_3 的不同配比，在兼顾力学性能的前提下，研究溴-锑协调阻燃体系对聚丙烯阻燃性能的影响。

1　实验材料与方法

1.1　实验原料及设备

实验原料：改性 nano-Sb_2O_3(聚乙二醇和十六烷基三甲基溴化铵改性，平均粒径 50nm)、聚丙烯、溴化环氧树脂(分子量 10000)。

实验设备：QM-3SP04 行星式球磨机、SJZS-10A 微型锥形双螺杆挤出机、SZS-20 微型注射机、STD-94 水平垂直燃烧测试仪、PX-01-005 极限氧指数分析仪、JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜、X 射线能量色散谱仪、WDW-500E 微机控制闭环金属电子万能试验机、TL1400-Ⅱ管式炉、TGA-50H 热重分析仪、NEX-US-670 傅里叶变换红外光谱仪。

1.2　样品制备

将改性 nano-Sb_2O_3，BEO 和 PP 按照设计的成分配比进行混合，实验复合材料的成分配比如表 1 所示。将混合的实验材料置于球磨机中研磨 6h。球磨结束后，取出混合好的粉末。对微型锥形双螺杆挤出机进行预热后，将混合料放入挤出机中进行熔融共混，将挤出的混合熔体接入注射机中挤入模型中制备 nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料阻燃及力学性能测试样条。

表 1　实验复合材料成分配比

Table1　Composition ratios of experimental composites

Sample	BEO/%	nano-Sb_2O_3/%	PP/%
1#	0	0	100
2#	11	1	88
3#	11	2	87
4#	11	4	85
5#	11	7	82
6#	16	1	83
7#	16	2	82
8#	16	4	80
9#	16	7	77
10#	21	1	78
11#	21	2	77
12#	21	4	75
13#	21	7	72

1.3 性能测试

BEO/nano-Sb_2O_3/PP 复合材料阻燃性能采用极限氧指数(LOI)和垂直燃烧等级(UL94)来表征,LOI 和 UL94 分别按照 GB/T 2406.2－2009 和 GB/T 2408－2008 标准进行测定。复合材料的拉伸强度按照 GB/T1040.1－2006 标准进行测定。采用 SEM 对垂直燃烧后的样条微观形貌进行观察,并用 EDS 测垂直燃烧后的炭层表面的元素分布;对在管式炉中以 2℃/min 加热到 400℃并保温 5min 得到的炭层形貌进行分析。采用 FT-IR 对纯 PP,PP 复合材料和 PP 复合材料燃烧产物进行分析;将复合材料样条在氮气气氛下以 10℃/min 的加热速率由室温升至 600℃进行 TGA 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能与拉伸性能

表 2 所示为添加不同含量 BEO 和 nano-Sb_2O_3 的实验复合材料的极限氧指数值、垂直燃烧等级和拉伸强度。由表 2 可知,当 BEO 含量不变时,材料的垂直燃烧等级和极限氧指数值随着 nano-Sb_2O_3 含量的增加而提高。当 nano-Sb_2O_3 添加量较少(≤2%)时,燃烧生成的炭层不能完全包裹住内部的基体材料,使得 PP 与空气接触,从而继续燃烧;当 nano-Sb_2O_3 添加量较多(>2%)时,其可以与更多的 HBr 反应,使较多的 Br·停留在火焰区,消耗更多的 OH·和 H·,而且多余的 nano-Sb_2O_3 吸热气化,降低热量的同时可覆盖在材料表面起到隔绝氧气和可燃气体的作用,从而达到阻燃的效果;当 nano-Sb_2O_3 含量一定时,材料的极限氧指数值随着BEO含量的增加而增加,当nano-Sb_2O_3 含量为 7%时,BEO 含量为 21%时,LOI 最高为 28.6%,此时对应的垂直燃烧等级为 V-0 级。添加的 BEO 越多,生成的 Br·越多,可以消耗更多 OH·和 H·,达到阻燃的目的。

表 2 实验复合材料 LOI 值、UL94 等级及抗拉强度

Table 2 LOI value, UL94 grade and tensile strength of experimental composites

Sample	LOI/%	UL94	Tensile strength/MPa
1#	17.2	V-2	33.09
2#	18.2	V-2	39.14
3#	19.6	V-2	39.69
4#	21.2	V-2	38.97
5#	23.4	V-2	38.24
6#	18.8	V-2	39.40
7#	22.9	V-2	40.09
8#	24.2	V-1	38.94
9#	26.6	V-0	38.20
10#	20.3	V-2	38.07
11#	23.7	V-2	38.61
12#	25.1	V-1	37.83
13#	28.6	V-0	37.45

由表 2 可知,相比于纯 PP,nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料的拉伸强度提高了 13.17%～21.15%。拉伸强度的提升主要基于两个方面:一是 nano-Sb_2O_3 的强化作用。nano-Sb_2O_3 粒径小,表面积大,表面原子多,从而更容易与高分子链发生物理或化学结合,有利于应力传递,从而可提高复合材料的拉伸强度[13];此外,经 PEG 和 CTAB 改性的 nano-Sb_2O_3 可提高其在基体中的分散性,改善与 PP 基体的相容性,增强界面结合力,从而对 PP 起到了增韧、增强的效果[14];二是 BEO 的强化作用。当复合材料加入低摩尔质量 BEO 时,BEO 对复合材料起着增塑作用,可提高复合材料的拉伸强度[15]。由表 2 还可知,在实验范围内,nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料的拉伸强度变化不大(37.45～40.09MPa)。当 nano-Sb_2O_3 分散到基体中可在裂纹扩展的前端形成裂纹的“钉扎”点,无论裂纹绕过粒子或者使粒子与基体之间发生脱离,都将消耗其能量,从而有效减缓或阻止裂纹的扩展。即使由于 nano-Sb_2O_3 的添加量过高导致在复合材料中形成团聚体,但团聚体仍然对裂纹的扩展具有阻碍作用[16],因此随着 nano-Sb_2O_3 质量分数的增加,并没有对复合材料的拉伸强度产生明显的恶化现象;此外,作为高聚物的 BEO 能够与 PP 基体较好的相容,故在测试区间内,BEO 添加量对 PP 复合材料拉伸强度影响不大。总之,实验复合材料的拉伸强度均高于纯 PP,说明 nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料在兼顾力学性能基础上提高了阻燃性能。

2.2 微观结构

通常纯 PP 垂直燃烧时会产生大量的熔滴,完全燃烧后不产生炭层,具有易燃性。图 1 所示为添加了 BEO/nano-Sb_2O_3 的实验复合材料燃烧后炭层的 SEM 照片。图 1(a),(b)所示为 6# 样品和 7# 样品燃烧后炭层表面的微观形貌。当 nano-Sb_2O_3 添加量较低时,在燃烧过程中形成的炭层不够坚固和完整,存在大量的孔洞和缝隙,不能完全包覆住基体材料,从而使可燃气体、氧气和热量可以通过孔洞传递,维持燃烧;随着 nano-Sb_2O_3 添加量的增加,复合材料表面燃烧后的炭层致密度提高,如图 1(d)所示 9# 样品燃烧后炭层表面的微观形貌,这表明在 nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料表面生成了牢固的炭层,形成了隔绝热量和气体的物理屏障,从而达到了阻燃的效果;此外,还可以看出,随着 nano-Sb_2O_3 添加量的增加,

炭层致密度越高，尤其是 nano-Sb_2O_3 添加量高于 4%时，炭层表面出现类似于网状结构的“褶皱”（如图 1(c)，(d)所示），这些“褶皱”提高了炭层的受热面积，减小了单位面积上的热压力，并且提高了散热速率，从而使得复合材料阻燃性能更优异[17]。图 2 所示为 7# 样品和 9# 样品炭层的 Sb 元素分布图，由图 2 可知，Sb 均匀分散在炭层表面，并且随着 nano-Sb_2O_3 含量增加，复合材料炭层表面 Sb 元素残余量增多，说明 nano-Sb_2O_3 可以促进成炭，并能够提高炭层的强度。

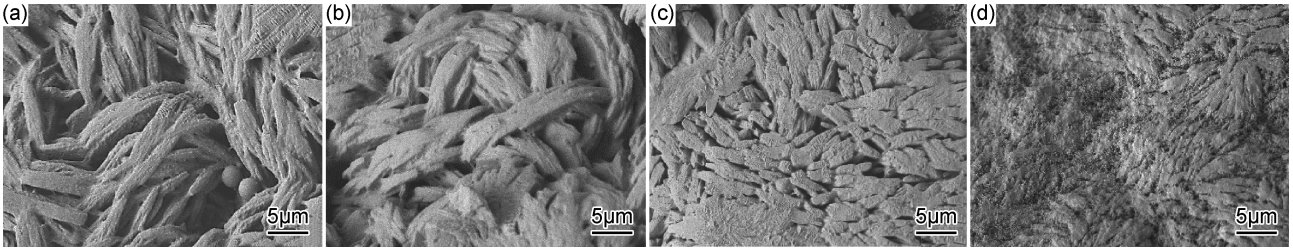

图 1　复合材料垂直燃烧后的 SEM 图　(a)6#；(b)7#；(c)8#；(d)9#

Fig. 1　SEM images of composites after vertically burning　(a)6#；(b)7#；(c)8#；(d)9#

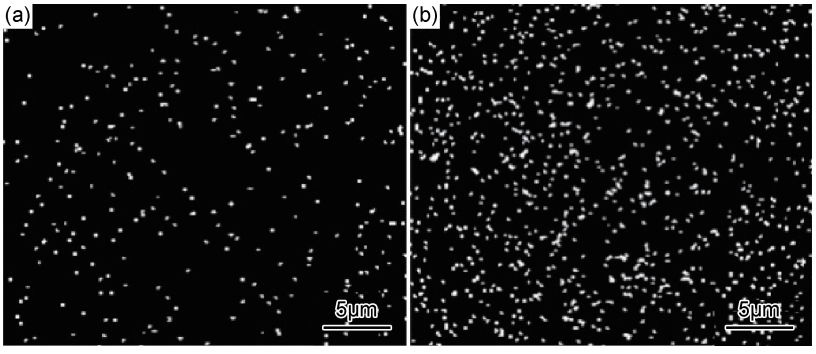

图 2　复合材料炭层 EDS 图谱　(a)7#；(b)9#

Fig. 2　EDS maps of carbon layer of composites　(a)7#；(b)9#

图 3 所示为将实验材料放入管式炉中，以 2℃/min 升温速率升至 400℃，保温 5min 后的产物照片。由图 3(a)可知，在高温下，纯 PP 燃烧完全，几乎没有残渣。经测定，纯 PP 的残炭率仅为 0.8%；图 3(b)表明，当 nano-Sb_2O_3 添加量为 2%时，实验材料在高温下残渣量少，炭层薄且不均匀，残炭率为 6.97%；当 nano-Sb_2O_3 添加量为 7%时（如图 3(c)所示），实验材料在高温下的残渣剩余量明显增多，并且较为厚实和坚固，残炭量达到了 12.5%。由此可以看出，nano-Sb_2O_3 和 BEO 之间的协同作用提高了实验材料的炭层结构强度，在燃烧过程中，形成的炭化层能够有效地保护内部的材料，达到阻燃的效果。

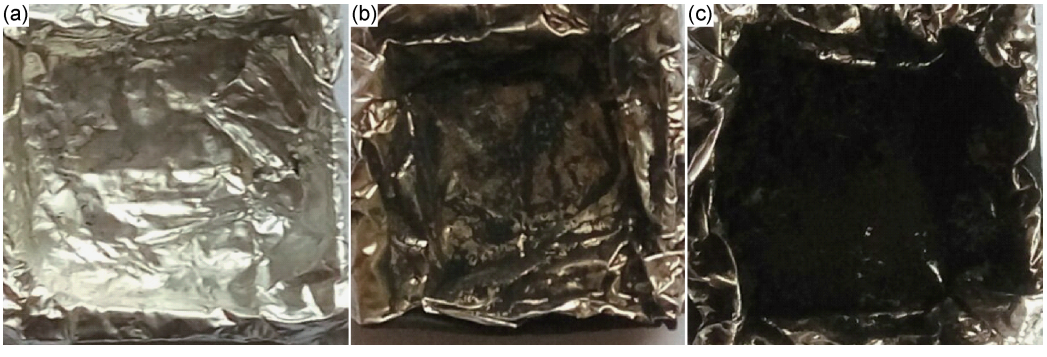

图 3　实验复合材料在管式炉中加热到 400℃的产物照片　(a)1#；(b)7#；(c)9#

Fig. 3　Photos of products of experimental composites heated to 400℃ in a tube furnace　(a)1#；(b)7#；(c)9#

2.3 红外图谱

图 4 所示为纯 PP、PP 基复合材料和 PP 基复合材料在通氮气的管式炉中，升温至 400℃并保温 5min 后所得产物的 FT-IR 图谱。曲线 a，b 分别为 1# 样品和 9# 样品加热产物的 FT-IR 图谱，可知，1# 样品（纯 PP）和 9# 样品（7% nano-Sb_2O_3/16% BEO/PP 复合材料）均在 2918cm^{-1} 和 2960cm^{-1} 处出现较强的不对称伸缩振动峰（—CH_2—和—CH_3），在 1462cm^{-1} 处出现弯曲振动峰（—CH_2—），在 1371cm^{-1} 出现对称变形振动峰（—CH_3），在 1627cm^{-1} 出现 C═C 双键伸缩振动吸收峰；与 1# 样品相比，9# 样品在 1503cm^{-1} 处出现 BEO 苯环的骨架伸缩振动峰，在 738cm^{-1} 出现苯环骨架的面外弯曲振动吸收峰，说明球磨混合使得 BEO 较好的混入到 PP 基体中。由于测试中使用的填充剂 KBr 吸收了空气中的水分，故而在 3440cm^{-1} 处产生了微弱的 H_2O 的伸缩振动峰[18]。曲线 c 和 d 分别为 8# 样品和 9# 样品加热产物的 FTIR 图谱。在 668cm^{-1} 和 466cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 Sb—O 的伸缩振动和弯曲振动特征峰，在 1024cm^{-1} 处出现 C═O 吸收峰。随着 nano-Sb_2O_3 含量增加，Sb—O，—CH_2—和—CH_3 特征峰的强度增加，这表明形成了交联结构，由此可提高炭层的强度，可更好地保护内部基体材料。

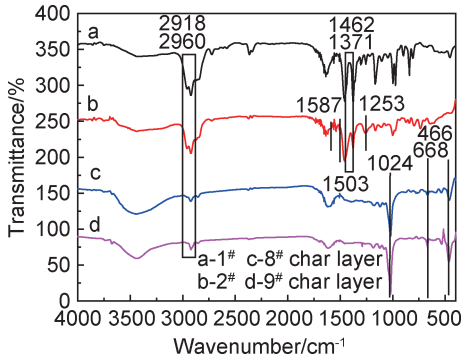

图 4 实验复合材料在管式炉中加热到 400℃的产物的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of products of experimental composites heated to 400℃ in a tube furnace

2.4 热稳定性

图 5 所示为实验纯 PP 及 PP 基复合材料的 TG 和 DTG 曲线。表 3 所示为由 TG 图所得数据。由图 5 和表 3 可以看出，1# 样品（纯 PP）热分解过程只有一步，分解速率快，几乎不成炭，这是因为 PP 受热过程中产生高活性的 OH• 和 H•，它们对于维持燃烧具有重要意义[19]。H• 在燃烧过程中可与支链自由基发生反应，OH• 可与 CO 发生氧化反应生成 CO_2：

$$OH\bullet + CO \rightarrow CO_2 + H\bullet \quad (1)$$

两者都是放热反应，促进燃烧进行。

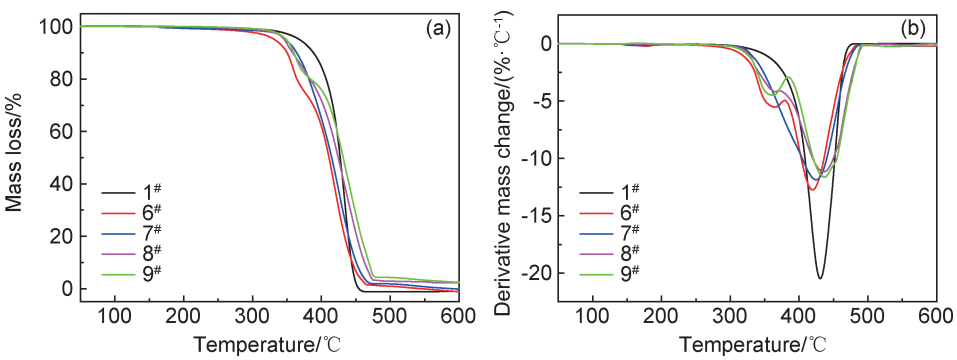

图 5 PP 及实验复合材料的 TG (a)和 DTG(b)曲线

Fig. 5 TG(a) and DTG(b) curves of PP and experimental composites

表 3 实验复合材料的 TG 分析数据

Table 3 TG analysis data of experimental composites

Sample	$T_{2\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	T_{max}/℃	R_{max}/(%·min^{-1})	Char yield (500℃)/%
1#	340.1	427.24	430.8	−20.5	0
6#	295.1	411.00	419.7	−12.7	0.9
7#	325.3	414.90	424.7	−11.9	1.8
8#	328.1	424.50	435.7	−11.2	2.9
9#	331.8	431.70	437.6	−11.6	4.2

PP 基材中添加 BEO 和 nano-Sb_2O_3 时，复合材料的初始分解温度（$T_{2\%}$）降低，且随着 nano-Sb_2O_3 含量的增加，初始分解温度由高到低依次为 331.8℃（9# 样品），328.1℃（8# 样品），325.3℃（7# 样品）和 295.1℃（6# 样品）。PP 基复合材料的降解过程分为两步。首先，是添加的 BEO 会提前分解，产生 Br•：

$$RBr \rightarrow R\bullet + Br\bullet \quad (2)$$

接着，维持 PP 燃烧的大量的活跃自由基（OH•，H•）被不活跃 Br• 取代：

$$Br\bullet + H\bullet \rightarrow HBr \quad (3)$$

$$HBr + OH\bullet \rightarrow H_2O + Br\bullet \quad (4)$$

由此生成不燃烧的 HBr 气体，由于其密度大于空

气，可以排除空气，稀释可燃气体，起到阻燃的效果。nano-Sb_2O_3 的加入，可延长卤素在火焰区的停留时间，使更多的活跃自由基被取代，从而达到了协同阻燃的目的。其主要反应如下[12]：

$$Sb_2O_3(s) + 6HBr(g) \rightarrow 2SbBr_3 + 3H_2O \quad (5)$$

在 658℃下：多余的固态 nano-Sb_2O_3 可吸热气化：

$$Sb_2O_3(s) \rightarrow Sb_2O_3(g) \quad (6)$$

nano-Sb_2O_3(g)能较长时间停留在燃烧区，并可稀释氧气和复合材料可燃性挥发气体。此外，nano-Sb_2O_3(g)还能在火焰中形成各种如 $SbBr_3$，SbOBr，$Sb_4O_5Br_2$ 和 Sb_3OBr_4 等的锑化物和卤素自由基，这些分解的产物能消散火焰的能量，改变燃烧的化学过程，从而起到抑制的作用；再者，气化的 nano-Sb_2O_3 由于密度大于空气而覆盖于燃烧物的表面，起到隔绝空气，减缓物质、能量传递的作用；最后，由于 nano-Sb_2O_3 的熔融和挥发及卤氧化锑吸收热量而降低燃烧温度，起到延缓 PP 燃烧速率的作用。

由于 nano-Sb_2O_3-BEO 阻燃体系为气相阻燃，500℃时各 PP 复合材料的残炭量较低，但是也高于纯 PP，残炭率由小到大依次为 0.9%(6# 样品)，1.8%(7# 样品)，2.9%(8# 样品)和 4.2%(9# 样品)。由此可知，nano-Sb_2O_3 可以促进成炭，提高 PP 复合材料的热稳定性。复合材料的最大降解温度(T_{max})随 nano-Sb_2O_3 添加量的增加而升高，而复合材料最大降解速率(R_{max})均低于纯 PP，且 nano-Sb_2O_3 添加量高于 4% 时，复合材料的 T_{max} 高于纯 PP，说明 nano-Sb_2O_3 有抑制 PP 复合材料燃烧的作用。

3　结论

(1)当 BEO 含量不变时，nano-Sb_2O_3 添加量越高，复合材料的阻燃性能越好，主要是因为多余的 nano-Sb_2O_3 可以吸热汽化，覆盖于材料表面，起到隔绝空气和热量的作用；当 nano-Sb_2O_3 含量不变时，随着 BEO 添加量增加，复合材料的 LOI 也上升，BEO 含量越高，生成的 Br・量越多，消耗的 OH・和 H・越多，阻燃效果越明显。BEO 和 nano-Sb_2O_3 的添加量分别为 21%和 7%，此时 LOI 为 28.6%，UL94 达到了 V-0 级。

(2)当 BEO 的添加量分别为 11%，16%和 21%时，随着 nano-Sb_2O_3 添加量的越高，复合材料的热稳定性提高，燃烧后形成炭层的完整性和致密度也相应加强，对 PP 分解产生的可燃气体及热量的阻隔效果越好，阻燃性能越优异。

(3)当 BEO 的添加量分别为 11%，16%和 21%变化时，对复合材料的拉伸强度影响较小，nano-Sb_2O_3/BEO/PP 复合材料的拉伸强度均优于纯 PP。

参考文献

[1] 陈阁谷，关莹，亓宪明，等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料阻燃性研究进展[J]. 材料工程，2015，43(8)：104-112.
CHEN G G，GUAN Y，QI X M，et al. Recent progress on flame retardance of polymer/layered silicate nanocomposites[J]. Journal of Materials Engineering，2015，43(8)：104-112.

[2] LI N，XIA Y，MAO Z W，et al. Influence of antimony oxide on flammability of polypropylene/intumescent flame retardant system[J]. Polymer Degradation and Stability，2012，97(9)：1737-1744.

[3] MIRDAMADIAN Z，GHANBARI D. Synergistic effect between Sb_2O_3 nanoparticles-trichloromelamine and carbon nanotube on the flame retardancy and thermal stability of the cellulose acetate [J]. Journal of Cluster Science，2014，25(4)：925-936.

[4] 范望喜，李文元，任家强，等. 高分子阻燃材料的研究进展[J]. 天津化工，2010，24(5)：17-19.
FAN W X，LI W Y，REN J Q，et al. Research progress of acylhydrazone compounds[J]. Tianjin Chemical Industry，2010，24(5)：17-19.

[5] LU H D，WILKIE C A. Synergistic effect of carbon nanotubes and decabromodiphenyl oxide/Sb_2O_3 in improving the flame retardancy of polystyrene [J]. Polymer Degradation and Stability，2010，95(4)：564-571.

[6] MELAMED L，EDEN E，LEIFER M，et al. Performances of blends between poly (pentabromobenzyl acrylate) and magnesium hydroxide as flame retardants for polypropylene block copolymers [J]. Fire Technology，2015，51(1)：41-52.

[7] 奚溪，张群朝，赵辉，等. 卤-锑阻燃体系对热塑性聚酯弹性体性能的影响[J]. 工程塑料应用，2013，41(5)：82-89.
XI X，ZHANG Q C，ZHAO H，et al. Effect of halogen-antimony flame retardant system on thermoplastic polyester elastomer[J]. Engineering Plastics Application，2013，41(5)：82-89.

[8] CHEN S J，WANG C L，LI J. Effect of alkyl groups in organic part of polyoxo-metalates based ionic liquids on properties of flame retardant polypropylene[J]. Thermochimica Acta，2016，631：51-58.

[9] DUAN L J，YANG H Y，SONG L. Hyperbranched phosphorus/nitrogen-containing polymer incombination with ammonium polyphosphate as a novel flameretardant system for polypropylene [J]. Polymer Degradation and Stability，2016，134：179-185.

[10] SHI Y Q，GUI Z，XU B. Graphite-like carbon nitride and functionalized layered double hydroxide filled polypropylene-grafted maleic an hydride nanocomposites：comparison in flame retardancy，and thermal，mechanical and UV-shielding properties[J]. Composites Part B，2015，79：277-284.

[11] GALLO E，SCHARTEL B，ACIERNO D，et al. Flame retardant biocomposites：synergism between phosphinate and nanometric metal oxides[J]. European Polymer Journal，2011，47(7)：1390-1401.

[12] 徐建林，周生刚，牛磊，等. Sb_2O_3/聚氯乙烯复合材料的制备及阻

燃性能[J]. 材料热处理学报,2015,36(11):1-6.
XU J L, ZHOU S G, NIU L, et al. Preparation and flame retardancy of Sb_2O_3/polyvinyl chloride composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2015,36(11):1-6.

[13] 张荣良. 纳米 Sb_2O_3/环氧复合材料阻燃耐热及力学性能研究[J].热固性树脂,2011, 26(4):46-49.
ZHANG R L. Research in flame-retardance, heat resistance and mechanical properties of nano-Sb_2O_3/epoxy composites [J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(4):46-49.

[14] 张心亚,沈慧芳,黄洪,等.纳米粒子材料的表面改性及其应用研究进展[J]. 材料工程,2005(10): 58-63.
ZHANG X Y, SHEN H F, HUANG H, et al. Novel progress of application and surface-modification technique for nano-particles materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2005(10): 58-63.

[15] 唐星三,孟烨,刘杰. 溴化环氧树脂阻燃剂应用户综述与发展[J].塑料工业,2011, 39(增刊 1): 47-49.
TANG X S, MENG Y, LIU J. Review on the application and prospect of bromated epoxy resin flame retardant[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(Suppl 1): 47-49.

[16] 刘刚,张代军,张晖. 纳米粒子改性环氧树脂及其复合材料力学性能研究[J]. 材料工程,2010(1): 47-53.
LIU G, ZHANG D J, ZHANG H. Mechanical properties of nanoparticles modified epoxy matrix and composites[J]. Journal of Materials Engineering,2010(1): 47-53.

[17] 高田田. 高效聚丙烯阻燃剂的研究和开发[D]. 广州:华东理工大学, 2014.
GAO T T. Research and development of efficient flame retardant polypropylene [D]. Guangzhou: East China University of Science and Technology, 2014.

[18] 甘小荣,薛方红,黄昊,等. SiC/C 纳米复合材料的制备与性能表征[J]. 材料工程,2014(2):75-82.
GAN X R, XUE F H, HUANG H, et al. Preparation and characterization of SiC/C nano-composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(2): 75-82.

[19] GHOLAMIAN F, NABIYOUNI G, GHANBARI D. Synergistic effect between Sb_2O_3 nanostructure and brominated compound on the flame retardant properties of the polymeric matrixes[J]. High Temperature Materials and Processes, 2013, 32(2):125-132.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51761025);甘肃省科技计划资助项目(17CX2JD075)

收稿日期:2017-09-14;**修订日期**:2018-02-26

通讯作者:徐建林(1970—),男,教授/博导,工学博士,从事材料制备、微结构与性能等方面的研究,联系地址:甘肃省兰州市七里河区兰工坪路 287 号兰州理工大学材料科学与工程学院(730050),E-mail: ggdjlxu@sina.com

(本文责编:杨 雪)