

# 二维层状无机物/硼酸锌复合体系 对聚苯乙烯泡沫阻燃性能的影响

Effect of two-dimensional layered material/zinc borate compounds on flame retardancy of expandable polystyrene foams

刘喜山<sup>1,2</sup>, 曹 博<sup>3</sup>, 纪文斐<sup>3</sup>, 孙 军<sup>3</sup>, 张 胜<sup>3</sup>

(1 中国航发北京航空材料研究院 航空材料检测与评价北京市  
重点实验室, 北京 100095; 2 中国航发北京航空材料研究院  
中国航空发动机集团材料检测与评价重点实验室,  
北京 100095; 3 北京化工大学 先进功能高分子  
复合材料北京市重点实验室, 北京 100029)

LIU Xi-shan<sup>1,2</sup>, CAO Bo<sup>3</sup>, JI Wen-fei<sup>3</sup>, SUN Jun<sup>3</sup>, ZHANG Sheng<sup>3</sup>

(1 Beijing Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation,  
AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;  
2 Key Laboratory of Science and Technology on Aeronautical Materials  
Testing and Evaluation of Aero Engine Corporation of China, AECC  
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;  
3 Beijing Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Composites,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**摘要:** 通过三聚氰胺改性脲醛树脂包覆的方法来制备阻燃聚苯乙烯泡沫(EPS), 阻燃体系以聚磷酸铵为基础, 并选用 3 种二维层状无机物和硼酸锌的复配体系作为协效剂, 对比了不同阻燃体系对聚苯乙烯泡沫的阻燃、抑烟和热稳定性的影响。实验结果表明: 当膨胀石墨与硼酸锌的添加量为 2 : 1(质量比), 两者总添加量为 24phr 时, 复合材料的极限氧指数可达 32.6%, UL-94 垂直燃烧测试达 V-0 等级, 烟密度等级降低至 27.31; 较之添加纯膨胀石墨 EPS 样品, 协效剂硼酸锌的引入, 使样品残炭强度由 14.3 增加到 86.1。热失重分析结果表明, 协效剂的加入使得样品热稳定性和残炭率均有所上升。从残炭宏观形貌和扫描电镜结果可以看出, 硼酸锌的存在, 使样品燃烧后残炭更加完整、致密, 裂纹与破损明显减少。

**关键词:** 聚苯乙烯泡沫; 包覆阻燃; 可膨胀石墨; 蒙脱土; 硼酸锌; 二硫化钼

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001570

**中图分类号:** TQ328.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)06-0101-07

**Abstract:** Flame retardant expandable polystyrene foams were prepared by coating with melamine modified urea formaldehyde resin. The flame retardant system was based on ammonium polyphosphate, and the combination of three kinds of two-dimensional layered material and zinc borate was used as synergist. The influence of different flame retardants on fire resistance, smoke suppression and thermal stability was discussed. The experimental results show that the flame retardancy is significantly improved by the presence of expandable graphite and zinc borate with mass ratio of 2:1 and total additive amount of 24 phr. The limiting oxygen index of EPS foams is increased to 32.6%, with V-0 rating in UL-94 vertical burning test. The smoke density grade is decreased to 27.31. Compared with the sample containing only expandable graphite, the introduction of zinc borate enhances the strength of residue char from 14.3 to 86.1. Thermal analysis suggests that the thermal stability and char formation are improved by the presence of synergist. The residual char observation reveals that zinc borate is beneficial to form complete and integrated char layers with less crack and breakage.

**Key words:** expandable polystyrene foam; flame retardant coating; expandable graphite; montmorillonite; zinc borate; molybdenum disulfide

可发性聚苯乙烯泡沫(EPS)是聚苯乙烯树脂通过发泡、模压成型形成的泡沫材料,其施工操作简单、成型的泡沫闭孔率高、保温性能高,能够广泛应用于隔热层、外包装等领域。这些优点的存在使得聚苯乙烯泡沫的使用量逐年递增。然而,正是由于EPS多孔、薄壁、大表面积的泡沫结构,其空气含量高于98%,氧指数低、遇火易燃烧、发烟量大,是一种极易燃材料<sup>[1-3]</sup>。据相关报道,近年来产生的大量火灾案件,大多与这种泡沫的高易燃性有关。因而,研制满足市场使用要求的新型高阻燃、无卤环保的聚苯乙烯泡沫迫在眉睫。

在目前已有的众多EPS阻燃方法中,树脂包覆法由于易加工、操作方便、阻燃效果稳定,已成为目前EPS阻燃工艺中的研究热点<sup>[4]</sup>。从EPS燃烧后成炭性方面考虑,致密光滑的烧后残炭,能够起到阻隔氧气与热量传递的作用,从而对基体形成更好的隔离保护,提高样品阻燃性、热稳定性<sup>[1]</sup>。Chen等<sup>[5]</sup>合成了一种磷氮类的阻燃树脂包覆液(CPIFR),并选择膨胀石墨(EG)作为阻燃剂包覆聚苯乙烯泡沫。研究发现,当聚苯乙烯珠粒、合成的磷氮阻燃包覆液、膨胀石墨的质量比为70:20:10时,制得的聚苯乙烯泡沫样品的极限氧指数可以达到33.9%,垂直燃烧可以达到V-0等级。李玉玲等<sup>[4]</sup>用合成的热固性密胺树脂(MF)为包覆材料,以聚磷酸铵(APP)和硼酸锌(ZnB)为阻燃剂来制备聚苯乙烯泡沫。结果表明,包覆后的聚苯乙烯泡沫其阻燃性能有了明显提升,极限氧指数提高到22.6%,样品燃烧后的残炭量明显提高。

在有助于成炭的阻燃剂中,蒙脱土(MMT)<sup>[6-11]</sup>是表面带有负电荷的硅酸盐类的片层结构物质,由两层Si—O四面体与一层Al—O八面体构成的晶体结构组成。二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)<sup>[12-15]</sup>是一类以Mo—S键相连接的、属于六方晶体的类石墨片层结构。膨胀石墨(EG)<sup>[16-21]</sup>是一类具有新型功能的碳材料,它是由石墨鳞片组成的一种二维片层结构物质,层间以微弱的范德华力相连接。有文献报道,硼酸锌(ZnB)的燃烧后会产生具有黏度的网状物质,会使得样品生成的残炭量增加并且变得完整、质密,以此起到阻燃效果<sup>[22-23]</sup>。本工作选择3种不同种类的二维片层结构物质与EPS进行阻燃复配,力求从改善EPS燃烧后成炭性方面出发,提高残炭质量,从而提高样品的阻燃性能。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试剂

可发性聚苯乙烯(EPS):粒径0.4~0.7mm,东莞蓝宇塑胶原料有限公司;甲醛、三聚氰胺、尿素、氢氧化钠、甲酸、硼酸锌:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;膨胀石墨(EG):80目,青岛南墅宏达石墨有限公司;蒙脱土(MMT):400目,石家庄岩峰矿产品有限公司;二硫化钼(MoS<sub>2</sub>):工业级,山东豪耀新材料有限公司;蒸馏水:自制。

### 1.2 三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF)的制备

首先,将9g的尿素和24.32g(13.2mol/L)的甲醛溶液置于三口烧瓶中,用机械搅拌器混合均匀,配制19.1mol/L氢氧化钠水溶液(NaOH)加入混合液中,调整pH值为8~9。随后,将混合液加热到85℃,保持恒温并在搅拌桨为100r/min搅拌速率下反应40min,冷却降温到70℃。将3g的尿素添加到反应溶液中,滴加甲酸溶液(7.8mol/L水溶液),调整pH值为4.5,然后升高温度至80℃并保持10min。最后,将5.1g的尿素和0.68g的三聚氰胺慢慢加入混合液中并混合均匀,调节pH值到7~8,在75℃下反应30min。其合成路线如图1所示。

### 1.3 树脂包覆阻燃EPS泡沫的制备

将可发性EPS珠粒处于100℃蒸汽温度的环境下,进行3min预发泡处理,得到预发泡的EPS珠粒在室温下放置24h进行熟化处理。按表1中的配比将阻燃剂加入到合成好的三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF)中混合均匀,将包覆液加入到熟化好的EPS珠粒中,在室温下以200 r/min的速率搅拌30min。将包覆EPS珠粒放入自制模具(13.4cm×13.4cm×4.0cm)中,于130℃下二次发泡约20min,取出,迅速冷却至室温,即得到阻燃EPS泡沫。

### 1.4 仪器与表征

极限氧指数(LOI):依照GB/T 2406—2009标准,使用JF-30型氧指数测试仪进行测试,试样尺寸为130mm×10mm×10mm。测定在所规定条件下,试样在氮氧混合气体中维持平衡燃烧所需最低氧气浓度值(体积分数),表示如下:

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100\% \quad (1)$$

垂直燃烧测试(UL-94):依照GB/T 2408—2008标准,使用CZF-3型垂直燃烧仪进行测试,试样尺寸

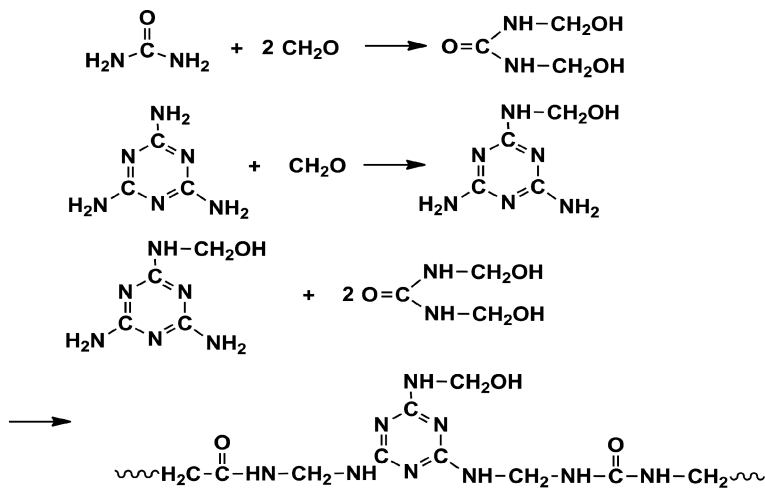


图 1 MUF 树脂合成路线图  
Fig. 1 Synthetic route of MUF resin

表 1 EPS 泡沫的配方组成  
Table 1 Formulation of EPS foams

Sample	EPS/ phr	MUF/ phr	APP/ phr	MMT/ phr	MoS <sub>2</sub> / phr	EG/ phr	ZnB/ phr
MMT	100	60	40	24	0	0	0
MoS <sub>2</sub>	100	60	40	0	24	0	0
EG	100	60	40	0	0	24	0
MMT/ZnB4	100	60	40	20	0	0	4
MoS <sub>2</sub> /ZnB4	100	60	40	0	20	0	4
EG/ZnB4	100	60	40	0	0	20	4
MMT/ZnB8	100	60	40	16	0	0	8
MoS <sub>2</sub> /ZnB8	100	60	40	0	16	0	8
EG/ZnB8	100	60	40	0	0	16	8

为 125mm×19mm×19mm。每种实验样品测试个数为 5,测试结果取平均值。

烟密度测试:根据 GB/T8627—2007 标准,采用 JCY-2 烟密度测定仪对泡沫产生的烟雾进行测试,泡沫试样尺寸 26mm×26mm×6mm。每种实验样品测试个数为 5,测试结果取平均值。

热失重分析:通过 Q50 型热失重分析仪,分析试样的热分解、热降解情况及中间产物,进而分析其阻燃机理。样品质量为 3~5mg,置于氧化铝坩埚中,以氮气为保护气氛,将样品从 25℃开始升温到 700℃,升温速率 10℃/min。

扫描电子显微镜(SEM):使用 S-4700 扫描电镜对材料的微观形貌进行观察,分析阻燃剂在材料中的阻燃作用。

2 结果与分析

2.1 EPS 泡沫的阻燃性能分析

表 2 为不同 EPS 样品经过 LOI 与 UL-94 测试得到的具体数据,图 2 为氧指数测试后样品的形貌。纯

EPS 样品的 LOI 为 18.0%,垂直燃烧无等级。而单纯添加 3 种二维片层结构物质后,氧指数均上升明显;当替换添加少量的 ZnB 后,LOI 值进一步增大,阻燃性能提高。相较于 MMT,MoS<sub>2</sub> 体系,添加 EG 体系氧指数为最高,说明可膨胀石墨具有最高阻燃效率。随着 ZnB 所占比例的增加,各体系氧指数和垂直燃烧等级进一步提高,添加 8phr ZnB 时,MMT 阻燃 EPS 体系 UL-94 从 V-1 等级提高到 V-0 等级。从图 2 中也可看出:复配少量 ZnB 后,残炭增厚,膨胀明显。

表 2 不同 EPS 泡沫阻燃性能

Sample	LOI/%	UL-94
MMT	25.6±0.3	V-1
MoS <sub>2</sub>	27.7±0.1	V-0
EG	31.1±0.2	V-0
MMT/ZnB4	26.0±0.2	V-1
MoS <sub>2</sub> /ZnB4	28.4±0.1	V-0
EG/ZnB4	32.0±0.3	V-0
MMT/ZnB8	26.5±0.2	V-0
MoS <sub>2</sub> /ZnB8	28.9±0.3	V-0
EG/ZnB8	32.6±0.2	V-0

2.2 阻燃 EPS 的抑烟性能分析

聚合物材料在遇火燃烧时会产生大量的浓烟和有毒气体,人体吸入后会造成呼吸不畅、中毒、窒息,这是火灾中造成人员伤亡的主要原因。因而,增强材料的抑烟性能十分重要。图 3 为不同 EPS 泡沫的烟密度曲线,从图 3 可以看出,向 MMT 样品和 EG 样品里替换少量 ZnB 后,最大烟密度(MSD)均有所下降,分别从 68.9%降低到 49.6%、从 33.1%下降到 31.0,烟密度等级(SDR)也均有所降低。但在 MoS<sub>2</sub> 体系中,替换少量 ZnB 后,MSD 出现上升。从测试后的残炭照

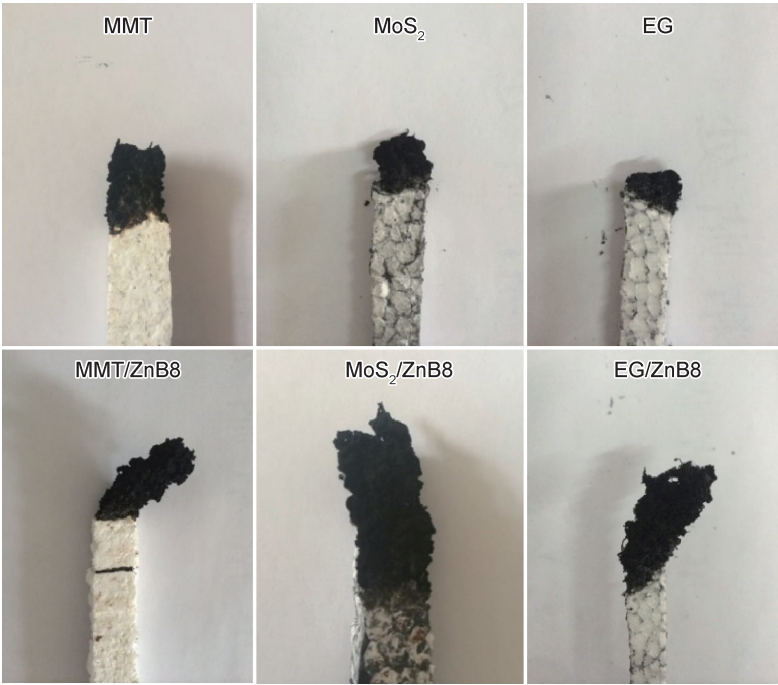


图 2 不同 EPS 样品在 LOI 测试后的照片  
Fig. 2 Digital photographs for EPS foams after LOI test

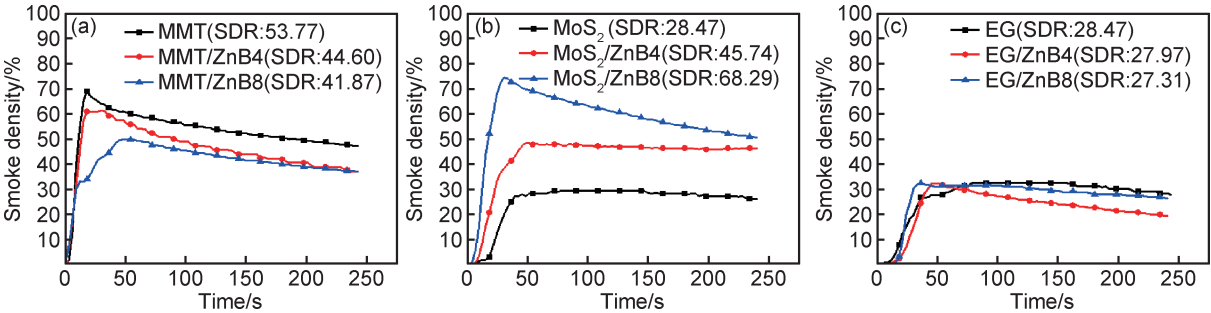


图 3 不同 EPS 泡沫的烟密度曲线 (a) MMT; (b) MoS<sub>2</sub>; (c) EG  
Fig. 3 Smoke density curves of different EPS foams (a) MMT; (b) MoS<sub>2</sub>; (c) EG

片(图 4)可以看出:用 ZnB 替换后的样品其测试后的残炭增多、体积增大,膨胀明显,在基体表面可以形成完整的包覆炭层。这是由于在 MoS<sub>2</sub> 体系中起主要抑烟作用的是 MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/ZnB 样品遇火燃烧后,Mo—S 键发生断裂,且 Mo 元素的存在可以降低燃烧时的生烟速率和生烟密度。

2.3 阻燃 EPS 的热稳定性能分析

图 5 为不同 EPS 泡沫样品在氮气环境下的 TGA 曲线,重要数据列于表 3 中,包括初始分解温度( $T_{5\%}$ )、最大热失重速率时的温度( $T_{max}$ )和 800℃时的残炭质量。从 3 组 TGA 曲线中可以观察到,随着线性升温,样品出现两段分解:在 250~300℃区间,包覆树脂 MUF 提前发生分解,产生胺和甲醛;400℃左右为 EPS 泡沫的热分解。相较于单纯添加二维层状结构物质体系,在替换少量 ZnB 后,MMT/ZnB8, MoS<sub>2</sub>/

ZnB8 和 EG/ZnB8 这 3 组样品的残炭质量有了明显提升,特别对于 MoS<sub>2</sub>/ZnB 体系,残炭量提高了 10%。这意味着在燃烧过程中,硼酸锌能够协助二维片层结构生成稳定、增厚的残炭,对基体形成保护层,从而提高其热稳定性与阻燃性能。

2.4 SEM 残炭形貌分析

图 6 是不同 EPS 泡沫样品经过燃烧测试后残炭的扫描电镜(SEM)图像。通过对比可以发现:MMT, MoS<sub>2</sub> 和 EG 这 3 个样品,在燃烧后有一定的残炭生成,然而这些残炭的 SEM 图像中均可以观察到炭层的不完整性。而 MMT/ZnB8, MoS<sub>2</sub>/ZnB8 和 EG/ZnB8 这 3 个样品的残炭电镜图可以明显地观察到,炭层表面一些孔洞与裂痕明显减少,微观形貌由原先的破碎、松散变得平滑、致密,这说明硼酸锌的少量加入促进了样品的成炭性能<sup>[24-25]</sup>。这样的炭层在基体表



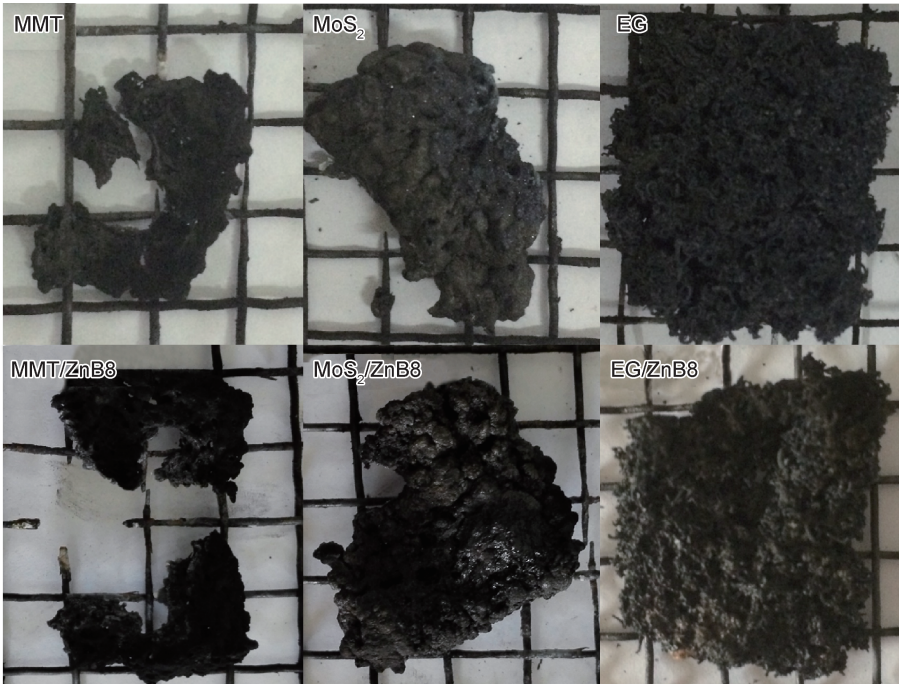


图 4 烟密度测试后的残炭照片

Fig. 4 Photographs of the char residue after smoke density tests

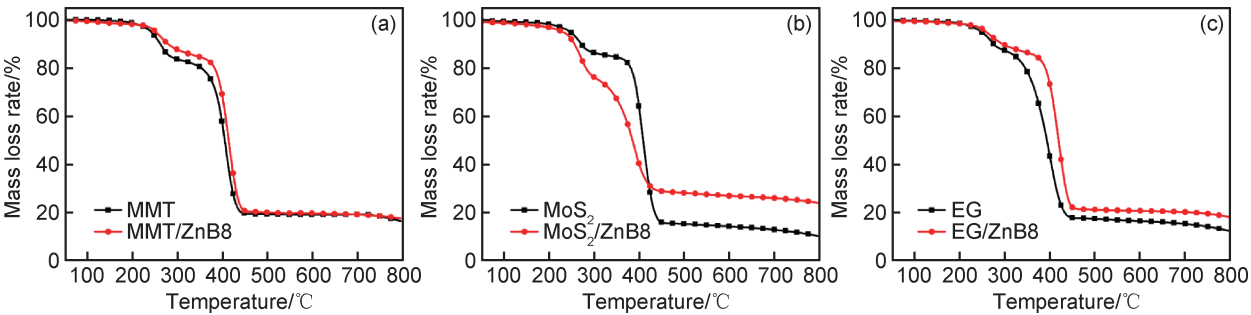


图 5 不同 EPS 泡沫的 TGA 曲线 (a) MMT; (b) MoS<sub>2</sub>; (c) EG

Fig. 5 TGA curves of different EPS foams (a) MMT; (b) MoS<sub>2</sub>; (c) EG

表 3 不同 EPS 泡沫的 TGA 数据

Table 3 TGA data of different EPS foams			
Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Char residue/%
MMT	242.2	407.8	16.4
MMT/ZnB8	253.1	414.4	17.6
MoS <sub>2</sub>	251.8	406.0	10.4
MoS <sub>2</sub> /ZnB8	239.1	289.8	24.4
EG	252.3	399.9	12.7
EG/ZnB8	164.5	418.6	18.6

面可以隔绝氧气与热量的作用,对基体形成更好的隔离保护。

2.5 残炭强度分析

本工作的出发角度是从 EPS 泡沫样品燃烧测试后成炭性方面考虑,样品燃烧后形成较为致密的炭层对 EPS 泡沫阻燃性能的影响。表 4 是利用海绵硬度

计表征残炭强度后的数据。从数据中可以看出,单独添加二维片层结构物质于 EPS 阻燃包覆体系中后,硬度计所显示的数值较低(海绵硬度计刻度盘值:0~100 度),即燃烧生成的残炭,其强度较低;而向 EPS 阻燃包覆体系中添加少量硼酸锌作为阻燃协效剂后,其数值明显提高,其中样品 EG/ZnB8 残炭强度达到 86.1。同时,该样品的氧指数为 32.6%,是体系中最高的,说明提高残炭强度后,剩余残炭可以更好地附着在 EPS 基体表面,提高了 EPS 样品的阻燃性能。

2.6 隔热性能分析

作为一种保温材料,EPS 泡沫的导热性能关系到它的最终使用。表 5 列出了不同 EPS 泡沫的导热性能测试结果,纯 EPS 泡沫保温板的导热系数为 0.038W/(m·K)。经过不同阻燃剂包覆后,EPS 泡沫的导热系数并未出现明显变化,例如 EG/ZnB8 样

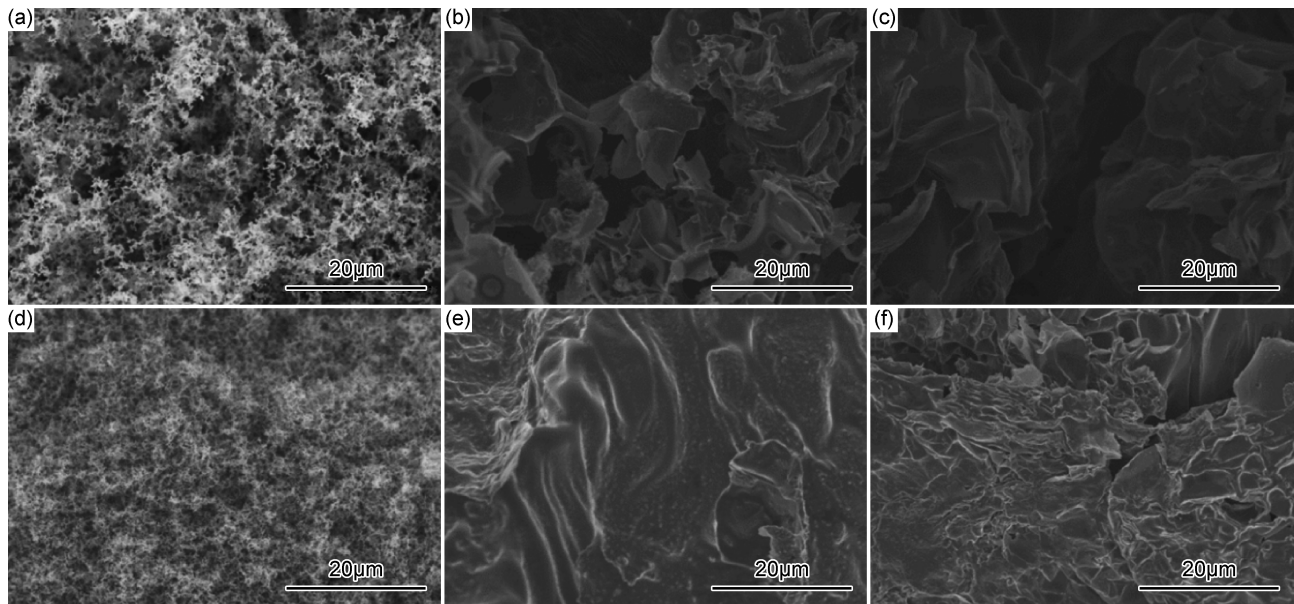


图 6 泡沫残炭的扫描电镜图像 (a) MMT;(b) MoS<sub>2</sub>;(c) EG;(d) MMT/ZnB<sub>8</sub>;(e) MoS<sub>2</sub>/ZnB<sub>8</sub>;(f) EG/ZnB<sub>8</sub>

Fig. 6 SEM images of the char residue (a) MMT;(b) MoS<sub>2</sub>;(c) EG;(d) MMT/ZnB<sub>8</sub>;(e) MoS<sub>2</sub>/ZnB<sub>8</sub>;(f) EG/ZnB<sub>8</sub>

表 4 不同 EPS 泡沫样品的残炭强度

Table 4 Char residue strength of different EPS foams

Samples	Hardness
MMT	13. 8
MoS <sub>2</sub>	19. 4
EG	14. 3
MMT/ZnB <sub>8</sub>	71. 6
MoS <sub>2</sub> /ZnB <sub>8</sub>	77. 4
EG/ZnB <sub>8</sub>	86. 1

表 5 不同 EPS 泡沫的导热性能

Table 5 Thermal conductivity properties of different EPS foams

Sample	Thermal conductivity/(W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
EPS	0. 038
MMT	0. 040
MoS <sub>2</sub>	0. 040
EG	0. 039
MMT/ZnB <sub>8</sub>	0. 041
MoS <sub>2</sub> /ZnB <sub>8</sub>	0. 040
EG/ZnB <sub>8</sub>	0. 041

品最高值为 0. 041W/(m · K)。EPS 泡沫颗粒在经过两次发泡工艺后形成闭孔、蜂窝状的泡沫结构。留在这些颗粒泡沫中的空气属于热的不良导体,它对 EPS 泡沫保温板的绝热起主要作用。按照常规的分类等级标准,所有的样品都符合“高效保温材料”的要求(导热系数  $\lambda \leq 0. 05 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )。

3 结论

(1)3 种不同的二维片层物质中,可膨胀石墨对

EPS 泡沫阻燃性能提高最大,而硼酸锌的引入进一步提高其炭层质量。其中,样品 MMT/ZnB<sub>8</sub> 对比于样品 MMT,垂直燃烧等级从 V-1 提高到 V-0;样品 EG/ZnB<sub>8</sub> 对比于样品 EG,氧指数提高到 32. 6%。

(2)硼酸锌对不同的 EPS 泡沫阻燃体系热稳定性均有提高,以 MoS<sub>2</sub>/ZnB 体系提高最为明显,较之单纯添加 MoS<sub>2</sub> 体系,其残炭量提高了 10%。而 ZnB 的加入也提高了 MMT 体系与 EG 体系的最大热分解速率发生时的温度,延缓了体系的热失重速率。

(3)与硼酸锌复配后的样品,经过燃烧后会产生大量质密且完整的残炭于基体之上,形成完整的保护性炭层,阻碍氧气与热量的传递,进而提高其 EPS 泡沫样品的阻燃性能。通过对燃烧后样品残炭进行强度分析,表明硼酸锌的加入对于提高样品炭层强度有着明显的提高。

参考文献

[1] CAO B, GU X, SONG X, et al. The flammability of expandable polystyrene foams coated with melamine modified urea formaldehyde resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017,134(5): 44423.

[2] CHEN W, HAO H, SHI Y, et al. Static and dynamic mechanical properties of expanded polystyrene[J]. Materials & Design, 2015,69: 170-180.

[3] ZHANG H, KUO Y, GERECKE AC, et al. Co-release of hexabromocyclododecane (HBCD) and nano- and microparticles from thermal cutting of polystyrene foams[J]. Environmental Science & Technology, 2012,46: 10990-10996.

[4] 李玉玲,谷晓昱,刘喜山,等. 树脂包覆法阻燃 EPS 泡沫塑料的制

- 备及其燃烧性能的表征[J]. 中国塑料, 2013, 27(1): 67-73.
- LI Y L, GU X Y, LIU X S, et al. Preparation and characterization of flame retardant EPS foams coated with melamine-formaldehyde resin[J]. China Plastics, 2013, 27(1): 67-73.
- [5] CHEN X, LIU L, JIAO C, et al. Influence of ferrite yellow on combustion and smoke suppression properties in intumescent flame-retardant epoxy composites [J]. High Performance Polymers, 2015, 27: 412-425.
- [6] 陈阁谷, 关莹, 元宪明, 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.
- [7] ZHANG Z, HAN Y, LI T, et al. Polyaniline/montmorillonite nanocomposites as an effective flame retardant and smoke suppressant for polystyrene[J]. Synthetic Metals, 2016, 221: 28-38.
- [8] WANG C, LI Y, HU G, et al. Synergistic flame retardant effects of composites containing organic montmorillonite, nylon 6 and 2-cyclic pentaerythritol octahydrogen tetrakisphosphate-4, 6-benzene sulfonic acid sodium ammonium-triazine[J]. New Carbon Materials, 2015, 30(2): 186-192.
- [9] 张琪, 刘娟, 桑晓明, 等. 高岭土/聚磷酸铵阻燃硬质聚氨酯-酰亚胺泡沫塑料的制备与性能[J]. 材料工程, 2017, 45(11): 23-29.
- ZHANG Q, LIU J, SANG X M, et al. Preparation and properties of rigid polyurethane-imide foams flame retarded by Kaolin/APP [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(11): 23-29.
- [10] SANCHEZ-OLIVARES G, SANCHEZ-SOLIS A, CALDERAS F, et al. Sodium montmorillonite effect on the morphology, thermal, flame retardant and mechanical properties of semi-finished leather[J]. Applied Clay Science, 2014, 102: 254-260.
- [11] LIU Z, DAI M, WANG C, et al. Effects of the addition mode and amount of organic montmorillonite in soft-core/hard-shell emulsion on fire protection, water resistance and stability of fire retardant coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101: 350-358.
- [12] ZHOU K, JIANG S, BAO C, et al. Preparation of poly (vinyl alcohol) nanocomposites with molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ): structural characteristics and markedly enhanced properties[J]. RSC Advances, 2012, 2(31): 11695-11703.
- [13] ZHOU L, HE B, YANG Y, et al. Facile approach to surface functionalized  $\text{MoS}_2$  nanosheets [J]. RSC Advances, 2014, 4(61): 32570-32578.
- [14] JIANG S D, TANG G, BAI Z M, et al. Surface functionalization of  $\text{MoS}_2$  with POSS for enhancing thermal, flame-retardant and mechanical properties in PVA composites[J]. RSC Advances, 2014, 4(7): 3253-3262.
- [15] ZHOU K, ZHANG Q, LIU J, et al. Synergetic effect of ferrocene and  $\text{MoS}_2$  in polystyrene composites with enhanced thermal stability, flame retardant and smoke suppression properties[J]. RSC Advances, 2014, 4(26): 13205-13214.
- [16] FOCKE W W, KRUGER H J, MHIKE W, et al. Polyethylene flame retarded with expandable graphite and a novel intumescent additive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(13): 40493.
- [17] CHEN X, LIU Y, WANG Q, et al. Macromolecular nitrogen-phosphorous compound/expandable graphite synchronous expansion flame retardant polystyrene foam [J]. Polymer-Plastics Technology & Engineering, 2014, 53: 1402-1407.
- [18] 彭俊林, 付永胜, 汪则灵, 等. 可膨胀石墨/聚磷酸铵协同阻燃环氧树脂的性能研究[J]. 河南科技, 2010 (1): 34-36.
- PENG J L, FU Y S, WANG Z L, et al. Study on synergistic properties of expandable graphite/ammonium polyphosphate in flame retardant epoxy resin[J]. Journal of Henan Science and Technology, 2010(1): 34-36.
- [19] SHIH Y F, WANG Y T, JENG R J, et al. Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters I enhanced thermal properties and flame retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(2): 339-348.
- [20] 毕波, 王学宝. 纳米碳材料在聚合物阻燃中的应用研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(5): 135-144.
- BI B, WANG X B. Progress in application research on carbon-based nanomaterials in flame retardant polymer[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(5): 135-144.
- [21] 谢立平, 刘春林, 胡文玺. 使用可膨胀石墨与磷氮系阻燃剂协效制备阻燃 UHMWPE[J]. 塑料, 2013, 42(4): 86-89.
- XIE L P, LIU C L, HU W X, et al. Synergy Effect of expandable graphite and N-P intumescent flame retardant on preparation of flame retarding UHMWPE[J]. Plastics, 2013, 42(4): 86-89.
- [22] WANG T, ZHU H, ZHUO J, et al. Biosensor based on ultrasmall  $\text{MoS}_2$  nanoparticles for electrochemical detection of  $\text{H}_2\text{O}_2$  released by cells at the nanomolar level[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(21): 10289-10295.
- [23] ZHANG P, ZHAO X, ZHANG X, et al. Electrospun doping of carbon nanotubes and platinum nanoparticles into the  $\beta$ -phase polyvinylidene difluoride nanofibrous membrane for biosensor and catalysis applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 7563-7571.
- [24] LIU Y, HE J, YANG R. Effects of dimethyl methylphosphonate, aluminum hydroxide, ammonium polyphosphate, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal properties of polyisocyanurate-polyurethane foams[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(22): 5876-5884.
- [25] 吴笑, 许博, 朱向东, 等. 催化阻燃聚合物的研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(9): 14-22.
- WU X, XU B, ZHU X D, et al. Research progress of catalytic flame retardant polymers[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(9): 14-22.

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD1100403)

收稿日期: 2017-12-20; 修订日期: 2019-02-19

通讯作者: 孙军(1989—), 男, 副教授, 博士研究生, 研究方向为阻燃高分子材料, 联系地址: 北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学先进功能高分子复合材料北京市重点实验室(100029), E-mail: sunj@mail.buct.edu.cn

(本文责编: 解 宏)