

引用格式: 郭正虹, 王炳涛, 李娟, 等. 高分子材料阻燃抑烟中的自由基捕捉作用[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 697-703.
GUO Z H, WANG B T, LI J, *et al.* Free-Radical Trapping Effect in Flame Retarding and Smoke Suppression of Polymers[J]. Materials China, 2024, 43(8): 697-703.

特约专栏

高分子材料阻燃抑烟中的自由基捕捉作用

郭正虹, 王炳涛, 李娟, 赛霆, 闫红强, 方征平

(浙大宁波理工学院 火安全材料研究所, 浙江 宁波 315100)

摘要: 烟毒气体导致的窒息性死亡是火灾中最主要的致死原因, 如何降低高分子材料燃烧过程中的烟毒气体释放, 对于火灾中人员逃生和救援至关重要。燃烧过程中自由基链式反应向气相释放出来的高活性 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$ 是引起高分子材料氧化降解的根本原因, 有效控制高活性自由基向气相的释放是改善高分子材料阻燃抑烟性能的有效途径。综述了高分子材料阻燃抑烟中的自由基捕捉作用, 从气相自由基捕捉和凝聚相自由基捕捉两个角度简要阐述了多种阻燃剂/协效剂在阻燃抑烟方面的不同表现, 重点总结了凝聚相自由基捕捉作用与覆盖阻隔、催化成炭和多孔吸附作用相结合对延缓和抑制烟毒气体释放的影响, 并分析了高分子材料阻燃抑烟领域中自由基捕捉作用研究亟待解决的问题。

关键词: 自由基捕捉; 阻燃; 抑烟; 覆盖阻隔; 催化成炭; 多孔吸附

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)08-0697-07

Free-Radical Trapping Effect in Flame Retarding and Smoke Suppression of Polymers

GUO Zhenghong, WANG Bingtao, LI Juan, SAI Ting, YAN Hongqiang, FANG Zhengping
(Institute of Fire Safety Materials, NingboTech University, Ningbo 315100, China)

Abstract: Asphyxiation caused by smoke and toxic gas is the main cause of death in fire. How to reduce the release of smoke and toxic gas in the combustion process of polymer materials is very important to protect personal safety and provide rescue in fire. The $H\cdot$, $HO\cdot$ and other high active free-radicals are released into the gaseous phase produced from the free-radical chain reaction during polymer combustion, which is the fundamental reason of the oxidative degradation of polymer, so it is an effective method to improve the flame retardancy and smoke suppression of polymer through reducing the release of high active free-radicals to the gaseous phase. The free-radical trapping effect in flame retarding and smoke suppression of polymers was reviewed. The different smoke suppression performances of flame retardants/synergists were briefly summarized from two perspectives of the free-radical trapping in gaseous phase and the free-radical trapping in condensed phase. The synergetic effects of the free-radical trapping in condensed phase combined with the covering barrier effect, the catalytic carbonization effect and the porous adsorption effect on delaying and inhibiting the smoke release were introduced emphatically. The problems to be solved on free-radical trapping effect in flame retarding and smoke suppression of polymers were analyzed.

Key words: free-radical trapping; flame retarding; smoke suppression; covering barrier; catalytic carbonization; porous adsorption

收稿日期: 2024-02-29 修回日期: 2024-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51991355, 52173082)

第一作者: 郭正虹, 女, 1980 年生, 教授, 硕士生导师

通讯作者: 方征平, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zpfang@nbt.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202402013

1 前言

高分子材料正以前所未有的速度改变和提高着人们的生产生活水平。但大多数高分子材料都属于易燃(B3级)或可燃(B2级)材料, 燃烧时热释放速率大、火焰传播速度快, 并伴随着浓烟和有毒气体的产生。国内外大

量火灾实例表明,火灾中 80% 以上的人员死亡是烟气中毒导致。因此,阻燃是防止和减少火灾的战略措施,而抑烟则是挽救火灾中人类生命的最重要手段。

高分子材料的燃烧是一个非常复杂的物理化学变化过程,受到自由基反应、热量、氧气和可燃物 4 种因素的影响^[1]。已有研究表明^[1,2],绝大多数高分子材料的燃烧都经历了自由基链式断裂途径,并通过链支化反应使燃烧传播下去。链支化反应向气相释放出来的高活性 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$ 是引起高分子材料氧化降解的根本原因,要抑制或减少高分子材料燃烧时气相中的烟和有毒气体,就需要干扰其自由基链式反应。

2 气相自由基捕捉作用

各类具有气相阻燃机理的阻燃剂通过干扰燃烧过程中产生的高活性自由基,减缓火焰中的链式氧化反应来实现阻燃的目的。气相阻燃剂往往具有很高的阻燃效率,较低添加量下就可以达到较好的阻燃效果,并对材料的物理机械性能影响较小,其中最具有代表性的就是溴系及溴-锑复配阻燃剂。另外,部分挥发性有机磷系阻燃剂^[3-7](氧化磷^[3]、亚磷酸酯^[4]、次磷酸铝^[5]等)、氮化合物阻燃剂^[8-11](三聚氰胺^[8,9]、受阻胺^[10,11]等)等,也是通过在气相中捕捉高活性自由基,生成低活性自由基、稳定化合物、惰性气体等,达到气相阻燃作用。

但是,气相阻燃剂发挥阻燃作用形成的低活性自由基、稳定化合物、惰性气体等,绝大多数仍然还是以气体或悬浮固体颗粒的形式存在于气相,对降低气相中的烟气浓度并没有太多的帮助。而且,由于气相阻燃能够抑制链式氧化反应,会导致高分子材料不完全燃烧而促进生烟^[12,13]。火灾中高温促使聚合物快速裂解,但是裂解产物又因为缺氧而不完全燃烧,从而大量产生 CO ,使人窒息甚至死亡,成为火灾中威胁人类生命安全的罪魁祸首。另外,部分气相阻燃体系还会释放出 Br_2 和 HBr 含溴阻燃剂, SO_2 和 H_2S 含硫阻燃剂, NH_3 、 HCN 和 NO_x 含氮阻燃剂, P_xO_y 和磷酸酯含磷阻燃剂等有毒气体。因此,单单具有气相自由基捕捉作用的阻燃剂/协效剂,其阻燃作用与抑烟作用往往是相悖的。

3 凝聚相自由基捕捉作用

为解决高分子材料在气相中的烟毒问题,需要降低或延缓高活性自由基在气相中的释放,控制高活性自由基从气相向凝聚相转移。

在热氧降解反应初期,高分子材料先在凝聚相中降解为链自由基,此时气相中尚无高活性自由基。部分碳纳米材料^[14-21](富勒烯(C_{60})^[14,15]、石墨烯^[16,17]、碳纳米管^[18,19]等)、无机磷系阻燃剂^[20,22-25](红磷^[20,22]、聚

磷酸铵^[23,24]等)、非挥发性有机磷阻燃剂^[26-28](磷酸酯类^[26]、亚磷酸苯酯^[27]等)、金属化合物^[29-31]等阻燃剂或协效剂,可在凝聚相中捕捉链自由基,抑制聚合物的初始热氧降解反应,明显提高聚合物的初始降解温度,延迟高活性自由基向气相挥发,从而延缓烟毒气体的释放。但在燃烧后期,高活性自由基仍会大量释放出来。

作为“自由基海绵”, C_{60} 是最具代表性的凝聚相自由基捕捉剂, C_{60} 在聚丙烯(PP)中的凝聚相自由基捕捉阻燃机理如图 1 所示^[15]。当 PP 受热氧化降解,会产生高活性的 $O\cdot$ 、 $HO\cdot$ 和活性较低的 PP 大分子自由基, C_{60} 就开始捕捉这些自由基(尤其是高活性自由基)。由于一个 C_{60} 分子理论上可以捕捉至少 34 个自由基,当其捕捉自由基足够多后就会生成三维凝胶网络,从而延缓基体的热氧化降解。但当基体被加热到足够高的温度后,凝胶网络会逐渐被破坏,继续降解成各种小分子。由于 C_{60} 热稳定性极高,它在 PP 基本降解完全后一部分又氧化脱氢回到纯 C_{60} ,另外一部分则被氧化成为羧酸衍生物,当然也不排除一部分由于过度氧化而转化为 CO_2 或 CO 。

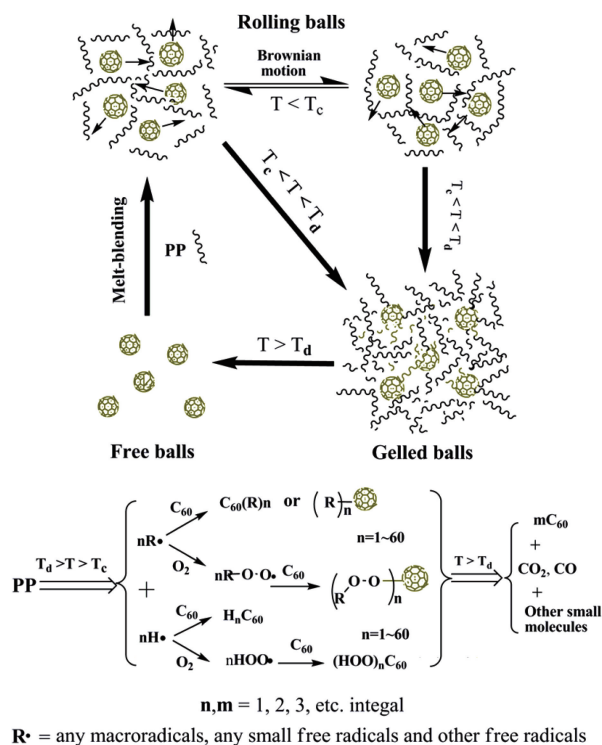


图 1 C_{60} 阻燃机理示意图^[15]

Fig. 1 Schematic diagram of flame retardation mechanism of C_{60} ^[15]

4 含自由基捕捉作用的协效体系

单具有凝聚相自由基捕捉作用的阻燃剂/协效剂的阻燃抑烟作用主要是体现在燃烧过程的前期,而且往往对

延迟烟气释放很有效,但对整个燃烧过程中总的烟气释放量的抑制程度有限。而兼具覆盖阻隔、催化成炭、储藏吸附等作用的凝聚相阻燃剂/协效剂等往往可以在阻燃的同时兼具良好的抑烟作用。

4.1 自由基捕捉/覆盖阻隔协效作用

在燃烧区形成阻隔层,可限制高活性自由基向气相的逃逸,转而在凝聚相中抑制自由基链式氧化反应,也可以达到抑烟减毒的阻燃效果。不少具有凝聚相阻燃机理的阻燃剂/协效剂(蒙脱土^[32]、金属氢氧化物^[33]、苯基膦酸稀土^[34]、石墨烯^[16, 17, 35, 36]、碳纳米管^[18, 19]、纳米炭黑^[20]、纳米碳纤维^[37]等),可以在聚合物燃烧区形成连续致密的炭层结构,部分高活性自由基被限制在阻燃层区域内,干扰和抑制了材料的燃烧反应,降低了烟毒气体的蔓延。

其中,最具有代表性的是碳纳米管、石墨烯等具有凝聚相自由基捕捉能力的碳纳米材料,仅需极少的添加量($\leq 1\%$,质量分数,下同)就可以在高分子基体中形成连续炭层。当燃烧刚开始时,高分子材料热氧降解产生

高活性的 $H\cdot$ 、 $HO\cdot$ 、小分子自由基和活性较低的大分子自由基。这些碳纳米材料就会捕捉这些自由基,延缓链支化反应的发生,降低高活性自由基浓度,延迟高活性自由基向气相的释放,进而减少或延缓烟毒气体的释放。而且,当捕捉到越来越多的自由基时,连续炭层的形成导致熔体粘度增大,对外界的氧和热产生一定的阻隔作用,提高凝聚相的耐热抗氧化降解能力,而且会使下层聚合物基体降解产生的小分子需要更多的能量和时间扩散到上层燃烧带,从而延缓聚合物的燃烧,有利于降低燃烧时热量和烟气的释放。

由于多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)极大的长径比使它在丙烯腈-苯乙烯-丁二烯(ABS)中分散时不可避免地会与聚合物分子链相接触缠绕,如图2所示。在其添加量达到一定数量(阈值)后,受热时通过捕捉活性较低的大分子自由基,可与聚合物分子链缠绕接触从而形成网络结构^[36]。因MWNTs是热与电的优良导体,它和聚合物分子链形成的网络结构受热时能迅速将热量传至整个样品,从而使样品表面的热量

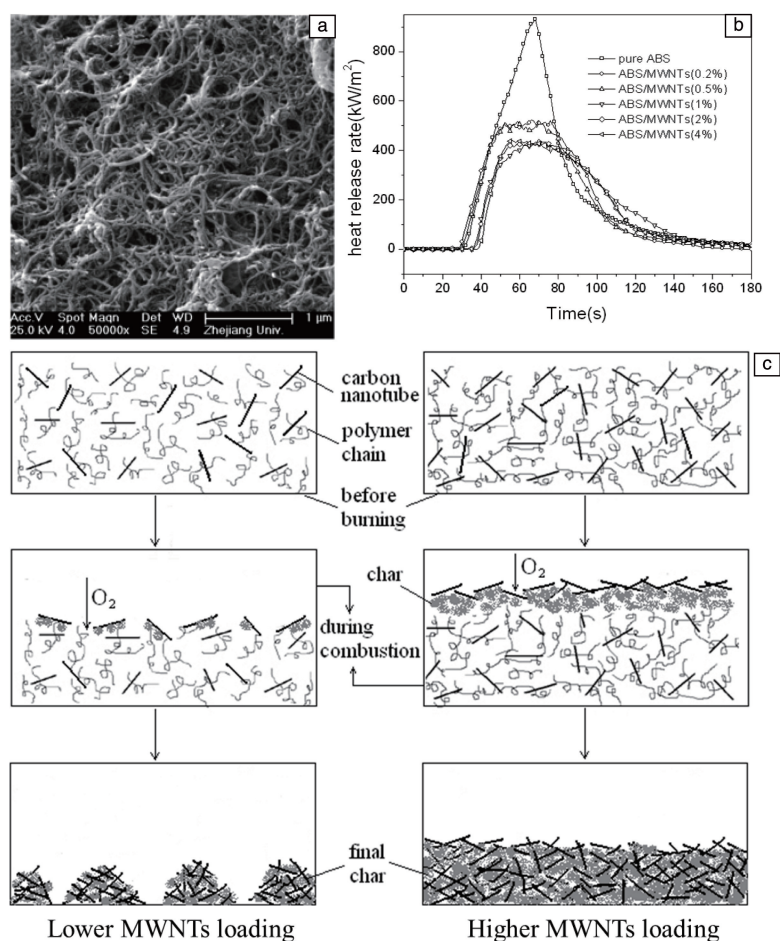


图2 ABS/MWNTs 复合材料锥量热测试后残炭的 TEM 照片(a)、热释放速率(b)和阻燃机理示意图(c)^[36]

Fig. 2 TEM image of residues after the cone test (a), heat release rate (b) and flame retarded mechanism (c) of ABS/MWNTs composites^[36]

不易聚集于某一点而引发燃烧。而且,网络结构可以有效地阻碍聚合物分子链的热运动,从而延缓燃烧的进行。

同为碳纳米材料的 C_{60} , 虽然具有强大的自由基捕捉能力, 可显著抑制和延缓聚合物的热解, 对提高聚合物的热稳定性和抗氧化性效果显著, 但却无法显著降低高分子材料燃烧过程中的热释放和烟释放^[14, 15, 38]。这主要是由于, C_{60} 作为一个“点”, 不能像碳纳米管(一条“线”)、石墨烯(一个“面”)等碳纳米材料那样在基体中形成连续炭层(添加量 $\leq 5\%$ 时), 从而不具有凝聚相“覆盖阻隔效应”。

4.2 自由基捕捉/催化成炭协效作用

炭层保护层的形成可以借助高分子材料自身的碳化反应。高分子材料在催化剂作用下被选择性催化降解, 进而炭化形成保护性炭层, 促进小分子水和二氧化碳的生成, 因此催化高分子材料自身成炭有利于降低烟毒气体的产生。分子筛^[39]、硫化物^[40]、金属化合物^[29-31, 41, 42]等都兼具凝聚相自由基捕捉作用和催化高分子材料成炭作用。引入这些物质, 一方面可以催化可燃性小分子化合物成炭沉积, 降低气相烟毒气体浓度, 另一方面可以催化凝聚相不完全燃烧产物继续碳化, 形成氧指数更高、热稳定性更好的石墨化碳, 更好地起到炭层保护层的作用, 在降低热释放速率和总热量的同时减少有毒烟气的排放。例如, 在不饱和聚酯体系中, Cu_2O 的催化成炭作用可以显著降低苯、CO 和芳香族化合物等有毒气体的释放量(图 3)^[41]。

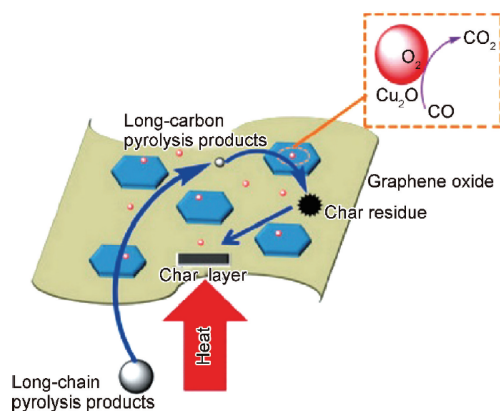


图 3 Cu_2O 催化不饱和聚酯体系成炭^[41]

Fig. 3 Catalytic carbonization of Cu_2O in the unsaturated polyester^[41]

但是, 由于高分子材料本身成炭率有限, 单单通过自身的碳化反应较难形成致密而完整的阻隔炭层, 从而影响隔热、隔氧、阻止可燃气体扩散的目标实现。因此, 引入可形成致密而完整炭层的阻燃剂/协效剂, 利用凝聚相自由基捕捉作用, 终止高活性自由基, 催化阻燃剂成炭反应促进阻隔炭层的形成, 可以更有效地降低烟毒气

体产生。例如, 添加膨胀型阻燃剂(intumescent flame retardant, IFR)的聚合物燃烧时会在表面生成一层蓬松多孔封闭结构的炭质泡沫层, 在聚碳酸酯、环氧树脂、聚氨酯、聚丙烯等高分子材料中, 这种炭质泡沫层都可以起到优异的阻隔作用。氧化铈(CeO_2)等过渡金属氧化物具有催化膨胀阻燃剂的脱氢和酯化反应的作用(图 4), 有利于催化成炭反应与膨胀反应相配合, 达到覆盖高活性自由基、阻隔烟毒气体释放的作用^[42]。同时, 作为具有空 4f 轨道且可以变价的稀土元素, Ce 具有自由基捕捉能力, 可以在凝聚相捕捉高分子材料热氧降解形成的高活性自由基, 限制可挥发性烟毒气体的释放, 与催化成炭作用协同, 有效改善材料燃烧过程中的烟气释放行为。

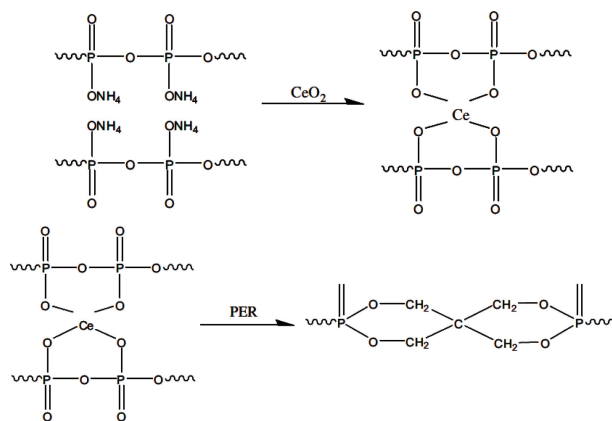


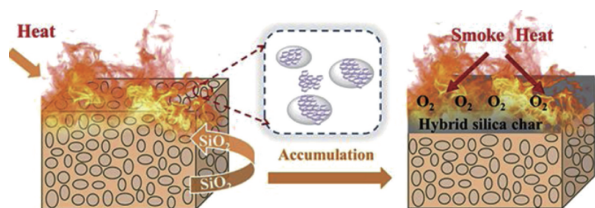
图 4 CeO_2 对 APP/PER 膨胀阻燃剂酯化反应的催化作用^[42]

Fig. 4 Catalytic effect of CeO_2 on esterification of APP/PER^[42]

4.3 自由基捕捉/多孔吸附协效作用

多孔气凝胶^[43, 44]、有机金属框架^[45-47]等多孔吸附材料内部结构中有大量孔洞, 对烟和气体物质有一定的储存吸附作用, 而且多孔结构会使高活性自由基逸出到气相的过程中经历更加复杂的通路。例如, 可以利用介孔 SiO_2 气凝胶在聚氨酯中形成丰富孔洞, 存储容纳聚氨酯燃烧释放出的气体物质, 对于抑制峰值烟雾释放速率有明显的作用(图 5)^[44]。但是, 多孔吸附材料的多孔结构通常只能承受 $600 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 温度过高多孔结构就会坍塌, 其结构中耐高温组分将继续起到填料的覆盖阻隔作用。

近年来, 金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)材料以其独特的结构引起阻燃抑烟研究领域的广泛关注。MOFs 是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料。MOFs 比表面积大, 吸附能力强, 吸附位点密集且众多, 可以将高活性自由基限制在多孔结构中, 从而减缓高活性自由基向气相的逸出速率, 可以使自由基捕捉剂更有

图 5 介孔 SiO_2 气凝胶在聚氨酯泡沫中的阻燃抑烟机理示意图^[44]Fig. 5 Flame retarding and smoke suppression mechanism of mesoporous SiO_2 aerogel in polyurethane foam^[44]

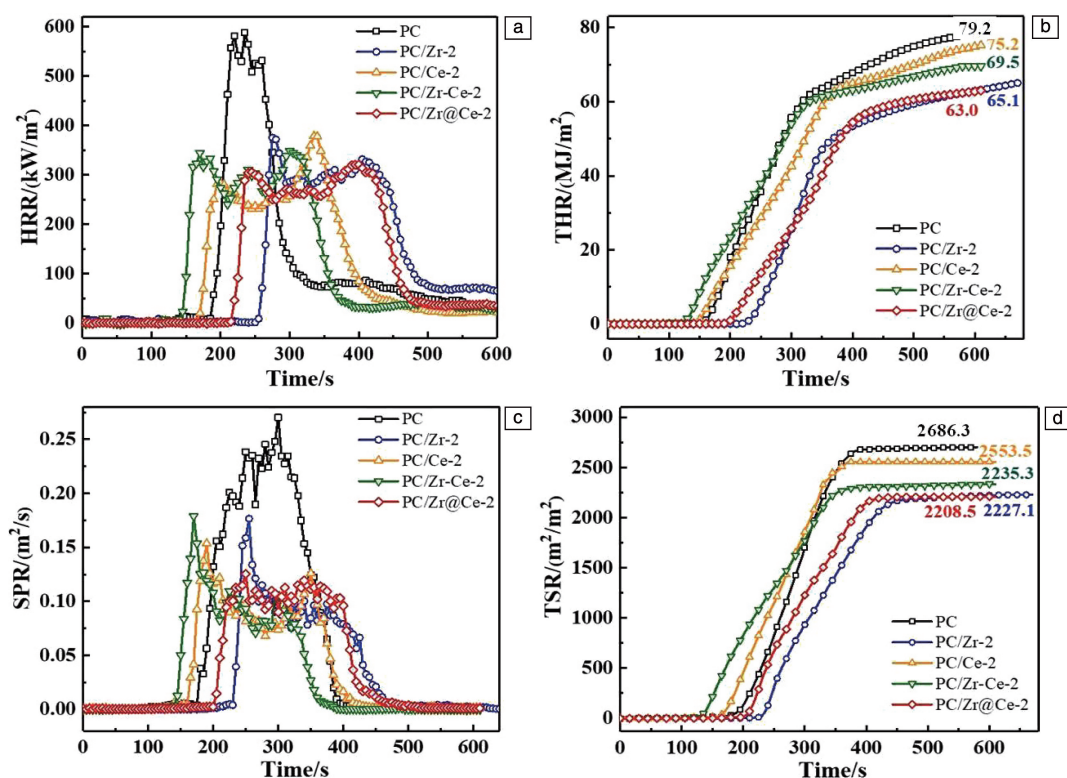
效地终止高活性自由基，具有延缓和抑制烟毒气体挥发的可行性。而且，通过金属中心和有机配体的选择，MOFs 的结构具有灵活的可调控性，可以通过改性设计获得特定的性能。

为使 MOFs 阻燃抑烟作用更加有效，对其结构进行设计时应主要关注以下 3 个关键方向：① 选择具有催化成炭作用的金属中心，以加固炭层；② 选择与高分子基体结构相似的有机配体，以提高相容性；③ 选择具有自由基捕捉能力的有机配体，以消除吸附的高活性自由基，从而得到兼具多孔吸附、催化成炭和自由基捕捉作用的多功能 MOFs。例如，在聚碳酸酯 (PC) 阻燃体系中，利用过渡金属锆 (Zr) 为金属配位中心、1,4-对苯二甲酸为有机配体制备了高孔隙率、高比表面积锆基金属有机

框架 (Zr-BDC)，并将 Zr-BDC 负载生长在苯基膦酸铈晶体 (CeHPP) 的片层上，制备得到 Zr-BDC@CeHPP^[47]。其中，Ce 作为稀土元素可以催化成炭，同时 Ce 可以变价 ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$)，具有凝聚相捕捉自由基的能力；添加 4% Zr-BDC@CeHPP 使复合材料峰值热释放速率 (peak heat release rate, PHRR) 和总烟释放量 (total smoke release, TSR) 分别降低了 48% 和 34% (如图 6 所示)，UL-94 测试达到 V-0 等级，而且 CeHPP 中苯基膦酸多苯环结构使其与 PC 具有较好的相容性。

MOFs 在引燃初期温度不太高 (不超过 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时，可以保持其大量微孔和部分介孔的骨架结构，并借助纳米多孔材料的吸附、延缓与阻隔效应，将燃烧过程中形成的高活性自由基尽可能束缚在凝聚相或气相-凝聚相界面处，使得裂解产物在逸出凝聚相、进入气相的过程中历经更加复杂的通路，为自由基捕捉剂提供了更多的捕捉时间，延长了点燃时间，同时也提高了自由基捕捉剂的捕捉利用效率。MOFs 在引燃阶段的吸附、延缓与阻隔效应对烟气和裂解产物的释放、逸出有明显的延缓和滞后作用。

在火焰蔓延与传播阶段，MOFs 的多孔结构会坍塌和破坏，其金属中心的催化成炭作用将催化基体和阻燃剂等成炭，从而加固炭层，提高炭层对烟毒气体的阻

图 6 含不同阻燃剂的 PC 复合材料的锥形量热测试结果^[47]Fig. 6 Cone calorimeter test result of PC composites with different flame retardants^[47]

隔效果,而具有自由基捕捉能力的有机配体在高温下分解后,可以捕捉气相和凝聚相中的高活性自由基,从而降低高活性自由基的浓度。因此,在火焰蔓延和传播阶段,MOFs 分解的有机配体和燃烧形成的金属氧化物,仍可在凝聚相和气相中发挥催化交联成炭作用,并通过可变价态的氧化还原反应捕捉高活性自由基,从而起到类似“覆盖阻隔”的作用。

5 结 语

烟毒气体导致的窒息性死亡是火灾中最主要的致死原因,如何降低高分子材料燃烧过程中的烟毒气体释放,对于保护火灾中人身安全和提供救援至关重要。高分子材料的燃烧过程中自由基链式反应向气相释放出来的高活性 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$ 是引起高分子材料氧化降解的根本原因,要想抑制或减少燃烧时气相中的烟毒气体,需要降低或延缓高活性自由基在气相中的释放,通过自由基捕捉作用可以干预火灾中烟毒气体的释放行为。近年来研

究人员通过对气相自由基捕捉作用、凝聚相自由基捕捉作用等的研究,使多种高分子材料阻燃抑烟性能得以提升。为实现高活性自由基从气相向凝聚相的转移,在高分子自由基捕捉阻燃体系中,引入覆盖阻隔、催化成炭、多孔吸附等多种阻燃抑烟协同机理(图 7)。

但高分子材料阻燃抑烟中自由基捕捉作用的研究尚存在很多问题亟待解决,以下几个方面需要重点予以关注:① 如何实时测试、监控甚至调控高分子材料燃烧过程中的自由基反应是最具挑战性的基础研究工作,有待深入而系统地研究。② 各种阻燃抑烟机理之间并不是完全独立的,而是有很多共通和互补的地方,部分阻燃剂兼具几种不同的阻燃抑烟机理。如何避免多种阻燃抑烟作用之间的相互负面影响也是值得深入研究的课题。③ 现有研究多集中在自由基捕捉剂对阻燃抑烟性能的影响,自由基捕捉剂对力学性能、加工性能等物理机械性能的影响有待进一步探索。

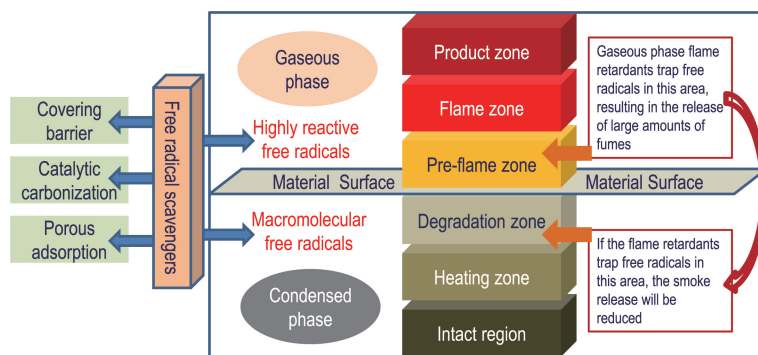


图 7 阻燃抑烟高分子材料中的自由基捕捉作用及与其他途径的协同作用

Fig. 7 Free-radical trapping effect and synergetic effect with other mechanisms in flame retardant and smoke suppressing of polymer materials

参考文献 References

- [1] DAVIS J, PRITCHARD G. *Plastics Additives: An A-Z Reference* [M]. London: Chapman & Hall, 1988.
- [2] 李建军, 欧育湘. 阻燃理论[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [3] ZANG H K, GONG X Y, LI Z, *et al.* Russian Journal of Applied Chemistry[J], 2020, 93(4): 611–623.
- [4] LIU R Z, MABURY S A. Environmental Science and Technology [J], 2019, 53(4): 1805–1811.
- [5] YAO Q, CAO W H, ZHAO Y Y, *et al.* Polymers[J], 2023, 15 (23): 4612.
- [6] VELENCOSO M M, BATTING A, MARKWART J C, *et al.* Angewandte Chemi-International Edition[J], 2018, 57 (33): 10450 – 10467.
- [7] LIU C, YAO Q. Industrial and Engineering Chemistry Research[J], 2017, 56: 8789–8796.
- [8] LIU Y L, WANG R, ZHANG X Q, *et al.* Thermochimica Acta[J], 2023, 721: 179432.
- [9] LIU Y A, LIU M F, XIE D Y, *et al.* Polymer-Plastics Technology and Engineering[J], 2008, 47(3): 330–334.
- [10] RAZAVI M, SADEGHI N, KHONAKDAR H A, *et al.* Rheologica Acta[J], 2021, 61(1): 25–47.
- [11] LAI X, QIU J, LI H, *et al.* Journal of Analytical & Applied Pyrolysis[J], 2016, 120: 361–370.
- [12] INNES J D, COX A W. Journal of Fire Sciences[J], 1997, 15(3): 227–239.
- [13] GREEN J. Journal of Fire Sciences[J], 1996, 14(6): 426–442.
- [14] FANG Z P, SONG P A, TONG L F, *et al.* Thermochim Acta[J], 2008, 473: 106–108.
- [15] SONG P A, ZHU Y, TONG L F, *et al.* Nanotechnology[J], 2008, 19: 225707–225716.
- [16] FENG Y Z, HAN G J, WANG B, *et al.* Chemical Engineering Jour-

- nal[J], 2020, 379: 122402.
- [17] HAN S S, YANG F, MENG Q S, *et al.* Progress in Organic Coating [J], 2023, 182: 107658.
- [18] HU Y L, FENG D, XIE Y H, *et al.* Advanced Engineering Material [J], 2021, 23(8): 2100024.
- [19] XING W Y, YANG W, YANG W J, *et al.* ACS Applied Materials and Interfaces[J], 2016, 8(39): 26266–26274.
- [20] LIU J C, ZHANG Y B, GUO Y B, *et al.* Polymer Composites[J], 2018, 39(3): 770–782.
- [21] DITTRICH B, WARTIG K A, HOFMANN D, *et al.* Polymer Composites[J], 2015, 36(7): 1230–1241.
- [22] RABE S, CHUENBAN Y, SCHARTEL B, *et al.* Materials [J], 2017, 10(5): 455.
- [23] LIU S H, KUAN C F, KE C Y, *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2023, 12(7): 303–320.
- [24] NI J X, SONG L, HU Y A, *et al.* Polymers for Advanced Technologies[J], 2009, 20(12): 999–1005.
- [25] WEIL E D, LEVCHIK S V. Journal of Fire Sciences[J], 2008, 26(3): 243–281.
- [26] JIA H, ONISHI H, WAGNER R, *et al.* ACS Applied Materials and Interface[J], 2018, 10(49): 42348–42355.
- [27] HOANG D, PHAM T, NGUYEN T, *et al.* Polymer Composites[J], 2018, 39(3): 961–970.
- [28] GREEN J A. Journal of Fire Science[J], 1992, 10(6): 470–487.
- [29] NAM K H, JIN J U, LEE J H, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2020, 184: 107687.
- [30] AL-MOSAWI A I, MAROSSY K. Materials Research Express[J], 2020, 7(1): 015320.
- [31] WU Z H, ZHOU B, FAN Q X, *et al.* E-Polymers[J], 2019, 19(1): 50–60.
- [32] THANH T T N, SZOLNOKI B, VADAS D, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2022, 148(2): 293–304.
- [33] ZHOU X R, RAN S Y, HU H F, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2016, 125(1): 199–204.
- [34] RAN S Y, ZHAO L, HAN L G, *et al.* Thermochimica Acta[J], 2015, 612: 55–62.
- [35] YU B, SHI Y Q, YUAN B H. Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(15): 8034–8044.
- [36] TONG L F, MA H Y, FANG Z P. Chinese Journal of Polymer Science[J], 2008, 26(3): 331–339.
- [37] ZOU Z H, WANG K Q, ZHANG Z D. Polymers for Advanced Technologies[J], 2021, 33(1): 400–410.
- [38] ZHAO L P, GUO Z H, CAO Z H, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2013, 98(10): 1953–1962.
- [39] WEN Q L, CHEN Y H, WANG X. Polymers[J], 2023, 15(2): 374.
- [40] SAI T, RAN S Y, HUO S Q, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2022, 433: 133264.
- [41] WANG D, KAN Y C, YU X J, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2016, 320: 504–512.
- [42] LI J, LIU G S. Polymer Degradation and Stability [J], 2012, 97(12): 2562–2566.
- [43] CHEN H B, SHEN P, CHEN M J, *et al.* ACS Applied Materials and Interfaces[J], 2016, 8(47): 32557–32564.
- [44] LI M E, WANG S X, HAN L X, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2019, 375: 61–69.
- [45] HOU Y, LIU L, QIU S, *et al.* ACS Applied Materials and Interfaces[J], 2018, 10(9): 8274–8286.
- [46] HOU Y, HU W, GUI Z, *et al.* Composites Science and Technology [J], 2017, 152: 231–242.
- [47] SAI T, RAN S, GUO Z, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2019, 176: 107198.

(编辑 惠琼)