

引用格式: 王紫霓, 赵海波, 刘博文. 降低高分子材料热释放的方法[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 682-696.

WANG Z N, ZHAO H B, LIU B W. Methods for Reducing Heat Release of Polymeric Materials[J]. Materials China, 2024, 43(8): 682-696.

特约专栏

降低高分子材料热释放的方法

王紫霓, 赵海波, 刘博文

(四川大学化学学院 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室 教育部环境与火安全高分子材料
协同创新中心 环境友好高分子材料教育部工程研究中心, 四川 成都 610064)

摘要: 与金属材料 and 无机非金属材料并列为三大类材料之一的有机高分子材料, 广泛应用于国民经济和国防建设的各个领域。由于其有机化学结构, 大多数高分子材料都具有易燃性, 易被引燃导致火灾事故, 危害人们的生命健康和财产安全。评价高分子材料阻燃性更多地是着眼于是否难点燃、易自熄等, 而材料一旦被点燃, 材料的热释放特性则是直接决定燃烧会否发展为火灾的重要因素。降低高分子材料燃烧时的热释放, 可以延缓材料达到轰燃的时间, 避免火灾, 或在火灾发生前为人员逃生争取更多的时间。重点介绍了降低高分子材料热释放的阻燃方法, 其中包括“三源一体”膨胀炭化阻燃、有机/无机纳米复合材料阻隔层阻燃、磷系阻燃、高温自交联/重排炭化阻燃等方法, 进一步对该领域面临的挑战和未来发展趋势进行了深入分析。

关键词: 高分子材料; 阻燃; 热释放; 阻燃方法; 阻燃机理

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)08-0682-14

Methods for Reducing Heat Release of Polymeric Materials

WANG Zini, ZHAO Haibo, LIU Bowen

(National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), The Collaborative Innovation Center for Eco-Friendly and Fire-Safety Polymeric Materials of Ministry of Education, Engineering Research Center of Eco-Friendly Polymeric Materials of Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Organic polymeric materials, classified as one of the three major types of materials together with metal materials and inorganic non-metallic materials, are widely used in various fields of national economy and national defense construction. However, due to their organic chemical structure, most polymer materials are flammable and easily ignited, leading to fire accidents and jeopardizing people's lives, health and property safety. Evaluation of flame-retardant polymeric materials is mostly focused on whether it is difficult to ignite, easy to self-extinguish, etc., however, once ignited, the materials' heat release will directly determine whether it is easy to develop into a tragic fire disaster. Reducing the heat release of polymer materials during combustion can delay the time for the material to reach ignition, and provide more time for personnel escape. Here, this review focuses on the flame-retardant methods to reduce the heat release of polymeric materials, including "all-in-one" intumescent char-forming, organic/inorganic nanocomposites blocked layer, phosphorus based flame retardant and high-temperature char-forming based on self-crosslinking/rearrangement, and further in-depth discusses the challenges and the development trend of these methods in the future.

Key words: polymer materials; flame retardancy; heat release; flame-retardant method; flame-retardant mechanism

收稿日期: 2024-05-14 修回日期: 2024-07-16

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFB3700204); 国家自然科学基金资助项目(51991351)

第一作者: 王紫霓, 女, 2000 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘博文, 男, 1991 年生, 研究员, 博士生导师,
Email: liubowen@scu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202405013

1 前言

与金属材料 and 无机非金属材料并列为三大类材料之一的有机高分子材料, 广泛应用于电子电气、建筑、运输、机械、工业和航空航天等各种领域^[1]。但由于以有机物为骨架的化学结构, 大多数高分子材料都属于易燃

材料,遇火或高温下易被点燃且在燃烧过程中释放大量的热量和烟毒气体,严重危害人们的生命和财产安全。据国家消防救援局统计,2023年上半年,全国共发生火灾55万余起,导致959人死亡、1311人受伤,造成直接财产损失39.4亿元^[2]。随着公众安全意识的提高,各行业都对所使用的高分子材料提出了严格的阻燃要求。因此,提高高分子材料的阻燃性、降低其火灾危害,具有重要科学意义和应用价值。

高分子材料的燃烧涉及复杂的物理化学过程,在时间上可大致划分为受热分解、点燃、燃烧传播及发展(燃烧加速)、充分及稳定燃烧、燃烧衰减这5个阶段^[3]。高分子材料从外部热源获得热量而升温,同时伴随着玻璃化转变、软化等过程;当高分子材料表面被持续加热到高于其热分解温度后开始分解,产生的可燃小分子气相产物与周围的氧气等可燃气体混合而开始燃烧,生成大量的热量;燃烧产生的热量反馈到高分子基材,促进其进一步分解,形成燃烧循环。从该燃烧过程来看,热量(在引燃后主要指高分子材料本身燃烧产生的热量)是高分子材料持续燃烧的关键。当火灾发生时,在一些通风不畅的公共空间,尤其是飞机客舱、高铁车厢等典型的人员密集的受限空间,高分子材料燃烧产生的热量无法及时被消耗或转移,导致环境温度持续升高,进一步加剧材料的热分解。随着时间的推移,该过程会营造一个局部高温环境,当热量积累到一定程度后会导致环境的轰燃,造成不可估量的危害。因此,降低高分子材料燃烧时的热释放对于降低其火灾危害具有重要意义。

传统的阻燃研究和阻燃性评价手段通常仅着眼于材料是否难点燃、易自熄等方面,如垂直燃烧等级和极限氧指数等;而一旦被点燃,材料的热释放特性是直接决定燃烧会否发展为火灾的重要因素^[4]。降低高分子材料燃烧时的热释放,可以延缓材料达到轰燃的时间,进而避免火灾的发生,或在火灾发生前为人员逃生争取更多的时间。美国国家标准与技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)于1982年成功研制出基于耗氧原理的锥形量热仪。对样品进行锥形量热测试(cone calorimetry test, CCT),可以获得材料的热释放速率(heat release rate, HRR)等燃烧特性。美国俄亥俄州立大学(Ohio State University, OSU)的Smith在1972年设计出OSU热释放速率测定仪,后成为美国联邦航空管理局(Federal Aviation Administration, FAA)指定的燃烧测试仪器,主要用于测量飞机内舱材料在暴露于35 kW/m²的人射辐射热通量中的热释放速率是否符合FAR 25.853的要求。微型量热仪(microcalorimeter, MCC)是一种用于测量微量样品热量变化的仪器,仅需毫克(mg)级试样,

即可基于氧消耗原理测定材料燃烧时的热释放速率。这些研究测试方法为研究高分子材料的热释放提供了重要支撑。

近年来,随着公众安全意识的提高,关于降低高分子材料热释放的研究获得了大量关注,取得了一些突破性的进展。本文重点介绍降低高分子材料热释放的阻燃方法,包括“三源一体”膨胀炭化阻燃、有机无机杂化阻燃、高温自交联/重排炭化阻燃、协同炭化阻燃等方法,详细探讨了其阻燃作用机制,进一步就该领域面临的挑战和未来发展趋势进行深入分析。

2 高分子材料极低热释放阻燃方法

从上述高分子材料的燃烧过程来看,材料热分解产生的可燃小分子是其燃烧时热量和烟毒气体的主要来源,因此抑制可燃小分子的生成或燃烧,即可抑制材料的热释放,要控制这一过程可从气相和凝聚相两方面着手。在气相,一方面可通过阻燃剂捕捉H·和OH·等燃烧过程的活性自由基,切断高分子燃烧的自由基链式反应而实现阻燃;另一方面可通过阻燃剂分解释放出不可燃气体,进而达到稀释可燃燃气或助燃气(如氧气)浓度的效果而实现阻燃。然而仅靠气相阻燃的效果较为有限,以典型的具有气相阻燃机理的阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物为例,其具有高效的气相自由基猝灭作用,可以有效提高材料的垂直燃烧等级和极限氧指数值,但通常只能使CCT中的峰值热释放速率(peak of heat release rate, PHRR)下降20%~30%^[5]。在凝聚相,阻燃剂通过促进基材芳构化炭化,在基材表面形成致密保护层,通过阻隔氧气和热量的传递而抑制基材的热分解,可以从根本上减少可燃小分子的生成进而降低热和烟毒气体释放。如典型的膨胀阻燃体系(聚磷酸铵(APP)+季戊四醇(PER))在多种高分子基体中都表现出高阻燃效率,可将不易成炭的聚烯烃类材料如聚丙烯(PP)的PHRR降低83.3%^[6]。接下来,本文将重点介绍基于凝聚相阻燃机理实现降低高分子材料热释放的阻燃方法,以及其不同高分子材料体系中的作用机制。

2.1 “三源一体”膨胀炭化阻燃

膨胀型阻燃剂(intumescent flame retardant, IFR)由Camino等^[7-9]在20世纪80年代首次提出,因其无毒高效、抑热和抗熔滴效果优异,被认为是最热门的无卤阻燃剂之一。IFR通过酸源、碳源和气源共同作用,其中酸源也称脱水剂或炭化促进剂,碳源是形成泡沫炭层的基础,气源也叫发泡源。IFR的阻燃机理主要是依靠在材料表面形成多孔泡沫炭层,它是一种含固、液、气态产物的多相系统,可以有效抑制热量和氧气的内外传输,

在凝聚相实现阻燃效果,其作用机理如图 1a 所示。Bourbigot 等^[10, 11]对 APP 和 PER 组成的典型 IFR 体系的膨胀过程进行了全面的研究。结果表明,当酸源、碳源和气源的质量比为 0.1:0.5:0.3 时,可获得理想的膨胀阻燃效果。然而,常规 IFR 主要是通过向聚合物基体中分别加入 3 种源来实现的,这不可避免地带来了“三源”混合比例不均匀、阻燃效率低、耐水性差等问题。

为了解决传统 IFR 的不足,研究人员提出了“三源一体”单组分 IFR 阻燃剂的设计思想(图 1b),将酸源、碳源和气源设计到单一分子中,实现了“三源”在分子层面的精准调控,提高了阻燃效率并降低了阻燃剂的引入对材料综合性能的影响。王玉忠团队^[12]采用乙醇胺(ETA)对 APP 进行离子交换改性,制得乙醇胺改性聚磷酸铵(ETA-APP, 结构见图 2a),并将其用于 PP 的阻燃。当 ETA-APP 添加量为 35%(质量分数,下同)时,PP/ETA-APP 的 PHRR 从纯 PP 的 841.6 下降至 96.6 kW/m²,降低了 88.5%(图 2b); PP/ETA-APP 的总热释放(total heat release, THR)较纯 PP 下降了 74.6%,总烟释放(total smoke production, TSP)较纯 PP 下降了 77.2%。同时,PP/ETA-APP 残余质量从纯 PP 的 2.0%增加到 74.2%,表现出优异的成炭效果(图 2c)。通过对材料燃烧后的残炭进行分析,发现引入 ETA-APP 后,材料在燃烧过程中形成了含 P—N—C、C—N 等化学键的稳定致密的膨胀型炭层,可以有效阻隔热量和氧气的传递。

2016 年,王玉忠团队^[13]制备了具有多个活性—NH—基团的哌嗪改性 APP(piperazine-modified APP, PAz-APP, 结构见图 2d),并将其用作环氧树脂(EP)的高效阻燃固化剂。PAz-APP 中的无机磷组分为 EP 体系带来

了优异的阻燃性和抑烟效果。CCT 结果表明,添加 15% 的 PAz-APP 可使 PAz-APP 15/EP 复合材料的 PHRR 和 TSP 较纯样分别下降 81.5% 和 80.0%(图 2e 和 2f),表现出显著的抑热和抑烟效果。2024 年, Tian 等^[14]通过在 PAz-APP 表面生长 Co²⁺ 合成了核壳结构阻燃剂(APz@ZIF-67),用于提升典型绿色建筑材料刨花板的防火性能。研究发现,在 10% 的负载量下, APz@ZIF-67 改性刨花板平均 HRR 下降了 48.61%, TSP 下降了 43.78%。裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)测试结果显示, ZIF-67 吸附了释放的有毒烟颗粒, APz@ZIF-67 有助于修补木材细胞中的裂缝,防止热量和气体通过烧焦的刨花板表面的炭层逸出。该工作说明将 ZIF-67 应用于 APz@ZIF-67 表面是增强木质材料阻燃抑烟性的有效方法,也为 MOFs 改性阻燃剂的凝聚相阻燃机理研究提供了新思路。为了拓展 APP 在 EP 中的应用,王玉忠团队^[15]进一步采用超支化聚乙烯胺(PEI, 结构见图 2g)对 APP 进行阳离子交换改性,并成功制备了一种高效阻燃固化剂 PEI-APP。CCT 结果表明,固化后的 PEI-APP/EP 具有良好的抑热效果。PEI-APP/EP 样品的 THR 和 TSP 较纯样分别下降了 76.1% 和 70.5%(图 2h 和 2i)。该团队^[16]也通过离子交换反应制备了氨基甘油修饰的 APP(APD-APP, 结构见图 2j),以调节阻燃剂在木粉(woof flour, WF)填充聚合物复合材料中的分散性。当 APD-APP 加入到 WF/PP 复合材料(WF/PP composite, WPC)中时,其分布与 APP 相比有显著差异,主要聚集在 WF 表面,形成核壳结构的 WF@APD-APP,且 WPC/APD-APP 的阻燃性明显优于 WPC/APP。CCT 结果表明,添加 30% APD-APP 的复合材料的 PHRR 和 TSP 较 WPC 分别降低了 70.0% 和 76.6%(图 2k 和 2l)。

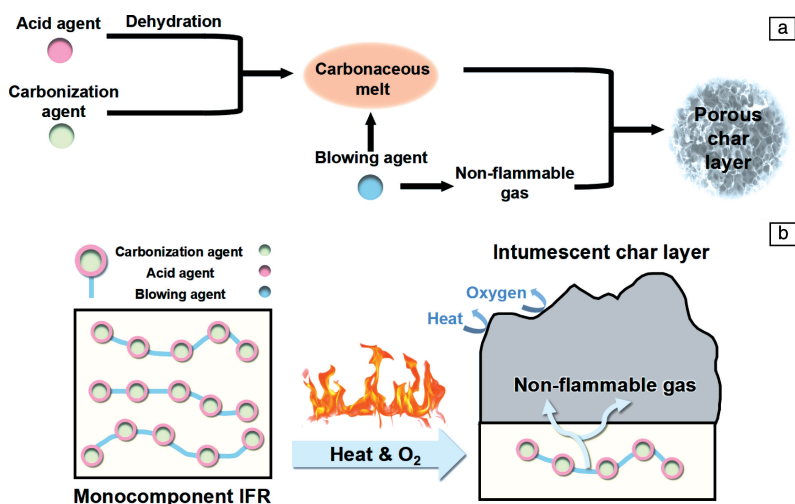


图 1 膨胀型阻燃剂阻燃机理示意图(a), 新型“三源一体”膨胀型阻燃方法的示意图(b)

Fig. 1 Schematic diagram of the flame-retardant mechanism of intumescent flame retardant (IFR) (a), schematic diagram of the new “all-in-one” intumescent flame-retardant method (b)

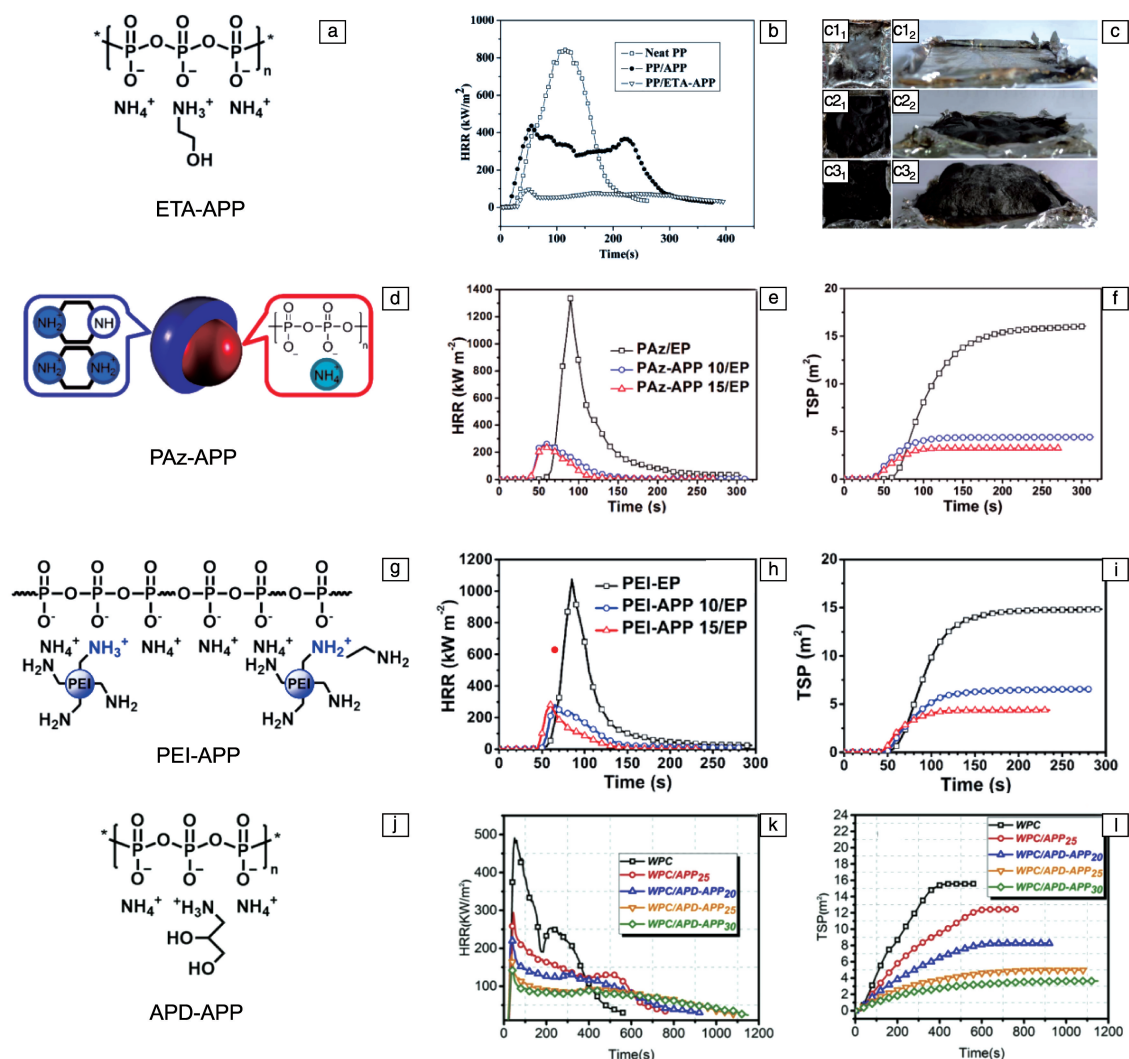


图2 ETA-APP 的结构示意图(a), 纯 PP、PP/25% APP 和 PP/25% ETA-APP (均为质量分数) 复合材料的 HRR 曲线(b), 纯 PP(c₁, c₁)、PP/APP(c₂, c₂) 和 PP/ETA-APP(c₃, c₃) 复合材料 CCT 测试后残炭的数码照片(c)^[12]; PAz-APP 的结构示意图(d), PAz/EP、PAz-APP 10/EP 和 PAz-APP 15/EP 的 HRR 曲线(e)和 TSP 曲线(f)^[13]; PEI-APP 的结构示意图(g), PEI/EP、PEI-APP 10/EP, PEI-APP 15/EP 的 HRR 曲线(h)和 TSP 曲线(i)^[15]; APD-APP 的结构示意图(j), WPC、WPC/APP 和 WPC/APD-APP 的 HRR 曲线(k)和 TSP 曲线(l)^[16]

Fig. 2 Chemical structure of ETA-APP (a), HRR curves of neat PP, PP/25wt% APP, and PP/25wt% ETA-APP composites (b), digital photographs of residues of neat PP (c₁, c₁), PP/APP (c₂, c₂), and PP/ETA-APP (c₃, c₃) composites after CCT (c)^[12]; chemical structure of PAz-APP (d), HRR curves (e) and TSP curves (f) of PAz/EP, PAz-APP 10/EP and PAz-APP 15/EP^[13]; chemical structure of PEI-APP (g), HRR curves (h) and TSP curves (i) of PEI/EP, PEI-APP 10/EP, and PEI-APP 15/EP^[15]; chemical structure of APD-APP (j), HRR curves (k) and TSP curves (l) of WPC, WPC/APP, and WPC/APD-APP system^[16]

2.2 纳米阻隔阻燃

纳米技术近 20 年来在阻燃聚合物中得到了广泛的应用^[17]。聚合物纳米复合材料能在低含量(通常<5%)下表现出较高阻燃效率,通过在聚合物表面形成保护性炭层,有效抑制复合材料燃烧时的热释放,延缓或中断火焰蔓延,同时可以提升材料力学性能,具有较好的应用潜力。

2.2.1 层状硅酸盐

层状硅酸盐通常由两个结构单元组成(图 3a),可用

于制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料(polymer/layered silicates nanocomposites, PLSN)。PLSN 在早期被用于改善聚合物的力学性能和热性能。1993 年 Kojima 等^[18]在尼龙 6(Polyamide 6, PA6)中引入了 PLSN,加入 5% PLSN 可使复合材料拉伸强度、拉伸模量和弯曲强度分别提升 40%、68%和 60%,热变形温度(heat deflection temperature, HDT)从 65 提高到 152 ℃。直到 1999 年, Gilman 等^[19]对添加 PLSN 的 PA6 纳米复合材料的阻燃性能进行

了详细研究,拓宽了 PLSN 在阻燃领域的应用。CCT 结果表明,仅需 2% 分层 PLSN 就可使 PA6 纳米复合材料的 PHRR 较纯样下降 63%。常见的可用作阻燃剂的 PLSN 有蒙脱石^[20]、云母^[21]、含氟云母^[22]、锂蒙脱石^[23]、氟锂蒙脱石^[24]、皂石^[25]、膨润土^[26]、沸石^[27]等,它们主要通过 PLSN 表面形成多层硅酸盐炭层有效抑制材料燃烧的热释放^[28]。Qin 等^[28]深入研究了 PLSN 的阻燃机理,

发现 PLSN 主要在凝聚相表现出阻燃效果:层状硅酸盐聚集在聚合物表面,作为热解气体的屏障,增加材料熔体黏度,抑制熔体滴落,如图 3b 所示。值得注意的是,PLSN 主要在降低 CCT 中的火焰蔓延和火焰传播方面效果理想,但在抑制材料燃烧和自熄方面效果有限,因此层状硅酸盐大多与其他阻燃剂组合使用,以获得更加理想的阻燃性。

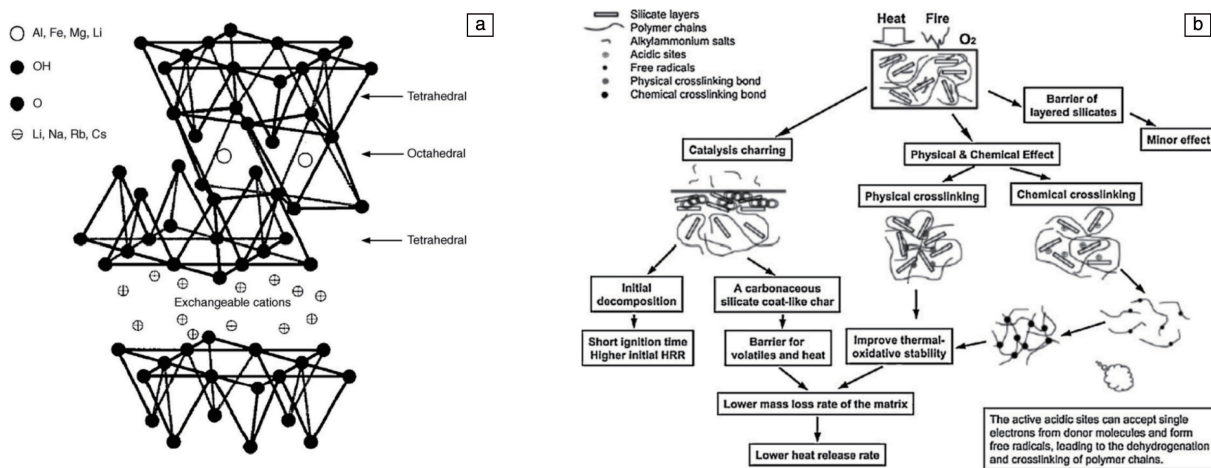


图 3 2:1 层状硅酸盐的结构示意图(a)^[18], 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的阻燃机理示意图(b)^[28]

Fig. 3 Structure schematic of 2:1 layered silicate (a)^[18], schematic of flame retardant mechanism of polymer/layer silicate nanocomposites (b)^[28]

2.2.2 层状双氢氧化物

层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一类具有 $Mg(OH)_2$ 层状结构的金属氢氧化物,其中一些二价阳离子被三价阳离子取代,形成带正电荷的层状结构,正电荷通过阴离子嵌入水合层间来平衡,其结构如图 4a 所示^[29]。LDHs 具有独特的化学组成和层状结构,广泛用于制备阻燃聚合物纳米复合材料,其阻燃效率远高于金属水合物如氢氧化镁(MH)和氢氧化铝(ATH)。LDHs 的阻燃抑热机理可以归因于 LDHs 热降解过程中的吸热作用、释放不燃气体以稀释可燃气体浓度和形成膨胀型致密保护性炭层的阻隔作用^[30]。因此,金属阳离子的种类、层间阴离子、粒径大小、分散性等都将影响 LDHs 的阻燃效果^[31]。Nyambo 等^[32]将烷基羧酸酯插入 $MgAl$ LDH 中并合成 $PS/MgAl-C_n$ ($n = 12, 14, 16, 18, 22$) LDH 纳米复合材料,发现添加 10% $MgAl-C_{10}$ 的复合材料表现出最显著的抑热效果,PHRR 较纯样下降了 56%;其次是添加 10% $MgAl-C_{12}$,其 PHRR 较纯 PS 下降了 52% (图 4b)。Li 等^[33]报道了一种有机改性的 LDH ($LDH-DBS@Ni(OH)_2$),通过 $Ni(OH)_2$ 在 DBS 插层 LDH ($LDH-DBS$) 纳米片上的原位自组装制备 (图 4c), 仅需 3% 的添加量即可使 EP 纳米复合材料达到 UL-94 V-0 等级, PHRR 较纯样降低 60.6% (图 4d), TSP 降低 66.5%,

实现低热释放。常见的用于高分子材料阻燃的 LDH 纳米复合材料组分及阻燃效果列于表 1 中。

表 1 添加 LDHs 的阻燃聚合物材料组分及阻燃效果

Table 1 Summary of the components and flame-retardant performance of flame-retardant polymers containing LDHs

Polymer matrix	LDHs	PHRR reduction ^a	Ref.
PS	$MgAl-C_n$	56% (10wt% $MgAl-C_{10}$)	[32]
		52% (10wt% $MgAl-C_{12}$)	
		47% (10wt% $MgAl-C_{14}$)	
EVA	$MgAl-CO_3$	66.4% (50wt%)	[34]
	$MgAl-borate$	91.8% (60wt%)	[35]
	$ZnAl-borate$	74% (40wt%)	[36]
PMMA	$MgAl-C_n$	77% (40wt%)	[32]
		58% (10wt% $MgAl-C_{10}$)	
		57% (10wt% $MgAl-C_{12}$)	
		54% (10wt% $MgAl-C_{14}$)	
	$Ca_3Al-undecenoate$	54% (10wt%)	[37]
Nylon 6	$MgAl-(H-DS)$	54.4% (10wt%)	[38]
		68.3% (20wt%)	

Note: a—the mass fraction in the brackets is the content of LDHs

2.2.3 碳材料

纳米碳材料如石墨烯、碳纳米管等,在聚合物纳米复合材料的制备中也发挥了重要作用。其中,可膨胀石

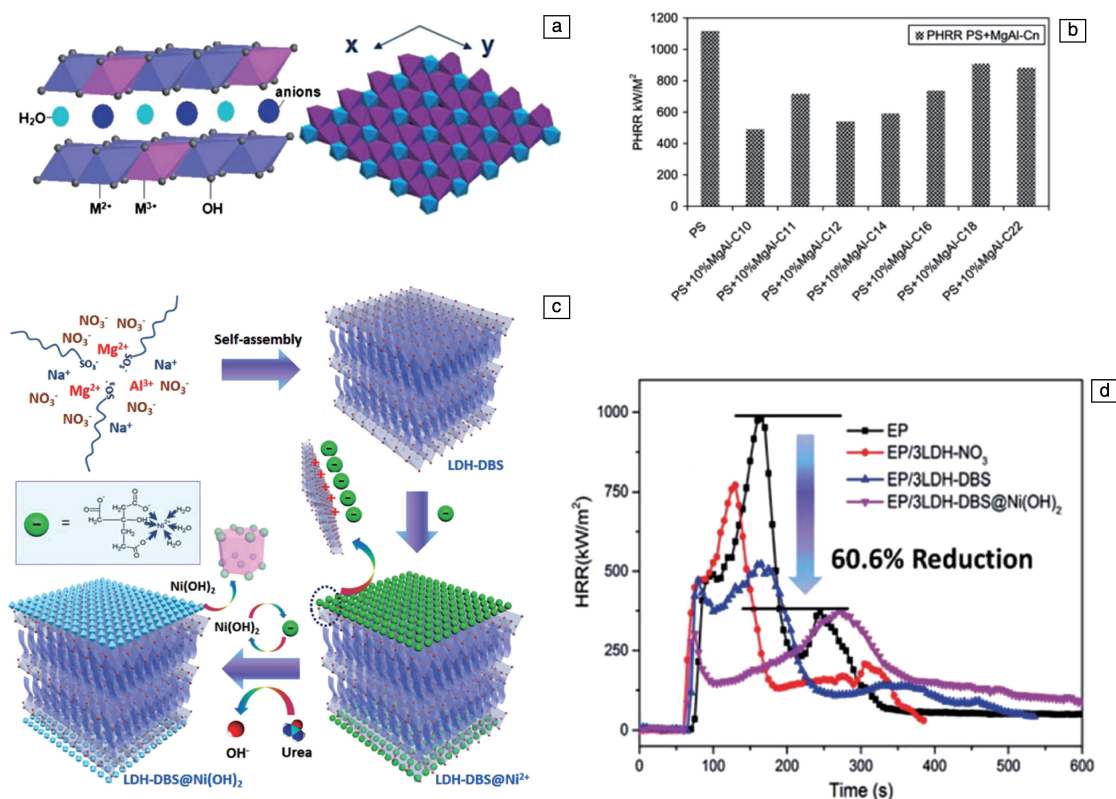


图4 层状双氢氧化物(LDHs)的结构示意图(a)^[29]; 纯PS和添加MgAl-C_n LDHs的PS复合材料的PHRR值(b)^[32]; LDH-DBS和LDH-DBS@Ni(OH)₂的制备路线示意图(c), 添加不同LDH的EP复合材料HRR曲线(d)^[33]

Fig. 4 Structure schematic of layered double hydroxides (LDHs) (a)^[29]; PHRR values for PS/MgAl-C_n LDHs (b)^[32]; preparation routes of LDH-DBS and LDH-DBS@Ni(OH)₂(c), HRR curves of EP, EP/3LDH-NO₃, EP/3LDH-DBS and EP/3LDH-DBS@Ni(OH)₂(d)^[33]

墨(expansible graphite, EG)在过去几十年中已被广泛用作不同高分子材料的阻燃剂, 新型碳基纳米颗粒如碳纳米管和石墨烯的出现为制备阻燃聚合物纳米复合材料提供了新的途径。

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)具有高纵横比、纳米尺寸、良好的力学性能和电气性能等独特的性质^[39], 主要分为单壁碳纳米管(single walled carbon nanotube, SWNT)和多壁碳纳米管(multi walled carbon nanotube, MWNT)两类(图5a)。在21世纪初, Beyer等^[40]将MWNTs与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)共混, 首次将CNTs用于高分子材料的阻燃。到目前为止, CNTs在一系列聚合物中都表现出抑制热释放的效果, 如PE^[41]、PP^[42]、PS^[41]、EVA^[41]、PLA^[42]、PMMA^[43]、PA6^[44]和EP^[45]等。Kashiwagi等^[46]通过熔融共混法制备了MWNT/PP复合材料, 仅需1%的MWNT即可使复合材料的PHRR较纯PP下降约73%。该研究团队进一步研究了CNT在聚合物基质中的分散状态对阻燃性能的影响^[43]。发现均匀分散在PMMA中的0.5% SWNT可使复合材料PHRR较纯PMMA下降50%以上(图5b); 相比之下, 含

有分散状态差的SWNT的PMMA复合材料样品的PHRR与纯样接近, 无明显抑热效果。不仅如此, 需要足够浓度的CNT以在聚合物表面形成连续且致密的炭层, 才能起到理想的抑热效果。如图5c所示, 需要至少0.5%的SWNT掺入量, 才可使复合材料的PHRR较纯PMAA降幅超过50%。进一步分析CNTs的阻燃机理, 发现CNTs可以在凝聚相起到阻燃作用。在燃烧过程中, 当CNTs含量达到阈值时可形成三维网络, 促进形成覆盖聚合物基体表面的保护性连续炭层, 隔离热交换并减少可燃挥发物的释放^[47]。Xu等^[48]于2023年开发出一种新型单壁碳纳米角(single-walled carbon nanohorns, SWCNHs), 并将其涂布在棉织物表面。发现SWCNHs和APP在单一的无卤纳米涂层中可以发挥协同阻燃效应, 仅需0.15% SWCNHs的添加量, 改性织物在CCT测试中的PHRR和THR分别下降了92.22%和58.44%, 抑热效果显著。阻燃机理分析证实, SWCNHs的加入可以促进棉织物表面形成致密稳定的炭层, 有效抑制可燃挥发物的生成, 从凝聚相提高棉织物的阻燃性能, 降低其热释放。

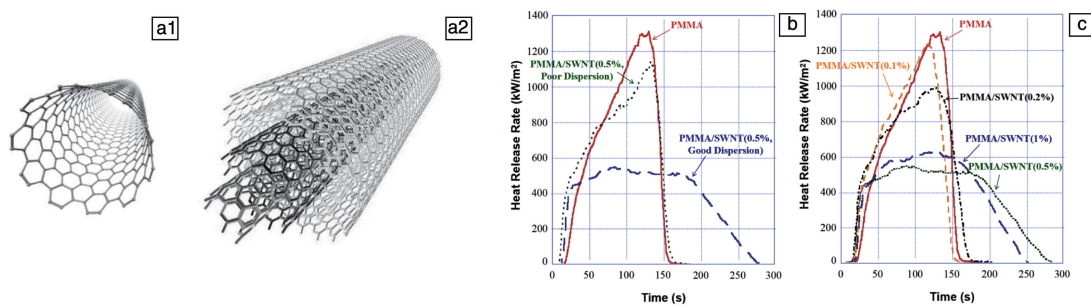


图 5 单壁碳纳米管(SWNT) (a1)和多壁碳纳米管(MWNT) (a2)结构示意图^[39]; 含不同分散性 SWNT 的 PMMA 纳米复合材料 HRR 曲线(b)和含不同 SWNT 浓度的 PMMA 纳米复合材料的 HRR 曲线(c)^[46]

Fig. 5 Structure schematic of single-walled carbon nanotubes (SWNT) (a1) and multi-walled nanotubes (MWNT) (a2)^[39]; HRR curves of PMMA nanocomposites containing different dispersions of SWNT (b) and HRR curves of PMMA nanocomposites with different SWNT concentrations (c)^[46]

2.3 磷系阻燃

磷系阻燃剂毒性低、阻燃效率高,在气相和凝聚相均表现出较好的阻燃效果,在众多无卤阻燃剂中脱颖而出。一般来说,含磷阻燃剂的阻燃机理与其磷氧化态相关,低氧化态的磷(次膦酸盐、DOPO 等)主要起气相阻燃作用,以捕捉自由基、中止燃烧链反应为主;高氧化态的磷(磷酸酯、环磷腈等)主要起凝聚相阻燃作用,以催化成炭,形成“热、质”阻隔炭层为主(图 6)^[49, 50]。

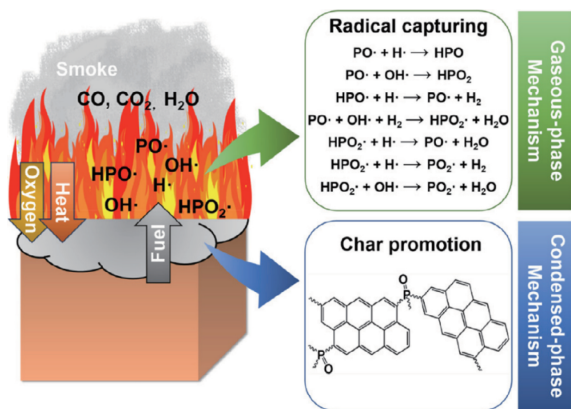


图 6 含磷阻燃剂的阻燃机理^[49]: 气相中的自由基捕获作用和凝聚相中的促进成炭作用

Fig. 6 Flame retardant mechanisms of phosphorus-containing flame retardants^[49]: free radical trapping in the gas phase and carbon formation promotion in the condensed phase

2.3.1 次磷(膦)酸盐

次磷酸铝(次亚磷酸铝, aluminum phosphite, AP, 结构见图 7a)是一种性能优异、环境友好的无机磷系阻燃剂,也是次膦酸盐中研究最为广泛、应用最为成熟的阻燃剂。王玉忠团队^[51]通过熔融共混将 AP 添加到玻璃纤维增强的聚对苯二甲酸丁二醇酯(glass-fibre-reinforced poly(butylene terephthalate), GF-PBT)基材中,制备得到

相应的复合材料 GF-PBT。CCT 结果表明,在添加 25% AP 时,复合材料 GF₃₀-PBT25 的 PHRR 从纯样的 345 下降至 105 kW/m²,下降了 69.6%(图 7c)。复合材料残炭的 SEM 像和 XPS 能谱表明,AP 的引入有助于样品表面形成致密结实的含磷炭层,该炭层会将玻纤包覆其内,有效隔绝燃料、氧气的传递,在凝聚相阻燃,抑制材料热释放。

王玉忠团队^[52]接着将 AP 加入 PA6 基材中,发现添加 25% 的 AP 即可使复合材料 PA6-25%AP 的 PHRR 从纯 PA6 的 789 降至 190 kW/m²,降低了 75.9%;使 PA6-25%AP 的 THR 和火蔓延速率分别下降了 36.7% 和 59.3%。Py-GC/MS 测试结果表明,AP 裂解产生的含磷自由基可与 PA6 裂解产生的大分子自由基反应,生成次磷酸封端的物质,这些物质进一步与 Al³⁺ 发生成盐反应并生成交联结构(图 7d)。这些交联结构与由 AP 直接产生的 Al₄(P₂O₇)₃ 以及 AlPO₄ 共同形成炭层(图 7b),可以起到隔热隔氧作用以保护内部基材,提高材料阻燃性,显著抑制材料燃烧时的热释放。不仅如此,复合材料在燃烧或受热时气相中的物质可以进一步分解生成 NH₃ 以及 CO₂ 等不燃性气体,最终实现气相和凝聚相协同阻燃的理想效果。Wang 等^[53]将 AP 和生物基壳聚糖衍生物(CS-TE)结合,构建了一种新型阻燃 PLA 体系。研究发现,AP 和 CS-TE 的引入可以有效促进 PLA 复合材料形成隔热隔氧的致密炭层。当 3.75% CS-TE 和 11.25% AP 加入 PLA 时,PLA 复合材料在 CCT 测试中 PHRR 和 THR 分别下降了 52.3% 和 73.4%,抑热效果显著。

王玉忠团队^[54]进一步提出了一种新型次膦酸盐阻燃剂,采用苯基次膦酸铝(AIPP)为阻燃剂,同时复配三聚氰胺焦磷酸盐(MPyP),对 GF-PBT 进行无卤阻燃改性。发现当 AIPP 与 MPyP 复配比例为 1:1 时,复合材料 GF-PBT+15%AIPP+15%MPyP 表现出良好的阻燃性能,

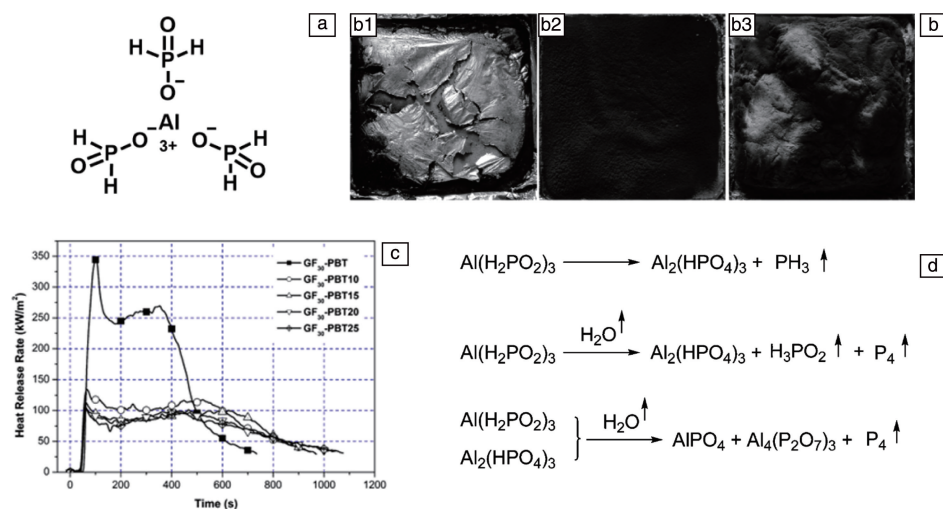


图7 AP的化学结构式(a);锥形量热仪测试后样品残炭的垂直视图^[52]: (b1) PA6, (b2) PA6-25% AP 和(b3) PA6-25% APBu;添加不同量AP的GF₃₀-PBT复合材料的HRR曲线(c)^[51];AP的热解机理示意图(d)^[49]

Fig. 7 Chemical structure of AP (a); vertical view of the samples after cone calorimeter tests^[52]: (b1) PA6, (b2) PA6-25% AP and (b3) PA6-25% AP-Bu; HRR curves of GF₃₀-PBT composites with different AP contents (c)^[51]; schematic diagram of pyrolysis mechanism of AP (d)^[49]

复合材料的 PHRR 下降至 146 kW/m², 较 GF-PBT 纯样 (460 kW/m²) 下降了 68.3%。TGA 结果表明, AIPP 和 MPyP 复配使用会促进材料提前降解成炭, 提高复合材料的阻燃性能。

2.3.2 磷(磷)酸酯

王玉忠团队^[55]以苯硫代膦二氯(PTPD)和2-(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)1,4-苯酞(DOPOB)为原料,通过缩聚反应合成了苯基硫代膦酸酯阻燃剂

PDPTP(图8a),并研究了PDPTP对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的阻燃作用。CCT结果表明,添加10%PDPTP的复合材料PHRR较纯样下降57.4%(图8d),THR下降了47.9%。Py-GC/MS结果表明,阻燃剂PDPTP的引入并没有改变PET的热解过程,但通过显著降低PET基体在燃烧过程中产生的可燃小分子浓度,有效延缓了PET的热解。比较阻燃剂PDPTP和复合材料PET/PDPTP热解产物中硫元素和磷元素的分布发现,硫

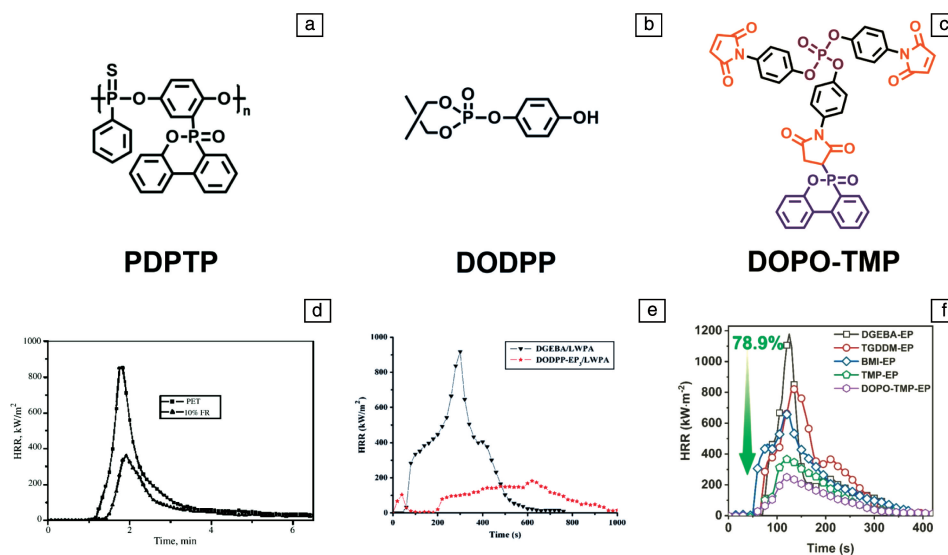


图8 PDPTP(a)、DODPP(b)和DOPO-TMP(c)的化学结构式;PET和PET/PDPTP(90:10)的HRR曲线(d)^[55];DGEBA/LWPA和DODPP-EP₃/LWPA的HRR曲线(e)^[56];不同EP基复合材料的HRR曲线(f)^[57]

Fig. 8 Chemical structures of PDPTP (a), DODPP (b) and DOPO-TMP (c); HRR curves of PET and PET/PDPTP (90:10) (d)^[55]; HRR curves of DGEBA/LWPA and DODPP-EP₃/LWPA (e)^[56]; HRR curves of EP composites (f)^[57]

元素主要以二氧化硫和三氧化硫的形式存在于气体产物中,起到稀释可燃气体浓度的作用;而磷元素一方面在气相释放含磷自由基,通过捕获 $\text{H}\cdot$ 自由基中断燃烧的链式反应以达到阻燃效果,另一方面通过阻燃剂与基体的相互作用留在凝聚相中,参与成炭,形成致密的保护层,抑制聚合物材料在燃烧时的热释放。

2.3.3 磷杂菲及其衍生物

王玉忠团队^[56]合成了一种新型反应型含磷单体 DODPP,结构式见图 8b,并选择低分子量聚酰胺(low molecular weight polyamide, LWPA)作为固化剂,合成了阻燃环氧树脂。CCT 结果表明,含磷量为 2.5% 的 DODPP-EP₃/LWPA 样品的 PHRR (183 kW/m^2) 较 DGEBA/LWPA 的 PHRR 值(946 kW/m^2)下降了 80.77%(图 8e),平均 HRR 下降 79.9%,抑热效果显著。TGA 和 DSC 结果表明,随着磷含量的增加,复合材料的玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)和热稳定性降低,但残余质量增加,说明 DODPP 的引入可能会促进材料提前热解,但 DODPP-EP₃/LWP 燃烧后的残炭明显比 DGEBA/LWPA 的残炭更加致密,说明 DODPP 的引入可以促进成炭,使复合材料在燃烧过程中形成稳定而致密的炭层,阻隔热量在样品内部的传递,从而实现阻燃。

该团队^[57]在 2023 年设计合成了三(4-马来酰亚胺苯酚)磷酸酯(TMP)和 DOPO 取代的 TMP(DOPO-TMP)(结构式见图 8c),将它们与甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)进行固化反应,分别构建了 TMP-EP 和 DOPO-TMP-EP 的共价自适应网络(covalent adaptable networks, CANs)。以上述 CANs 为基体材料制备的碳纤维复合材料(carbon fiber-reinforced polymer composites, CFRPCs)具有低热释放、优异的力学性能、高火安全性和可回收性,同时实现了循环碳经济。CCT 结果表明,复合材料 DOPO-TMP-EP 的 PHRR (249 kW/m^2) 较 DGEBA-EP (1179 kW/m^2) 下降了 78.9%(图 8f),THR、TSP 和 FIGRA 较 DGEBA-EP 分别下降了 57.4%、77.2% 和 77.7%,表现出显著的抑热和抑烟效果。进一步研究该体系阻燃机理发现,DOPO-TMP-EP 优异的火灾安全性归因于阻燃剂在凝聚相和气相的协同阻燃效应。在燃烧过程中,基质产生含磷自由基淬灭活性物质并终止自由基链反应,释放不可燃气体(如 CO_2)稀释可燃气体浓度;同时在凝聚相中由磷酸盐化合物的催化炭化所引起的马来酰亚胺衍生物交联和聚合反应促进了膨胀保护层的形成,抑制了热、氧、燃料和烟雾的传递。Wang 等^[58]基于带有 DOPO 和环四硅氧烷基团的乙烯基单体(MD)合成了具有基团聚集特征的微交联大分子(PMD),并将其添加到聚碳酸酯(PC)中,制备出阻燃增韧的 PC 复合材料。5% PMD/PC 复合材料在 CCT 测试中 PHRR 较纯 PC 下降了 46.4%,表现

出良好的抑热效果。阻燃机理分析表明,在凝聚相方面,PMD/PC 复合材料在燃烧后可生成更多聚磷酸盐,炭层更加致密连续,可以隔绝氧气和热量的传递;在气相,PMD 可以有效抑制 PC 在初始分解后的热分解,大大减少气相燃烧反应的挥发性燃料供应,在凝聚相和气相协同阻燃。

2.4 本征炭化阻燃

除了上述传统的本征型阻燃方法,近年来,相关研究人员提出了通过“离子聚集”、“氢键和 π - π 堆积”、“高温自交联”和“热重排”等作用来促进高分子材料炭化,进而提高材料阻燃性并降低热释放的新方法。上述方法可以提升高分子材料在高温下的熔体黏度和成炭能力^[59],在分子材料表面形成连续致密的炭层,隔绝氧气和热量的传递,进而实现低热释放。

2.4.1 物理作用的炭化阻燃

离聚物是由电中性重复单元和离子化重复单元作为侧基共价键合到聚合物主链上的聚合物^[60]。仅需少量离聚物的引入,可以通过形成离子聚集实现聚合物的熔体黏度和强度的提升。这种特殊的离子聚集会形成热可逆的物理交联网络,提升高分子材料成炭能力,从而有效抑制热释放。利用这种特殊的离子聚集现象,王玉忠团队^[61]合成了一种名为 SHPPP 的含磷离子单体(图 9a),将其与 PET 进行共聚,发现共聚酯的热稳定性和成炭能力均得到提升。该团队进一步设计合成了双官能离子单体 DHPPO-Na 和 DHPPO-K(结构式见图 9b 和 9c),并制备了相应的含磷共聚酯型离聚物(phosphorus-containing copolyester-type ionomers, PETIs)和 PETI-K。CCT 结果显示,PETI10 和的 PETI10-K 的 PHRR 较纯样分别下降了 71.4%(图 9d)和 76.9%^[62]。由于离子基团引起的离子聚集会在基体炭化过程中形成物理交联(图 9f),从而显著增加熔体黏度(图 9e),限制了分子链的流动性,并且通过抑制燃烧时降解过程中的剧烈鼓泡过程来有效降低离聚物的可燃性,抑制聚合物热释放。

除了离聚物,研究人员发现苯并咪唑类化合物分子结构中含有苯并杂环结构,这种特殊结构使其可以与金属离子发生配位,能自身形成氢键,并存在 π - π 堆积相互作用。基于此,王玉忠团队^[63]制备了一种新型的含苯并咪唑结构的单体 PBM,并制备了相应的共聚物 PET-co-PBMs(图 9g)。当引入 16.7% 苯并咪唑单元(物质的量分数)时,共聚酯 PET-co-PBM20 的 PHRR 相比于纯 PET 降低了 74.8%(图 9i),抑热效果明显。通过对其阻燃机理进行研究,发现苯并咪唑单元的“N—H”既可以与聚酯分子结构中的羰基形成氢键,也可以与咪唑基团的“C=N”形成氢键,同时苯并咪唑基团之间还存在着较强的 π - π 堆积相互作用,共聚酯具有氢键和 π - π 堆积的双

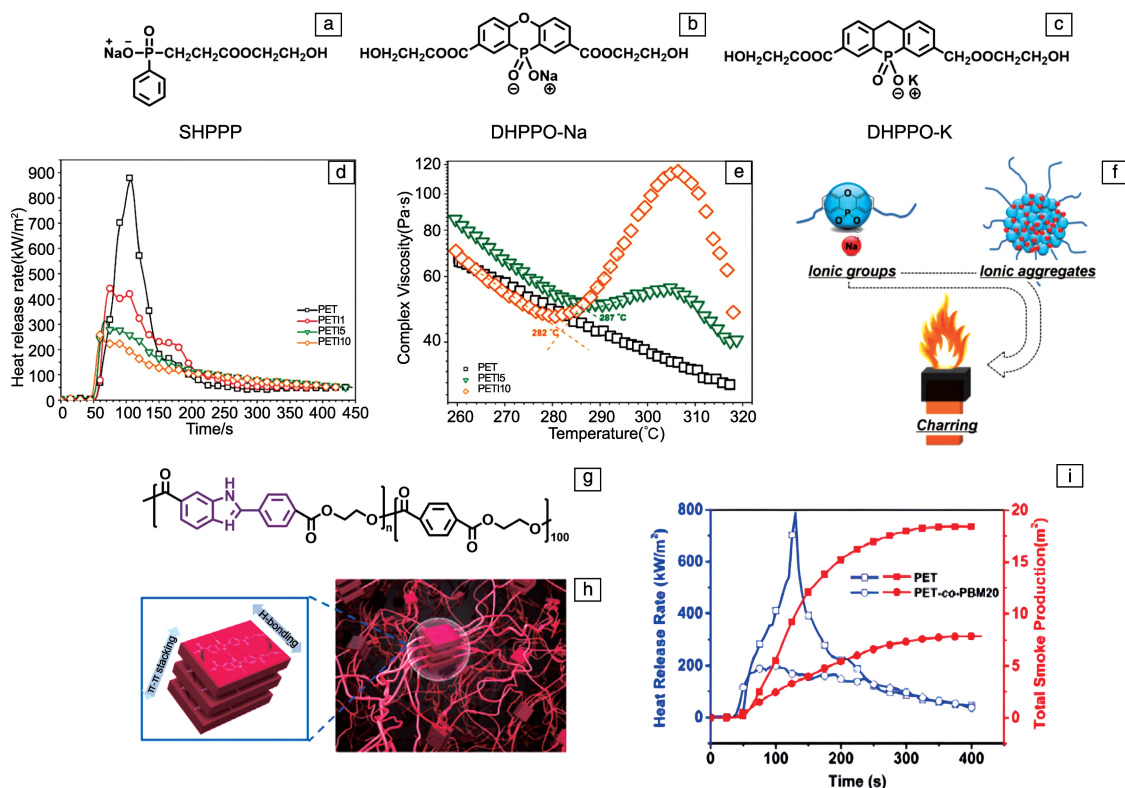


图 9 离聚物 SHPPP (a)、DHPPO-Na (b) 和 DHPPO-K (c) 的化学结构式；PET 和 PETI 的 HRR 曲线 (d)，PET、PETI5 和 PETI10 在空气中 0.16 Hz 固定频率下复数粘度与温度的关系 (e)，PETI 的离子聚集和炭化示意图 (f)^[62]；PET-co-PBM 的结构 (其中 n 表示每 100 mol DMT 的 PBM 的物质的量份数 (PBM: DMT = n : 100)，而不是嵌段长度或重复单元) (g)，基于 π - π 堆积和氢键形成物理交联的示意图 (h)，PET 和 PET-co-PBM20 的 HRR 曲线 (i)^[63]

Fig. 9 Chemical structure of the phosphorus-containing ionic monomer SHPPP (a), DHPPO-Na (b) and DHPPO-K (c); HRR curves of PET and PETI (d), complex viscosity versus temperature at a fixed frequency of 0.16 Hz for PET, PETI5 and PETI10 in air (e), ionic aggregation and charring process of PETI (f)^[62]; structure of PET-co-PBM (where n denotes the molar parts of PBM per hundred moles of DMT (PBM: DMT = n : 100 in mol), not the block length or repeating units) (g), schematic illustration of physical crosslink formation based on π - π stacking and hydrogen bonding (h), HRR curves of PET and PET-co-PBM20 (i)^[63]

物理交联网络结构 (图 9h)。这种双物理类网络结构的存在限制了聚酯分子链的运动，可以明显增大共聚酯在高温的熔体黏度和熔体强度；而苯并咪唑基团自身良好的成炭性也提高了共聚酯燃烧时的成炭能力，因此共聚酯表现出低热释放。

2.4.2 高温自交联

与上述基于离子聚集的可逆物理交联不同，基于共价键的不可逆化学交联更加稳定，在炭化阻燃高分子材料中表现出更大的潜力。然而，不可逆的化学交联会破坏高分子材料的加工性或可纺性等其他性能。因此，要获得基于化学交联的阻燃高分子材料，可交联结构在加工和日常使用过程中应保持稳定，而在高温/暴露于火焰时快速交联、促进材料芳构化炭化，从而实现阻燃 (图 10a^[64])。面对这一挑战，王玉忠团队^[65]提出了“高温自交联炭化”阻燃新方法，通过向高分子链中引入高温自交联结构单元，自交联结构在聚合和加工过程中保持

稳定，但在高温或暴露于火时会迅速交联炭化，达到阻燃效果。实现这种高温自交联阻燃的关键是合适的自交联单体，应具备：① 具有反应性以共聚到聚合物分子链中；② 在共聚和加工温度下保持稳定；③ 在高温/燃烧时能够快速交联，并促进基材成炭。

基于此，王玉忠团队^[65]通过一锅熔融缩聚法向 PET 分子链中引入一种在高温下可发生自交联反应的侧基苯乙炔基单体 PEPE (结构式见图 10b)，制备出阻燃抗熔滴共聚酯 P(ET-co-P) _{n} 。在 CCT 测试中，P(ET-co-P)₂₀ 的 PHRR 从纯样的 1167 下降到 376 kW/m²，下降了 67.8%。通过测试材料复数黏度 $|\eta^*|$ 的温度依赖性，发现纯 PET 的 $|\eta^*|$ 随着温度的上升呈线性下降趋势；而 P(ET-co-P) _{n} 共聚酯的 $|\eta^*|$ 先随着温度的升高而下降，但从结晶温度 (crystallization temperature, T_c) 开始， $|\eta^*|$ 随着温度的升高而升高，在整个温度范围内可以清楚地观察到“U 形”变化。此外，所有共聚酯的 T_c 值也

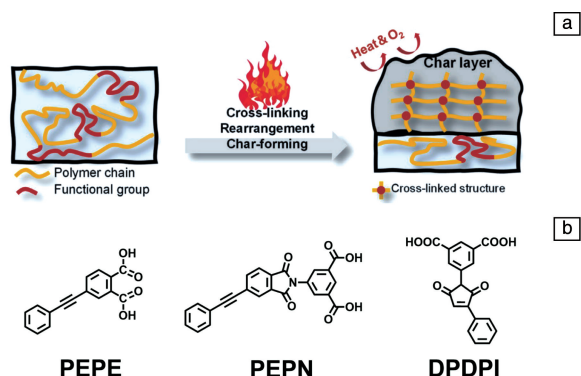


图 10 高温自交联/重排本征炭化阻燃机理示意图(a)^[64]; 部分典型自交联单体 PEPE、PEPN 和 DPDPI 的化学结构式(b)

Fig. 10 Schematic illustration of the intrinsically char-forming flame-retardant mechanism based on high-temperature self-cross-linking and rearrangement (a)^[64]; chemical structure of some typical self-cross-linking monomers PEPE, PEPN and DPDPI (b)

在熔融温度 (melting temperature, T_m) 和初始分解温度 ($T_{5\%}$) 之间, 与共聚酯在 N_2 气氛的 TG-DSC 测试中发生的交联行为一致。据报道, 由交联网络引起的交联可以通过抑制燃烧时降解过程中的剧烈起泡过程来有效地降低聚合物材料的可燃性, 同时有效地抑制熔滴。随着交联度的进一步增加, 材料的成炭能力提升, 形成更加坚固的传热屏障, 这对聚合物燃烧时热释放的抑制可以起到积极的作用。不仅如此, 这种阻燃共聚酯不含任何阻燃元素 (例如溴、氯、磷或氮等), 在仅使用碳、氢、氧元素的情况下实现阻燃, 是一种真正的绿色和环境友好的阻燃策略。

为了进一步提高苯乙炔基团的交联效率, 降低单体引入量, 王玉忠团队^[66]设计了一种同时具有苯酰亚胺和苯乙炔的新型单体, 命名为 PEPN (结构式见图 10b), 并将其引入 PET 分子链中制备相应的阻燃聚酯 $P(ET-co-PN)_n$ 。发现在 MCC 测试中, $P(ET-co-PN)_{15}$ 的 PHRR 和 HRC 较纯 PET 分别下降了 50.5% 和 50.3%。这可能是由于苯乙炔可以与燃烧过程中苯酰亚胺产生的不饱和 $C \equiv N$ 基团协同交联, 生成致密炭层, 有效隔绝氧气和热量的传递。不仅如此, 王玉忠团队^[67]通过一锅熔融缩聚法将 PEPN 单体引入聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 分子链中, 制备了一种新型共聚物 PTTN。基于苯酰亚胺的异构化重排和苯乙炔的“自交联”之间的协同交联作用, PTTN 共聚物的 PHRR 较纯样降低了 68.3%, 抑热效果显著。

王玉忠团队^[68]制备了主链中含有偶氮苯的 PET 共聚酯 PEAT (结构式见图 11a)。结果表明, 偶氮苯结构在高温/燃烧时也可发生自交联反应 (可能形成的交联结构如图 11d 所示), 生成的含氮稳定交联结构将参与成炭过

程; 同时偶氮苯分解产生氮气, 稀释气相中氧气和可燃挥发物的浓度。基于偶氮苯在凝聚相和气相中的阻燃效果, PEATs 具有可观的抑热效果。当偶氮苯含量为 15% (物质的量分数) 时, PEAT15 的 PHRR 降低了 57.1% (图 11b)。该团队^[69]在 2016 年也提出一种含有苯基马来酰亚胺基团的 PET 共聚酯 (PET-co-DPDPIX, 结构式见图 11a), 其在燃烧过程中将发生 $2\pi+\pi$ 环加成交联反应 (如图 11e 所示), 导致 PET 的高熔体黏度。同时, 这种 $2\pi+\pi$ 环加成反应也促进了 PET-co-DPDPIX 的成炭, 大大提高了 PET-co-DPDPIX 的抑热能力。LOI 测试之后 PET 和可交联共聚酯 PET-co-DPDPIX 的燃烧残炭数码照片如图 11f 所示, 共聚酯的成炭能力明显优于纯样。在 10% 的 DPDPI 物质的量含量下, PET-co-DPDPI10 较纯 PET 相比, PHRR 降低了 47.8% (图 11c), TSP 降低了 64.2%。

2.4.3 高温重排

与化学交联类似, 一些特殊芳香结构在高温下会发生重排反应, 可以促进具有共轭芳香结构的炭层的形成。基于上述思路, 王玉忠团队^[70]设计合成了一种含芳醚单体 PBPBD, 并通过缩聚反应将其引入到 PET 主链中, 制备了相应的阻燃共聚酯 BD_xPET 。结果表明, PBPBD 的加入大大提高了材料的热稳定性和成炭能力。引入 20% 的 PBPBD (物质的量分数) 后, $BD_{20}PET$ 的 PHRR 从纯 PET 的 1004.5 下降到 541.9 kW/m^2 , 降低了 46.1%。Py-GC/MS 结果表明, PBPBD 结构单元通过重排反应形成共轭杂环结构, 促进了燃烧过程中大量成炭。结合材料残炭 SEM 照片发现, $BD_{20}PET$ 的炭层更加致密, 且可以看到一些大小接近 5 mm 长的“棒状”结构。而这些独特的“棒状”微结构可能源于燃烧过程中 PBPBD 结构单元通过重排反应形成共轭杂芳结构, 使得炭层更加致密, 起到隔绝氧气和热量的作用, 同时抑制了烟气的生成。

随后, 王玉忠团队^[71]从分析聚合物在燃烧过程中的分解机制入手, 将 N-(2-羟基苯基) 邻苯二甲酰亚胺 (3-HPI, 结构式见图 12b) 引入 PET 的分子链中制得 PET-co-HPI 共聚酯。HPI 在高温下会重排生成苯并噁唑结构, 其通过捕获 PET 裂解产生的端羧基片段抑制聚酯的裂解, 起到促进成炭的效果, 从而改善聚酯的火安全性。在 CCT 测试中, PET-co-HPI₂₀ 的 PHRR 较纯 PET 下降 62.4% (图 12c), 峰值烟释放速率下降了 52.9%, 其中 PET-co-HPI₂₀ 的一氧化碳峰值生成速率仅为纯 PET 的 25%。通过对阻燃机理的分析, 作者提出了一种“高温重排-端基捕捉”的阻燃新方法 (12a): 在高温下, HPI 结构快速重排为苯并噁唑结构, 其可以捕捉 PET 热分解产生的端羧基链段, 进而抑制 PET 热分解, 减少分解产生可

燃小分子，而形成的苯并噻唑及其交联结构可以起到提高共聚酯熔体黏度、促进成炭的效果。近期，王玉忠团队^[72]将 HPI 共聚引入脂肪族 PA6 中，合成了一种新型阻

燃 PA6-co-HPI 共聚物。通过含羟基功能化苯酰亚胺结构的“高温重排-端基捕捉”效应，PA6-co-HPI₂₀ 的 PHRR 和 THR 较纯样分别降低了 41% (图 12d) 和 50%。

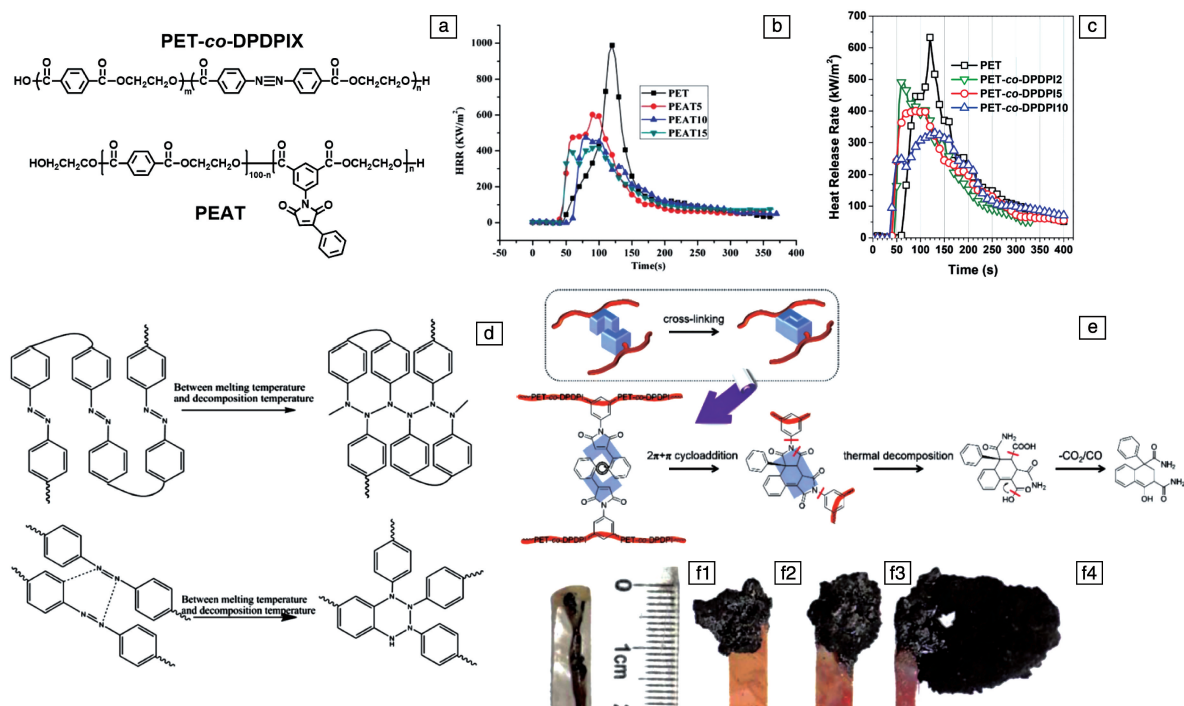


图 11 PET-co-DPDPIX 和 PEAT 的化学结构式(a)，PET 和 PEATs 的 HRR 曲线(b)^[68]，PET 和 PET-co-DPDPI 的 HRR 曲线(c)^[69]，PEAT 中偶氮苯基可能的交联结构示意图(d)^[68]，PET-co-DPDPI10 交联示意图(e)和 LOI 测试后 PET(f1)、PET-co-DPDPI2(f2)、PET-co-DPDPI5(f3)、PET-co-DPDPI10(f4)的残炭数码照片^[69]

Fig. 11 Chemical structure of PET-co-DPDPIX and PEAT(a), HRR curves of the PET and PEATs copolymers (b)^[68], HRR curves of PET and PET-co-DPDPI (c)^[69], possible cross-linked structure of azobenzene groups in PEAT (d)^[68], schematic diagram of cross-linking process of PET-co-DPDPI10 (e) and photographs of burning residues for PET (f1), PET-co-DPDPI2 (f2), PET-co-DPDPI5 (f3), and PET-co-DPDPI10 (f4) after LOI test^[69]

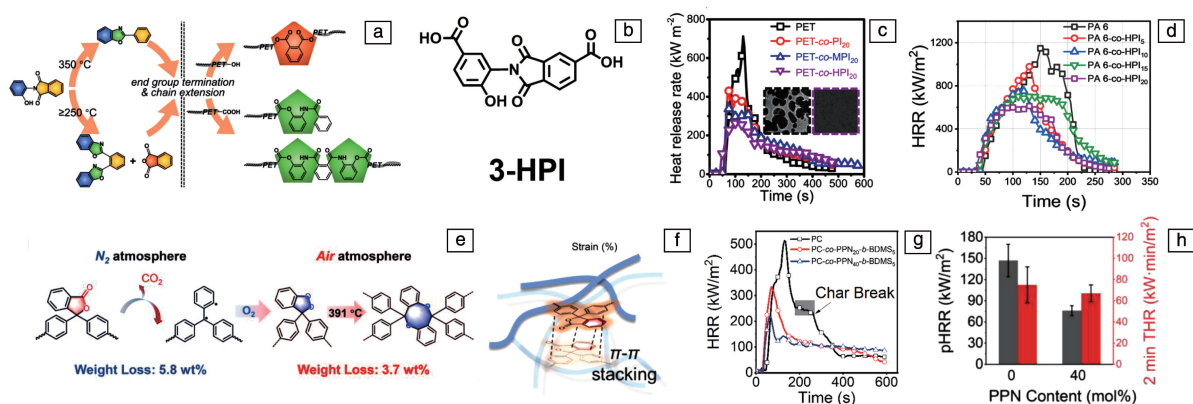


图 12 HPI 结构的热重排以及 HPI 对 PET 的潜在扩链作用示意图(a)^[71]，3-HPI 的结构式(b)，PET、PET-co-PI₂₀、PET-co-MPI₂₀ 和 PET-co-HPI₂₀ 的 HRR 曲线(c)^[71]；PA6 和 PA6-co-HPI 的 HRR 曲线(d)^[72]；PPN 在氮气和空气气氛下不同分解过程示意图(e)，PPN 侧基间的 π - π 堆积效应(f)，PC-co-PPN_n-b-BDMS₅ 的 HRR 曲线(g)，OSU 试验中共聚 PC 的 pHRR 和前 2 分钟 THR(h)^[73]

Fig. 12 Schematics of thermal rearrangement of HPI and potential chain-extending effect on PET (a)^[71], chemical structure of 3-HPI (b), HRR curves of PET, PET-co-PI₂₀, PET-co-MPI₂₀ and PET-co-HPI₂₀(c)^[71]; HRR curves of PA6 and PA6-co-HPI (d)^[72]; different decomposition processes of PPN under nitrogen and air atmosphere (e), π - π stacking effect between the side groups of PPN (f), HRR curves of PC-co-PPN_n-b-BDMS₅(g), PHRR and the THR within the first two minutes obtained from the OSU test (h)^[73]

在此基础上,王玉忠团队^[73]近期结合机器学习辅助设计,向 PC 的分子链中引入了含 Cardo 基结构的酚酞 (PPN) 单体,以及双酚 A 封端的聚二甲基硅氧烷 (BDMS),合成了一种综合性能优异的 PC 共聚物 PPN-PC。PPN-PC 中的 Cardo 基在高温下会热重排生成含茆结构(图 12e),该结构在高温下可交联(图 12f),促进共聚物芳构化成炭;而 BDMS 在高温下的热解产物也参与凝聚相成炭,二者实现协同成炭效应,使 PPN-PC 共聚物表现出高火安全性,其 PHRR 较纯 PC 下降 57.2%(图 12h),最大烟密度下降了 69.7%。同时,PPN-PC 共聚物也表现出更高的 HDT 和 T_g ,以及更优异的力学性能和介电性能,为共聚 PC 在各个领域中的潜在应用提供可能性。

3 结 语

本文综述了高分子材料实现低热释放的阻燃方法,并详细探讨了其阻燃作用机制。其中,通过促进材料炭化的凝聚相阻燃机理在降低材料热释放方面表现出优异的效果:“三源一体”膨胀炭化阻燃方法,通过分子结构设计实现炭源、碳源、气源在分子层面的调控,大幅提高成炭效率,抑制材料热释放;纳米阻隔阻燃通过在高分子材料表面/内部形成阻隔保护层实现抑热效果;磷系阻燃结合凝聚相的促进基材脱水炭化效果和气相的自由基捕捉效果,协同抑制材料的热释放;本征炭化阻燃通过将材料分解生成可燃小分子的裂解过程转变为自交联/重排炭化过程,从根本上抑制了材料的热释放。

近年来,随着科学技术的迅猛发展,人们对环境和能源问题的危机意识不断提高,对低热释放高分子材料提出了新的要求和挑战:① 环境友好:低热释放阻燃方法的环境友好性和低毒性是其未来发展的重要问题,不仅要求阻燃剂/阻燃单体在使用过程中不释放有毒有害物质,其原料也要尽量环保。不使用传统阻燃元素的本征炭化阻燃方法为实现这一目标提供了可能。② 高性能:高端应用领域(如 5G 通信、轨道交通、大飞机等)对所有高分子材料的综合性能提出了严苛要求,因此,阻燃设计除了应满足阻燃和低热释放要求之外,还需考虑材料的力学、加工等综合性能。③ 高阻燃效率:使阻燃剂在较低的使用量下也能有可观的阻燃效果,避免较大量的阻燃剂对高分子材料其他性能造成负面影响。④ 循环回收:在当前我国“双碳”目标的大背景下,发展可“循环回收”的阻燃高分子材料、实现其全生命周期应用是未来发展的重要方向。

参考文献 References

[1] ZHU Y Q, ROMAIN C, WILLIAMS C K. *Nature*[J], 2016, 540 (7633): 354–362.

[2] 国家消防救援局. 2023 年上半年全国日均火灾超 3000 起[EB/OL]. (2023-07-17)[2024-05-14]. <https://www.119.gov.cn/qmxfkgk/sjtj/2023/38420.shtml>
National Fire and Rescue Administration. The Average Daily Number of Fires in China Exceeded 3000 in the First Half of 2023 [EB/OL]. (2023-07-17)[2024-05-14]. <https://www.119.gov.cn/qmxfkgk/sjtj/2023/38420.shtml>

[3] 陈英杰, 刘志鹏, 代培刚, 等. 广东化工[J], 2009, 36(6): 174–176.
CHEN Y J, LIU Z P, DAI P G, *et al.* *Guangdong Chemical Industry* [J], 2009, 36(6): 174–176.

[4] SUBYAKTO, KAJIMOTO T, HATA T, *et al.* *Fire and Materials* [J], 1998, 22(5): 207–212.

[5] ZHANG W C, HE X D, SONG T L, *et al.* *Polymer Degradation and Stability*[J], 2014, 109: 209–217.

[6] CHIU S H, WANG W K. *Polymer*[J], 1998, 39(10): 1951–1955.

[7] CAMINO G, COSTA L, TROSSARELLI L. *Polymer Degradation and Stability*[J], 1984, 6(4): 243–252.

[8] CAMINO G, COSTA L, TROSSARELLI L. *Polymer Degradation and Stability*[J], 1984, 7(4): 221–229.

[9] CAMINO G, COSTA L, TROSSARELLI L, *et al.* *Polymer Degradation and Stability*[J], 1984, 8(1): 13–22.

[10] BOURBIGOT S, BEAS M L, DELOBEL R. *Carbon*[J], 1993, 31 (8): 1219–1230.

[11] BOURBIGOT S, BEAS M L, DELOBEL R, *et al.* *Carbon* [J], 1995, 33(3): 283–294.

[12] SHAO Z B, DENG C, TAN Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(34): 13955–13965.

[13] TAN Y, SHAO Z B, YU L X, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2016, 7(17): 3003–3012.

[14] TIAN F, WU Y T, ZHU C F, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2024, 483: 149393.

[15] XU B R, DENG C, LI Y M, *et al.* *Composites Part B: Engineering* [J], 2019, 172: 636–648.

[16] TAN Y, SHAO Z B, YU L X, *et al.* *Polymer Degradation and Stability*[J], 2016, 131: 62–70.

[17] SCHARTEL B. Proceedings of the 7th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites[C]. Ischia: American Institute of Physics, 2014: 14–17.

[18] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 1993, 8: 1185–1189.

[19] GILMAN J W. *Applied Clay Science*[J], 1999, 15(1/2): 31–49.

[20] WANG D Y, WANG Y Z, WANG J S, *et al.* *Polymer Degradation and Stability*[J], 2005, 87(1): 171–176.

[21] PASTORINI M T, NUNES R C R. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 1999, 74(6): 1361–1365.

[22] TAMURA K, OHYAMA S, UMEYAMA K, *et al.* *Applied Clay Science*[J], 2016, 126: 107–112.

[23] BEYER G. *Polymers for Advanced Technologies*[J], 2008, 19(6): 485–488.

[24] GILMAN J W, JACKSON C L, MORGAN A B, *et al.* *Chemistry of*

- Materials[J], 2000, 12(7): 1866–1873.
- [25] OSTINELLI L, RECCHIA S, BISIO C, *et al.* Chemistry: An Asian Journal[J], 2012, 7(10): 2394–2402.
- [26] DU B, GUO Z H, SONG P A, *et al.* Applied Clay Science[J], 2009, 45(3): 178–184.
- [27] DEMIR H, ARKIS E, BALKÖSE D. Polymer Degradation and Stability[J], 2005, 89(3): 478–483.
- [28] QIN H L, ZHANG S M, HU G J, *et al.* Polymer[J], 2005, 46(19): 8386–8395.
- [29] GAO Y H, WU J W, WANG Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(29): 10996–11016.
- [30] ZAMMARANO M, FRANCESCHI M, BELLAYER S, *et al.* Polymer[J], 2005, 46(22): 9314–9328.
- [31] COSTA F R, SAPHIANIKOVA M, WAGENKNECHT U, *et al.* Advances in Polymer Science[J], 2008, 210: 101–168.
- [32] NYAMBO C, SONGTIPYA P, MANIAS E, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2008, 18(40): 4827–4838.
- [33] LI Z, ZHANG J, DUFOSSE F, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(18): 8488–8498.
- [34] YE L, QU B. Polymer Degradation and Stability[J], 2008, 93(5): 918–924.
- [35] SHI L, LI D Q, LI S F, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2005, 50(11): 1101–1104.
- [36] NYAMBO C, WILKIE C A. Polymer Degradation and Stability[J], 2009, 94(4): 506–512.
- [37] MANZI-NSHUTI C, WANG D Y, HOSSENLOPP J M, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2009, 94(4): 705–711.
- [38] DU L, QU B J. Polymer Composites[J], 2007, 28(2): 131–138.
- [39] IJIMA S. Nature[J], 1991, 354(6348): 56–58.
- [40] BEYER G. Fire and Materials[J], 2002, 26(6): 291–293.
- [41] COSTACHE M C, HEIDECKER M J, MANIAS E, *et al.* Polymer[J], 2007, 48(22): 6532–6545.
- [42] HAPUARACHCHI T D, PEIJS T. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2010, 41(8): 954–963.
- [43] KASHIWAGI T, DU F, WINEY K I, *et al.* Polymer[J], 2005, 46(2): 471–481.
- [44] SCHARTEL B, PÖTSCHKE P, KNOLL U, *et al.* European Polymer Journal[J], 2005, 41(5): 1061–1070.
- [45] RAHATEKAR S S, ZAMMARANO M, MATKO S, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2010, 95(5): 870–879.
- [46] KASHIWAGI T, GRULKE E, HILDING J, *et al.* Macromolecular Rapid Communications[J], 2002, 23(13): 761–765.
- [47] WANG X, KALALI E N, WAN J T, *et al.* Progress in Polymer Science[J], 2017, 69: 22–46.
- [48] XU J, NIU Y J, XIE Z P, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 451: 138566.
- [49] VELENCOSO M M, BATTIG A, MARKWART J C, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(33): 10450–10467.
- [50] LIN Y, YU B, JIN X, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(55): 49633–49642.
- [51] CHEN L, LUO Y, HU Z, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2012, 97(2): 158–165.
- [52] ZHAO B, CHEN L, LONG J W, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2013, 52(8): 2875–2886.
- [53] WANG Y D, YUAN J, MA L, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2022, 298: 120141.
- [54] 罗园, 胡志, 林公澎, 等. 高分子材料科学与工程[J], 2011, 27(10): 109–112.
- LUO Y, HU Z, LIN G P, *et al.* Polymer Materials Science & Engineering[J], 2011, 27(10): 109–112.
- [55] DENG Y, WANG Y Z, BAN D M, *et al.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis[J], 2006, 76(1/2): 198–202.
- [56] GAO L P, WANG D Y, WANG Y Z, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2008, 93(7): 1308–1315.
- [57] GU S, XIAO Y F, TAN S H, *et al.* Angewandte Chemie[J], 2023, 135(51): e202312638.
- [58] WANG Z P, QIU Y, LIU A Q, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 466: 143169.
- [59] CHEN L, LIU B W, FU T, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2020, 65(28/29): 3160–3172.
- [60] EISENBERG A, HIRD B, MOORE R B. Macromolecules[J], 1990, 23(18): 4098–4107.
- [61] GE X G, WANG C, HU Z, *et al.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2008, 46(9): 2994–3006.
- [62] ZHANG Y, CHEN L, ZHAO J J, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2014, 5(6): 1982–1991.
- [63] NI Y P, LI Q T, CHEN L, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 374: 694–705.
- [64] CHEN L, ZHAO H B, NI Y P, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(28): 17037–17045.
- [65] ZHAO H B, CHEN L, YANG J C, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22(37): 19849–19857.
- [66] LIU B W, ZHAO H B, WANG Y Z. Advanced Materials[J], 2022, 34(46): 2107905.
- [67] LIU B W, ZHAO H B, CHEN L, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2021, 211: 108664.
- [68] JING X K, WANG X S, GUO D M, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(32): 9264–9272.
- [69] DONG X, CHEN L, DUAN R T, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2016, 7(15): 2698–2708.
- [70] GUO D M, FU T, RUAN C, *et al.* Polymer[J], 2015, 77: 21–31.
- [71] LIU B W, CHEN L, GUO D M, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(27): 9188–9193.
- [72] ZHANG Q, ZHU G R, XIAO X X, *et al.* Polymer[J], 2024, 295: 126780.
- [73] XIAO X X, BAI T Y, ZHANG Q, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2024, 484: 149565.