

环交联聚磷腈包覆羟基锡酸锶杂化纳米棒的合成及阻燃环氧树脂研究

张冲¹, 耿晓维¹, 高香迪¹, 张欣¹, 郭烧¹,
王宇静¹, 徐建中¹, 马海云^{1,2}

(河北大学 1. 化学与环境科学学院; 2. 河北省分析科学技术重点实验室, 保定 071002)

摘要: 为了开发新型无机-有机杂化的阻燃消烟剂, 本研究采用共沉淀法合成了棒状纳米羟基锡酸锶($\text{SrSn}(\text{OH})_6$), 并用环交联聚磷腈(PZS)对其进行包覆, 得到一种核壳结构的有机无机杂化纳米阻燃剂($\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$)。通过扫描电镜、透射电镜和红外光谱研究了 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的微观形貌和化学结构。通过热重分析研究了 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 及 EP/ $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 阻燃复合材料的热降解行为。采用极限氧指数和锥形量热对复合材料阻燃性能进行测试, 用 X 射线衍射、扫描电镜、能谱分析及红外光谱对 EP/ $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的阻燃机理进行分析。结果表明 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 在环氧树脂中展现出高阻燃效率和抑烟效果, 且 PZS 与 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 之间存在显著的协同阻燃效应。与纯环氧树脂相比, 仅添加 3wt% 的 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 时, 极限氧指数(LOI)值从 26.2% 增加到 29.6%。锥形量热结果表明热释放速率峰值降低了约 29%, 烟释放速率峰值降低了约 37%, 残炭率提高了 242%。 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 在高温下形成致密结构炭层, 隔绝分解产物及热量和氧气交换, 从而显著提高环氧树脂的阻燃效果。

关键词: 磷腈; 羟基锡酸锶; 杂化; 阻燃; 纳米复合材料

中图分类号: O631 文献标识码: A

Strontium Hydroxystannate Nanorods Encapsulated by Hybrid Polyphosphazene: Synthesis and Flame Retardancy on Epoxy Resin

ZHANG Chong¹, GENG Xiao-Wei¹, GAO Xiang-Di¹, ZHANG Xin¹, GUO Rao¹,
WANG Yu-Jing¹, XU Jian-Zhong¹, MA Hai-Yun^{1,2}

(1. School of Chemistry and Environmental Sciences, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: To develop a novel hybrid organic-inorganic flame retardant and smoke suppressant, strontium hydroxystannate ($\text{SrSn}(\text{OH})_6$) nanorods were synthesized *via* a co-precipitation method, and then the $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ were encapsulated by cyclomatrixpolyphosphazene (PZS) to prepare a novel core-shell organic-inorganic hybrid nano-flame retardant ($\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$). The micromorphology and chemical structure were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The thermal degradation of $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ and EP/ $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ composites was investigated by thermogravimetry analysis (TGA). The flame retardancy properties were studied by limited oxygen index (LOI) and CONE calorimetry tests. The flame retardant mechanism was determined by X-ray diffraction (XRD), SEM, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and FT-IR.

收稿日期: 2018-10-17; 收到修改稿日期: 2018-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(21306035, 21276059); 河北省基础研究计划(16961402D)

National Natural Science Foundation of China (21306035, 21276059); Basic Research Project of Hebei Province (16961402D)

作者简介: 张冲(1991-), 男, 硕士. E-mail: hbzc728@163.com

通讯作者: 马海云, 副教授. E-mail: coffee1123@126.com

The results showed that PZS@SrSn(OH)₆ exhibited high flame retardant and smoke suppression efficiency. Significant synergy between PZS and SrSn(OH)₆ was found to enhance the flame retardancy of EP compared with pure EP, the LOI value was increased from 26.2% to 29.6% with 3wt% addition of PZS@SrSn(OH)₆. CONE calorimetry tests indicated that 3% incorporation of PZS@SrSn(OH)₆ brought about 29% and 37% maximum reduction in peak heat release rate and peak smoke production rate, and 242% improvement of char residue, respectively. A dense char structure is formed after combustion under elevated temperature for PZS@SrSn(OH)₆, and the char layer blocks the exchange between the decomposed fragments and oxygen, then protect EP matrix and improve the flame retardancy.

Key words: polyphosphazene; strontium hydroxystannate; hybrid; flame retardancy; nanocomposites

环氧树脂因其优异的耐热性、良好的力学性能和化学稳定性而被广泛应用于电子、建筑、胶粘剂、航空等众多领域^[1-3], 但由于其易燃性, 对其进行阻燃改性一直是研究的热点。随着人们对材料环境安全性的关注, 新型无卤阻燃剂包括具有新型化学结构的无卤阻燃剂^[4-5]、基于传统无卤阻燃剂的复合阻燃剂^[6-7]及纳米阻燃剂不断被开发出来。纳米阻燃剂具有添加量少、阻燃效率高等优点, 其中石墨烯^[8]、碳纳米管^[9]、层状蒙脱土^[10]等纳米阻燃剂得到了迅速发展。近年来, 金属复盐如羟基锡酸盐(羟基锡酸锌、羟基锡酸铁等)因其无毒环保和阻燃消烟性在阻燃领域得到广泛关注^[11]。羟基锡酸盐还能够被调控形成纳米尺度的立方体、球形或棒状^[12], 是具有应用前景的纳米阻燃剂。但由于无机纳米阻燃剂易团聚, 且与树脂基体相容性差, 在实际应用中通常需要用有机物对其进行表面改性^[13]。磷腈类衍生物作为新型无卤阻燃剂, 具有环境友好、与聚合物相容性高、阻燃性能优异等特性而备受关注^[14-15]。本课题组赵师师等^[16]利用六氯环三磷腈(HCCP)和 4, 4-二羟基二苯砜(BPS)为原料, 合成了具有高度环交联结构的聚环三磷腈-二羟基二苯砜(PZS)微球和微纳米管, 并将其应用于阻燃领域, 结果表明 PZS 在聚碳酸酯和环氧树脂中均起到良好的阻燃效果。

本工作采用均相沉淀法合成羟基锡酸锶(SrSn(OH)₆)纳米棒, 并用 PZS 对其进行包覆改性, 得到 PZS 包覆 SrSn(OH)₆ 纳米棒(PZS@SrSn(OH)₆), 进而考察 SrSn(OH)₆ 及 PZS@SrSn(OH)₆ 对环氧树脂阻燃效果的影响, 还对 PZS@SrSn(OH)₆ 的阻燃机理进行了探讨。

1 实验方法

1.1 SrSn(OH)₆ 纳米棒的制备

在 25 °C 下, 将 10 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液加入到 50 mL 0.1 mol/L 的 Sr(NO₃)₂ 溶液中, 再在快

速磁力搅拌条件下, 将 50 mL 0.1 mol/L 的 Na₂SnO₃ 水溶液缓慢滴加入上述水溶液中, 滴加完毕继续反应 1 h 将白色沉淀过滤、洗涤至中性, 在 60 °C 真空烘箱干燥 12 h, 得到羟基锡酸锶纳米棒(SrSn(OH)₆)。

1.2 PZS@SrSn(OH)₆ 的制备

称取 0.213 g BPS 溶解于 87.5 mL 乙腈, 再加入 10 mL 三乙胺(TEA)。将 1 g SrSn(OH)₆ 分散于 150 mL 乙醇中, 并将其与 BPS 乙腈溶液混合, 置于超声波清洗器中。将 0.095 g HCCP 溶于 87.5 mL 乙腈中, 滴加到上述混合溶液中, 滴加时间为 40 min, 滴加完毕后超声反应 6 h, 反应温度 50 °C, 超声功率 100 W。反应产物在真空 60 °C 下干燥至恒重, 得到 PZS@SrSn(OH)₆, 反应过程如图 1 所示。

1.3 EP 阻燃复合材料的制备

称取 50 g EP 置于锥形瓶中, 分别加入质量比为 1%、2%、3% 的 SrSn(OH)₆ 和 PZS@SrSn(OH)₆, 搅拌 30 min, 再加入 5.5 g 间苯二胺, 搅拌 20 min。之后在模具中浇铸, 真空 60 °C 下脱气 20 min, 80 °C 固化 2 h, 150 °C 继续固化 3 h, 得到阻燃样条。

1.4 性能表征

Tensor-27 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), KBr 压片, 扫描步频 2 cm⁻¹, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹, Bruker 公司; STA449CQMS403C 型热重分析仪(TG), N₂ 氛围, 升温速率 10 °C/min, 测试温度区间 35~800 °C, 耐驰公司; TM-3000 型扫描电子显微镜(SEM), 日本 JEOL 公司; Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM), FEI 公司; HC-3 oxygen index meter 型极限氧指数测试仪(LOI), 依照国标 GB 2406-1993 进行测试, 南京江宁分析仪器有限公司; D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD), 德国布鲁克仪器有限公司; Phenom ProX 型能谱仪(EDS), 荷兰 Phenom-World 公司; EN iCone Plus 型锥形量热仪(CONE), 样品尺寸 10 cm×10 cm×3 mm, 热辐照功率 50 kW/m², 每个样品进行 3 次平行实验取平均值, 英国 FTT 公司。

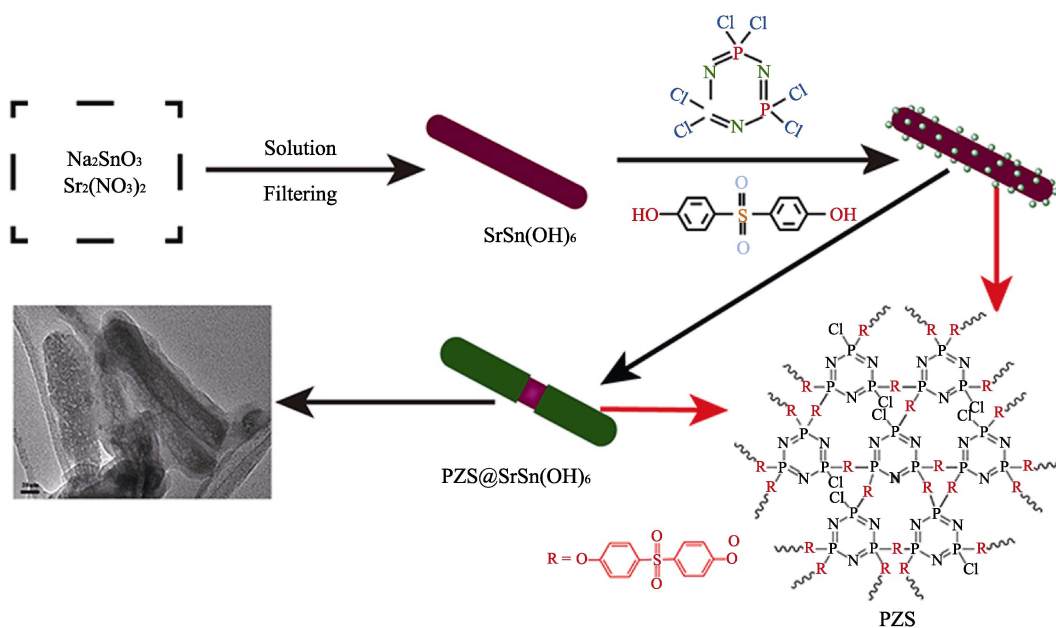


图 1 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 及 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的合成路线图
Fig. 1 Synthetic routes of the $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ and $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$

2 结果与讨论

2.1 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 纳米棒的表征

图 2(a, c) 分别为 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 及 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 纳米棒的微观形貌。从中可以看出, 两者均呈棒状, 其中 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 平均直径 112.8 nm, 包覆后直径 128.9 nm, 纳米棒表面平整光滑; 而 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$

表面较为粗糙, 边缘模糊。TEM 结果(图 2(b, d))显示 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 具有明显的核壳结构, PZS 包覆层厚度约为 30 nm。从图 2(e) 的元素面分布图可以看出, $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 含有 Sn、Sr、S、P 等元素, 其中 Sn、Sr 仅分布于核区域, 而 S、P 元素在整个核壳范围均匀分布, 说明缩聚反应后 PZS 成功包覆在 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 纳米棒的表面。

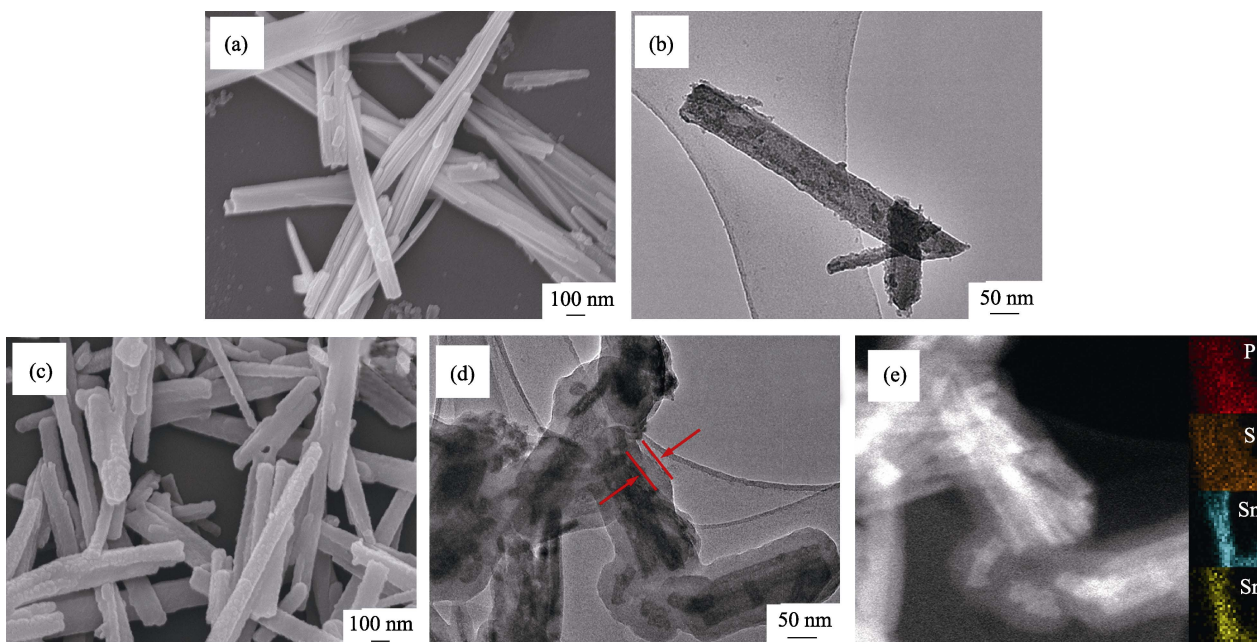


图 2 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 及 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的微观形貌及其元素分布图
Fig. 2 Morphologies and element distribution map of $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ and $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$
(a, b) $\text{SrSn}(\text{OH})_6$; (c, d, e) $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$

2.2 阻燃 EP 复合材料的热降解性能

阻燃剂热解过程及其成炭量是评判其阻燃效果和选择阻燃聚合物类型及加工条件的重要依据^[17-18]。图 3 和图 4 是 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 、PZS、 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和环氧树脂复合材料的热降解曲线。由图 3 可知, $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 在 217 °C 时开始失重, 此阶段对应物理结合水的脱除; 在 237 °C 时达到最大失重速率, $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 在此阶段转化成 SrSnO_3 ; 最终失重率为 19.6wt%, 与理论失重率 17.5wt% 基本吻合。PZS 的 $T_{5\%}$ 为 442.8 °C, 具有优异的热稳定性; PZS 热降解为一步降解, 当温度达到 800 °C 时残炭率达 48.1%, 说明 PZS 具有较高的成炭能力。 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 呈现三步降解, 前两个阶段分别对应 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 PZS 的热降解过程, 第三阶段是由于 SrSnO_3 的存在, PZS 进一步交联成炭的过程。对比第一阶段 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 降解后的残炭率, 计算可知 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 中 PZS 的质量分数约为 30%。值得注意的是, PZS 对 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 包覆后, PZS 和 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的最大热降解速率均大幅降低。

从图 4 及表 1 可知, $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的加入使 EP 的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 由原来的 364、375 °C 分别降低到 354、367 °C, 说明 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 对 EP 有催化降解效应。而加入 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 后, $T_{5\%}$ 和 T_{max} 分别降低到 360

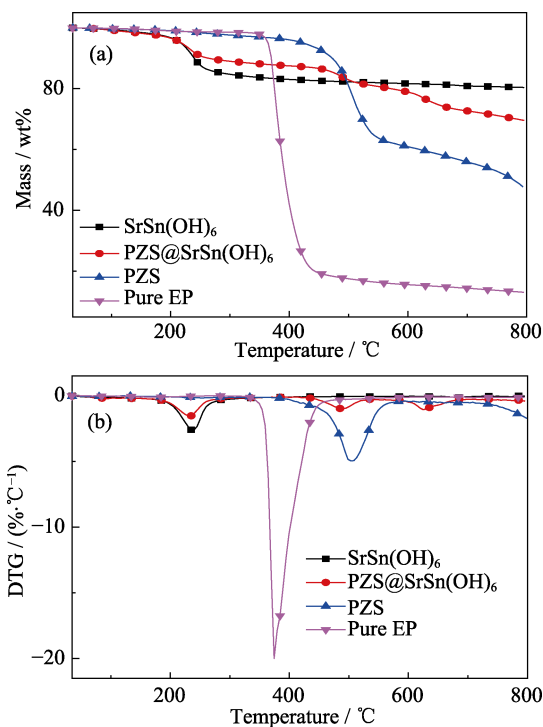


图 3 PZS, $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 在 N_2 氛围中测得的热失重曲线(a)和失重微分曲线(b)
Fig. 3 TG (a) and DTG (b) curves of $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, PZS and $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ tested in N_2 atmosphere

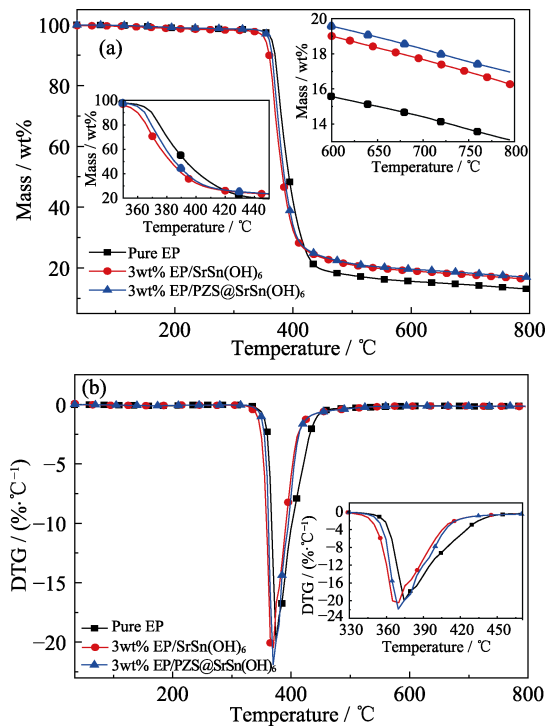


图 4 EP 纳米复合材料在 N_2 氛围中测得的热失重曲线(a)和失重微分曲线(b)

Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of EP nanocomposites tested in N_2 atmosphere

表 1 PZS, $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 及其 EP 纳米复合材料的热降解数据

Table 1 Thermogravimetric properties of PZS, $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ and EP nanocomposites

Sample	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Residue at 800 °C /wt%	Theoretical residue at 800 °C /wt%
PZS	442.8	507.9	48.2	—
$\text{SrSn}(\text{OH})_6$	217.3	237.7	80.4	—
$\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$	218.5	487.5	69.4	—
Pure EP	364.2	375.3	13.0	—
3% EP/ $\text{SrSn}(\text{OH})_6$	354.0	367.3	16.2	15.0
3% EP/ $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$	360.0	368.6	17.0	14.7

和 368 °C。EP 的最大失重温度区间为 330~450 °C, $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的加入使最大失重区间进一步缩小。800 °C 时 EP 复合材料的残炭率随 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的加入提高至 16.2% 和 17.0%, 高于理论值 15.0% 和 14.7% (理论值根据简单混合比和各自失重率计算得出), 说明加入 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 能够促进环氧树脂提前催化成炭。热重分析结果表明 PZS 与 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 可以协同催化 EP 的交联成炭。

2.3 阻燃 EP 复合材料的阻燃性能

极限氧指数 (LOI) 是一种常用的高分子材料燃

烧性能表征手段。添加阻燃剂前后环氧树脂复合材料的 LOI 值如图 5 所示, 由图得知, 随着 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 阻燃剂含量的增加, EP 复合材料的 LOI 值得到显著提高。在添加相同量阻燃剂的情况下, EP/ $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 复合材料的 LOI 值比 EP/ $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 高出约 1%。当仅添加 3wt% 的 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 时, LOI 值从纯 EP 的 26.2% 增加到 29.6%。通过观察 LOI 测试后的残炭宏观形貌, 可以看出 EP/ $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的残炭量明显高于 EP/ $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, 说明 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 可以更有效地提高 EP 的阻燃性能。

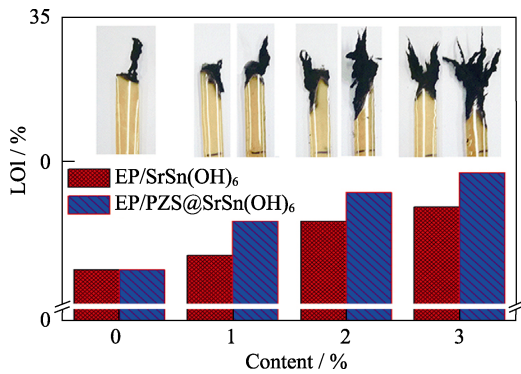


图 5 EP 及其纳米复合材料的极限氧指数及测试后残炭形貌
Fig. 5 LOI values and residue chars at the end of LOI tests of EP, EP/ $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ and EP/ $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ nanocomposites

为进一步研究 EP 纳米复合材料的燃烧性能, 对阻燃前后的样品进行了锥形量热测试, 结果如图 6 和表 2 所示, 添加 3wt% $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 后, EP 复合材料残炭量均有大幅提高, 由纯 EP 的 5.6% 分别增大到 12.4% 和 19.2%, 增长幅度为 126% 和 242%, 说明 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 可以显著促进环氧树脂成炭, 且 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 成炭效果更强。从图 6(a) 可以看出, 纯 EP 的热释放和烟释放曲线峰形尖锐, 加入 3wt% $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 后, 热释放速率峰值 (PHRR) 和烟释放速率峰值 (PSPR) 由 1141.1 kW/m^2 和 $0.33 \text{ m}^2/\text{s}$ 降低到 888.9 kW/m^2 和 $0.24 \text{ m}^2/\text{s}$ 。而加入 3wt% $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 后, PHRR 和 PSPR 进一步下降到 809.7 kW/m^2 和 $0.21 \text{ m}^2/\text{s}$, 分别降低了约 29% 和 37%。热释放总量也由 100.4 MJ/m^2 下降到 92.6 和 88.9 MJ/m^2 。生烟速率 (SPR) 曲线 (图 6(c)) 与 CO 速率曲线 (图 6(d)) 与 HRR 类似, 且 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 对 SPR 和 CO 的抑制效果更为显著。加入 3wt% $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 后, 生烟总量 (TSP) 也下降到 23.9 和 21.2 m^2 , 说明 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 有良好的抑烟性。对比之下可看出 $\text{PZS}@\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 对 EP 的阻燃效果更为显著, 说明 PZS 对 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 的包覆使两者之间具有协同阻燃效应。

2.4 阻燃 EP 复合材料的残炭分析

EP 纳米复合材料锥形量热后的残炭宏观形貌

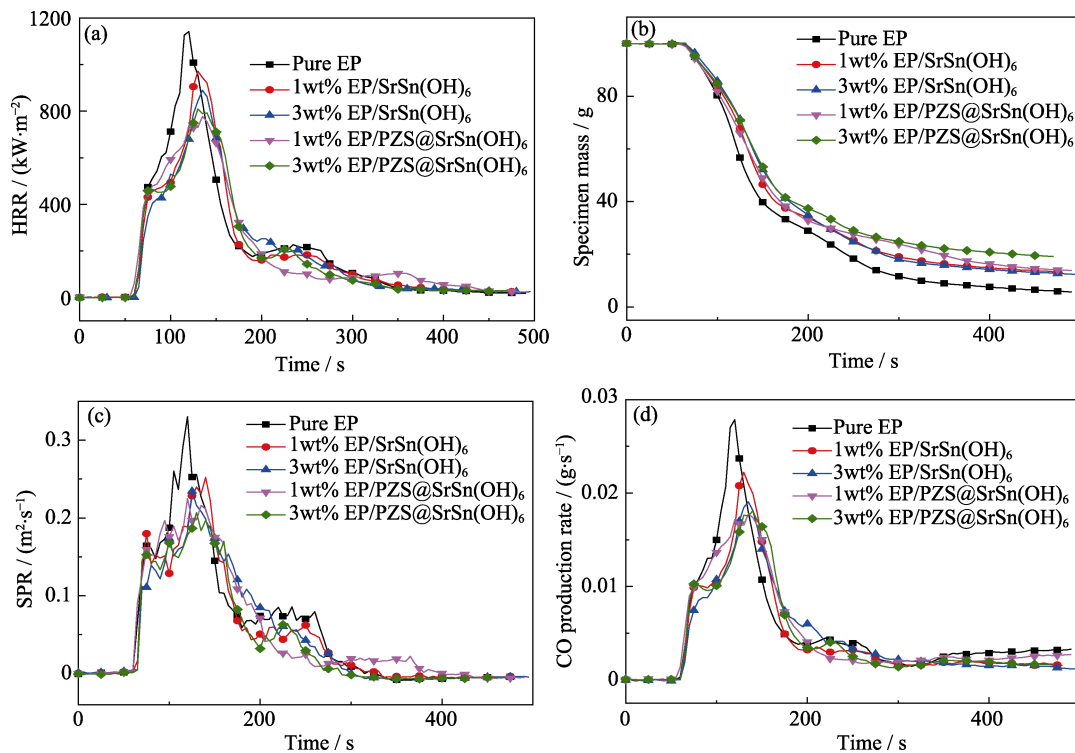


图 6 EP 及其纳米复合材料的热释放速率(a), 质量损失(b), 烟释放速率(c)和 CO 释放速率(d)
Fig. 6 Heat release rate (HRR) (a), specimen mass (b), smoke production rate (c), and CO production rate (d) curves of the samples in CONE tests

表 2 EP 及其纳米复合材料的锥形量热数据
Table 2 Cone calorimetry data for EP composites

Sample	Pure EP	1wt% EP/SrSn(OH) ₆	3wt% EP/SrSn(OH) ₆	1wt% EP/PZS@SrSn(OH) ₆	3wt% EP/PZS@SrSn(OH) ₆
Char residue/g	5.6	13.2	12.4	13.8	19.2
THR/(MJ·m ⁻²)	100.4	93.2	92.6	93.1	88.9
PHRR/(kW·m ⁻²)	1141.1	971.7	888.9	777.3	809.7
PSPR/(m ² ·s)	0.33	0.25	0.24	0.22	0.21
TSP/m ²	27.6	23.7	23.9	25.1	21.2

如图 7 所示,可以看出纯 EP 燃烧后只剩极少量松散的残炭。加入 SrSn(OH)₆ 和 PZS@SrSn(OH)₆ 后,残炭厚度和残炭量均有大幅提高,且残炭更加完整。EP/PZS@SrSn(OH)₆ 残炭颜色稍浅,质感更加厚重坚韧。致密且厚实的炭层有助于保护 EP 基体和阻隔热质传递,从而提高材料的阻燃性。

为了进一步研究阻燃机制,用 XRD、FT-IR 和 EDS 对锥形量热后的残炭微观结构进行分析,如图 8 所示,由图得知,燃烧后 SrSn(OH)₆ 纳米棒转化为 SrSnO₃, SrSn(OH)₆ 受热失水降低体系温度和可燃气体的浓度,生成的 SrSnO₃ 进一步隔热隔氧,从

而提高阻燃效果。与添加 EP/SrSn(OH)₆ 相比, PZS@SrSn(OH)₆ 的残炭中形成了 Sr₂SnO₄。在此过程中, PZS 的降解形成含磷的焦炭层可进一步促进基体与可燃小分子的交联成炭,这种密集骨架型的炭层结构进一步增大炭层厚度并提高残炭的阻隔能力。残炭的能谱图和红外光谱(图 8(b, c))显示 1271、1027 和 1110 cm⁻¹ 处 P=O 键和 P-O-C 键的形成,说明 PZS 在热降解过程中形成了磷酸或偏磷酸类物质。而 PZS 降解过程中形成的磷酸和偏磷酸类物质可以促使 EP 树脂基体交联成炭,进一步提高阻燃效果。

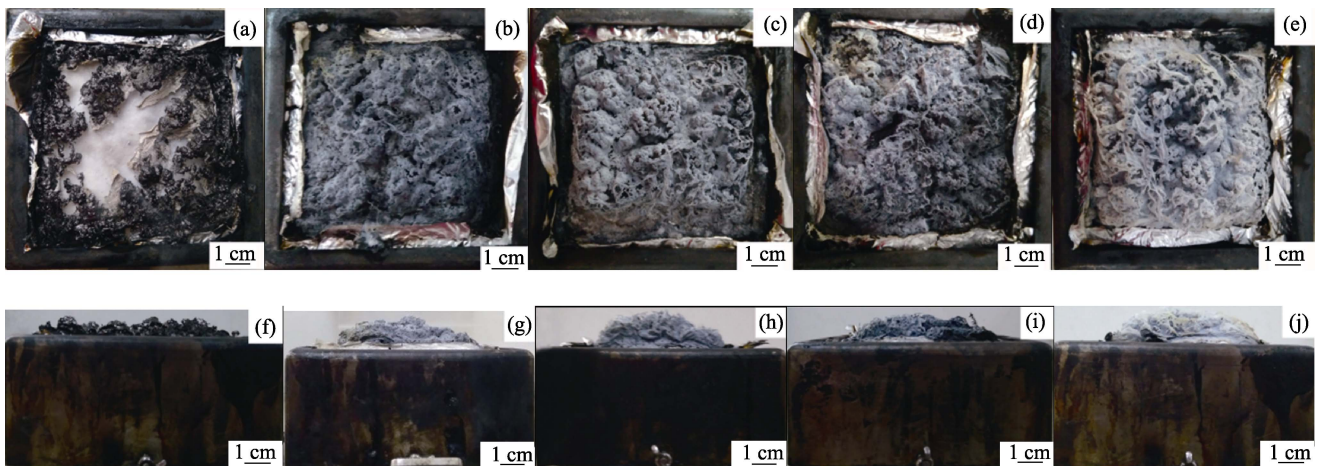


图 7 EP 及其纳米复合材料锥形量热后残炭宏观形貌

Fig. 7 Digital photos of the char residues for composites after cone calorimeter tests

(a,f) EP; (b,g) 1wt% EP/SrSn(OH)₆; (c,h) 3wt% EP/SrSn(OH)₆; (d,i) 1wt% EP/PZS@SrSn(OH)₆; (e,j) 3wt% EP/PZS@SrSn(OH)₆

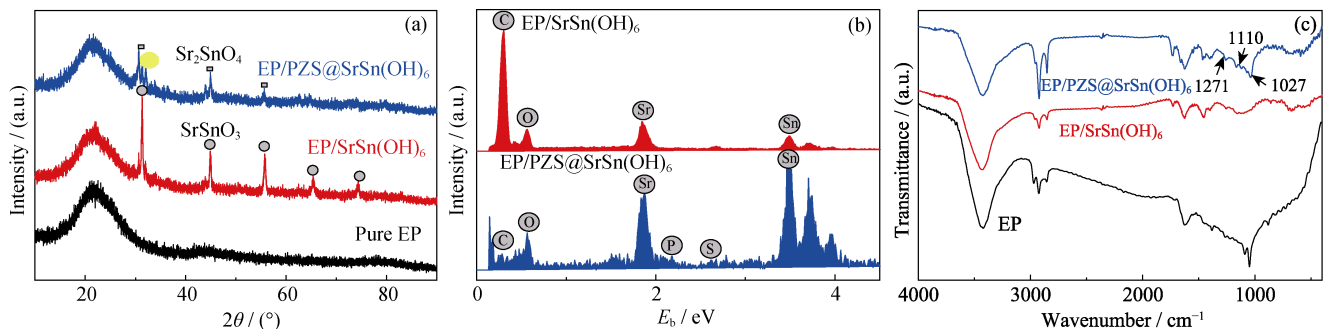


图 8 EP 及其纳米复合材料残炭的 XRD(a), EDS(b)及 FTIR(c)图谱

Fig. 8 XRD (a), EDS (b) and FT-IR (c) spectra of the char residue of EP samples

3 结论

通过均相沉淀法合成了一种 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 纳米棒阻燃剂,并用环交联磷腈衍生物(PZS)对其进行表面包覆功能化,得到有机无机杂化的 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 纳米阻燃剂,并将其成功应用于环氧树脂的阻燃。 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 是一种优异的抑烟成炭剂,可以显著提高 EP 的阻燃性能。当 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 添加量为 3wt% 时,阻燃 EP 复合材料的极限氧指数从纯 EP 的 26.2% 提高到了 29.6%,燃烧过程中热释放速率、总热释放、总烟释放以及烟释放速率均显著降低,且燃烧后形成致密的纳米纤维网络结构炭层。 $\text{PZS}@ \text{SrSn}(\text{OH})_6$ 对环氧树脂是一种优良、高效,具有潜在应用价值的阻燃剂。本研究对具有特殊形貌锡酸盐阻燃剂的合成及阻燃功能化应用具有一定的指导意义和参考价值。

参考文献:

- [1] SHAO Z B, ZHANG M X, LI Y, *et al.* A novel multi-functional polymeric curing agent: synthesis, characterization, and its epoxy resin with simultaneous excellent flame retardance and transparency. *Chem. Eng. J.*, 2018, **345**: 471–482.
- [2] QIAN L J, QIU Y, WANG J Y, *et al.* High-performance flame retardancy by char-cage hindering and free radical quenching effects in epoxy thermosets. *Polymer*, 2015, **68**: 262–269.
- [3] JIAN X Y, HE Y, LI Y D, *et al.* Curing of epoxidized soybean oil with crystalline oligomeric poly(butylene succinate) towards high performance and sustainable epoxy resins. *Chem. Eng. J.*, 2017, **326**: 875–885.
- [4] WANG P, XIA L, JIAN R K, *et al.* Flame-retarding epoxy resin with an efficient P/N/S-containing flame retardant: preparation, thermal stability, and flame retardance. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2018, **149**: 69–77.
- [5] CHEN T, CHEN X M, WANG M J, *et al.* A novel halogen-free co-curing agent with linear multi-aromatic rigid structure as flame-retardant modifier in epoxy resin. *Polym. Advan. Technol.*, 2018, **29**(1): 603–611.
- [6] XIE H L, LAI X J, LI H Q, *et al.* Fabrication of ZrP nanosheet decorated macromolecular charring agent and its efficient synergism with ammonium polyphosphate in flame-retarding polypropylene. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2018, **105**: 223–234.
- [7] YANG Y Y, LIU J, CAI X F. Antagonistic flame retardancy between hexakis(4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene and potassium diphenylsulfone sulfonate in the PC system. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, **126**(2): 571–583.
- [8] SHI X X, PENG X F, ZHU J Y, *et al.* Synthesis of DOPO-HQ-functionalized graphene oxide as a novel and efficient flame retardant and its application on polylactic acid: thermal property, flame retardancy, and mechanical performance. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2018, **524**: 267–278.
- [9] YANG W, TAWIAH B, YU C, *et al.* Manufacturing, mechanical and flame retardant properties of poly(lactic acid) biocomposites based on calcium magnesium phytate and carbon nanotubes. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2018, **110**: 227–236.
- [10] CHEN G G, HU Y J, PENG F, *et al.* Fabrication of strong nanocomposite films with renewable forestry waste/montmorillonite/reduction of graphene oxide for fire retardant. *Chem. Eng. J.*, 2018, **337**: 436–445.
- [11] ZHANG B, LIU H, HAN J. Synthesis of zinc hydroxystannate microcapsule for improving flame retardancy and smoke suppression of poly(lactic acid). *Mater. Lett.*, 2018, **213**: 35–39.
- [12] XU R, DENG B, MIN L, *et al.* $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ submicrospheres: room-temperature synthesis and weak antiferromagnetic behavior. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(4): 733–735.
- [13] GAO T T, SANG B, SHAO B, *et al.* Flame retardancy and mechanical properties of a novel zinc hydroxystannate/epoxy resin nanocomposite. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017, **17**(12): 8856–8863.
- [14] QIU S L, MA C, WANG X, *et al.* Melamine-containing polyphosphazene wrapped ammonium polyphosphate: a novel multifunctional organic-inorganic hybrid flame retardant. *J. Hazard. Mater.*, 2018, **344**: 839–848.
- [15] YANG R, WANG B, HAN X F, *et al.* Synthesis and characterization of flame retardant rigid polyurethane foam based on a reactive flame retardant containing phosphazene and cyclophosphonate. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2017, **144**: 62–69.
- [16] ZHAO S S, HE M, SONG W Y, *et al.* Synthesis of a phosphorus/nitrogen/sulphur containing phosphazene micro-nanotube and its flame retardancy on epoxy nanocomposite. *Chem. J. Chinese U.*, 2017, **38** (12): 2337–2343.
- [17] LI P, FU H, ZHAO O, *et al.* Influence of polyphosphate flame retardant couple with ammonium polyphosphate on epoxy resin. *Chem. J. Chinese U.*, 2017, **38**(2): 294–302.
- [18] WEN P Y, WANG X F, XING W Y, *et al.* Synthesis of a novel triazine-based hyperbranched char foaming agent and the study of its enhancement on flame retardancy and thermal stability of polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**(48): 17015–17022.