

## 纳米黑磷阻燃聚丙烯及对力学性能的影响

李永翔 尹思浩 谢于辉 梅玉立 谢德龙 梅毅

## Effect of black phosphorous nanosheet on the flame retardance and mechanical property of polypropylene

LI Yongxiang, YIN Sihao, XIE Yuhui, MEI Yuli, XIE Delong, MEI Yi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210804.004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 苯甲酸功能化石墨烯-Al(OH)<sub>3</sub>协同阻燃聚丙烯

Synergistic effect of benzoic acid-functionalized graphene-Al(OH)<sub>3</sub> on flame retardant of polypropylene

复合材料学报. 2018, 35(9): 2434–2441 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171212.001>

#### 聚丙烯接枝马来酸酐改性纳米ZnO/聚丙烯复合材料的成核结晶行为及力学性能

Nucleation and crystallization and mechanical properties of nano-ZnO/polypropylene composites modified by maleic anhydride grafted polypropylene

复合材料学报. 2017, 34(7): 1526–1532 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161115.005>

#### 改性纳米或微米SiO<sub>2</sub>的分散方法对木粉-SiO<sub>2</sub>/聚丙烯复合材料力学性能的影响

Effect of dispersion method of modified nano or micro SiO<sub>2</sub> on mechanical properties of wood flour-SiO<sub>2</sub>/polypropylene composites

复合材料学报. 2019, 36(11): 2603–2613 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190227.001>

#### 三聚氰胺聚磷酸盐对竹纤维/聚丙烯复合材料力学及阻燃性能的影响

Effects of melamine pyrophosphate on mechanical and flame retardant properties of bamboo fiber/polypropylene composites

复合材料学报. 2020, 37(3): 553–561 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190611.006>

#### 纳米Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增强聚丙烯基复合材料力学性能

Mechanical properties of polypropylene matrix composites strengthened by nano Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

复合材料学报. 2018, 35(9): 2465–2472 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171208.003>

#### 纳米蒙脱土对木粉/聚丙烯复合材料发泡性能的影响

Effect of nano-montmorillonite on foaming properties of wood flour/polypropylene composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2497–2504 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.002>

# 纳米黑磷阻燃聚丙烯及对力学性能的影响



分享本文

李永翔<sup>1,2,3</sup>, 尹思浩<sup>1,2,3</sup>, 谢于辉<sup>1,2,3</sup>, 梅玉立<sup>1,2,3</sup>, 谢德龙<sup>\*1,2,3</sup>, 梅毅<sup>\*1,2,3</sup>

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省磷化工节能与新材料重点实验室, 昆明 650500;

3. 云南省高校磷化工重点实验室, 昆明 650500)

**摘要:** 利用球磨法制备了纳米黑磷 (BP) 与羟基锡酸锌 (ZHS) 复合的纳米复合阻燃剂 ZHS-BP, 将 ZHS-BP 通过熔融共混方式添加到聚丙烯 (PP) 中, 研究了复合材料的热稳定性、燃烧性能和力学性能。结果表明 BP 和 ZHS 的加入都可以提高 PP 的热解残炭。仅添加 2wt% BP 可以使 PP 材料的极限氧指数由 19.7% 提高至 23.8%, 同时, BP 的添加可以有效降低 PP 材料燃烧时的热释放速率峰值 (PHRR) 和总热释放量 (THR), 对比纯 PP 分别降低 32.52% 和 17.80%。但是, BP 的添加会导致 PP 有毒烟气释放的增加, 通过引入 ZHS 作为抑烟剂, 制备了 ZHS-BP/PP 复合材料, 其烟气平均比消光面积 (av-SEA) 和 CO 释放较 BP/PP 分别降低了 15.42% 和 29.76%。材料的力学性能测试表明, 加入单一的 BP 或 ZHS 会降低 PP 的力学性能, 而 ZHS-BP 复合体系的加入可以有效提高复合材料的力学性能。与 BP/PP 相比, ZHS-BP/PP 复合材料的拉伸强度和断裂拉伸率分别提高了 12.51% 和 4.04%。

**关键词:** 聚丙烯; 纳米材料; 黑磷; 羟基锡酸锌; 阻燃; 力学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2022)07-3178-13

## Effect of black phosphorous nanosheet on the flame retardance and mechanical property of polypropylene

LI Yongxiang<sup>1,2,3</sup>, YIN Sihao<sup>1,2,3</sup>, XIE Yuhui<sup>1,2,3</sup>, MEI Yuli<sup>1,2,3</sup>, XIE Delong<sup>\*1,2,3</sup>, MEI Yi<sup>\*1,2,3</sup>

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Province Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Engineering and New Phosphorus Materials, Kunming 650500, China; 3. The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Ball-milling the mixture of black phosphorous (BP) and zinc hydroxyl stannate (ZHS) was carried out to prepare ZHS-BP nanocomposite, which was then introduced into polypropylene (PP) matrix as flame retardant via melt blending. The thermal stability, combustion and mechanical properties of the PP based composites were investigated. Results show that the addition of BP and ZHS could increase the carbon residue of PP, and only 2wt% BP increases the limiting oxygen index (LOI) of the BP/PP composite from 19.7% (for pure PP) to 23.8%. Moreover, BP can effectively reduce the peak heat release rate (PHRR) and total heat release (THR) of BP/PP composite, the values of which are decreased by 32.52% and 17.80% respectively compared with that of pure PP. However, the release of toxic gases from PP combustion is increased obviously as BP is added, ZHS was then introduced as the assistant agent to suppress the smoke release. As a result, the average specific extinction area (av-SEA) and CO emission of ZHS-BP/PP are decreased by 15.42% and 29.76% respectively compared with BP/PP. Mechanical properties test shows that merely adding BP or ZHS has negative effect on the mechanical properties of the composites. However, the addition of ZHS-BP nanocomposite effectively improves the mechanical properties. Compared with BP/PP, the tensile strength and breaking tensile ratio of ZHS-BP/PP composites are increased by 12.51% and 4.04%, respectively.

收稿日期: 2021-06-03; 修回日期: 2021-07-11; 录用日期: 2021-07-24; 网络首发时间: 2021-08-05 12:19:12

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210804.004>

基金项目: 云南省基础研究计划青年项目 (202101AU070012); 云南省教育厅科学研究基金项目 (2021J0050)

通信作者: 谢德龙, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子阻燃和涂料应用 E-mail: [cedlxie@kust.edu.cn](mailto:cedlxie@kust.edu.cn);

梅毅, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为磷化工节能与新材料 E-mail: [meiyi\\_412@sina.com](mailto:meiyi_412@sina.com)

引用格式: 李永翔, 尹思浩, 谢于辉, 等. 纳米黑磷阻燃聚丙烯及对力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3178-3190.

LI Yongxiang, YIN Sihao, XIE Yuhui, et al. Effect of black phosphorous nanosheet on the flame retardance and mechanical property of polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3178-3190(in Chinese).

**Keywords:** polypropylene; nanomaterials; black phosphorus; zinc hydroxy stannate; flame retardancy; mechanical property

当下, 高分子聚合物快速发展, 作为三大塑料之一的聚丙烯树脂(PP)具有价格低、无毒害、易于加工等优点, 广泛应用于电气、家庭材料、建筑材料、医用产品等领域<sup>[1]</sup>。但PP极易被点燃或引燃, 燃烧时会放出大量热量, 并产生大量有毒烟雾, 危及人们的生命和财产安全<sup>[2-3]</sup>。添加阻燃剂是有效抑制或阻止其发生火灾事故的方法。目前常用于PP的阻燃剂有红磷、聚磷酸铵(APP)、金属氢氧化物等, 但其添加量通常较高, 往往需要20%~50%才能拥有良好的阻燃性能, 而大量的阻燃剂往往对PP材料的力学性能造成巨大影响<sup>[4-6]</sup>。因此, 研究PP的高效阻燃剂是十分有必要的。

卤系阻燃剂拥有高的阻燃效率, 但它在燃烧时会释放出剧毒的卤化氢气体和致癌物质, 对生物及人体造成危害。部分卤系阻燃剂如六溴环十二烷已被禁止使用<sup>[7-9]</sup>。近年来, 磷系阻燃剂由于其低毒、无卤、环保及较高的阻燃效率等特性, 受到广泛关注<sup>[10-11]</sup>。其中, 黑磷(BP)是环境中最稳定的一种磷单质, 特定条件下黑磷可以与红磷和白磷相互转换<sup>[12]</sup>。BP具有与石墨烯类似的层状结构, 每个磷原子通过范德华力与相邻的3个磷原子以共价键结合, 层与层之间相互堆叠, 形成一个褶皱的蜂窝结构。通过打破层间范德华力, 可以剥离形成单层或少层黑磷, 也称磷烯<sup>[13-14]</sup>。磷烯由于含磷量高、比表面积大、且可以较好地相容于高分子材料等优点, 在阻燃领域有着良好的应用前景。Ren等<sup>[15]</sup>在2018年首次报道磷烯在水性聚氨酯体系中拥有良好的阻燃效率。但是, 磷烯阻燃的报道仍较少, 仅集中在聚氨酯(PU)、环氧树脂(EP)、聚乳酸(PLA)的体系中, 并且尚未有BP阻燃聚烯烃的报道<sup>[16-20]</sup>。

此外, 磷系阻燃剂往往在高分子燃烧过程中增加其有毒烟气的释放, 因此需要与其他阻燃剂复配使用。羟基锡酸锌(ZHS)是一种具有阻燃、抑烟、无毒和环保特性的阻燃剂, 在阻燃聚氯乙烯(PVC)电缆、EP、聚纤维中被广泛使用<sup>[21-24]</sup>。ZHS可以单独使用阻燃聚纤维, 如Lee等<sup>[25]</sup>用ZHS阻燃丙烯腈-氯乙烯共聚纤维(PANVC), 与纯PANVC相比, ZHS的添加量为15wt%时, PANVC的极限氧指数(LOI)从24.2%提升至33.1%。但单一的ZHS需要较高添加量才能达到较好的阻燃效果<sup>[26]</sup>。

本文从BP阻燃体系出发, 通过球磨法将其与

具有良好抑烟效果的ZHS结合, 制备ZHS-BP纳米复合阻燃抑烟体系。然后通过熔融共混将ZHS-BP添加到PP中, 研究ZHS-BP纳米复合阻燃剂对PP材料的热稳定性、阻燃性能、抑烟性和力学性能的影响。结合微观形貌和成分表征技术, 分析复合材料的阻燃抑烟机制, 为开发高热稳定性、高阻燃型并具有抑烟效果和良好力学性能的无卤阻燃剂提供理论指导, 并扩展BP在阻燃PP材料领域中的应用。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

红磷、锡、碘、锡酸钠三水合物、聚乙二醇: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚丙烯树脂(PP): T30S, 中国石油天然气股份有限公司; 七水合硫酸锌: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 盐酸: 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司。

### 1.2 ZHS的制备及BP晶体的制备

将100 mL浓度为0.01 mol/L的硫酸锌溶液和0.3 g聚乙二醇(PEG)溶液加入到250 mL三颈烧瓶中, 然后加入20 mL浓度为0.05 mol/L稀酸钠溶液在冰水浴条件下反应5 h。反应完成后, 用离心机(高速冷冻离心机, TGL-16, 四川署科仪器有限公司)以8 000 r/min收集沉淀, 并用去离子水和乙醇洗涤, 置于真空干燥箱(真空干燥箱, BPZ-6123LC, 上海一恒科学仪器有限公司)中80℃干燥12 h, 得到ZHS粉末。

采用矿化法制备BP, 取红磷、碘化锡、碘化高锡、锡粉放入到石英管中。抽真空并密封, 置于马弗炉(节能箱式电炉, SX-G36123, 天津中环电炉股份有限公司)中制备BP-bulk(块状晶体)。将BP-bulk净化后备用。

### 1.3 ZHS-BP的制备

BP晶体研磨2~3 h后过74 μm筛, 与ZHS等比例放入到球磨罐中, 并充入氩气防止氧化, 以转速为350 r/min在星行式球磨机(星行式球磨机, XQM-04L, 南京科析实验仪器所)中球磨9 h。分散到去离子水中(1 mg/1 mL), 通入氩气以防止BP氧化, 将分散液放入超声装置中低温超声2 h。将分散液用离心机以12 000 r/min离心5 min, 收

集沉淀，最后将沉淀物置于真空干燥箱中常温干燥 24 h，得到 ZHS-BP。

1.4 ZHS-BP/PP 的制备

PP 样品在 80℃ 下干燥 12 h 后加入到高速混合机 (LH300 橡塑混合装置, LH300, 上海科创橡塑机械设备有限公司) 中, 设置温度为 175℃, 转速为 50 r/min, 密炼混合 5 min 后, 加入阻燃剂, 再密炼混合 10 min。样品的质量配比见表 1。

表 1 羟基锡酸锌-纳米黑磷/聚丙烯 (ZHS-BP/PP) 复合材料的物料配比  
Table 1 Formulations of zinc hydroxyl stannate-black phosphorous/polypropylene (ZHS-BP/PP) composite materials

| Sample            | wt% |     |     |
|-------------------|-----|-----|-----|
|                   | PP  | ZHS | BP  |
| PP                | 100 | 0   | 0   |
| 2%ZHS/PP          | 98  | 2   | 0   |
| 2%BP/PP           | 98  | 0   | 2   |
| 1%ZHS-1%BP/PP     | 98  | 1   | 1   |
| 0.5%ZHS-0.5%BP/PP | 99  | 0.5 | 0.5 |
| 1.5%ZHS-1.5%BP/PP | 97  | 1.5 | 1.5 |

1.5 测试与表征

X 射线衍射 (XRD, 多共能 X 射线衍射仪器, XPert3 Powder, 荷兰帕纳科公司), 在室温条件下, 通过配备有单色 CuKα1 辐射和 40 kV 电压的 PAN 分析型 X 射线衍射仪进行测量。

透射电子显微镜 (TEM, FEI Talos F200, 赛默飞, 能谱型号: FEI Super-X EDS Detector), 加速电压 220 kV。

原子力显微镜 (AFM, Agilent 5500, 美国安捷伦公司), 用于分析 BP 的平均厚度。

热重 (TG, STA 449 F3, 德国 NETZSCH 公司) 分析, 样品质量 5~8 mg, 升温速率 10℃/min, 氮气氛围, 温度范围 40~800℃。

差示扫描量热法 (DSC) 分析 (DSC25, 美国 TA), 样品质量 5~8 mg, 升温速率 5 K/min, 氮气氛围, 温度范围 -40~200℃。

X 射线光电电子能谱 (XPS, X 射线光电电子能谱仪, Thermo fisher Scientific K-Alpha, 美国赛默飞公司), 以单色化的 AlKα 源 (Mono AlKα) 作为 X 射线光源对阻燃剂以及燃烧后的残炭进行测试分析。

极限氧指数测试 (LOI, COI, 莫帝斯燃烧技术 (中国) 有限公司) 样品尺寸为 130 mm×10 mm×4 mm, 参照 GB/T 2406.2—2009<sup>[27]</sup> 测试标准。

垂直燃烧测试 (UL-94, CZF-6, 南京江宁分析

仪器有限公司), 样品尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm, 采用 GB/T 2408—2008<sup>[28]</sup> 标准进行测试。

锥形量热测试 (CC, BT300-2J, 苏州菲尼克斯质检仪器有限公司), 使用平板硫化机分别制备 PP、ZHS/PP、BP/PP、ZHS-BP/PP 的锥形量热测试样品。样品尺寸 100 mm×100 mm×3 mm, 温度 175℃, 压力 10 MPa, 热压 300 s 进行样品制备。锥形量热仪的热流强度为 50 kW/m<sup>2</sup>, 采用 ISO 5660—1<sup>[29]</sup> 标准进行测试。

拉曼分析 (Roman, HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution, 法国 HORIBA 集团), 对燃烧后的残炭进行拉曼测试分析。

扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Sigma 300, 德国蔡司公司), 将残炭进行喷金制样, 加速电压 0.02~30 kV。

拉伸测试 (微机控制电子万能试验机, ETM104B, 深圳万测试验设备有限公司), 样品尺寸为 130 mm×10 mm×3 mm, 拉伸速率为 50 mm/min, 采用 GB/T 1040.2—2006<sup>[30]</sup> 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 ZHS-BP 复合材料的结构形貌

XRD 测试可以证实复合材料的晶形结构。BP-bulk、BP、ZHS 和 ZHS-BP 的 XRD 表征结果如图 1 所示。BP-bulk 在 16.8°、26.5°、34.1°、52.1° 有 4 个主衍射峰, 分别对应于 (020)、(021)、(040)、(060) 晶面, 这表明制备的 BP-bulk 具有良好的结晶度<sup>[20]</sup>。对比发现 BP 的 (040) 和 (060) 衍射峰的强度明显低于 BP-bulk 的峰强度, 且 BP 的 (111) 衍

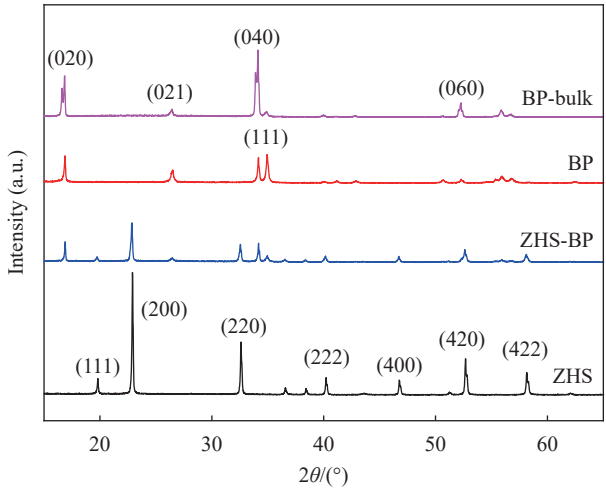


图 1 BP-bulk(块状晶体)、BP、ZHS-BP、ZHS 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of BP-bulk, BP, ZHS-BP and ZHS

射峰的强度增加，是由于少层黑磷结构覆盖的特殊平面暴露，表明 BP 纳米片的成功剥离<sup>[31]</sup>。ZHS 在 19.7°、22.8°、32.4°、40.2°、46.5°、52.4°和 57.9°有 7 个主衍射峰，分别对应于 (111)、(200)、(220)、(222)、(400)、(420) 和 (422) 晶面，与文献报道的一致<sup>[32]</sup>，表明 ZHS 的成功合成。球磨后 ZHS-BP

的 XRD 的特征峰显示，除属于 ZHS 和 BP 的特征峰以外，没有出现其他特征峰，说明 ZHS 和 BP 之间是物理混合，没有新的物质生成。

TEM 测试是揭示材料微观形貌的重要表征手段。图 2(a) 为 BP 的 TEM 图像，可以观察到典型的层状 BP。图 2(b) 为 BP 高分辨率 TEM(HRTEM)

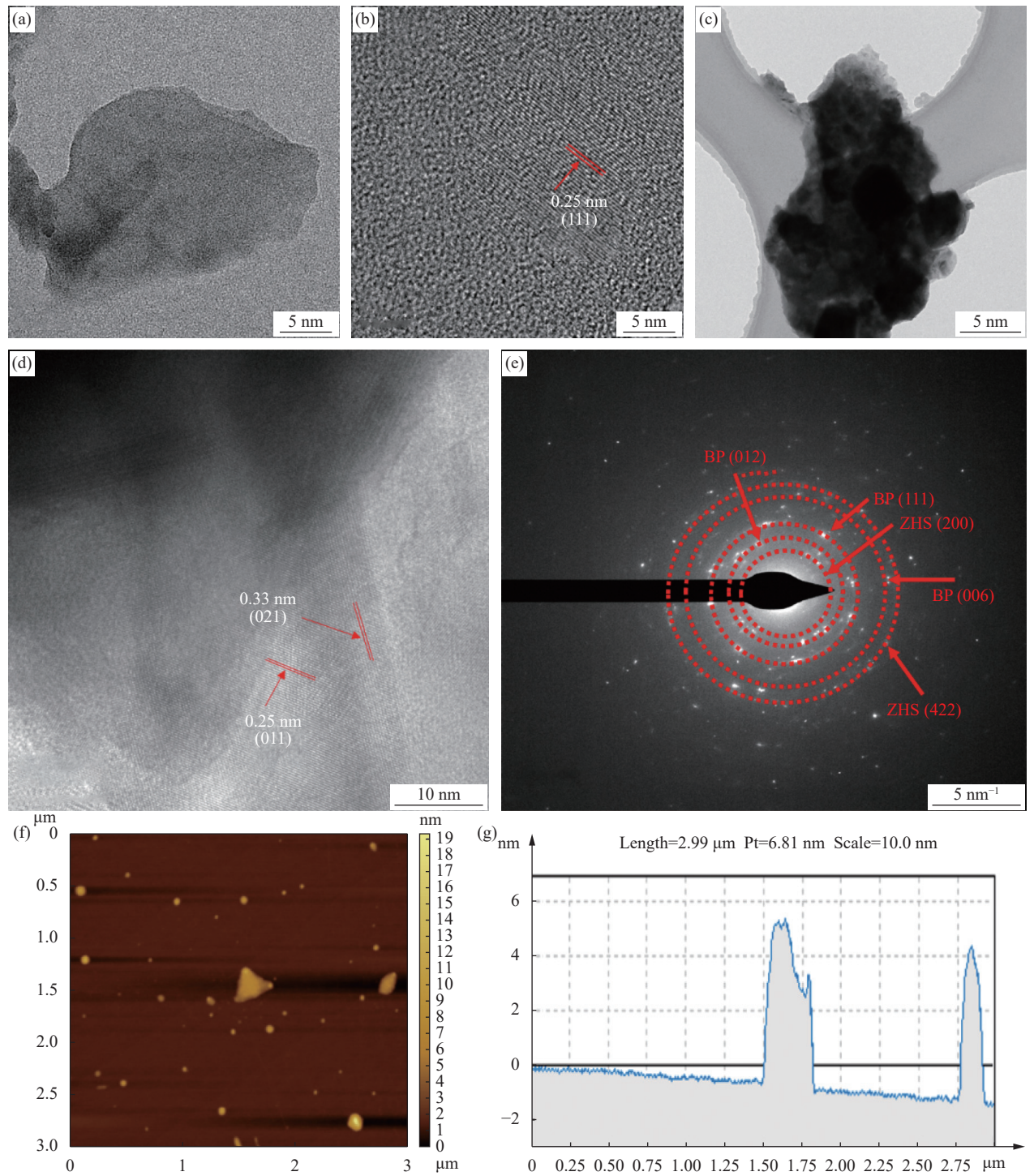


图2 BP 的 TEM 图像 (a) 和 HRTEM 图像 (b)、ZHS-BP 的 TEM 图像 ((c)、(d)) 和 SAED 图像 (e) 以及 BP 的 AFM 图像 ((f)、(g))

Fig. 2 TEM image (a) and HRTEM image (b) of BP, TEM image ((c), (d)) and SAED patterns of ZHS-BP (e) as well as AFM image of BP ((f), (g))

图像, 0.25 nm 的晶格形状对应着 BP 的 (111) 晶面<sup>[33]</sup>, 这与 XRD 的测试结果一致。图 2(c) 和 2(d) 是 ZHS-BP 的 TEM 图像, 块状 ZHS 导致复合材料不透明, 0.25 nm 和 0.33 nm 的晶格条纹对应着 BP 的 (111) 和 (021) 晶面<sup>[34]</sup>, 且 ZHS-BP 的电子衍射图(图 2(e)) 显示出了 ZHS 和 BP 的晶面, 表明 ZHS 附着于 BP 表面。图 2(g) 和 2(f) 为 BP 的 AFM 图像, 表明剥离的黑磷具有相对均匀的表面, 平均厚度在 5 nm 左右。通常, 单层磷烯的厚度为 0.53 nm<sup>[35]</sup>。由此表明少层的 BP 已成功制备。

BP 的高分辨率 P2p 的 XPS 图谱如图 3(a) 所示, 在 130.0 eV 和 130.9 eV 具有 2 个强烈峰, 将其归因于 P2p<sub>3/2</sub> 和 P2p<sub>1/2</sub>; 在 132.5~136 eV 具有 1 个宽峰, 可以分配为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、O—P=O 和 P—O—P, 结合能分别对应 135.0 eV、134.3 eV 和 133.2 eV。ZHS-BP 的高分辨率 O1s 的 XPS 图谱如图 3(c)所示, 可以将其分配为 P—OH、P=O、P—O—P、Sn—O 4 个峰值, 分别对应 533.4 eV、531.5 eV、532.8 eV、532.2 eV<sup>[36-37]</sup>。P—OH 峰的产生表明了 ZHS 和 BP 球磨过程中 ZHS 对 BP 进行羟基化改性<sup>[36]</sup>。ZHS 和 ZHS-BP 的高分辨率 Sn3d 的 XPS 图谱如图 3(d) 所示, ZHS 的 Sn3d<sub>3/2</sub> 结合能为 494.8 eV, Sn3d<sub>5/2</sub> 的结合能为 486.4 eV, 与之前文章报道一致<sup>[37]</sup>。不

同的是, 在 ZHS-BP 的 XPS 图谱中, Sn3d<sub>3/2</sub> 结合能为 496.2 eV, Sn3d<sub>5/2</sub> 的结合能为 487.8 eV, 与 ZHS 相比, 结合能均提高 1.4 eV; ZHS-BP 的 Zn2p 的结合能相较于 ZHS 也提升了 0.7 eV, 可能是 ZHS 和 BP 在高速球磨下, P 原子掺入到 ZHS 晶形中, 取代了 ZHS 晶格当中的氧原子, 改变了 ZHS 的结合能<sup>[38]</sup>。

2.2 ZHS-BP 复合材料的热稳定性

BP、ZHS 及 ZHS-BP 的热分解曲线如图 4 所示。BP 具有良好的热稳定性, 在 358.1℃ 开始挥发。ZHS 在 228.9℃ 开始分解, 分解为水和锡酸, 随着温度的升高, 锡酸进一步分解成氧化锡<sup>[39]</sup>。ZHS-BP 存在 2 个质量损失阶段: (1) ZHS 的热解, 初始分解温度为 230.3℃, 比纯 ZHS 提高了 1.4℃; (2) BP 的热解, 初始分解温度从 358.1℃ 提高到了 368.7℃, 球磨提高了复合阻燃剂的初始分解温度。在 800℃ 时, 残留质量为 47.94%, 证实球磨后 BP 与 ZHS 的质量比仍为 1 : 1。

2.3 ZHS-BP/PP 复合材料的热稳定性

ZHS-BP/PP 复合材料的热解曲线如图 5 所示, 相应数据见表 2, PP 复合材料热解曲线均只有 1 个主要的热分解过程, 主要是由于 PP 的 C=C 主链裂解引起的<sup>[40]</sup>。对比纯 PP, ZHS-PP 的质量损

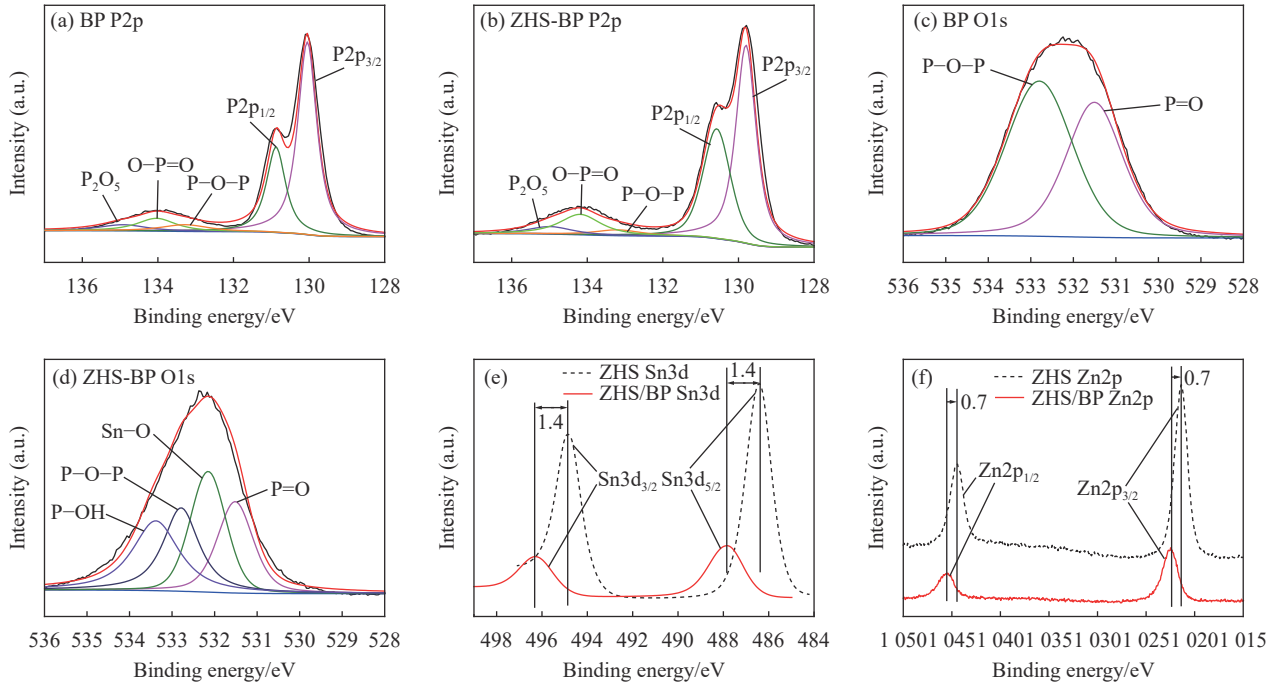


图3 BP(a) 和 ZHS-BP(b) 高分辨率 P2p、BP(c) 和 ZHS-BP(d) 高分辨率 O 1s、ZHS 和 ZHS-BP 高分辨率 Sn 3d(e) 以及高分辨率 Zn 2p(f)

Fig. 3 High-resolution P 2p of BP (a) and ZHS-BP (b), high-resolution O 1s of BP (c) and ZHS-BP (d), high-resolution Sn 3d (e) and high-resolution Zn 2p (f) of ZHS and ZHS-BP

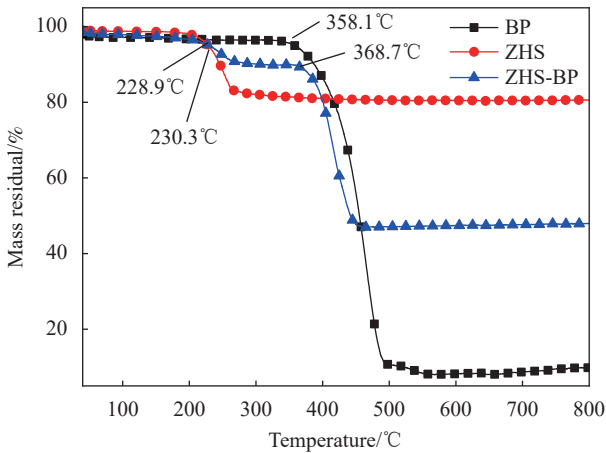


图4 BP、ZHS、ZHS-BP的TG曲线  
Fig. 4 TG curves of BP, ZHS and ZHS-BP

失 5% 时的温度  $T_{5\%}$  降低了 22.2℃，是由于 ZHS 提前热解造成的。为了排除阻燃剂残炭对 TG 测试的影响，对 PP 残炭进行归一化处理。归一化 2%ZHS/PP 样品残炭量比纯 PP 增加了 2.51%，证明了 ZHS 具有一定的促进成炭能力；而 2%BP/PP 样品的残炭量则提高了 3.57%，表明 BP 具有更强的催化成炭能力。这是由于 BP 在高温下形成磷酸和磷酸衍生物，进而促进高分子基材交联成炭<sup>[34]</sup>。1%ZHS-1%BP/PP 的  $T_{5\%}$  为 428.9℃，比纯 PP 提升 30.4℃，主要原因是球磨复合后的阻燃剂可以提高 PP 的热稳定性。1.5%ZHS-1.5%BP/PP 的残炭得到了一定的增加，但热稳定性并没有得到提升。

对比纯 PP，阻燃剂的添加导致 PP 的玻璃化转变温度  $T_g$  降低，1%ZHS-1%BP/PP 的玻璃化转变温度降低了 1.62℃，是由于无机小分子的添加起到了增塑剂的作用，降低了 PP 的玻璃化转变温度，提高了 PP 的可塑性和塑料的强度。

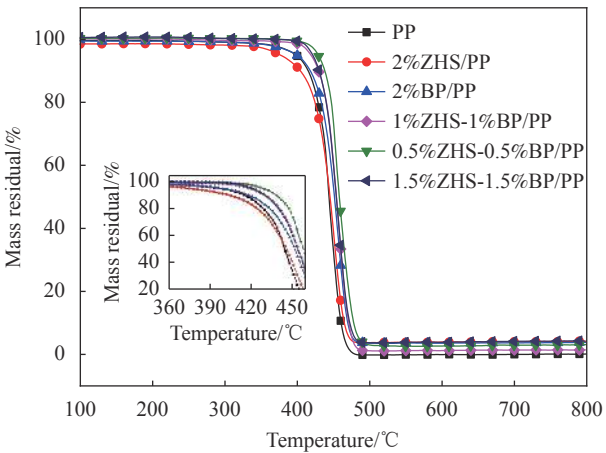


图5 PP、2%ZHS/PP、2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP、0.5%ZHS-0.5%BP/PP 和 1.5%ZHS-1.5%BP/PP 复合材料的TG曲线  
Fig. 5 TG curves of PP, 2%ZHS/PP, 2%BP/PP, 1%ZHS-1%BP/PP, 0.5%ZHS-0.5%BP/PP and 1.5%ZHS-1.5%BP/PP composites

2.4 ZHS-BP/PP 复合材料的阻燃性能

对复合阻燃材料进行了锥形量热测试，结果如图 6 所示，相应数据见表 3。纯 PP 的热释放峰值 (PHRR) 达到 1 242.9 kW/m<sup>2</sup>，总热释放 (THR) 高达 81.9 MJ/m<sup>2</sup>。与纯 PP 相比，2%BP/PP 的 PHRR 降低了 32.52%，THR 降低了 17.80%。2%ZHS/PP 的 PHRR 和 THR 的分别降低了 14.91% 和 5.62%。1%ZHS-1%BP/PP 的 PHRR 和 THR 的分别降低了 22.18% 和 11.23%。1.5%ZHS-1.5%BP/PP 的 PHRR 和 THR 分别降低了 34.92% 和 9.16%。PHRR 和 THR 的降低可以延缓材料燃烧达到闪燃的时间，为人们在火灾发生后逃跑赢得宝贵的时间。点燃时间 (TTI) 是评价材料火灾危险性的重要指标。对比 PP 在 38 s 被点燃，2%BP/PP、2%ZHS/PP、1%ZHS-1%BP/PP、0.5%ZHS-0.5%BP/PP 和 1.5%ZHS-1.5%BP/PP 的 TTI 分别为 21 s、28 s、24 s、26 s 和 22 s。TTI 随着阻燃剂的添加而减小，TTI 缩短是

表 2 PP、2%ZHS/PP、2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP、0.5%ZHS-0.5%BP/PP 和 1.5%ZHS-1.5%BP/PP 复合材料在 N<sub>2</sub> 中的 TGA 及 DSC 数据

Table 2 TGA and DSC data of of PP, 2%ZHS/PP, 2%BP/PP, 1%ZHS-1%BP/PP, 0.5%ZHS-0.5%BP/PP and 1.5%ZHS-1.5%BP/PP composites in N<sub>2</sub>

| Simple            | $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$ | $Y_{800}/\%$ | $Y_{\text{G}}/\%$ | $T_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$ |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------|---------------------------------|
| PP                | 398.5                      | 440.7                             | 0.15         | 0.15              | -5.95                           |
| 2%ZHS/PP          | 376.3                      | 452.7                             | 4.15         | 2.51              | -6.63                           |
| 2%BP/PP           | 399.4                      | 459.9                             | 3.77         | 3.57              | -6.28                           |
| 1%ZHS-1%BP/PP     | 428.9                      | 458.6                             | 3.08         | 2.17              | -7.57                           |
| 0.5%ZHS-0.5%BP/PP | 419.0                      | 447.2                             | 1.42         | 0.97              | -13.52                          |
| 1.5%ZHS-1.5%BP/PP | 420.9                      | 456.9                             | 4.26         | 2.90              | -11.26                          |

Notes:  $T_{5\%}$ —Temperature at 5% mass loss;  $T_{\text{max}}$ —Temperature at maximum mass loss rate;  $Y_{800}$ —Char yield at 800℃;  $Y_{\text{G}}$ —Normalized of char yield;  $T_{\text{g}}$ —Glass transition temperature.

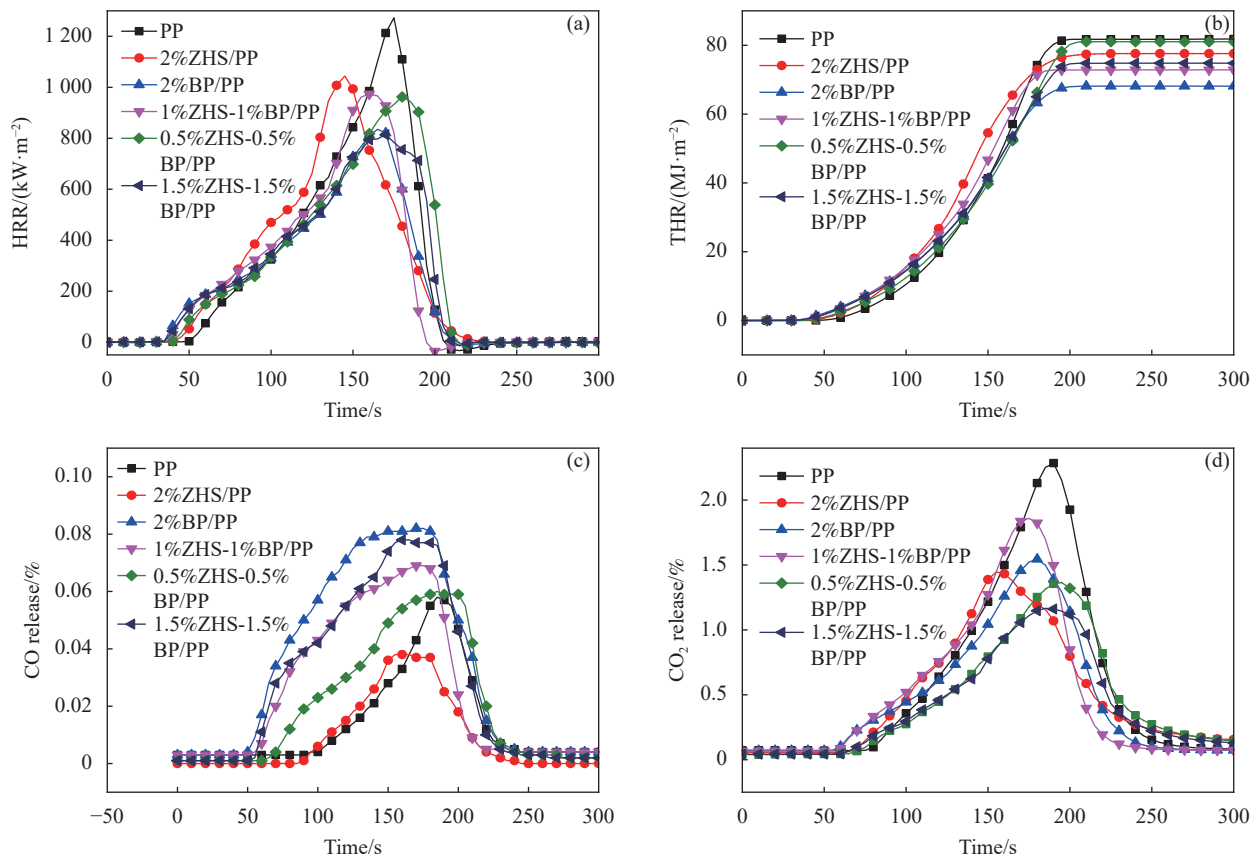


图6 PP、2%ZHS/PP、2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP、0.5%ZHS-0.5%BP/PP 和 1.5%ZHS-1.5%BP/PP 复合材料的锥形量热曲线：  
(a) 热释放速率曲线；(b) 总热释放量曲线；(c) CO 释放率曲线；(d) CO<sub>2</sub> 释放率曲线

Fig. 6 Cone calorimetric test curves of PP, 2%ZHS/PP, 2%BP/PP, 1%ZHS-1%BP/PP, 0.5%ZHS-0.5%BP/PP and 1.5%ZHS-1.5%BP/PP composites:  
(a) Heat release rate (HRR) curves; (b) Total heat release (THR) curves; (c) CO release rate curves; (d) CO<sub>2</sub> release rate curves

表3 PP、2%ZHS/PP、2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP、0.5%ZHS-0.5%BP/PP 和 1.5%ZHS-1.5%BP/PP 复合材料锥形量热测试结果

Table 3 Cone calorimeter test results of PP, 2%ZHS/PP, 2%BP/PP, 1%ZHS-1%BP/PP, 0.5%ZHS-0.5%BP/PP and 1.5%ZHS-1.5%BP/PP composites

| Simple            | TTI/s | PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> ) | THR/(MJ·m <sup>-2</sup> ) | Avg EHC/(MJ·kg <sup>-1</sup> ) | Av-SEA/(m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ) | CO/(kg·kg <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|-------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|
| PP                | 38    | 1 242.9                    | 81.9                      | 36.6                           | 261.7                                      | 0.057                     |
| 2%ZHS/PP          | 28    | 1 057.6                    | 77.3                      | 36.0                           | 292.1                                      | 0.055                     |
| 2%BP/PP           | 21    | 838.7                      | 67.6                      | 31.6                           | 517.2                                      | 0.168                     |
| 1%ZHS-1%BP/PP     | 24    | 967.2                      | 72.7                      | 33.9                           | 437.4                                      | 0.118                     |
| 0.5%ZHS-0.5%BP/PP | 26    | 956.7                      | 80.7                      | 35.3                           | 350.4                                      | 0.102                     |
| 1.5%ZHS-1.5%BP/PP | 22    | 808.9                      | 74.4                      | 33.6                           | 435.8                                      | 0.151                     |

Notes: TTI—Ignition time; PHRR—Peak heat release rate; THR—Total value of heat release; Avg EHC—Average effective heat of combustion; Av-SEA—Average specific extinction area; CO—Carbon monoxide production.

磷基阻燃剂的常见特征，原因是由于阻燃剂热解造成的<sup>[31, 41]</sup>。锥形量热测试中的 CO 和 CO<sub>2</sub> 释放能表明阻燃剂对高分子燃烧过程中烟气释放量的影响。如图 6(c) 和 6(d) 所示，相比于纯 PP，BP/PP 的 CO<sub>2</sub> 释放量减少，CO 的释放量增加，原因是 BP 抑制了 PP 的燃烧过程，使其燃烧不充分，更多的 C 由 CO 的形式排出。而 CO 对人们是一种

剧毒气体，从图中可以看出，ZHS 的添加能显著降低 PP 在燃烧过程中产生的 CO 和 CO<sub>2</sub>，从而降低人们在火灾中窒息的风险。有效燃烧热 (EHC) 揭示了燃烧过程中每单位质量的分解挥发物中可燃部分燃烧所释放出的热量。对比 PP 的 EHC 平均值为 36.9 MJ·kg<sup>-1</sup>，2%BP/PP 的 EHC 平均值为 31.6 MJ·kg<sup>-1</sup>，表明 BP 抑制了 PP 的完全分解，与

CO、CO<sub>2</sub> 释放结果一致。BP 的良好气相阻燃效果是由于 BP 在燃烧时会生成 PO<sub>2</sub>·、PO·和 HPO·自由基，这些自由基可以捕提高分子分解所产生的 H·和 HO·等自由基，阻断高分子分解的链式反应，并降低空气中可燃气体的浓度，从而降低材料燃烧时释放的热量<sup>[34]</sup>。相比之下，2%ZHS/PP 的 EHC 平均值没有显著下降，说明 ZHS 对抑制 PP 充分燃烧的能力较弱，而 2%ZHS/PP 的 PHRR 和 THR 的降低主要是由于 ZHS 受热吸热分解成水和锡酸，水吸收大量热量转变为水蒸气，水蒸气可以降低可燃气体的浓度<sup>[39]</sup>。由此可知，添加 ZHS-BP 纳米复合阻燃剂后，不仅有效降低了 ZHS-BP/PP 复合材料的 PHRR 和 THR，同时 CO 和 CO<sub>2</sub> 的释放量也显著减少。结果表明球磨复合的 ZHS-BP 综合了 BP 的阻燃性与 ZHS 的抑烟性，从而有效提高了 PP 复合材料的阻燃抑烟性能。但阻燃剂的含量增加时，PHRR 会得到一定的降低，但 THR 的变化不大，且 CO 的释放量和 TTI 都发生了提高，再结合复合材料的热稳定性，选取添加量为 2wt% 的综合效果最佳。

极限氧指数 (LOI) 是用来表征材料燃烧行为的一种指标。复合材料 LOI 测试结果如图 7 所示，纯 PP 的 LOI 仅为 19.7%，表明 PP 很容易被引燃或点燃，具有较大的火灾风险。2%ZHS/PP、2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP 的 LOI 分别为 21%、23.8%、22.7%，结果显示 BP 的添加提高 PP 被点燃的难度，而

ZHS 对 LOI 的提升不明显。随后，对复合阻燃材料进行了垂直燃烧测试 (UL-94)，相比于纯 PP，1%ZHS-1%BP/PP 复合材料的点燃时间与燃烧的时间被明显延长，但是未达到 V-0 级别，可能是由于阻燃剂的添加量低及 PP 的烯烃结构更难成炭导致的<sup>[42]</sup>。

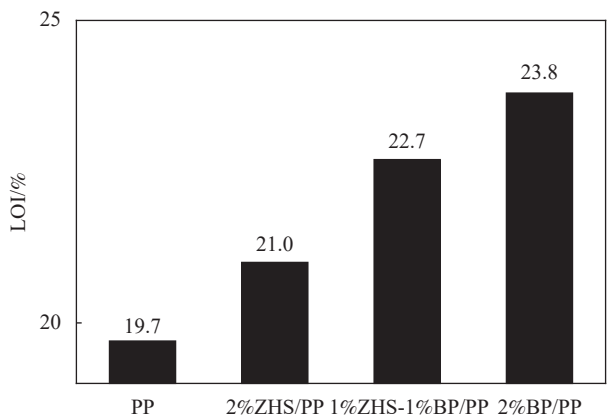


图 7 PP、2%ZHS/PP、1%ZHS-1%BP/PP、2%BP/PP 复合材料的极限氧指数 (LOI)

Fig. 7 Limiting oxygen index (LOI) of PP, 2%ZHS/PP, 1%ZHS-1%BP/PP and 2%BP/PP composites

2.5 ZHS-BP/PP 复合材料的残炭分析

对高分子燃烧后的残炭进行分析可以揭示阻燃剂在燃烧过程中在凝聚相起的作用。2%ZHS/PP、2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP 复合材料燃烧后的数码拍摄图与 SEM 图像如图 8 所示。结果显示 3 种

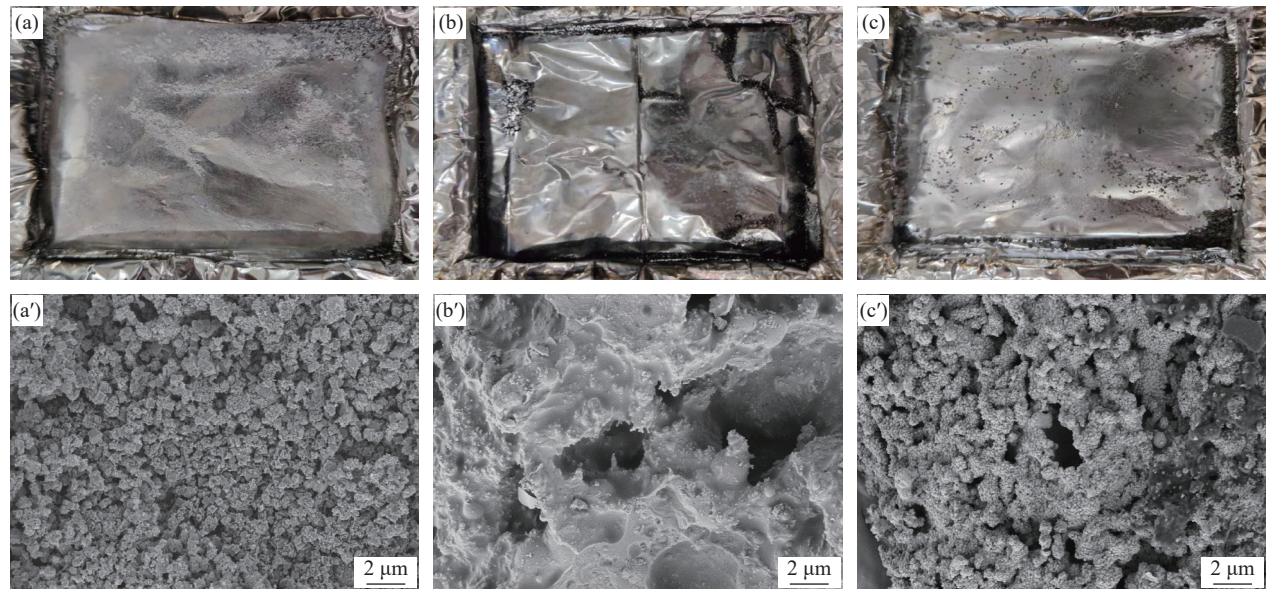


图 8 2%ZHS/PP ((a)、(a'))、2%BP/PP ((b)、(b'))、1%ZHS-1%BP/PP ((c)、(c')) 在锥形量热测试后残炭照片和 SEM 图像

Fig. 8 Carbon residue and SEM images of 2%ZHS/PP ((a), (a')), 2%BP/PP ((b), (b')) and 1%ZHS-1%BP/PP ((c), (c')) composite after cone calorimetry

复合材料燃烧后的残炭都很少, 2%ZHS/PP 的残炭的微观形貌是分散的颗粒, 炭层致密性很差。BP/PP 残炭的微观形貌可以清晰地看到炭层连成一片, 较为致密, 没有明显的缺陷。这样的炭层可以在高分子燃烧中隔绝氧气与可燃气体的传递, 起到抑制燃烧的作用。

采用 XPS 分析残炭的元素组成, 结果如图 9 所示。2%BP/PP 残炭高分辨率 P2p 图谱如图 9(a), 其特征峰位于 133.3、133.9、134.4、135.0 eV, 分别对应于 P—O—P、P—C、O—P=O 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[31, 42]</sup>。1%ZHS-1%BP/PP 残炭高分辨率 P2p 图谱如图 9(b), 与 2%BP/PP 有 4 个相同的特征峰, 但在 140 eV 出现了一个新的峰值, 原因在于 ZHS 的 Zn3s 特征峰。1%ZHS-1%BP/PP 残炭高分辨率 O1s 图谱如图 9(c), 特征峰位于 530.9、531.5、532.1 和 532.8 eV, 分别对应于 P=O、Sn—O—C、C=O 和 P—O—P<sup>[33, 43]</sup>。结果表明, 磷元素在高温下可以结合氧元素转换为磷酸和磷酸酐, 促进炭层的形成, 从而阻止可燃物和氧气的进入。

为了进一步证实阻燃剂催化成炭作用, 对残炭进行了拉曼分析。在拉曼图中, D 峰 (1 350 cm<sup>-1</sup> 附近) 代表碳材料中缺陷炭的含量, G 峰 (1 580 cm<sup>-1</sup>

附近) 代表碳材料中石墨化炭的含量, D 峰和 G 峰的形成归因于碳原子的无规则振动与悬挂和石墨层中碳原子 sp<sup>2</sup> 振动。D 峰和 G 峰强度的比率 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 用于评估石墨化程度, 比值越低, 石墨化程度越高, 热稳定性越好<sup>[20, 44]</sup>。结果如图 10 所示, 2%ZHS/PP、2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值分别为 2.72、5.20、4.45。2%BP/PP 残炭的石墨化程度远高于 2%ZHS/PP 残炭, 残炭的石墨化程度与 SEM 图像一一对应, 证实了 BP 的凝聚相阻燃机制。BP 催化成炭的机制是温度升高后, 高分子材料里的 BP 开始受热分解, BP 被氧化为 PO<sub>x</sub> 和磷酸衍生物, 这些磷酸衍生物可以催化高分子交联碳化, 在分子表面形成一层致密的炭层, 从而阻断高分子材料与氧气的接触, 减缓高分子材料的燃烧速度, 从而起到凝聚相阻燃作用<sup>[17, 34]</sup>。ZHS 也有一定的成炭效果, 在温度较低时 ZHS 开始吸热分解成水和锡酸, 随着温度的升高, 锡酸会进一步分解产生氧化锡, 它可以覆盖在材料表面形成一层保护层, 防止可燃物的溢出和氧气的进入, 从而起到阻燃成炭效果<sup>[39, 45]</sup>。

## 2.6 ZHS-BP/PP 复合材料的力学性能

使用电子万能试验机, 对 PP、2%ZHS/PP、

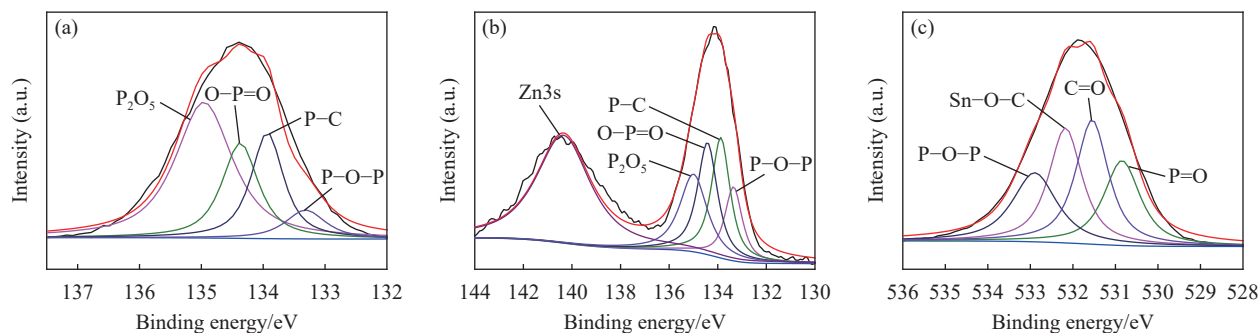


图 9 2%BP/PP P2p (a)、1%ZHS-1%BP P2p (b)、1%ZHS-1%BP/PP O1s (c) 残炭 XPS 图谱

Fig. 9 XPS spectra of carbon residue of 2%BP/PP P2p (a), 1%ZHS-1%BP/PP P2p (b) and 1%ZHS-1%BP/PP O1s (c)

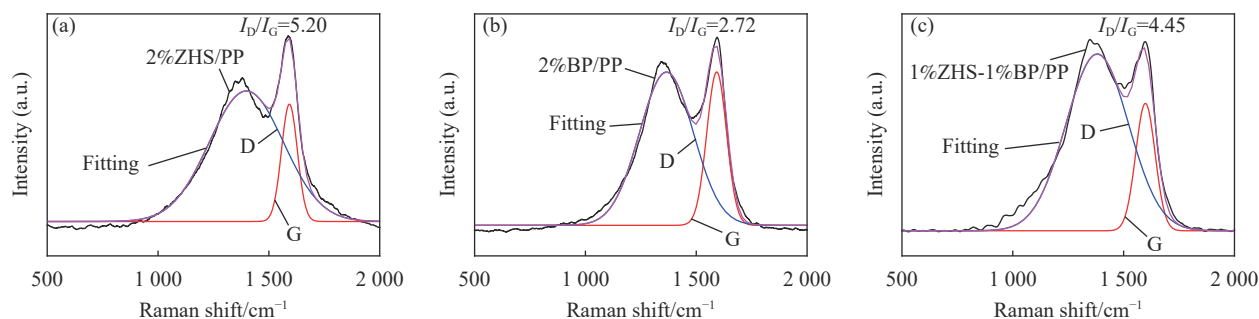


图 10 2%ZHS/PP (a)、2%BP/PP (b)、1%ZHS-1%BP/PP (c) 残炭拉曼图谱

Fig. 10 Raman patterns of carbon residue of 2%ZHS/PP (a), 2%BP/PP (b) and 1%ZHS-1%BP/PP (c)

2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP 分别进行拉伸测试，探讨阻燃剂对 PP 力学性能的影响，结果如图 11 所示。与纯 PP 相比，ZHS 的添加会降低 PP 的力学性能，原因是添加 ZHS 会在 PP 材料中团聚，分散情况如图 12(b) 所示，导致 PP 力学性能变差。BP 的添加使 PP 的拉伸强度和断裂伸长率都减小，

拉伸强度降低了 6.2%，断裂伸长率减小了 1.35%。这说明即使是少量 BP 的添加，也会导致 PP 的力学性能变差，原因是 BP 与 PP 的相容性较差，分散情况如图 12(c) 所示。ZHS-BP 复合纳米材料的加入使 PP 的拉伸强度增大了 6.7%，断裂伸长率提高了 2.69%。从图 12(d) 可以看出，1%ZHS-1%BP/PP

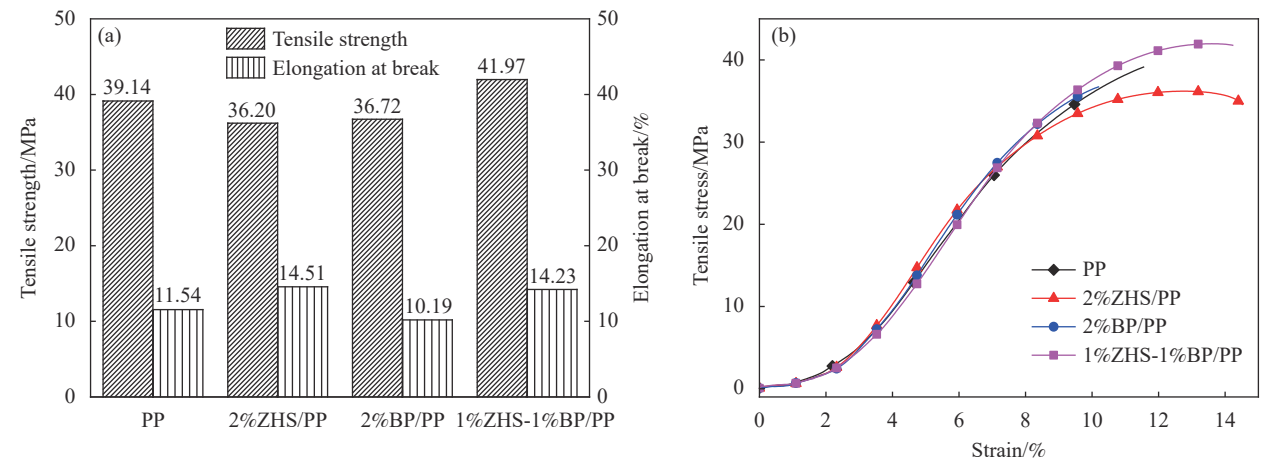


图 11 PP、2%ZHS/PP、2%BP/PP、1%ZHS-1%BP/PP 复合材料拉伸性能 (a)、应力-应变曲线 (b)  
Fig. 11 Tensile properties (a), stress-strain curves (b) of PP, 2%ZHS/PP, 2%BP/PP and 1%ZHS-1%BP/PP composites

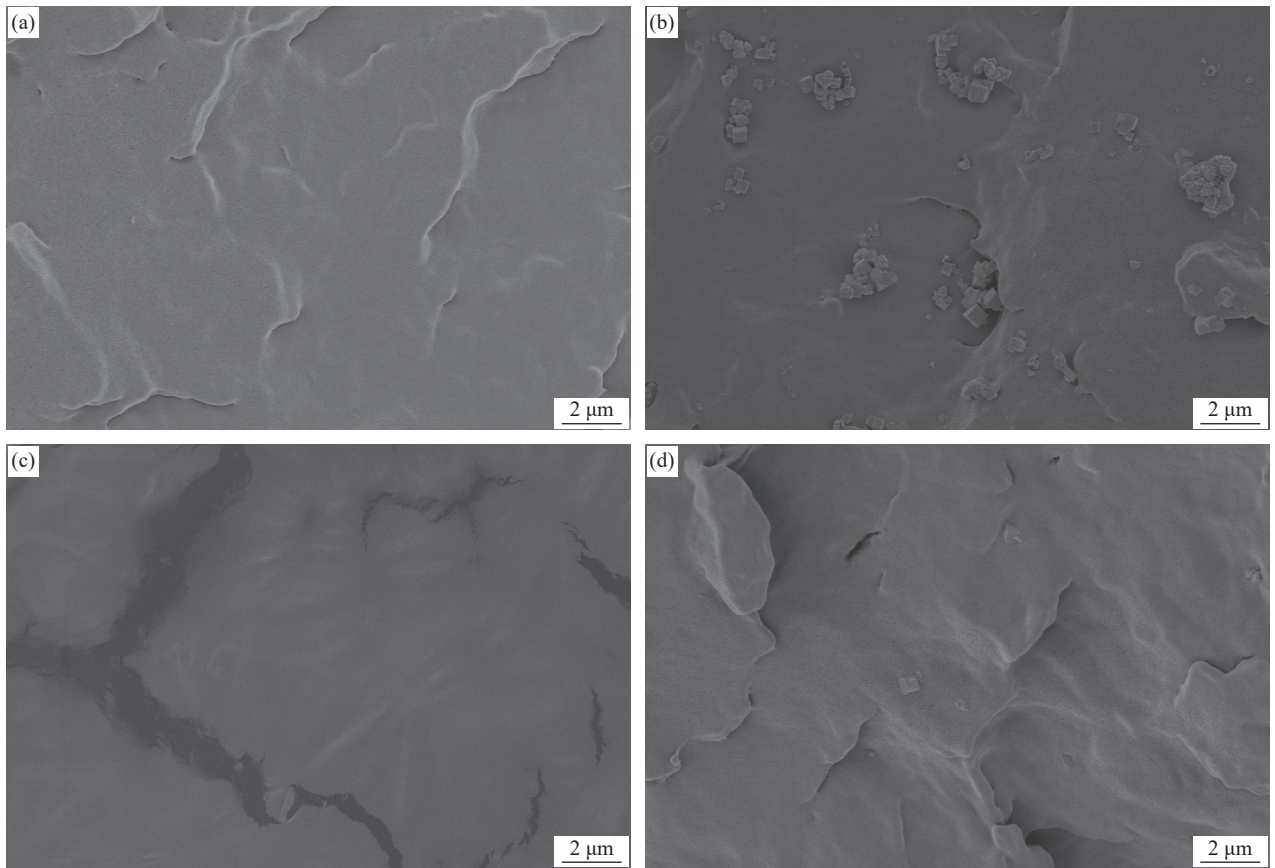


图 12 PP(a)、2%ZHS/PP(b)、2%BP/PP(c)、1%ZHS-1%BP/PP(d) 断裂表面 SEM 图像  
Fig. 12 SEM images of fractured surfaces of PP (a), 2%ZHS/PP (b), 2%BP/PP (c) and 1%ZHS-1%BP/PP (d)

中未见团聚产生,表明力学性能的全面提高得益于 ZHS-BP 与 PP 拥有更好的相容性。

### 3 结论

(1) 黑磷 (BP) 与羟基锡酸锌 (ZHS) 以质量比为 1:1 球磨混合后的初始分解温度较 BP 提高了 10.6℃。BP 与 ZHS 的加入均能提高聚丙烯 (PP) 的热稳定性并增加其残炭含量。当 ZHS-BP 的添加量为 2wt% 时,复合材料在 800℃ 时归一化后的残炭量较纯 PP 提高了 2.02%。

(2) 添加 2wt% BP 可以使 PP 材料的极限氧指数提升至 23.8%,并使热释放速率峰值 (PHRR) 和总热释放量 (THR) 分别降低 32.52%、17.80%,但会增加 PP 燃烧时的 CO 释放。ZHS 的引入可以使 PP 的烟气降低。1%ZHS-1%BP/PP 复合材料的烟气平均比消光面积 (av-SEA) 和 CO 释放较 2%BP/PP 降低了 15.42% 和 29.76%。

(3) 单独添加 2wt% BP 会降低 PP 的拉伸强度和断裂拉伸率,但添加 2wt% ZHS-BP 可以消除对 PP 力学性能的负面影响。1%ZHS-1%BP/PP 复合材料的拉伸强度和断裂拉伸率较 2%BP/PP 提高了 12.51% 和 4.04%。

(4) BP 可以降低 PP 燃烧时的有效燃烧热,并在燃烧时起到催化成碳的作用,在分子表面形成一层致密的炭层隔绝氧气与可燃气体的传递。对比 BP 阻燃非聚烯烃体系的研究结果,可以将 BP 与含氧阻燃剂相结合,可能具有更好的阻燃效果。

### 参考文献:

- [1] JIANG Z W, LIU G S. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with melamine-formaldehyde-tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate resin and its flame retardancy in polypropylene[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(107): 88445-88455.
- [2] DANG L, TANG D L, DU X L, et al. Synergistic effects of magnesium oxysulfate whisker and multiwalled carbon nanotube on flame retardancy, smoke suppression, and thermal properties of polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(40): 49210.
- [3] MARTINS R C, CUNHA REZENDE M J, CHAER NASCIMENTO M A, et al. Synergistic action of montmorillonite with an intumescent formulation: The impact of the nature and the strength of acidic sites on the flame-retardant properties of polypropylene composites[J]. *Polymers*, 2020, 12(12): 2781.
- [4] XU S, ZHANG M, LI S Y, et al. Intercalation of a novel containing nitrogen and sulfur anion into hydrotalcite and its highly efficient flame retardant performance for polypropylene[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 191: 105600.
- [5] PEREZ N, QI X L, NIE S, et al. Flame retardant polypropylene composites with low densities[J]. *Materials*, 2019, 12(1): 152.
- [6] ZHAO W J, CHENG Y M, LI Z W, et al. Improvement in fire-retardant properties of polypropylene filled with intumescent flame retardants, using flower-like nickel cobaltate as synergist[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(3): 2702-2716.
- [7] YIN S H, REN X L, LIAN P C, et al. Synergistic effects of black phosphorus/boron nitride nanosheets on enhancing the flame-retardant properties of waterborne polyurethane and its flame-retardant mechanism[J]. *Polymers*, 2020, 12(7): 1487.
- [8] YU S W, XIAO S J, ZHAO Z W, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate by polyurethane with segment of dipentaerythritol and its application in flame retardant polypropylene[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(7): 1735-1743.
- [9] XU S, LI S Y, ZHANG M, et al. Fabrication of green alginate-based and layered double hydroxides flame retardant for enhancing the fire retardancy properties of polypropylene[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 234: 115891.
- [10] WANG H Z, NIU H, DONG J Y. Inherently flame retardant polypropylene copolymer[J]. *Polymer*, 2017, 126: 109-115.
- [11] YU G X, MA C, LI J. Flame retardant effect of cytosine pyrophosphate and pentaerythritol on polypropylene[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 180: 107520.
- [12] REN X L, LIAN P C, XIE D L, et al. Properties, preparation and application of black phosphorus/phosphorene for energy storage: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(17): 10364-10386.
- [13] LIU Y J, GAO P F, ZHANG T M, et al. Azide passivation of black phosphorus nanosheets: Covalent functionalization affords ambient stability enhancement[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 131(5): 1493-1497.
- [14] LI B, LAI C, ZENG G, et al. Black phosphorus, a rising star 2D nanomaterial in the post-graphene era: Synthesis, properties, modifications, and photocatalysis applications[J]. *Small*, 2019, 15(8): 1804565.
- [15] REN X L, MEI Y, LIAN P C, et al. A novel application of phosphorene as a flame retardant[J]. *Polymers*, 2018, 10(3): 227.
- [16] QIU S L, ZOU B, ZHANG T, et al. Integrated effect of  $\text{NH}_2$ -functionalized/triazine based covalent organic framework black phosphorus on reducing fire hazards of epoxy nano-

- composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126058.
- [17] QIU S L, ZHOU Y F, ZHOU X, et al. Air-stable polyphosphazene-functionalized few-layer black phosphorene for flame retardancy of epoxy resins[J]. *Small*, 2019, 15(10): e1805175.
- [18] REN X L, MEI Y, LIAN P C, et al. Fabrication and application of black phosphorene/graphene composite material as a flame retardant[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 193.
- [19] ZOU B, QIU S L, REN X Y, et al. Combination of black phosphorus nanosheets and MCNTs via phosphorus carbon bonds for reducing the flammability of air stable epoxy resin nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121069.
- [20] ZHOU Y F, HUANG J L, WANG J L, et al. Rationally designed functionalized black phosphorus nanosheets as new fire hazard suppression material for polylactic acid[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 178: 109194.
- [21] LIU F, ZHOU Y L, GAO Q, et al. Preparation of zinc hydroxystannate coated dendritic-fibrillar barium carbonate and its flame retardant effect on soft poly (vinyl chloride)[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics*, 2020, 59(11): 659-671.
- [22] WANG W, KAN Y C, LIU J J, et al. Self-assembly of zinc hydroxystannate on amorphous hydrous  $\text{TiO}_2$  solid sphere for enhancing fire safety of epoxy resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 340: 263-271.
- [23] LIU X W, WU W H, QI Y X, et al. Synthesis of a hybrid zinc hydroxystannate/reduction graphene oxide as a flame retardant and smoke suppressant of epoxy resin[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(2): 553-559.
- [24] KIM J S, SONG J E, LIM D, et al. Flame-retardant mechanism and mechanical properties of wet-spun poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) fibers with antimony trioxide and zinc hydroxystannate[J]. *Polymers*, 2020, 12(11): 2442.
- [25] LEE S H, YI G R, LIM D Y, et al. Study on the flame retardant and mechanical properties of wet-spun poly(acrylonitrile-co-vinylchloride) fibers with antimony trioxide and zinc hydroxystannate[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(4): 779-786.
- [26] SANG B, LI Z W, YU L G, et al. Preparation of zinc hydroxystannate-titanate nanotube flame retardant and evaluation its smoke suppression efficiency for flexible polyvinyl chloride matrix[J]. *Materials Letters*, 2017, 204: 133-137.
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 塑料-用氧指数法测定燃烧行为-第2部分: 室温试验: GB/T 2406.2—2009 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2009.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics—Determination of burning behaviour by oxygen index method—Part 2: Ambient temperature test: GB/T 2406.2—2009* [S]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2009 (in Chinese).
- [28] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 塑料-燃烧性能的测定-水平法和垂直法: GB/T 2408—2008 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics—Determination of burning characteristics—Horizontal and vertical test: GB/T 2408—2008* [S]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2008 (in Chinese).
- [29] 国际标准化组织. 对火的反应试验. 热释放率、发烟率和质量损失率. 第1部分: 热释放率(锥形热量计法): ISO 5660-1—2002 [S]. 日内瓦: 瑞典标准协会, 2002.
- International Organization for Standardization. *Reaction to fire test. Heat release rate, smoke emission rate and mass loss rate. Part 1: Rate of heat release (cone calorimeter method): ISO 5660-1—2002* [S]. Geneva: Swedish Standards Institute, 2002 (in Chinese).
- [30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 塑料-拉伸性能的测定-第2部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2006 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics—Determination of tensile properties—Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2006* [S]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2006 (in Chinese).
- [31] CAI W, CAI T M, HE L X, et al. Natural antioxidant functionalization for fabricating ambient-stable black phosphorus nanosheets toward enhancing flame retardancy and toxic gases suppression of polyurethane[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121971.
- [32] LONG M Y, PENG S, DENG W S, et al. A robust superhydrophobic PDMS@ZnSn(OH)(6) coating with under-oil self-cleaning and flame retardancy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(43): 22761-22771.
- [33] QIU S, ZOU B, SHENG H B, et al. Electrochemically exfoliated functionalized black phosphorene and its polyurethane acrylate nanocomposites: Synthesis and applica-

- tions[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2019, 11(14): 13652-13664.
- [34] QU Z, WU K, JIAO E, et al. Surface functionalization of few-layer black phosphorene and its flame retardancy in epoxy resin[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2020, 382: 122991.
- [35] QU Z C, WANG K X, XU C A, et al. Simultaneous enhancement in thermal conductivity and flame retardancy of flexible film by introducing covalent bond connection[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2021, 421: 129729.
- [36] ZHU X J, ZHANG T M, SUN Z J, et al. Black phosphorus revisited: A missing metal-free elemental photocatalyst for visible light hydrogen evolution[J]. [Advanced Materials](#), 2017, 29(17): 1605776.
- [37] HAN L X, LIU J, WANG Z J, et al. Shape-controlled synthesis of  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  crystallites and their HCHO-sensing properties[J]. [CrystEngComm](#), 2012, 14(10): 3380-3386.
- [38] LI H Q, HONG W S, CUI Y M, et al. High photocatalytic activity of C- $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  catalysts prepared by hydrothermal method[J]. [Journal of Molecular Catalysis A: Chemical](#), 2013, 378: 164-173.
- [39] QU H Q, WU W H, ZHENG Y J, et al. Synergistic effects of inorganic tin compounds and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  on thermal properties and flame retardancy of flexible poly(vinyl chloride)[J]. [Fire Safety Journal](#), 2011, 46(7): 462-467.
- [40] SHI Y Q, GUI Z, YU B, et al. Graphite-like carbon nitride and functionalized layered double hydroxide filled polypropylene-grafted maleic anhydride nanocomposites: Comparison in flame retardancy, and thermal, mechanical and UV-shielding properties[J]. [Composites Part B: Engineering](#), 2015, 79: 277-284.
- [41] CAI W, LI Z X, MU X W, et al. Barrier function of graphene for suppressing the smoke toxicity of polymer/black phosphorous nanocomposites with mechanism change[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2021, 404: 124106.
- [42] QU Z C, WU K, MENG W H, et al. Surface coordination of black phosphorene for excellent stability, flame retardancy and thermal conductivity in epoxy resin[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2020, 397: 125416.
- [43] GU M L, LI Y H, ZHANG M, et al. Bismuth nanoparticles and oxygen vacancies synergistically attired  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  with optimized visible-light-active performance[J]. [Nano Energy](#), 2021, 80: 105415.
- [44] LIU L, WANG W, SHI Y Q, et al. Electrostatic-interaction-driven assembly of binary hybrids towards fire-safe epoxy resin nanocomposites[J]. [Polymers](#), 2019, 11(4): 724.
- [45] YANG L, WANG Y Y. Smoke suppressant and flame retardant properties of PVC/zinc hydroxystannate composites[J]. [Advanced Materials Research](#), 2012, 512: 2804-2807.