PE/木粉/MRP/Nano-MH 共混材料的阻燃及 热分解动力学研究

赵伊漫,郭玉花,马舒慧,杜学义,刘晓橦,杨应龙,王烨,杨雅婷 (天津商业大学 机械工程学院,天津 300134)

摘要:目的 研究微胶囊红磷(MRP)和纳米氢氧化镁(Nano-MH)协同阻燃木塑复合材料(WPC)的 阻燃效果及阻燃机理。方法 以 MRP 为主阻燃剂,Nano-MH 为协效阻燃剂,低密度聚乙烯(LDPE)、 线型低密度聚乙烯(LLDPE)和木粉为基础物质,采用二次造粒和注射成型法制备阻燃木塑材料 (WPC/MRP/MH)。通过燃烧等级测定、极限氧指数(LOI)测定和热重谱图(TG)分析阻燃剂对复合 材料阻燃性的影响,利用 Flynne-Walle-Ozawa(FWO)方法研究 WPC 和 WPC/MRP/MH 的热分解行为, 并采用 Criado 方法推断 WPC/MRP/MH 的反应机理。结果 复合材料 MRP 质量分数为 12.5%时阻燃等级 达到 UL94 V-0 级,LOI 值高达 28.3%;WPC/MRP/MH 的 t_{onset} 、 t_{endset} 和 t_p 均高于 WPC,且在热分解后 期 FWO 方法得到的表观活化能(E_a)逐渐增加,材料热稳定性明显提高;WPC/MRP/MH 的反应机理 函数为 $g(\alpha)=[-ln(1-\alpha)]^{1/n}$ 、 $f(\alpha)=n(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/n}$,热分解机理为成核后增长。结论 MRP 和 Nano-MH 复配有效提高了 WPC 的热稳定性,复合材料的阻燃性能得到显著提高。 关键词:微胶囊红磷;纳米氢氧化镁;木塑材料;阻燃;热分解动力学 中图分类号:TB332 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2023)03-0016-07 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.03.003

Flame Retardancy and Thermal Decomposition Kinetics of PE/Wood Flour/MRP/Nano-MH Blend Material

ZHAO Yi-man, GUO Yu-hua, MA Shu-hui, DU Xue-yi, LIU Xiao-tong, YANG Ying-long, WANG Ye, YANG Ya-ting

(School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

ABSTRACT: The work aims to study the flame retardant effect and flame retardant mechanism of microencapsulated red phosphorus (MRP) and nanometer magnesium hydroxide (Nano-MH) flame retardant wood-plastic composite (WPC). MRP was used as the main flame retardant. Nano-MH was used as a synergistic flame retardant. Low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE) and wood flour were used as the basic materials to prepare flame-retardant wood-plastic materials (WPC/MRP/MH). The effects of flame retardants on the flame retardancy of composites were analyzed by determination of combustion grade, limiting oxygen index (LOI) and thermogravimetry (TG). The thermal decomposition behavior of WPC and WPC/MRP/MH was studied through the Flynne-Walle-Ozawa (FWO) method. The reaction mechanism of WPC/MRP/MH was deduced by the Criado method. It was showed when the MRP mass fraction of the composite was 12.5%, the flame retardant grade reached UL94 V-0, the LOI value was up to

收稿日期: 2022-07-01

基金项目: 天津市自然科学基金企业科技特派员项目(17JCTPJC53600); 大学生创新创业训练计划项目(202210069010) 作者简介: 赵伊漫(1998—), 女,硕士生,主攻新型包装材料。

通信作者:郭玉花(1973—),女,博士,副教授,主要研究方向为阻燃材料和功能性保鲜材料。

28.3%; the T_{onset} , T_{endset} and T_{p} of WPC/MRP/MH were higher than those of WPC, and the apparent activation energy (E_{a}) obtained by FWO method gradually increased in the later stage of thermal decomposition, and the thermal stability of the material was significantly improved; The reaction mechanism function of WPC was $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$, $f(\alpha)=n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$. The thermal decomposition mechanism was growth after nucleation. The compounding of MRP and Nano-MH effectively improves the thermal stability of WPC. The flame retardant properties of the composites are significantly improved.

KEY WORDS: microencapsulated red phosphorus; nano-magnesium hydroxide; wood-plastic material; flame retardant; thermal decomposition kinetics

木塑复合材料(Wood Plastic Composite,WPC) 是以热塑性高分子材料和木粉、稻壳、秸秆等植物纤 维为原料复合而成的新型环保材料,兼具塑料和木材 的特点^[1-3]。WPC 因其可循环利用、防水、防虫、加 工性好等优点,被广泛应用于建筑、包装、家具和运 输等领域^[4]。WPC 的易燃性严重限制了它的应用领 域,为此,WPC 的阻燃改性研究显得非常重要^[5]。 Zhang 等^[6]以生物炭、木粉、高密度聚乙烯为原料, 分别选用氢氧化镁(MH)和氢氧化铝(ATH)为阻 燃剂制备阻燃 WPC。结果表明,MH 和 ATH 均能够 有效提高材料的阻燃性能,且 MH 的阻燃效果更好。 Gibier 等^[7]将含有磷或氯基团的辐射固化树脂作为阻 燃剂浸渍软木和热带木制备 WPC,获得阻燃性能良 好的复合材料。

作为高效、低成本的环保型阻燃剂^[8],微胶囊红 磷(MRP)在聚合物阻燃中具有广泛应用^[9-10]。Cheng 等^[11]将 MRP 用作环氧树脂阻燃剂,质量分数仅为 7% 时,极限氧指数(LOI)就高达 30.6%。Liu 等^[12]研 究发现 MH 和 MRP 对聚苯乙烯的阻燃有明显的协同 作用。

文中选用 MRP 和纳米氢氧化镁(Nano-MH)对 聚乙烯基 WPC 进行阻燃改性,通过热失重分析 (TGA)和微商热重法(DTG)研究阻燃 WPC 的热 稳定性,采用 FWO 和 Criado 法计算材料的热分解动 力学参数并推断其反应机理。

1 实验

1.1 原料及仪器设备

主要原料:LDPE,LD-163,中石化北京燕山分 公司;LLDPE,FV-149M,韩国SK energy;松木粉 (>80目),天津市吉利光大包装有限公司;MRP(粒 径<5 μm,密胺树脂包覆,密胺树脂质量分数为15%, 红磷质量分数为85%),深圳点石坊科技有限公司; Nano-MH(粒径为40~50 nm,纯度≥99.5%),杭州 恒纳新材料有限公司。

主要仪器设备:双螺杆挤出造粒系统, LTE-26-32,瑞典 LRBTECH 公司;热重分析仪, DTG-60型,日本岛津公司;小型注模制样机, RR/TSMP,英国 RAY-RAN 公司;水平垂直燃烧测 定仪,TTech-GBT2408,泰思泰克(苏州)检测仪器 科技有限公司;氧指数测定仪,JF-3型,承德市大 加仪器有限公司。

1.2 木塑复合材料的制备

将低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、木粉、MRP和Nano-MH以一定比例混 合,经双螺杆挤出造粒系统进行二次造粒。机头到料 斗的各段温度依次设定为160、165、175、180、180、 165、155和140℃,螺杆转速设定为27 rad/min。样 品配方见表1。

通过注射成型法制备阻燃样条,依据 ISO 37.2 标 准制备条状样条,条状样条外观尺寸为 80 mm×10 mm× 4 mm,料筒温度为 190 ℃,模具温度为 80 ℃,注模 时间为 80 s。

MRP Nano-MH 样品 LDPE LLDPE 木粉质量 质量 质量 质量/g 质量/g 代号 分数/% 分数/% 分数/% WPC 100 100 30 0 0 WPC/MRP5/ 100 100 5 10 30 MH WPC/MRP12.5/ 100 100 12.5 10 30 MH

表 1 样品配方 Tab.1 Formula of sample

1.3 燃烧等级测定

根据 GB/T 2048—2008 对复合材料进行垂直燃烧等级测定,将样条垂直夹在夹具上,火焰中心置于距样条底部 10 mm 的位置,点燃 10 s 后立即移走火焰,待样条余焰熄灭后立即用火焰点燃样条 10 s,并分别记录移开火焰后余焰燃烧时间,第 1 次和第 2 次的余焰燃烧时间分别记为 t₁和 t₂。表 2 为 UL 94 垂直燃烧等级测定标准,每个配方取 5 个试样。

1.4 极限氧指数测定

按照 GB/T 2406.2—2009 对复合材料的极限氧指数进行测定,LOI 值<22%属于易燃材料,LOI 值在22%~27%属可燃材料,LOI 值>27%属难燃材料。

| 表 2 | 垂直燃烧等级判别标准 |
|----------------|----------------------------------|
| Tab.2 Criterio | on for vertical combustion grade |

| 计投始达面色 | 等级(UL 94) | | | |
|--|-----------|--------|--------|--|
| 风杆燃烷现象 | V-0 | V-1 | V-3 | |
| 单根样品的余焰时间(t ₁ /t ₂) | ≤10 s | ≤30 s | ≤30 s | |
| 一组样品的余焰总时间 (t_1+t_2) | ≤50 s | ≤250 s | ≤250 s | |
| 熔滴是否点燃棉花 | 否 | 否 | 是 | |

1.5 热重分析

根据 ASTME 1641—16 研究热分解行为。采用空 气气氛, 空气流速为 30 mL/min, 测试温度范围为室 温到 800 ℃,试样质量为 6.5~7.5 mg。升温速率选 择 15、20 和 25 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性分析

根据表3中测试结果可知,WPC/MRP5/MH的LOI 值为 21.5%, 能自熄, 但有熔滴; WPC/MRP12.5/MH 的 LOI 值达到 28.3%, 在燃烧过程中无熔滴滴落, 垂直 燃烧达到 UL 94 V-0 级。由此可知, MRP 和 MH 的加 入有效提高了 WPC 的阻燃性。WPC/MRP5/MH 和 WPC/MRP12.5/MH 样条燃烧后照片见图 1。

2.2 热稳定性分析

MRP、Nano-MH、WPC、WPC/MRP5/MH 和 WPC/MRP12.5/MH 在 15 ℃/min 升温速率下的 TGA 和 DTG 曲线见图 2—3, 外推初始和终止分解温度 (tonset、tendset, TGA 曲线斜率最大时切线与平台延伸 线交点所对应的温度)、DTG 曲线峰值温度(t_p)^[13] 和残留率见表4。

从图 2 可以看出, MRP 在温度较低时由于囊壳 的保护几乎无质量损失。当温度高于 390.5 ℃后残留 率从 97.2%急剧增加至 120.2%, 说明此时囊壳破裂, 暴露的红磷在空气中与氧气、水发生反应,其反应 过程见式(1)—(2), 主要产物为五氧化二磷(P₂O₅) 和偏磷酸(HPO₃),因此质量增加^[14-15]。温度在 474.8 ℃ 后,随温度的升高,残留率逐渐下降。Nano-MH的质

量损失主要发生在 383.6~414.8 ℃,这是由于 Nano-MH 受热分解成 MgO 和 H₂O 所致。



b WPC/MRP12.5/MH

图 1 阻燃 WPC 燃烧后的照片 Fig.1 Photos of flame retardant WPC after combustion

| $P_4+5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ | (1) |
|---|-----|
| $P_4O_{10}+2H_2O \rightarrow (HPO_3)_4$ | (2) |

如图 3 所示,与 WPC 相比,WPC/MRP5/MH、 WPC/MRP12.5/MH的TGA和DTG曲线均向右偏移, 且在失重阶段存在平台期,说明 MRP 和 MH 的加入 使复合材料需要在更高的温度下才能发生热分解。如 表4所示,在同一升温速率下,WPC、WPC/MRP5/MH、 WPC/MRP12.5/MH 的 tonset、tendset 以及 tp 依次升高, WPC/MRP5/MH和MRP12.5/MH/WPC的残留率为分 别比 WPC 的高 9.47%、14.48%, 阻燃剂的加入有效 阻止了复合材料的热分解,且阻燃剂添加量越多热稳 定性越好。

由表 4 可知, MRP 与 Nano-MH 的 tonset 比 WPC 的高。在木塑复合材料受热时,首先木塑复合材料受 热分解,随后温度达到 MRP 的 t_{onset} 时, MRP 在空气 气氛中生成磷的氧化物^[16],温度继续升高,Nano-MH 开始分解生成 H₂O。其中磷的氧化物与水反应生成的 磷酸盐及其衍生物可附着于材料表面,起到隔热隔氧 作用,这类物质具有良好的脱水性,可以加速材料表 面炭层的形成和促进 Nano-MH 的脱水反应生成 MgO, MgO 能参与炭层的组成,使得炭层更加稳定,从而隔 绝热量和可燃气体^[17]。上述分析可以说明, MRP 和 Nano-MH 在阻燃过程中存在良好的协同作用。

| Tab.3 Vertical combustion grade and LOI value | | | | | | |
|---|------------|---|---|---|----------|------------|
| 样品代号 | 实验现象 | 一次点燃单 根样条最长 余焰时间 (t₁)/s | 二次点燃单根 样条最长余焰 时间(t ₂)/s | 一组样品的余焰总 时间(t ₁ +t ₂)/s | 阻燃 等级 | LOI 值/% |
| WPC | 一次点燃燃尽,有熔滴 | | | | | 18.1 |
| WPC/MRP5/MH | 能自熄,有熔滴 | 0 | 49 | 296 | | 21.5 |
| WPC/MRP12.5/MH | 能自熄,无熔滴 | 0 | 9 | 33 | V-0 | 28.3 |

表 3 垂直燃烧等级和 LOI 值





2.3 热分解动力学分析

2.3.1 FWO 方法求解热分解动力学参数

Flynne-Walle-Ozawa(FWO)方法可在未知反应 机理的情况下计算活化能,表达式见式(3)。

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right] - 2.314 - 0.4567 \frac{E_a}{RT}$$
(3)

式中: α 为转化率; T为温度; A为指前因子; β 为升温速率; E为活化能; R为气体常数,其值为 8.314 J/(K·mol); $g(\alpha)$ 为 α 的积分函数。

选取实验数据中相同 α 在不同 β (15、20、 25 °C/min)时对应的温度(T_{15} , T_{20} , T_{25}), 绘制 lg β -1/T的关系曲线,采用最小二乘法对该曲线进行拟合,拟 合曲线斜率(b)与式(1)中斜率(-0.4567E/R)相等, 从而可求得活化能^[18-19]。木塑复合材料的 lg β -1 000/T拟合曲线见图 4, FWO 方法的计算结果见表 5。

从图 4 可以看出,复合材料的拟合曲线几乎平行,说明在热分解过程中存在相同的反应机理。由表 5 可知,复合材料的拟合相关系数(r)均大于 0.9,说明数据可靠。复合材料的 *E*a 均呈现先减小后增大

的趋势,这是由于随着温度的升高,MPR 氧化和Nano-MH 分解的产物促进阻燃 WPC 表面稳定炭层的形成,有效地隔绝热量和可燃气体,减缓进一步分解。当转化率为0.6、0.7和0.8时,MRP12.5/MH/WPC的 *E*a分别比 WPC 的高出18.43、30.63、18.39 kJ/mol,进一步说明随着温度升高,MRP和Nano-MH逐渐发挥阻燃作用,使WPC/MRP12.5/MH的*E*a逐渐增大,热分解变得更加困难。



图 3 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线 Fig.3 TGA and DTG curves of composites

表 4 15 °C/min 升温速率下的热重数据 Tab.4 Thermogravimetric data at 15 °C/min heating rates

| 样品代号 | $t_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$ | $t_{\rm endset}/^{\circ}{\rm C}$ | $t_{\rm p}/^{\rm o}{\rm C}$ | 残留 率/% |
|----------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------|
| MRP | 325.6 | 510.5 | 758.8 | 19.20 |
| Nano-MH | 383.6 | 393.6 | 654.9 | 70.11 |
| WPC | 288.7 | 452.4 | 594.1 | 0.19 |
| WPC/MRP5/MH | 321.9 | 461.1 | 622.2 | 9.66 |
| WPC/MRP12.5/MH | 323.1 | 472.5 | 667.6 | 14.67 |



2.3.2 Criado 方法推测热分解反应机理

采用 Criado 方法绘制 Z(a)/Z(0.5)-a 关系曲线推断 阻燃 WPC 的热分解机理,进一步了解固相热分解过程。 表 6 列举了常见的 10 种反应机理模型,分为 An、Fn、 Dn 和 Rn 等 4 类,分别描述了分解过程中的核形成,

与材料结构传热能力相关的蒸发过程,由样品表面控制的反应机制以及原子核的随机退化^[20]。式(4)为 Criado方法的表达式,以 α =0.5为参考点,每个反应机理的曲线相互相交于 $Z(\alpha)/Z(0.5)=1$,其中[$f(\alpha)g(\alpha)/f(0.5)g(0.5)$]- α 和[$(T_{\alpha}/T_{0.5})^{2}\times(d\alpha/dt)_{\alpha}/(d\alpha/dt)$]- α 分别为反应机理和实验数据与 α 之间的关系曲线。通过比较反应机理模型和实验数据的 $Z(\alpha)/Z(0.5)-\alpha$ 关系曲线,推断复合材料的固相反应机理^[21]。

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(0.5)} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0.5)g(0.5)} = \left(\frac{T_{\alpha}}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{\alpha}}{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{0.5}}$$
(4)

式中: *t* 为时间; *f*(*a*)为与描述固相动力学反应物 理模型相关的代数表达式。

表 5 FWO 方法的计算结果 Tab.5 Calculation results of FWO method

| 样品代号 | α | b | r | $E_{a}/(kJ \cdot mol^{-1})$ |
|----------------|-----|-----------|---------|-----------------------------|
| WPC | 0.5 | -8.804 28 | 0.984 0 | 160.28 |
| | 0.6 | -6.694 91 | 0.981 2 | 121.88 |
| | 0.7 | -6.228 48 | 0.965 9 | 113.39 |
| | 0.8 | -6.942 57 | 0.982 8 | 126.39 |
| WPC/MRP5/MH | 0.5 | -6.278 38 | 0.992 4 | 114.29 |
| | 0.6 | -6.298 86 | 0.994 2 | 114.67 |
| | 0.7 | -6.276 95 | 0.998 9 | 114.27 |
| | 0.8 | -6.383 74 | 0.998 7 | 116.21 |
| MRP12.5/MH/WPC | 0.5 | -8.041 93 | 0.991 6 | 146.40 |
| | 0.6 | -7.707 23 | 0.964 0 | 140.31 |
| | 0.7 | -7.911 27 | 0.928 4 | 144.02 |
| | 0.8 | -7.952 94 | 0.924 1 | 144.78 |

由上述分析可知,WPC、WPC/MRP5/MH和WPC/MRP12.5/MH反应机理相同,文中以WPC/MRP12.5/MH反应机理为例推测复合材料的反应机理,结果见图5。从图5中可以看出,WPC/MRP12.5/MH的反应机理与An反应机理曲线最接近,因此,WPC/MRP12.5/MH的反应机理函数为 $g(\alpha)$ = $[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$ 、 $f(\alpha)=n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$,反应机理为成核后增长。这说明阻燃WPC在热分解过程中随温度升高分解产物先形成新的结晶核,随后晶核逐渐吸收游离的基团,此阶段分解反应较为剧烈,最后伴随着晶核长大形成稳定的结构。

| | | _ | | |
|--|------|---------------------------------------|---|---|
| 反应机理 | 模型代号 | $g(\alpha)$ | $f(\alpha)$ | - |
| Avrami Equation: Two-Dimensional Nucleation | A2 | $\left[-\ln(1{-}\alpha)\right]^{1/2}$ | $2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ | |
| Avrami Equation: Three-Dimensional Nucleation | A3 | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ | $3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ | |
| Avrami Equation: Four-Dimensional Nucleation | A4 | $\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/4}$ | $4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ | |
| Random Nucleation with Two Nucleus of Individual Particle | F2 | $1/(1-\alpha)$ | $(1-\alpha)^2$ | |
| Random Nucleation with Two Nucleus of Individual Particle | F3 | $1/(1-\alpha)^2$ | $0.5(1-\alpha)^3$ | |
| One Dimensional Diffusion | D1 | α^2 | α/2 | |
| Two Dimensional Diffusion | D2 | $(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$ | $\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{-1}$ | |
| Three Dimensional Diffusion | D3 | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ | $3(1-\alpha)^{2/3}/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$ | |
| Contracting Cylinder: Two Dimensional Phase Boundary Reaction | R2 | $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ | $2(1-\alpha)^{1/2}$ | |
| Contracting Sphere: Three Dimensional Phase Boundary Reaction | R3 | $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ | $3(1-\alpha)^{2/3}$ | |
| | | | | |

表 6 固相反应中常见的 10 种反应机理模型 Tab.6 10 reaction mechanism models common in solid phase reaction



图 5 反应机理 Fig.5 Reaction mechanism

3 结语

文中通过二次造粒和注射成型法制备 WPC/MRP/MH复合材料,进行热稳定性和热分解动 力学分析,同时进行热分解反应机理的推断,得出结 论如下:

1) WPC/MRP12.5/MH 的阻燃等级达到 UL94 V-0级, LOI 值高达 28.3%, 复合材料的阻燃性提高。

2)在同一升温速率下,MRP 与 Nano-MH 的加 入使复合材料的 TGA 和 DTG 曲线右移, t_{onset} 、 t_{endset} 和 t_p 升高,且在热分解过程出现平台期,说明 WPC 在更高的温度下才能进一步的分解。

3) 在转化率 0.6~0.8 内,采用 FWO 方法计算 得到的 *E*_a 值呈现逐渐升高的趋势,材料的热稳定性 提高。 4)通过 Criado 法推断出 WPC/MRP12.5/MH 的反应 机理函数为 g(α)=[-ln(1-α)]^{1/n}、f(α)=n(1-α)·[-ln(1-α)]^{1/n}, 热分解机理为成核后增长。

参考文献:

[1] 曹明浪,张涛,曹金星,等.亚临界流体挤出法制备 高密度聚乙烯/木粉复合材料[J].高分子材料科学与 工程,2017,33(3):116-121.

CAO Ming-lang, ZHANG Tao, CAO Jin-xing, et al. Fabrication and Properties of HDPE/Wood Flour Composites in Subcritical Fluid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(3): 116-121.

- [2] BOONSRI T, RUKCHONLATEE S, JANGCHUD I. Wood Plastic Composites (WPCs) from Multilayer Packaging Wastes and rHDPE as Pallets for Green Industry[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2022, 1234(1): 012022.
- [3] 伍占文,朱兆龙,王金鑫,等.木粉/PE 复合材料与高速钢刀具摩擦特性的研究[J].包装工程,2021,42(19):19-25.

WU Zhan-wen, ZHU Zhao-long, WANG Jin-xin, et al. Friction Characteristics of Wood Powder/PE Composites and High-Speed Steel Tool[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(19): 19-25.

- [4] CHOTIKHUN A, KITTIJARUWATTANA J, ARSYAD W O M, et al. Some Properties of Wood Plastic Composites Made from Rubberwood, Recycled Plastic and Silica[J]. Forests, 2022, 13(3): 427.
- [5] 徐伟华. 纳米二氧化硅/有机磷协同阻燃木塑复合材

料性能的研究[J]. 林产工业, 2022, 59(2): 13-16, 27. XU Wei-hua. Study on the Properties of Nano-SiO₂/Organophosphorus Synergistic Flame Retardant Wood-Plastic Composites[J]. China Forest Products Industry, 2022, 59(2): 13-16, 27.

- [6] ZHANG Q F, CAI H Z, YANG K Y, et al. Effect of Biochar on Mechanical and Flame Retardant Properties of Wood-Plastic Composites[J]. Results in Physics, 2017, 7: 2391-2395.
- [7] GIBIER M, LACOSTE C, CORN S, et al. Flame Retardancy of Wood-Plastic Composites by Radiation-Curing Phosphorus-Containing Resins[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 170(C): 108547-108547.
- [8] CHENG C, LU Y, MA W, et al. Preparation and Characterization of Polydopamine/Melamine Microencapsulated Red Phosphorus and Its Flame Retardance in Epoxy Resin[J]. RSC Advances, 2021, 11(33): 20391-20402.
- [9] 李燕,杨国超,欧阳云淑,等.疏水阻燃微胶囊的制备及其在牛皮纸中的应用[J].包装工程,2022,43(3):51-60.

LI Yan, YANG Guo-chao, OUYANG Yun-shu, et al. Preparation of Hydrophobic Flame Retardant Microcapsules and Application in Kraft Paper[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(3): 51-60.

- [10] FENG Q, CHEN X W, PENG Z G, et al. Preparation and Characterization of Controlled-Release Microencapsulated Acids for Deep Acidizing of Carbonate Reservoirs[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(21): 50502.
- [11] CHENG C, YAN J, LU Y L, et al. Effect of Chitosan/Lignosulfonate Microencapsulated Red Phosphorus on Fire Performance of Epoxy Resin[J]. Thermochimica Acta, 2021, 700: 178931.
- [12] LIU J C, GUO Y B, CHANG H B, et al. Interaction Between Magnesium Hydroxide and Microencapsulated Red Phosphorus in Flame-Retarded High-Impact Polystyrene Composite[J]. Fire and Materials, 2018, 42(8): 958-966.
- [13] 谢启源,陈丹丹,丁延伟. 热重分析技术及其在高分子表征中的应用[J]. 高分子学报,2022,53(2):193-210.

XIE Qi-yuan, CHEN Dan-dan, DING Yan-wei. Thermogravimetric Analysis and Its Applications in Polymer Characterization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(2): 193-210.

- [14] LIU J C, ZHANG Y B, GUO Y B, et al. Effect of Carbon Black on The Thermal Degradation and Flammability Properties of Flame-Retarded High Impact Polystyrene/Magnesium Hydroxide/Microencapsulated Red Phosphorus Composite[J]. Polymer Composites, 2018, 39(3): 770-782.
- [15] 熊联明. 微胶囊红磷阻燃剂的制备、应用及阻燃抑烟 机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
 XIONG Lian-ming. Preparation, Application and Smoke Suppression Mechanism of Microencapsulated Red Phosphorus Flame Retardant[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [16] 朱文利, 张明国, 王迪, 等. 微胶囊红磷协效碱式硫酸镁晶须阻燃聚丙烯复合材料[J]. 塑料工业, 2019, 47(8): 118-123.
 ZHU Wen-li, ZHANG Ming-guo, WANG Di, et al. Microencapsulated Red Phosphorus Synergistically Retards the Flame of Polypropylene Composites with a Basic Magnesium Sulfate Whisker[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(8): 118-123.
- [17] AI Liang-hui, CHEN Shan-shan, ZENG Jin-ming, et al. Synergistic Flame Retardant Effect of an Intumescent Flame Retardant Containing Boron and Magnesium Hydroxide[J]. ACS Omega, 2019, 4(2): 3314-3321.
- [18] 宝冬梅,方丽,文竹,等.磷腈阻燃环氧树脂的制备 及热分解动力学研究[J].功能材料,2018,49(11): 11089-11095.
 BAO Dong-mei, FANG Li, WEN Zhu, et al. Preparation and Thermal Decomposition Kinetics of Epoxy Resin Modified with Cyclotriphosphazene[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(11): 11089-11095.
- [19] 邹梦浩,罗钟琳,乔艺卉,等. 二乙基次膦酸铝协同 含磷有机硅阻燃 PA66 热分解动力学[J]. 工程塑料应 用, 2020, 48(4): 105-111.
 ZOU Meng-hao, LUO Zhong-lin, QIAO Yi-hui, et al. Thermal Degradation Kinetics of Aluminum Diethylphosphinate in Synchronizing Phosphorous Silicone Flame-Retarded PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 105-111.
- [20] POLETTO M, ZATTERA A J, SANTANA R M C. Thermal Decomposition of Wood: Kinetics and Degradation Mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2012, 126: 7-12.
- [21] MALLICK D, PODDAR M K, MAHANTA P, et al. Discernment of Synergism in Pyrolysis of Biomass Blends Using Thermogravimetric Analysis[J]. Bioresource Technology, 2018, 261: 294-305.