http://pmse.scu.edu.cn

功能化可膨胀石墨及其阻燃高分子材料研究进展

郑鹏程[1]，李瑞龙[1,3]，练洪淋[2]，郭建兵[4]，陈晓浪[2]，宋程鹏[1]，孟永智[1]，吴 宏[3]

（1. 煤炭化学工业技术研究院 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司，宁夏 银川 750411；2. 材料先进技术教育部重点实验室 西南交通大学材料科学与工程学院，四川 成都 610031；3. 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所，四川 成都 610065；4. 贵阳州省材料产业技术研究院，贵州 贵阳 550014）

摘要：可膨胀石墨（EG）是一种新型环境友好膨胀型阻燃剂，受热膨胀后疏松多孔的结构使它能够有效隔绝聚合物与氧气和热源，同时膨胀过程吸收热量。然而，EG与有机高分子的相容性较差，会显著降低材料的力学性能。文中从EG的表面偶联处理、共混协同和杂化改性3个方面介绍了近年来针对EG的改性方法及其在阻燃高分子材料方面的研究进展，并探讨了不同改性方法的优缺点，对未来EG阻燃高分子材料的研究提出了建议与期望。

关键词：可膨胀石墨；表面处理；协同阻燃；改性

中图分类号：TQ314.24+8　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2025）04-0181-10

高分子材料由于质轻、可塑性好和兼具柔性与刚性等优良特点，被广泛应用于工业生产与生活中。但是大部分高分子材料的氧指数在16%~19%之间，空气中易燃。同时聚合物制品燃烧会产生大量有毒气体和浓烟，对环境污染也不容小觑。为了阻止材料燃烧，一般采用添加阻燃剂的方法。传统卤素阻燃剂因其阻燃效率高、添加量较低等优点得以广泛应用。但是，在使用过程会产生大量的有毒气体及烟尘，这会对人体产生危害，故目前常使用无卤阻燃剂阻燃聚合物。常用的无卤阻燃剂有磷氮系阻燃剂、金属氢氧化物、硅系和膨胀型阻燃剂等。膨胀型阻燃剂（IFR）作为新型无卤阻燃剂近年来得到快速发展，IFR主要由酸源、炭源和气源组成[1]。当IFR受到一定的热流作用时，酸源可以促进炭源的热降解，在聚合物表面形成稳定的隔热层；同时气源降解会产生惰性气体促进膨胀炭层的形成，且膨胀过程可以吸收少许热量，一些含磷膨胀型阻燃剂还可以捕获气相中的自由基，使得阻燃效果更好，因此IFR在阻燃聚合物中得到广泛应用[2]。

可膨胀石墨（EG）作为近年来快速发展起来的新型IFR阻燃剂，由天然石墨插层制得，具有片层结构。EG自身兼具IFR体系所具有的酸源、气源及炭源，其受热时能迅速膨胀，在吸收大量热量的同时形成大面积炭层，从而抑制聚合物燃烧[3]。

EG具有堆叠的平面sp^2杂化C6环结构，显示出菱形、六边形和涡轮层的多态性[4]，具有较高的刚度和强度。同时原料易得，燃烧时也不会产生卤化氢等有毒气体，具有较高的膨胀倍率[5]，其分子结构式和形貌结构如Fig.1所示[6]。从Fig.1可以看出，EG呈现片层状石墨结构，与聚合物之间的相容性较差，会降低阻燃聚合物的力学性能；另一方面，EG在燃烧中产生的“爆米花效应”导致的炭层不致密也会使其阻燃性能有所降低[7]。因此，需要对EG进行改性处理以提高其阻燃效率和与聚合物基体的相容性。本文将从表面偶联处理改性、共混协同改性和杂化改性3个方面介绍了近年来针对EG的改性方法及其

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0071
收稿日期：2024-04-19
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52473086，52263007）；四川省科技项目（2023YFH0063）；国家能源集团宁夏煤业有限责任公司科技创新项目（NXMY-2022-14）
通讯联系人：陈晓浪，主要从事高分子材料结构与性能关系研究，E-mail: chenxl612@sina.com；
吴宏，主要从事高分子材料成型加工与功能高分子材料研究，E-mail: wh@scu.edu.cn

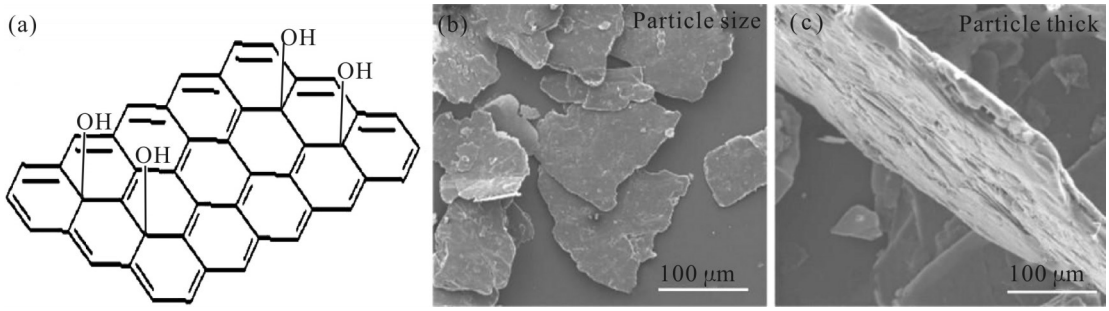


Fig. 1 (a) Structural diagram; (b) and (c) SEM images of EG particles[6]

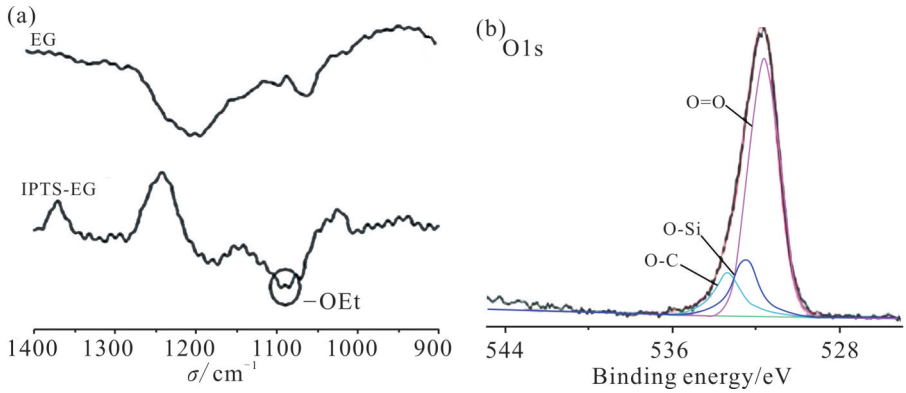


Fig. 2 (a) FT-IR of the reaction between EG and IPTS; (b) O1s XPS survey spectra of IPTS-EG[11]

在阻燃聚合物材料方面的研究进展，分析现有技术的优缺点，展望未来EG的改性及其在阻燃聚合物中应用的发展趋势。

1 EG的表面偶联处理

EG与有机物之间的相容性较差，将其应用于聚合物的阻燃不仅会导致材料力学性能的降低，也会导致EG的阻燃效率不能得到充分发挥。因此，需要对EG进行表面处理，使其与聚合物基体有更高的界面稳定性及较好的分散性。下文将介绍几种常见的表面偶联处理方法在EG改性中的应用及其对聚合物性能的影响。

1.1 硅烷偶联处理

硅烷偶联剂是一种常用的处理剂，通式为$R_nSiX_{(4-n)}$（其中X基一般为烷氧基、芳氧基等）。硅烷偶联剂的偶联作用可以很好地增容EG与聚合物基体，提高EG在聚合物中的相容性和分散性[8]。窦艳丽等[9]选择N-氨乙基-γ-氨丙基三乙氧基硅烷对EG进行表面改性并阻燃聚氨酯半硬泡沫，得到了阻燃和压缩性能良好的阻燃材料；Kuan等[10]利用乙烯基三氧基硅烷（VTES）与EG在BPO引发下进行自由基聚合，制得了可以与甲基丙烯酸甲酯（PMMA）良好结合的阻燃复合材料。Tab.1为PMMA复合材料的热重分析及阻燃性能，经VTES表面处理过的EG通过自由基反应被VTES功能化，EG与PMMA的相容性更好，使得其对PMMA的阻燃效果更加明显。EG与硅系阻燃剂之间具有良好的协同阻燃效应，Chiang等[11]采用3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷（IPTS）接枝EG，在有机相和EG无机相之间形成共价结合，增强了二者的相容性，研究结果如Fig.2所示。

硅烷偶联剂处理可增强聚合物基体与EG之间的相容性，从而提高聚合物/EG复合材料的力学性能。除了对聚合物与EG之间的界面稳定性有增强作用外，还可以增强聚合物与改性剂如硼酸、TiO_2等与EG之间的界面稳定性[12]。

1.2 钛酸酯偶联处理

钛酸酯偶联剂可以分为单烷氧基型、单烷氧基焦磷酸酯型、整合型和配位体型几种，其中单烷氧基钛酸酯比较常见。由于Ti元素具有很好的阻燃性，所以钛酸酯偶联剂也常用于无机阻燃剂的表面处

Tab. 1 Mass loss characteristics, IPDT and LOI of PMMA composites with various contents of EG and TEOS[10]

Samples	T_{d10}/℃	C.Y. at 800 ℃/%	IPDT/℃	LOI/%
PMMA	263	2.1	331	14
PMMA/unmodified EG 10	198	2.0	339	20
PMMA/EG10	243	17.7	635	23
PMMA/EG20	298	25.6	827	26
PMMA/EG30	292	29.5	1042	28
PMMA/EG40	312	44.0	1664	31
PMMA/EG50	315	55.0	2185	40
PMMA/EG20/TEOS10	293	27.8	829	28
PMMA/ EG20/TEOS20	287	31.1	980	33
PMMA/ EG20/TEOS30	347	44.1	1460	47

note: T_{d10} means the decomposition temperature of 10% mass loss; C. Y. means the char yield; IPDT means the integral procedure decomposition temperature; LOI means the limiting oxygen index

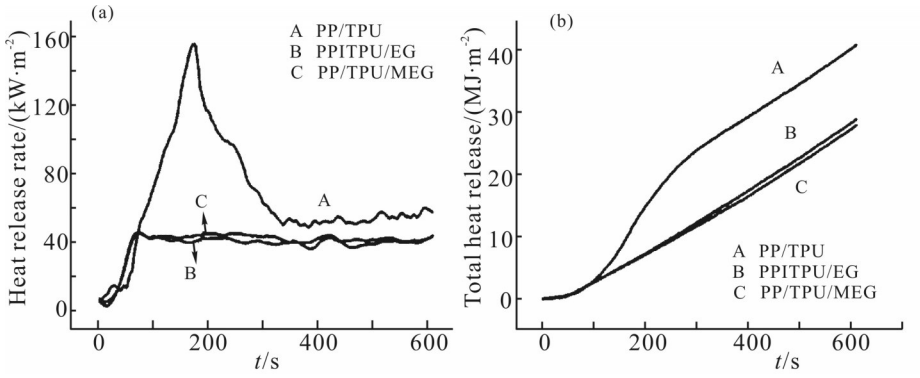


Fig. 3 Heat release rate (a) and total heat release (b) curves of PP/TPU composites[13]

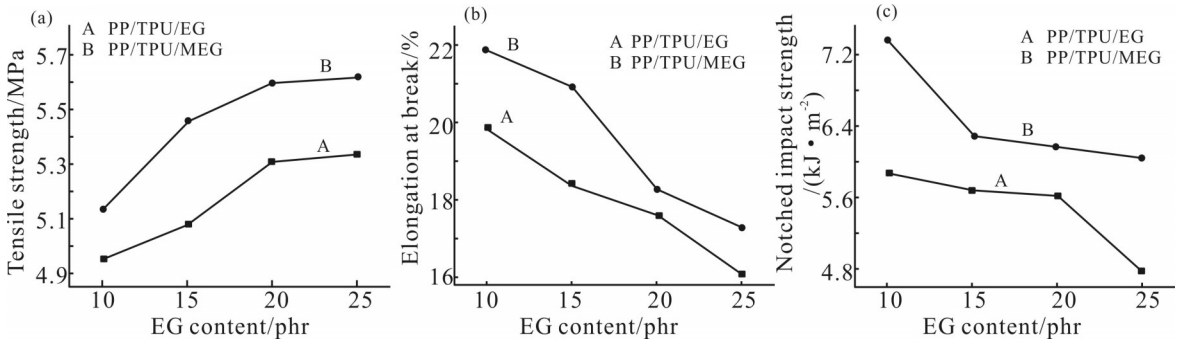


Fig. 4 (a)Tensile strength, (b)elongation at break, and (c)notched impact strength of PP/TPU and PP/TPU/M[13]

理。徐阳等[13]研究了EG经钛酸酯偶联剂处理前后对聚丙烯/热塑性聚氨酯弹性体(PP/TPU)复合材料燃烧行为和力学性能的影响,如Fig.3和Fig.4所示。从Fig.3中可以看出,经钛酸酯偶联表面处理的EG加入到PP/TPU中相对于没有表面处理的EG阻燃效果无明显变化,总热释放速率稍有降低。但是,钛酸酯偶联表面处理EG阻燃PP/TPU复合材料的拉伸强度、断裂伸长率等均有所提高(Fig.4),这归因于钛酸酯偶联剂增强了EG与基体的相容性,改善了EG在基体中的分散性。

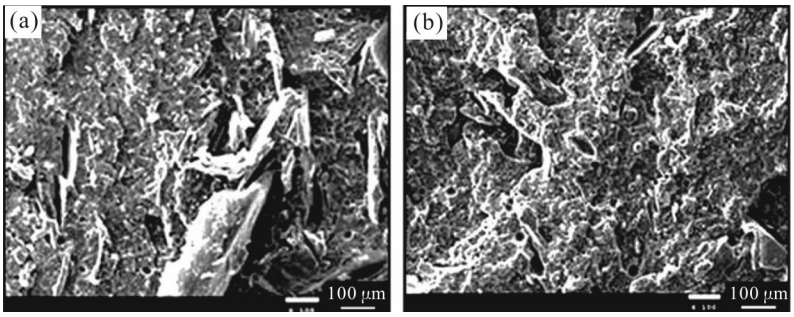


Fig. 5 SEM images of (a) PP/TPU/EG and (b) PP/TPU/MEG[13]

另一方面，经钛酸酯偶联剂处理后EG的团聚现象消失，EG粒子均匀地分散在基体中，如Fig.5所示。偶联剂可改善EG在聚合物基体中的分散性，从而在不影响EG阻燃效果的同时改善体系的力学性能。

牟秋红等[14]探究EG对硅橡胶影响时发现钛酸酯偶联剂可在一定程度上改善聚合物材料的力学与导热性能。钛酸酯偶联剂的加入，既改善了聚合物与EG之间的相容性，又在填料粒子间起到了增塑的作用，因此，复合材料阻燃和力学性能均有提高。

1.3 大分子偶联处理

大分子偶联剂有很多，一些接枝大分子偶联剂，是将小分子偶联剂接枝到高分子上，得到系列不同的大分子偶联剂，既能起到对无机粒子的表面处理效果，又可改善复合材料的力学性能；同时，热稳定性也能得到提高，如Fig.6所示[15]。

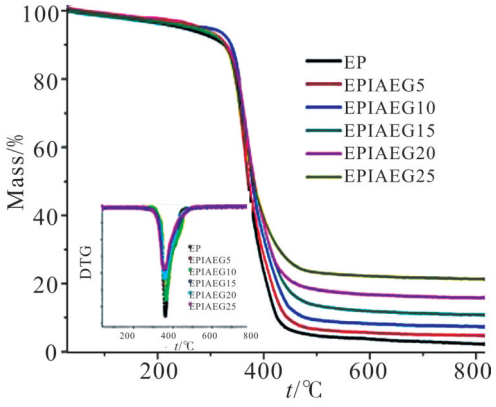


Fig. 6 Thermal stability of EP and its nanocomposites as a function of AEG concentration[16]

Zhang等[16]采用4,4'-亚甲基二苯二异氰酸酯为偶联剂，将端氨基液体丁腈橡胶(ATBN)端胺大分子链共价接枝于EG。Fig.6为经表面处理后EG阻燃环氧树脂(EP)复合材料的热重曲线。未经表面处理的EG薄片有一定聚集，绝热的EP阻断了热传递；而经过处理的EG由于层间集合，EP分子均匀地附着在EG表面，最小化了整个网络中的热屏障，加速了传热速率，大分子增强了EG与基体间的相容性，从而获得了良好热稳定性的复合材料。

1.4 其他偶联剂处理

除上述偶联剂外，还有其他的偶联剂如木质素偶联剂、双金属偶联剂等。木质素是一种天然高分子化合物，Baldissera等[17]将木质素与聚苯胺联合使用，加入EG中，木质素作为一种生物可再生、可降解的高分子化合物，可作为膨胀体系中的碳源促进成炭作用。应宗荣等[18]在探究PP/EG复合材料的导电与阻燃性能时采取了多种偶联剂，除硅烷偶联剂外还采用了油酸钠做偶联剂，发现与其他偶联剂对比，油酸钠对PP力学强度的改善效果最好。

2 EG与其它阻燃剂的共混协同阻燃

协同阻燃一般采用多种具有正协同效果的阻燃剂共同对物质进行阻燃，这种方式的阻燃效果会成倍叠加，成本较低，一些体系还可以赋予除阻燃外的特殊功能。因此，阻燃剂间的协同并用在阻燃聚合物材料中应用广泛。

2.1 与有机阻燃剂的协同作用

为了克服卤系阻燃剂产生的环境问题，通常选用无卤有机阻燃剂对其进行替代。Wang等[19]为了改善胶合板的阻燃性能，通过EG与聚磷酸铵(APP)、二氧化钛进行复合制备了无卤、低烟、环境友好型复合阻燃剂，并与硅基聚合物涂料进行共混，在阻燃胶合板上展现出较优异的阻燃性能。Qian

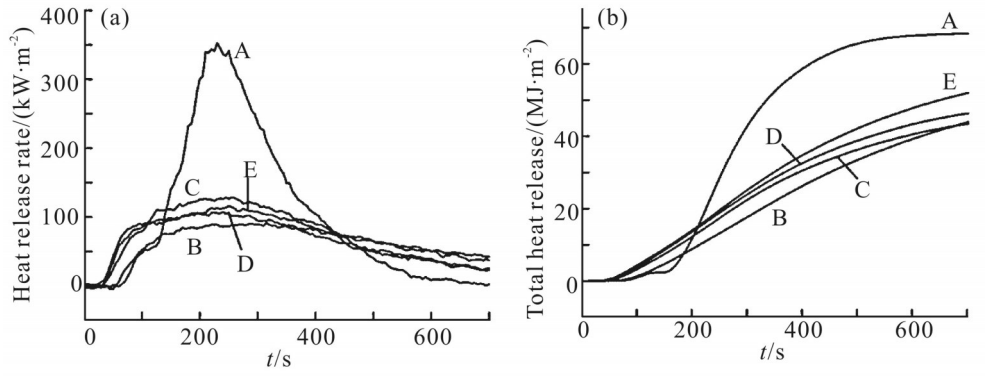


Fig. 7 Effect of Si content on (a) HRR and (b) THR curves of PP/TPU composites[21]
A: PP/TPU; B: 0 phr Si; C: 2 phr Si; D: 6 phr Si; E:10 phr Si[EG+Si=30 phr]

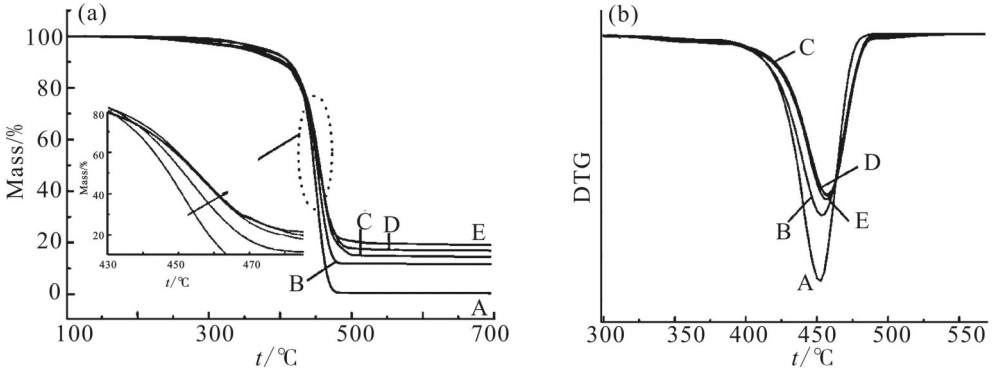


Fig. 8 Effect of Si content variation on (a) TGA and (b) DTG curves of flame-retardant composites[21]
A-PP/TPU; B-0 phr Si; C-2 phr Si; D-6 phr Si; E-10 phr Si [EG+Si=30 phr]

等[20]研究了磷菲衍生物插层EG对泡沫聚氨酯材料结构与性能的影响。宁鑫等[21]采用有机硅与EG复合阻燃PP/TPU,如Fig.7所示。EG形成了膨胀炭层,隔氧隔热,提升了聚合物的阻燃性能。

添加Si之后,体系的分解温度有一定程度增加。高温条件下EG形成的膨胀绝热炭层保护了内部材料分解的同时,Si—O键和Si—C键形成了无机隔氧kuj绝热保护层,阻止分解产物外逸的同时抑制了基体的热分解,改善了复合材料的热稳定性;EG和Si复合阻燃的PP/TPU复合材料在氮气中的TGA和DTG曲线如Fig.8所示。

2.2　与金属氢氧化物的协同作用

镁铝等金属氢氧化物与有机阻燃剂一样都具有无卤无毒的特点,且价格低廉。但由于金属氧化物与聚合物之间相容性差导致聚合物力学性能劣化,因此一般需要与其他物质复配协同阻燃。加入成炭协效剂可明显增加金属氢氧化物阻燃剂的阻燃效果[22]。有研究表明,选择MH,ATH与EG一起协同阻燃的阻燃效果比单独使用MH,ATH或EG均好一些[23~25]。同时,适当增加ATH的量可以增加复合材料的密度,改善材料的压缩性能,对拉伸性能的影响随ATH的量呈先降后升的变化趋势[26]。

2.3　与磷-氮类阻燃剂的协同作用

磷-氮类阻燃剂也是应用广泛的一类阻燃剂,因其优良的性质常与EG进行协同阻燃。Tang等[27]的研究表明,红磷母粒与EG的协同作用有效提高了EG膨胀形成炭层的致密度,能更有效地隔热。含磷盐可以与EG协同阻燃,Sun等[28]发现三聚氰胺磷酸盐与EG协同阻燃EVA展现出优异协同阻燃作用;Asimakopoulou及Tan等[29,30]用聚磷酸酯(APP)和EG协同;Wang等[31]用磷酸三聚氰胺与EG阻燃聚苯乙烯。Zhang等[32]研发出的新型磷氮阻燃剂1,4-二(二乙基甲基磷酸盐)可协同EG阻燃硬质聚氨酯泡沫;EG/三聚氰胺聚磷酸盐(EG/MPP)协同作用,可以显著提高微孔聚氨酯弹性体(MPUE)的阻燃性能;EG/MPP/甲基膦酸二甲酯(DMPP)三者协同阻燃

MPUE，除阻燃性能得到进一步提升外，还改善了动态减振和耐蠕变性能[33]。

3 EG的杂化改性

3.1 有机-无机杂化

杂化改性是一种新颖的改性方法，它可以使多种物质之间达到分子水平的混合[34]。有机杂化改性可以很好地改善EG阻燃过程中的炭层结构，使之更为致密。有机物种类繁多，还可能会使燃烧过程中热降解产生不可燃气体促进阻燃。但EG本身属于无机物，因此单纯采用有机杂化改性的方法对其阻燃聚合物没有太大的提高，一般都会选择有机-无机的杂化方式。赵利等[35]用PER和$POCl_3$改性EG制备出了一种新型有机-无机杂化膨胀阻燃剂MEG，不但炭层更为致密，还可产生N_2等不可燃气体，阻燃效果变好；Qi等[36]采用界面接枝阻燃剂含磷化合物提出了一种新型的有机-无机界面膨胀阻燃模式，用硅烷偶联剂将DOPO（9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10氧化物）与EG成功接枝。

3.2 纳米杂化改性

纳米杂化是通过目标基团之间的反应达到纳米级别混合的杂化材料。对EG采用纳米杂化改性，纳米粒子可以有效填充膨胀形成的炭层空隙。研究表明，纳米SiO_2颗粒与EG杂化制备的产物与聚合物共

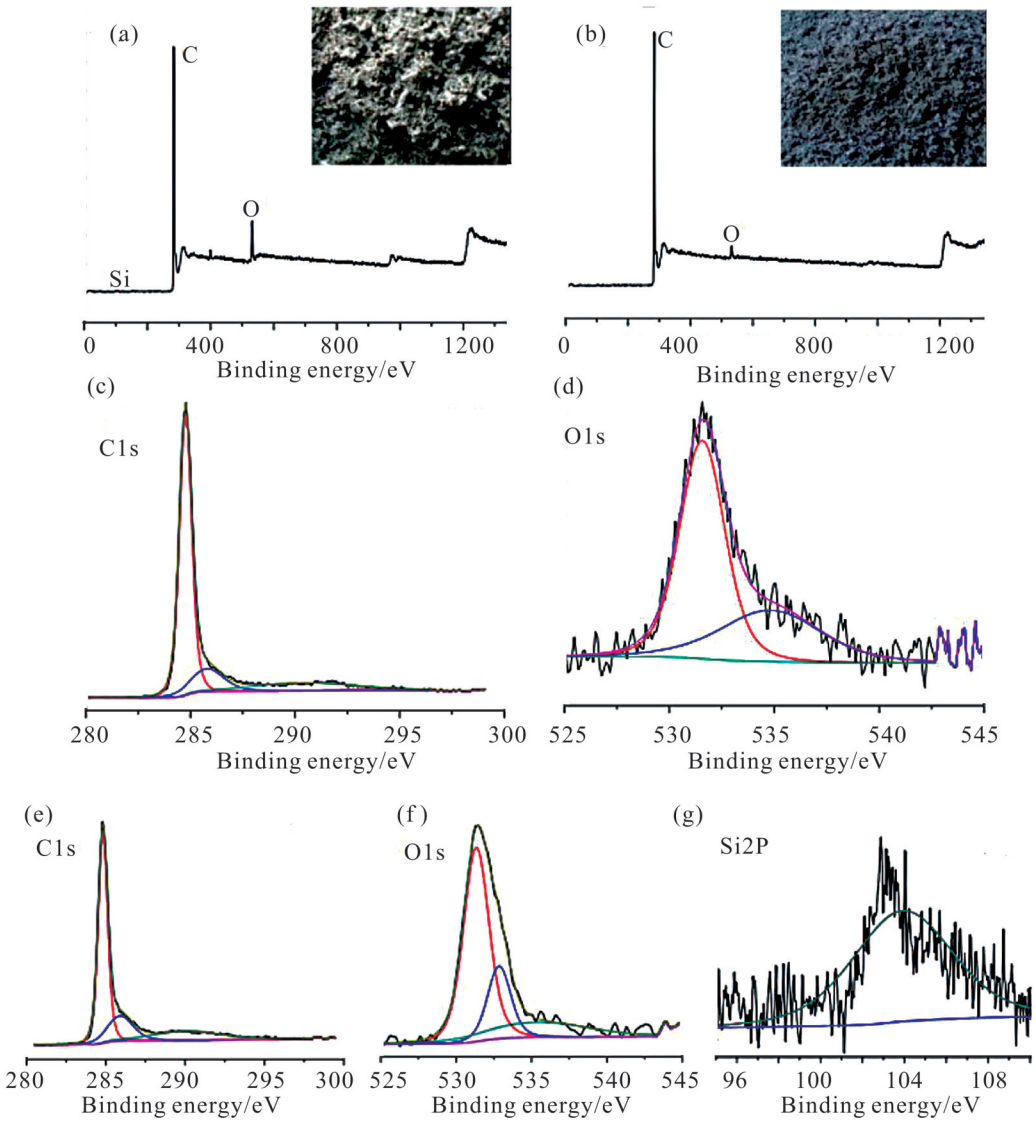


Fig. 9 XPS survey spectra of the surface of the charred layer of PP composites[38]

Tab. 2 Formation and flammability of PP and its flame-retardant composites[38]

Samples	PP	EG	nHEG	UL-94				LOI/%
				t_1/min	t_2/min	Dripping	Rating	
PP	100	0	0			Yes	NR	17.4
PP/nEG5	95	0	5			No	NR	22.8
PP/nEG10	90	0	10	5.5		No	NR	24.1
PP/nEG15	85	0	15	3.8		No	NR	24.9
PP/nEG20	80	0	20	2.3	2.0	No	V-0	25.4
PP/EG20	80	20	0	4.5		No	NR	24.5

note: nHEG means nano hybrids expandable graphite; t_1 and t_2 mean the burning time after first and second ignition, respectively

混阻燃可以增加聚合物的阻燃与力学性能[37, 38]，合成的SiO_2纳米杂化改性的EG清洁且高效，具有优异阻燃性能。王娜等[38]合成的SiO_2改性EG在阻燃PP复合材料时表现出良好的阻燃性能。Fig.9展示了PP复合材料的XPS元素分析，从Si_{2p}元素的谱图中可以看到Si—O峰的出现，这是SiO_2纳米粒子在高温分解得到的，通过元素定量分析，可以得到PP/nHEG20中有0.89%的Si元素存在。由于Si—O键具有一定的加固EG受热膨胀所形成的炭层的作用，EG与纳米SiO_2颗粒有着较好的协同阻燃性能，并且拥有较好的力学性能，阻燃和力学性能如Tab.2所示，其中nEG代表SiO_2纳米杂化改性的EG。nEG的加入增加了复合材料的极限氧指数，拉伸强度有一定程度增加，证明纳米杂化的方式可以有效增加EG与聚合物基体之间的相容性。

除了纳米SiO_2颗粒，金属及其氧化物，如Ag和Fe_3O_4也常被用于纳米杂化EG[39]。金属粒子对EG的功能化改性赋予了聚合物复合材料更好地催化成炭的功能，由此使得EG形成的膨胀炭层更加致密。有些金属粒子本身具有一定的阻燃和抑烟效果，与EG有良好的协同作用[40]。对EG进行纳米杂化，使EG与其他改性物质达到分子水平的分散，能够更好地促进EG与基体之间界面的稳定性。纳米杂化的方式多种多样，未来会有更多简单易行且有效的杂化改性技术。

4　结语与展望

与传统金属氢氧化物、硅系阻燃剂及磷氮系阻燃剂相比，EG的阻燃效果较好，研究EG阻燃和其他性能及其应用有着深远意义。而EG阻燃聚合物主要有相容性低、燃烧会产生“爆米花效应”等缺点，故对EG的改性意义重大；EG改性的途径很多，表面改性赋予了EG与高分子材料更好的相容性，协同改性对EG的阻燃效果有明显的提高；而杂化改性，尤其是纳米杂化改性，所带来的小尺寸效应使得EG与聚合物之间的相容性、分散性均良好，且更容易做到功能化。虽改性方法与物质众多，但它们都在向着环境友好的方向发展。

（1）抑烟环保性：随着环境保护理念的加强，EG的改性也不断的向环境友好型方向发展。卤系阻燃剂已经逐渐淡出人们视野，取而代之的是一些硅氧物质和金属粒子。硅烷水解产物无害，过渡金属氧化物在改性EG的过程中还能有效抑烟，成为未来改性EG的发展趋势。

（2）界面稳定性：为了使EG的加入不会较大幅度影响材料的力学性能，并使EG的阻燃效果充分发挥，需要EG与聚合物良好相容。而在所有的改性方法中，纳米杂化改性具有较好的发展前景，因为纳米级别的处理直接克服了EG膨胀后结构松散，炭层掉落的缺点，从而使EG膨胀时的炭层更致密，能更有效地隔绝热源和氧气。纳米杂化处理方法多种多样，可选用的物质也数之不尽，无论从经济、环境保护、改性效果还是操作的可行性来讲，纳米杂化改性都具有优良的特性，会成为未来对EG改性的另一发展趋势。

参考文献：

[1]　Li S Z, Qian L J, Tang W, *et al*. Microparticle-aggregation effect

of intumescent flame retardants on flame retardancy and toughening property of polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 222: 110705.

[2] Tang W, Qian L J, Prolongo S G, *et al*. Macromolecular piperazine/aluminum phosphate hybrid and its efficient intumescent flame retardant/thermal conductive polypropylene[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153162.

[3] 白竹熠. 可膨胀石墨的改性及阻燃硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备与性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2022.
Bai Z Y. Modification of expandable graphite and preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam composites [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2022.

[4] Jara A D, Betemariam A, Woldetinsae G, *et al*. Purification, application, and current market trend of natural graphite: a review [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2019, 29: 671-689.

[5] 李齐敏, 王靖宇, 陈腊梅, 等. 磷-氮多元醇浸渍可膨胀石墨协同增强硬质聚氨酯泡沫的隔热及阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5): 57-62.
Li Q M, Wang J Y, Chen L M, *et al*. Enhancing thermal insulation and flame retardancy of RPUF filled with reactive flame retardant containing phosphorus-nitrogen soaking into expandable graphite [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(5): 57-62.

[6] Li Q M, Wang J Y Chen L M, *et al*. An environmentally friendly nanohybrid flame retardant with outstanding flame- retardant efficiency for polypropylene[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125: 5185-5196.

[7] Chen Y, Bai Z Y, Xu X Y, *et al*. Phosphonitrile decorating expandable graphite as a high- efficient flame- retardant for rigid polyurethane foams[J]. Polymer, 2023, 283: 126268.

[8] Yang X, Man C, Xin N, *et al*. Influences of coupling agent on thermal properties, flammability and mechanical properties of polypropylene/thermoplastic polyurethanes composites filled with expanded graphite[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115: 689-695.

[9] 窦艳丽, 张天琪, 姚卫国, 等. 可膨胀石墨阻燃半硬泡聚氨酯材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1): 50-56.
Dou Y L, Zhang T Q, Yao W G, *et al*. Performance of expandable graphite + flame retardant semi- rigid bubble polyurethane materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33 (1): 50-56.

[10] Kuan C F, Yen W H, Chen C H, *et al*. Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen- free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol–gel method[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 1357-1363.

[11] Chiang C L, Hsu S W. Novel epoxy/expandable graphite halogen-free flame retardant composites—preparation, characterization, and properties[J]. Journal Polymer Research, 2010, 17: 315-323.

[12] 许冬梅, 丁飞, 郝建薇, 等. 改性可膨胀石墨的制备及在硬质聚氨酯泡沫中的阻燃性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(11): 2674-2680.
Xu D M, Ding F, Hao J W, *et al.* Preparation of modified expandable graphite and its flame retardant application in rigid polyurethane foam[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(11): 2674-2680.

[13] 徐阳, 陈漫, 陈晓浪, 等. 表面改性对可膨胀石墨填充PP/TPU复合材料的结晶行为、燃烧与力学性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 2086-2089.
Xu Y, Chen M, Chen X L, *et al.* Effect of surface modification on crystallization behavior, flammability and mechanical properties of PP/TPU filled with expandable graphite composites [J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(2): 2086-2089.

[14] 牟秋红, 冯圣玉. 碳纤维/膨胀石墨协同复合对硅橡胶性能的影响[J]. 山东大学学报(工学版), 2011, 41(2): 130-134.
Mu Q H, Feng S Y. Collaborative effect of CF/EG on properties of silicone rubber[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2011, 41(2): 130-134.

[15] 周仕龙, 张洪文, 周健, 等. 接枝大分子偶联剂的合成及其在聚苯乙烯复合材料中的应用研究[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31: 222-228.
Zhou S L, Zhang H W, Zhou J, *et al.* Synthesis of graft macromolecular coupling agents and their application in polystyrene composite preparation[J]. Journal of Chemical Engineering Chinese Universities, 2017, 31: 222-228.

[16] Zhang Y H, Choi J R, Park S J. Interlayer polymerization in amine- terminated macromolecular chain- grafted expanded graphite for fabricating highly thermal conductive and physically strong thermoset composites for thermal management applications[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 109: 498-506.

[17] Baldissera A F, Silveira M R, Dornelles A C, *et al.* Assessment of lignin as a carbon source in intumescent coatings containing polyaniline[J]. JCT Research, 2020, 17: 1297-1307.

[18] 应宗荣, 胡媛, 陈辉, 等. 聚丙烯/石墨复合材料的导电与阻燃性能研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(11): 62-65.
Ying Z R, Hu Y, Chen H, *et al*. Electrical conductivity and flame-

retardancy of polypropylene/graphite composites[J]. China Plastics, 2006, 20(11): 62-65.

[19] Wang Y C, Kou X F, Deng J, *et al*. Ammonium polyphosphate/expandable graphite/TiO_2 blended silica fume-based geopolymer coating for synergistically flame-retarding plywood[J]. Construction and Building Materials, 2022, 317: 125941.

[20] Zhi Y, Wang X, Qian L J, *et al*. Adsorption charring flame retardant effect of phosphaphenanthrene derivate intercalated micro-expanded graphite composite system in rigid polyurethane foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 216: 110493.

[21] 宁鑫, 陈漫, 陈晓浪, 等. 有机硅/可膨胀石墨复合阻燃PP/TPU共混物的研究[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(1): 57-62.
Ning X, Chen M, Chen X L, *et al*. Study of PP/TPU composites with Si/EG[J]. Materials Science and Technology, 2015, 23(1): 57-62.

[22] Zhou Y B, Wang Y C, Yu K, *et al*. Synergistic flame retardancy of piperazine pyrophosphate/magnesium hydroxide/fly ash cenospheres-doped rigid polyurethane foams[J]. Construction and Building Materials, 2023, 408: 133670.

[23] 张立飞, 柳军旺, 马成国, 等. 氢氧化镁/可膨胀石墨/聚丙烯复合材料的热降解过程与燃烧行为[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2020, 52(1): 17-22.
Zhang L F, Liu J W, Ma C G, *et al*. Thermal degradation and combustion behavior of flame retardant polypropylene with expandable graphite and magnesium hydroxide[J]. Journal of South China Normal University, 2020, 52(1): 17-22.

[24] Liu N, Wang N, Li L T, *et al*. Modified expandable graphite as an effective flame retardant for LLDPE/EVA composites filled with $Mg(OH)_2$/$Al(OH)_3$[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020, 33: 938-955.

[25] Qin J, Liu N, Wang N, *et al*. Synergistic effect of modified expanded graphite and zinc borate on the flammability, thermal stability and crystallization behavior of LLDPE/EVA composites with $Mg(OH)_2$/$Al(OH)_3$[J]. Polymer Composites, 2019, 40: 687-694

[26] 李金梅, 舒中俊, 李强, 等. 氢氧化铝协同膨胀石墨阻燃硬质聚氨酯泡沫[J]. 消防科学与技术, 2017, 36(9): 1272-1275.
Li J M, Shu Z J, Li Q, *et al*. Flame retardant rigid polyurethane foams synergistically modified by aluminum hydroxide and expandable graphite[J]. Fire Science and Technology, 2017, 36 (9): 1272-1275.

[27] Tang M Q, Chen M, Xu Y, *et al*. Combustion characteristics and synergistic effects of red phosphorus masterbatch with expandable graphite in the flame retardant HDPE/EVA composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2015, 55: 2884-2892.

[28] Sun H W, Chen K X, Liu Y, *et al*. Improving flame retardant and smoke suppression function of ethylene vinyl acetate by combining the piperazine pyrophosphate, expandable graphite and melamine phosphate[J]. European Polymer Journal, 2023, 194: 112148.

[29] Asimakopoulou E, Zhang J P, Mckee M, *et al*. Effect of layered double hydroxide, expanded graphite and ammonium polyphosphate additives on thermal stability and fire performance of polyisocyanurate insulation foam[J]. Thermochimica Acta, 2020, 693: 178724.

[30] Tan Y X, Chen W C, Fang Y T, *et al*. A investigation of novel expandable polystyrene/alumina aerogel composite thermal insulation material[J]. Energy, 2023, 284: 129238.

[31] Wang G, Bai S B. Synergistic effect of expandable graphite and melamine phosphate on flame‐retardant polystyrene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45474.

[32] Zhang Z Y, Li D S, Xu M J, *et al*. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing flame retardant and its application in rigid polyurethane foam with expandable graphite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 173: 109077.

[33] 吴晓霞, 张旭东, 甑茂民, 等. 阻燃剂对微孔聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(6): 39-46.
Wu X X, Zhang X D, Zhen M M, *et al*. Effect of flame retardants on properties of microporous polyurethane elastomers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(6): 39-46.

[34] Zhang Q, Xia L Y, Li X G, *et al*. In-situ synthesized phosphorus-boron-magnesium hybrid flame retardants with core-shell structures in wood microstructures: an effective strategy for realizing durable fire retardancy, smoke suppression, and anti-degradation[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 283: 111630.

[35] 赵利, 焦传梅. 有机-无机杂化膨胀型阻燃剂的合成及其对防火涂料性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2018, 39 (1): 59-64.
Zhao L, Jiao C M. Synthesis of organic inorganic hybrid expanded flame retardants and their influence on the performance of fire protective coatings[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2018, 39(1): 59-64.

[36] Qi F, Tang M Q, Wang N, *et al*. Efficient organic-inorganic intumescent interfacial flame retardants to prepare super flame retarded polypropylene composites[J]. RSC Advances, 2017, 7:

31696-31706.

[37] Bai Z Y, Wang N, Chen S P, *et al.* Influence of nano silica hybrid expandable graphite on flammability, thermal stability, and mechanical property of polypropylene/polyamide 6 blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50682.

[38] 王娜. 纳米杂化膨胀型阻燃剂的制备及其阻燃聚丙烯基复合材料的结构与性能研究[D]. 成都:西南交通大学, 2019.
Wang N. Preparation of nanohybrid modified intumescent flame retardant and study on structure and properties of flame retardant polypropylene composites[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.

[39] Kumar R, Nayak S K. Fabrication of high thermal conductive epoxy composite by adding hybrid of expanded graphite, iron (III) oxide, and silver flakes[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31: 16008-16019.

[40] Xu Z M, Duan L J, Hou Y B, *et al*. The influence of carbon-encapsulated transition metal oxide microparticles on reducing toxic gases release and smoke suppression of rigid polyurethane foam composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 131: 105815.

Progress on Research of Functional Modified Expandable Graphite in Flame-Retardant Polymer Materials

Pengcheng Zheng[1], Ruilong Li[1, 3], Honglin Lian[2], Jianbing Guo[4], Xiaolang Chen[2]
Chengpeng Song[1], Yongzhi Meng[1], Hong Wu[3]
(*1. Institute of Coal Chemical Industry Technology, China Energy Group Ningxia Coal Co. Ltd, Yinchuan 750411, China; 2. Key Laboratory of Advanced Materials Technology Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China; 4. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China*)

ABSTRACT: Expandable graphite (EG), a kind of environmentally friendly flame retardant, expands when heated, forming a loose and porous structure, which can effectively insulate the polymer from oxygen and heat sources. However, the compatibility between EG and polymer is poor, which will greatly reduce the mechanical properties of the material. In this paper, the modification methods of EG and its research progress in flame retardant polymer materials were reviewed from the aspects of surface coupling treatment, blending synergy and hybrid modification. Meanwhile, the advantages and disadvantages of different approaches were also discussed, and the future research on EG flame retardant polymers was also prospected.

Keywords: expandable graphite; surface coupling; synergistic flame retardant; modification