



苯并噁嗪与木质素磺酸钠协同阻燃 聚酯复合材料的性能分析

周杰^a, 徐豫松^a, 张涛^b, 张先明^a

(浙江理工大学, a. 材料科学与工程学院; b. 艺术与设计学院, 杭州 310018)

摘要: 为提高聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的阻燃性能, 以苯并噁嗪(BOZ)和木质素磺酸钠(SLS)为改性材料, 制备了以 PET 为基体的聚酯复合材料。采用扫描电镜观察聚酯复合材料的表面形貌, 通过热失重分析、差示扫描量热分析、极限氧指数(LOI)测试和垂直燃烧实验(UL-94)表征聚酯复合材料的热性能和阻燃性能, 利用能量色散 X 射线光谱仪分析残炭情况, 并使用电子万能试验机测试力学性能。结果表明: BOZ 和 SLS 在 PET 基体中没有出现明显的团聚现象; 当 BOZ 和 SLS 的质量比为 1:0.5、总添加量(质量分数)为 10% 时, 聚酯复合材料的结晶度、熔融温度和残炭量相比纯 PET 均有所提高; 聚酯复合材料的 LOI 值提高到了 26.4%, UL-94 等级达到了 V-1 等级, 燃烧时的熔体滴落被有效抑制; 残炭分析结果表明, 聚酯复合材料的阻燃遵循凝聚相阻燃机理; 聚酯复合材料的拉伸强度和断裂伸长率相比纯 PET 有所下降, 但聚酯复合材料的杨氏模量相比纯 PET 有所提高。该研究可为聚酯复合材料的阻燃研究提供参考。

关键词: 苯并噁嗪; 木质素磺酸钠; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 复合材料; 热性能; 阻燃性能

中图分类号: TQ342.92

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)03-0180-08

引文格式: 周杰, 徐豫松, 张涛, 等. 苯并噁嗪与木质素磺酸钠协同阻燃聚酯复合材料的性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(2): 180-187.

Reference Format: ZHOU Jie, XU Yusong, ZHANG Tao, et al. Performance analysis of the synergistic flame-retardant polyester composite of benzoxazine and sodium lignosulfonate[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(2): 180-187.

Performance analysis of the synergistic flame-retardant polyester composite of benzoxazine and sodium lignosulfonate

ZHOU Jie^a, XU Yusong^a, ZHANG Tao^b, ZHANG Xianming^a

(a. School of Materials Science & Engineering; b. School of Art and Design,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the flame-retardant properties of polyethylene terephthalate (PET), a composite with PET as the substrate was prepared by using benzoxazine (BOZ) and sodium lignosulfonate (SLS) as modifying materials. The surface morphology of the polyester composite was observed by scanning electron microscopy. The thermal and flame-retardant properties of the polyester composite were investigated by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry analysis, limiting oxygen index (LOI) test and vertical combustion test (UL-94), the residual chars were analyzed by energy dispersive X-ray spectrometry, and the mechanical property was characterized by universal testing machine. The results showed that no significant agglomeration was observed in the PET matrix for BOZ and SLS; when the mass ratio of BOZ and SLS was 1:0.5 and the total addition amount was 10.0% (by mass fraction), the crystallinity, melting temperature and residual char of the polyester composite were higher than those of PET; the LOI value of the polyester composite was increased to 26.4%, the UL-94 reached V-1,

收稿日期: 2023-01-06 网络出版日期: 2023-09-08

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2020C01143)

作者简介: 周杰(1997—), 男, 安徽黄山人, 硕士研究生, 主要从事阻燃高分子材料的研究。

通信作者: 张涛, E-mail: taoyuan0510@126.com

and the melt dripping during combustion was effectively suppressed; residual char analysis indicated that the flame retarding of the polyester composite followed the condensed phase flame-retardant mechanism; the tensile strength and elongation at break of the polyester composite decreased compared to pure PET. However, the Young's modulus of the polyester composite increased compared with the pure PET. This study can serve as reference for studying the flame-retardant properties of polyester composites.

Key words: benzoxazine; sodium ligninsulfonate; polyethylene terephthalate; composites; thermal properties; flame-retardant property

0 引 言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种重要的工程塑料,具有优异的物理机械性能。然而,PET 高度易燃,在燃烧时容易熔融滴落,火焰传播速度快,严重威胁着人们的生命财产安全^[1-2]。因此,对 PET 进行阻燃研究具有重要意义和应用价值。

目前提升 PET 阻燃性能的常用方法主要是通过共聚法^[3-6]将阻燃剂共聚到分子链上或采用共混法^[7-8]将阻燃剂掺入 PET 基体。由于 PET 的成炭性能不高,并且常见的阻燃剂不能显著提高其热稳定性性能和成炭性能,因此熔融滴落的问题没能有效解决。许卓等^[9]以 2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)为阻燃剂,采用预酯化-酯化缩聚法合成了含磷阻燃共聚酯;当 CEPPA 在含磷阻燃共聚酯中的质量分数为 1.0%时,极限氧指数(LOI)提升至 32.0%,垂直燃烧(UL-94)阻燃等级达到 V-0 级别,但仍有熔融滴落现象。尚小愉等^[10]将侧基含磷阻燃剂 9,10-二氢-10-[2,3-二(羟基羰基)丙基]10-磷菲-10-氧化物(DDP)共聚到 PET 分子链中,制得侧基含磷阻燃共聚酯;该共聚酯的 LOI 值从 23.0%提高到 31.8%,但熔融滴落现象没有明显改善。

苯并噁嗪(BOZ)是一类含有 N 和 O 六元噁嗪环的材料,可以在无催化剂的加热条件下开环聚合,形成热固性网状结构聚合物^[11]。BOZ 具有阻燃性能好、模量高、固化收缩率低等优点,常用于航空航天烧蚀材料部件以及电子封装等领域^[12-13]。研究表明,BOZ 本身具有较高的成炭性能,与其他阻燃剂复配使用可达到较好的阻燃效果^[14]。鲁哲宏等^[15]将双酚 A 型 BOZ 作为成炭剂,与二乙基次磷酸铝(ADP)复配,制备阻燃聚酰胺 6(PA6);该材料的 LOI 达到 31.8%,UL-94 达到 V-0 等级,并且无熔融滴现象。木质素是一种生物质材料,具有可再生性、高热稳定性和高成炭能力等优点,其本身及其衍生物通常作为膨胀阻燃体系中的炭源来使用^[13,16-17]。马悦等^[17]利用木质素磺酸钠(SLS)、聚磷酸铵

(APP)和季戊四醇(PER)组成的膨胀阻燃剂(IFR),制备阻燃聚氨酯泡沫(PUF);当 SLS、APP 和 PER 质量分数分别为 3%、26%和 4%时,PUF 的 LOI 值达到 25.5%,并且 700℃时的残炭量提高了 34.5%。因此,具有优异成炭性能和阻燃性能的 BOZ 和 SLS,有望在提高 PET 的阻燃性能的同时,解决 PET 燃烧时的熔融滴落问题。

为了提高 PET 的阻燃性能,本文将 BOZ 和 SLS 作为改性材料,经过熔融共混、固化得到阻燃聚酯复合材料,并分析不同配比的 BOZ 和 SLS 对阻燃聚酯复合材料的表面形貌、热性能、阻燃性能、残炭情况和力学性能的影响。该研究结果可为 PET 的阻燃研究提供策略支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料及设备

主要材料:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),特性黏度为 0.68 dL/g,购自浙江古纤道绿色纤维有限公司;苯并噁嗪(BOZ),双酚 A 型,购自淮北绿洲新材料有限责任公司;木质素磺酸钠(SLS),分子量不定,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

主要设备:转矩流变仪, RM-200CC 型, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;微型注塑机, SZS-20 型, 武汉瑞鸣试验仪器有限公司;马弗炉, 2.5-10 T/TP 型, 上海慧泰仪器制造有限公司;真空干燥箱, DZF-6050 型, 上海精宏试验设备有限公司;同步热分析仪, TGA/DSC1 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;临界氧指数分析仪, PX-01-005 型, 苏州菲尼克斯仪器有限公司;垂直水平燃烧测试仪, PX-03-001 型, 苏州菲尼克斯仪器有限公司;场发射扫描电镜(FE-SEM)和能量色散 X 射线光谱仪(EDX), Gemini SEM 500 型, 德国 Zeiss 公司;电子万能试验机, 34TM-30 型, 美国 Instron 公司。

1.2 阻燃聚酯复合材料的制备

将 BOZ、SLS 和 PET 在真空干燥箱中干燥后,称取 PET、BOZ 和 SLS(PET 90 份,改性材料 10

份,改性材料中 BOZ 和 SLS 质量比分别为 1:0、1:0.5、1:1、0.5:1、0:1),加入转矩流变仪进行熔融共混,设定温度为 270 ℃,转子转速为 60 r/min,时间为 2 min;熔融共混后取出共混物,再加入微型注塑机进行注塑成型,设定注射区温度为 255 ℃,模板区温度为 45 ℃,保压时间为 2 min;成型后,取出注塑物,用马弗炉相继在不同温度下热处理不同时间,在 130 ℃下热处理 2.0 h,160 ℃下热处理 2.0 h,190 ℃下热处理 2.0 h,220 ℃下热处理 1.0 h,250 ℃下热处理 0.5 h;冷却至室温,得到阻燃聚酯复合材料 PET-BOZ_x-SLS_y。PET-BOZ_x-SLS_y 中 x 和 y 分别表示 BOZ 和 SLS 的质量配比,例如 PET-BOZ₁-SLS_{0.5} 表示 BOZ 和 SLS 的质量比为 1:0.5。

1.3 测试及表征

1.3.1 热性能测试

采用同步热分析仪进行热失重分析(TGA)和差示扫描量热分析(DSC)。TGA 测试条件:温度 20 ~ 650 ℃,升温速率 10 ℃/min, N₂ 流速 40 mL/min。DSC 测试条件:从 20 ℃升温至 300 ℃,停留 5 min,随后降温至 20 ℃,再从 20 ℃升温至 300 ℃;升降温速率均为 10 ℃/min, N₂ 流速 40 mL/min。PET 结晶度 X_c 的计算公式^[18]见式(1):

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m}{W \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

其中: ΔH_m^0 为 PET 完全结晶时的熔融结晶焓(117.6 J/g); W 为样品中 PET 的质量分数,%; ΔH_m 为样品的熔融结晶焓,J/g。

1.3.2 阻燃性能测试

采用临界氧指数分析仪,按照《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)进行 LOI 测试;采用垂直水平燃烧测试仪,按照《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》(GB/T 2408—2021)进行 UL-94 测试。

1.3.3 微观形貌及元素组成分析

采用 FE-SEM 进行微观形貌分析,采用 EDX 进行元素组成分析,测试电压为 3 kV。

1.3.4 力学性能测试

使用电子万能实验机,按照《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分:模塑和挤出塑料的测试条件》(GB/T 1040.2—2022)进行拉伸力学性能测试,拉伸速度为 10 mm/min,样条尺寸为 30.0 mm×5.0 mm×2.0 mm(长度×宽度×厚度)。

2 结果与讨论

2.1 BOZ 和 SLS 在 PET 基体中的分散性

PET、PET-BOZ、PET-BOZ₁-SLS_{0.5} 和 PET-SLS 断面的 FESEM 图像如图 1 所示。从图 1 中可以发现,当将 BOZ 和 SLS 引入 PET 基体时,所得聚酯复合材料的断面都相对平整,BOZ 和 SLS 没有出现明显的团聚现象。这一结果表明,BOZ 和 SLS 在 PET 基体中的分散相尺寸小且分布均匀,其主要原因可能是 BOZ 和 SLS 中的苯环与 PET 中的苯环形成的 π - π 键相互作用促进了相容性^[19-20]。BOZ 混入 PET 基体表现为热塑性复合材料,而经过固化工艺后,BOZ 发生开环反应和自交联^[21],与 PET 形成互穿高分子材料网络(Interpenetrating polymer networks, IPN)结构^[22]。PET-BOZ 和 PET-BOZ₁-SLS_{0.5} 断面中有片层结构,这可能是其在液氮脆断时形成的裂纹。

2.2 PET 及其复合材料的热性能分析

图 2 为 PET 及其复合材料的降温和第二次升温的 DSC 曲线,熔融结晶温度(T_{mc})、冷结晶温度(T_{cc})、熔融温度(T_m)、熔融结晶焓(ΔH_m)和结晶度(X_c)数据如表 1 所示。由表 1 可以发现,PET 的 T_{mc} 、 T_{cc} 和 T_m 分别为 180.5、143.8 ℃和 254.6 ℃。聚酯复合材料的 T_{mc} 明显提高且熔融结晶峰变窄,表明 BOZ 和 SLS 的加入能够提高 PET 的结晶能力;这可能是因为其形成的微相能促进 PET 的异相成核^[23]。然而,在图 2 中观察不到聚酯复合材料的冷结晶峰及其 T_{cc} ,且聚酯复合材料的 X_c 明显提升,进一步表明聚酯复合材料结晶能力的提高以及冷结晶现象的消失^[24]。由 PET-BOZ 和 PET-SLS 的结晶峰的峰形和 T_{mc} 可以发现,BOZ 的异相成核作用好于 SLS。另外,与 PET 相比,聚酯复合材料的 T_m 略微提高,且 T_m 随着 BOZ 含量的增加而提高,这可能是 BOZ 形成的 IPN 结构导致的。

图 3 为 PET 及其复合材料的 TGA 和 DTG 曲线,初始分解温度(热失重 10 %时的温度, $T_{10\%}$)、最大热分解温度(T_{max})和 650 ℃时残炭量如表 2 所示。从表 2 中可以看出,PET 的 $T_{10\%}$ 和 T_{max} 分别为 419.1 ℃和 448.9 ℃,在经过一步分解后,在 650 ℃时的残炭量为 11.3%(以质量分数计)。随着 BOZ 和 SLS 的引入,聚酯复合材料的 $T_{10\%}$ 有小幅下降。与 PET 相比,聚酯复合材料的 T_{max} 也略有下降,这可能是聚酯复合材料中 BOZ 和 SLS 的

提前分解导致的。然而,聚酯复合材料在 650 ℃ 时的残炭量与 PET 的相比明显提高。这一结果的主要原因是 BOZ 的苯环和噁嗪环具有高热稳定性和高成炭性;SLS 富含碳元素且具有苯环结构,也具有优秀的成炭性能^[25]。BOZ 固化后的网状结构与

PET 长链形成的 IPN 结构,可能对热分解衍生物有更好的固定作用。因此,SLS 的配比增大时,PET-BOZ₁-SLS₁ 和 PET-BOZ_{0.5}-SLS₁ 在 650 ℃ 时的残炭量与 PET-BOZ₁-SLS_{0.5} 的相比降低。以上结果表明,聚酯复合材料在高温时显示出优异的成炭性能。

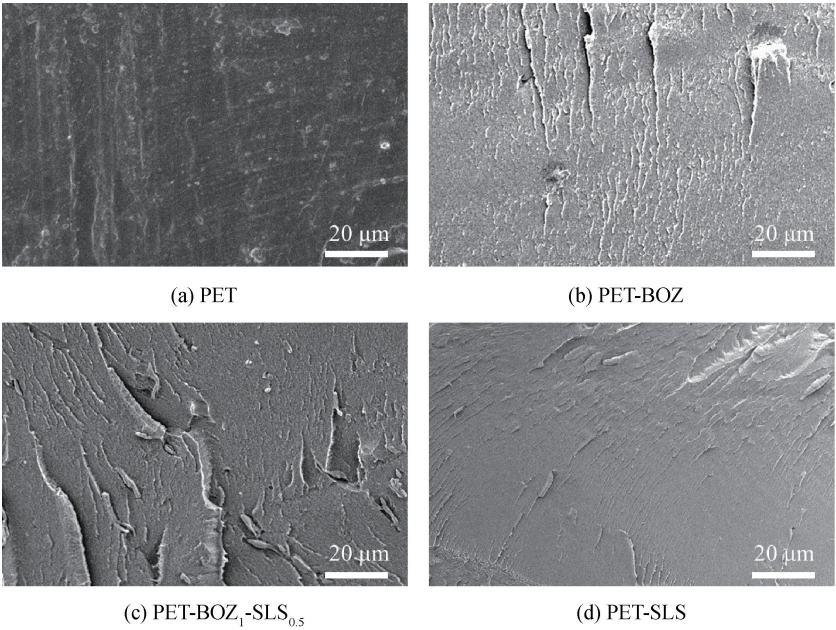


图 1 聚酯复合材料断面的 FESEM 图像

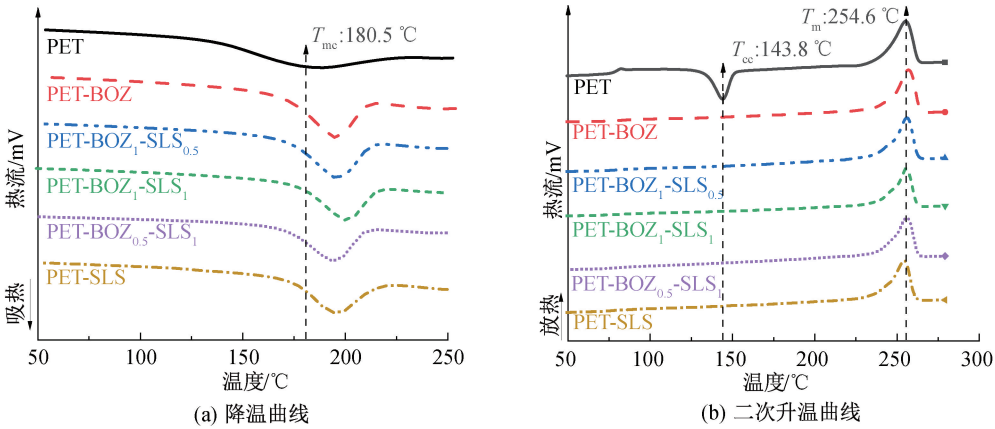


图 2 聚酯复合材料的 DSC 曲线

表 1 聚酯复合材料的 DSC 测试数据

样品名称	$T_{mc}/$ ℃	$T_{cc}/$ ℃	$T_m/$ ℃	$\Delta H_m/$ (J·g ⁻¹)	$X_c/$ %
PET	180.5	143.8	254.6	25.3	21.5
PET-BOZ	194.1	—	256.6	27.7	26.2
PET-BOZ ₁ -SLS _{0.5}	196.8	—	256.1	26.6	25.1
PET-BOZ ₁ -SLS ₁	199.6	—	255.4	26.8	25.3
PET-BOZ _{0.5} -SLS ₁	193.7	—	255.4	25.9	24.5
PET-SLS	193.8	—	253.8	25.1	23.7

2.3 PET 及其复合材料的阻燃性能分析

本文通过 LOI 和 UL-94 测试,研究 BOZ 和

SLS 的对比对聚酯复合材料阻燃性能的影响,结果如图 4 和表 3 所示。PET 的 LOI 值仅为 21.8%,且在 UL-94 测试中为无级别(NR)。PET-BOZ 和 PET-SLS 的 LOI 值分别提升到 25.5%和 23.1%,PET-BOZ 和 PET-SLS 在 UL-94 测试中均达到 V-2 等级。PET-BOZ 在 UL-94 测试中的熔融滴落数量明显减少,这可能是 BOZ 固化形成的 IPN 提高了高温下的熔体黏度。在 UL-94 测试中,火焰施加后 PET-SLS 的燃烧时间显著减少,且炭层蓬松。

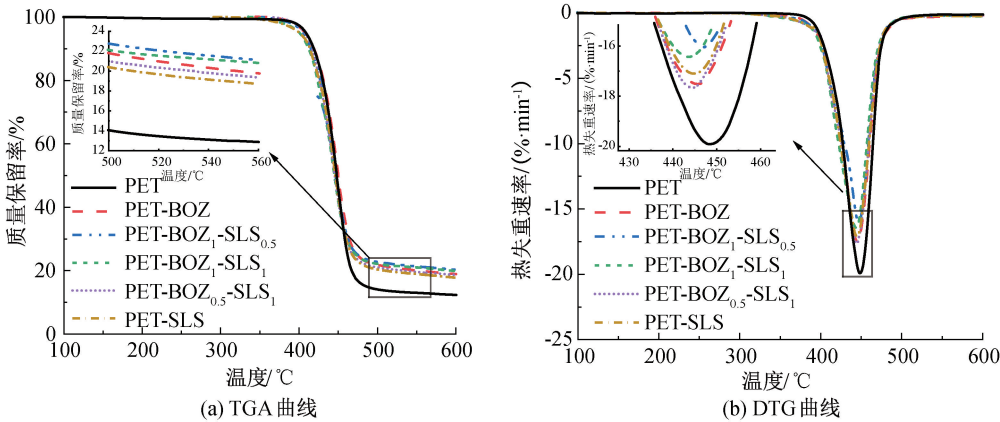


图3 聚酯复合材料的TGA和DTG曲线

表2 聚酯复合材料的热失重数据

样品名称	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	650 $^{\circ}\text{C}$ 时残炭量/ $\%$
PET	419.1	448.9	11.3
PET-BOZ	418.9	445.4	18.2
PET-BOZ ₁ -SLS _{0.5}	416.1	447.3	19.3
PET-BOZ ₁ -SLS ₁	415.4	443.4	18.8
PET-BOZ _{0.5} -SLS ₁	414.0	444.4	17.6
PET-SLS	412.2	445.1	16.9

为了探究BOZ和SLS的协同阻燃作用,本文在保持总添加量不变的前提下改变BOZ和SLS的质量配比。PET-BOZ₁-SLS_{0.5}显示出最好的阻燃效果,LOI值为26.4%,UL-94达到V-1级,在垂直燃烧过程中燃烧时间和余焰时间均有所减少,几乎无熔滴,且未引燃脱脂棉,抗熔滴效果在所有样品中表现最好。以上结果表明,BOZ和SLS在合适的质量配比时可以协同阻燃聚酯复合材料。

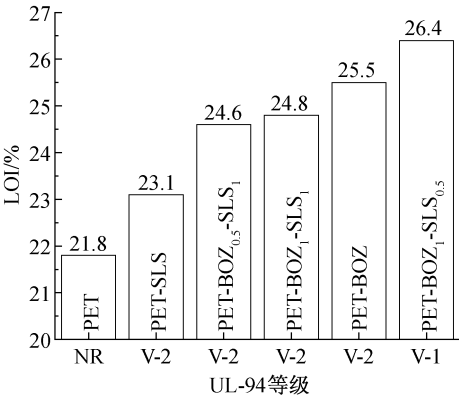


图4 聚酯复合材料的LOI和UL-94等级

2.4 PET及其复合材料的燃烧残炭分析

为了进一步探究BOZ和SLS阻燃聚酯复合材料的机理,对样品的燃烧残留物进行了微观形貌和元素组成分析。PET、PET-BOZ、PET-BOZ₁-SLS_{0.5}和PET-SLS燃烧后残炭的FESEM照片如图5所示。从图5(a)可以看到,PET的残炭量较

少,残炭表面出现一些微孔,可能是热传递和可燃气体扩散时形成的^[8]。PET-SLS的炭层疏松且表面有较多孔洞(如图5(d)所示),可能是SLS中的磺酸基在燃烧时释放的不可燃的含硫气体等导致的^[26]。随着BOZ的加入,PET-BOZ的炭层更加平整致密,其表面裂痕可能是其脆性较大导致的。PET-BOZ₁-SLS_{0.5}的炭层与其他三个样品相比最厚,且致密性介于PET-BOZ和PET-SLS两个样品的炭层之间。

表3 聚酯复合材料的阻燃性能

样品名称	LOI/ $\%$	UL-94 等级	是否引燃脱脂棉
PET	21.8	NR	是
PET-BOZ	25.5	V-2	是
PET-BOZ ₁ -SLS _{0.5}	26.4	V-1	否
PET-BOZ ₁ -SLS ₁	24.8	V-2	否
PET-BOZ _{0.5} -SLS ₁	24.6	V-2	是
PET-SLS	23.1	V-2	是

燃烧残留物的元素组成如表4所示。PET和PET-BOZ的残炭含有C、O两种元素。除了C和O元素外,在PET-BOZ₁-SLS_{0.5}和PET-SLS残炭中也检测到了S、Na元素,表明SLS发生了分解且分解产物进行了迁移。相较于PET的残炭,聚酯复合材料残炭C与O的比值都显著提高,其中PET-BOZ₁-SLS_{0.5}具有最高的C、O比值。因此,PET-BOZ₁-SLS_{0.5}的阻燃作用主要归因于其高的成炭能力,使其能够有效隔绝热量并减少与氧气接触,表现为凝聚相阻燃机理。

2.5 PET及其复合材料的力学性能分析

PET、PET-BOZ、PET-BOZ₁-SLS_{0.5}和PET-SLS的拉伸应力-伸长率曲线如图6(a)所示,其拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率如图6(b)——(d)所示。PET的拉伸强度和杨氏模量分别为45.1 MPa和1150 MPa,断裂伸长率为5.0%。与PET相比,

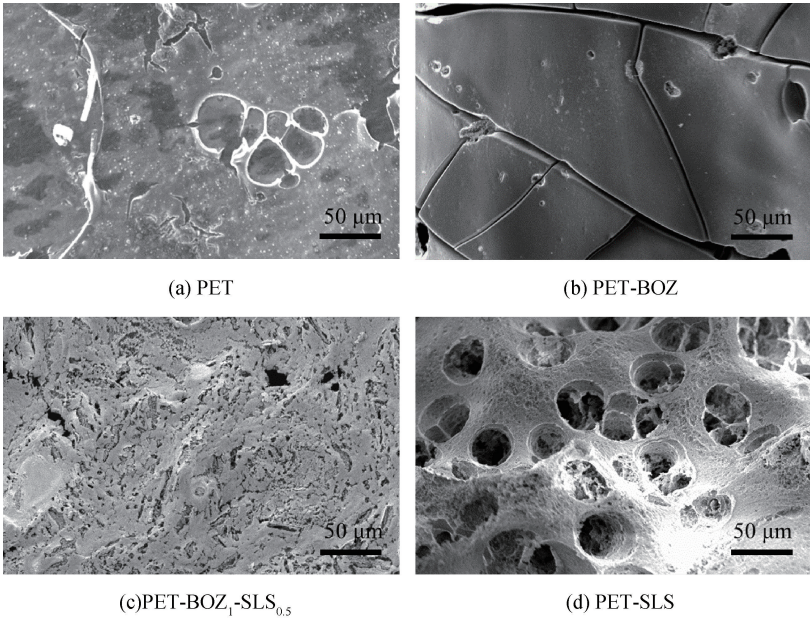


图 5 聚酯复合材料燃烧残炭的 FESEM 图像

元素	质量分数/%			
	PET	PET-BOZ	PET-BOZ ₁ -SLS _{0.5}	PET-SLS
C	65.7	73.4	67.0	47.8
O	34.3	26.6	23.2	20.6
S	0	0	2.6	8.8
Na	0	0	7.2	22.8

PET-BOZ、PET-BOZ₁-SLS_{0.5} 和 PET-SLS 的断裂伸长率均有所降低。PET-BOZ 的拉伸强度和杨氏模量比 PET 的分别提高了 9.3%和 32.8%，这可能是 BOZ 在 PET 基体内部形成的 IPN 结构导致的^[27]。虽然 PET-SLS 的拉伸强度低于 PET 的，但其杨氏模量比 PET 的提高了 23.5%。如表 1 所

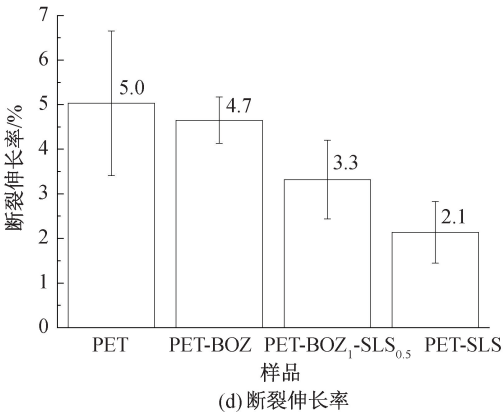
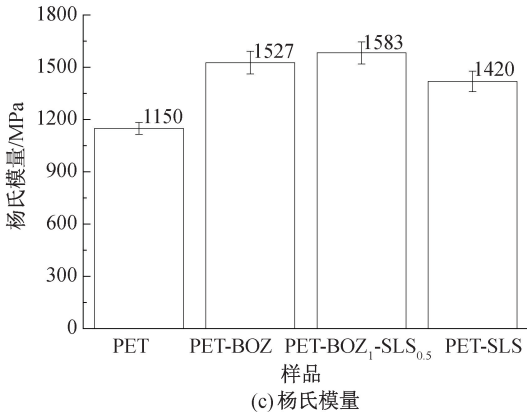
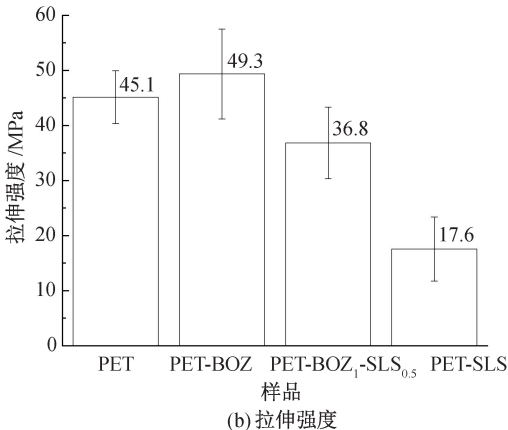
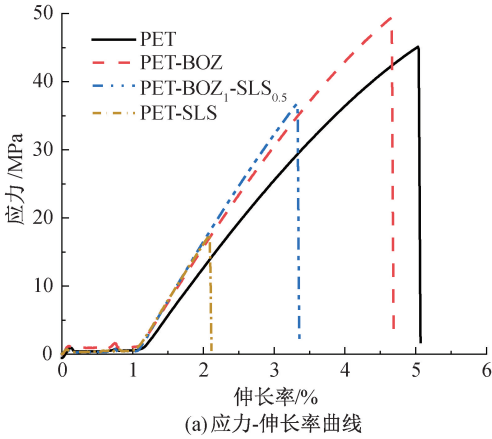


图 6 聚酯复合材料的拉伸力学性能

示,SLS促进了PET的结晶,进而对PET分子链提供了更高的刚性约束,这可能是杨氏模量提高的主要原因^[28]。与PET-BOZ和PET-SLS相比,PET-BOZ₁-SLS_{0.5}的拉伸强度位于两者之间,且杨氏模量优于两者的,可能归因于BOZ交联网络以及SLS引起的刚性约束。

3 结 论

本文以BOZ和SLS为改性材料,通过与PET熔融共混、固化等步骤制备了阻燃聚酯复合材料,并对所得复合材料的热性能、阻燃性能、力学性能等进行分析,所得主要结论如下:

a)BOZ和SLS在PET基体中的分散性较好,没有出现团聚现象。

b)BOZ和SLS的加入能有效提高聚酯复合材料的残炭量,在高温时显示出优异的成炭性能。当BOZ和SLS的质量比为1:0.5,且总添加量为10.0%时,650℃时的残炭量为19.3%,比PET的残炭量提高了71.0%。

c)BOZ和SLS在聚酯复合材料中有协同阻燃作用且与质量配比有关。当BOZ和SLS的质量比为1:0.5,且总添加量为10%时,LOI值为26.4%,UL-94达到V-1等级。

d)BOZ和SLS的协同阻燃作用主要归因于其高的成炭能力,使其能够有效隔绝热量并减少与氧气接触,显示出凝聚相阻燃机理。

e)与PET相比,PET-BOZ₁-SLS_{0.5}的拉伸强度和断裂伸长率分别降低了18%和34%,但杨氏模量提高了38%,杨氏模量的提高可能归因于BOZ交联网络以及SLS引起的刚性约束。

参考文献:

- [1] Zhao H B, Wang Y Z. Design and synthesis of PET-based copolyesters with flame-retardant and antidripping performance [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38(23): 1700451.
- [2] Wu Z Z, Ni Y P, Fu T, et al. Effect of biphenyl biimide structure on the thermal stability, flame retardancy and pyrolysis behavior of PET[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 155: 162-172.
- [3] Xiong Y Q, Jiang Z J, Xie Y Y, et al. Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127

(6): 4352-4358.

- [4] Wu J N, Chen L, Fu T, et al. New application for aromatic Schiff base: High efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 622-632.
- [5] 万苏影, 包建娜, 王滢, 等. 含磷阻燃共聚酯的熔融增黏反应及其动力学[J]. *纺织学报*, 2021, 42(11): 9-16.
- [6] 俞雨农, 蒲新明, 郑兵, 等. 磷系阻燃聚酯的制备及其性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(2): 205-211.
- [7] Goedderz D, Weber L, Markert D, et al. Flame retardant polyester by combination of organophosphorus compounds and an NOR radical forming agent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(1): 47876.
- [8] Li J W, Yan X J, Zeng X D, et al. Effect of trisilanophenyl-POSS on rheological, mechanical, and flame-retardant properties of poly(ethylene terephthalate)/cyclotriphosphazene systems [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(8): 45912.
- [9] 许卓, 支海萍, 张顺花. 阻燃改性聚酯的合成及其性能分析[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 47(3): 323-328.
- [10] 尚小愉, 朱坚, 王滢, 等. 侧基含磷阻燃共聚酯的熔融增黏反应特性分析[J]. *现代纺织技术*, 2022, 30(6): 37-43.
- [11] 祖立武, 赵宾慧, 毕莹, 等. 苯并噁嗪树脂改性研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(5): 154-160.
- [12] 王汉武, 贾瑞明, 冉起超. 生物基苯并噁嗪作为环氧树脂潜伏性固化剂的研究[J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(3): 236-243.
- [13] 于泽, 李旭, 王佳楠, 等. 甲基膦酸二甲酯/木质素磺酸钠聚氨酯泡沫的制备及其阻燃性能[J]. *生物质化学工程*, 2021, 55(2): 50-54.
- [14] 赵星宇, 陈戈, 夏益青, 等. 苯并噁嗪/间苯二酚酚醛/间苯二酚环氧树脂三元共混体系的结构与性能研究[J]. *四川轻化工大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(2): 8-13.
- [15] 鲁哲宏, 康兴隆, 冯伟丽, 等. PA6/ADP/BOZ复合材料的阻燃性能[J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2019, 49(5): 589-596.
- [16] 张红, 冯钠, 张桂霞, 等. 磷氮接枝木质素磺酸盐的合成及成炭阻燃热塑性聚烯烃弹性体[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(9): 11-16.
- [17] 马悦, 李旭, 刘志明. 木质素磺酸钠基膨胀阻燃聚氨酯泡沫的制备及性能[J]. *林产化学与工业*, 2021, 41(5): 31-37.

- [18] 李曹杰. 氧化石墨烯改性聚酯的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020: 33-35.
- [19] 王良, 李娜, 夏寅, 等. 阻燃剂 2-丙酸钠苯基次膦酸钠的制备及其在 PET 中的应用[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(1): 86-90.
- [20] 牛梅, 薛宝霞, 李静亚, 等. CMSs-An/PET 复合阻燃材料的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(2): 143-148.
- [21] 王国荣, 李瑜, 梅志远, 等. 苯并噁嗪树脂在阻燃领域研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 161-165.
- [22] 吕钧炜, 王斌, 李辉. 基于环氧树脂/双酚 A 型苯并噁嗪树脂 IPN 体系的力学性能及固化动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(11): 31-36.
- [23] Soudmand B H, Shelesh-Nezhad K, Salimi Y. A combined differential scanning calorimetry-dynamic mechanical thermal analysis approach for the estimation of constrained phases in thermoplastic polymer nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(41): 49260.
- [24] 田远富. 离子化对 PA-66 异相成核改性 PET 结晶与热性能的影响[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2021: 13-25.
- [25] Liu C W, Zhang T, Luo Y X, et al. Multifunctional polyurethane sponge coatings with excellent flame retardant, antibacterial, compressible, and recyclable properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 215: 108785.
- [26] Laufer G, Kirkland C, Morgan A B, et al. Exceptionally flame retardant sulfur-based multilayer nanocoating for polyurethane prepared from aqueous polyelectrolyte solutions [J]. ACS Macro Letters, 2013, 2(5): 361-365.
- [27] Xue B X, Niu M, Yang Y Z, et al. Multi-functional carbon microspheres with double shell layers for flame retardant poly (ethylene terephthalate) [J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 656-665.
- [28] Li S A, Li T, Wang X A, et al. Polyphosphazene microspheres modified with transition metal hydroxystannate for enhancing the flame retardancy of polyethylene terephthalate [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(6): 1194-1207.

(责任编辑:刘国金)