

阻燃、抗熔滴一体化CNSs-BA/PET复合材料的制备及性能

肖云超 杨雅茹 陈建航 曹红 付建勋 孔文龙

Preparation and properties of CNSs-BA/PET composites integrated with flame retardancy and melt-drop resistance

XIAO Yunchao, YANG Yaru, CHEN Jianhang, CAO Hong, FU Jianxun, KONG Wenlong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240606.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

苯基膦酸铈与十溴二苯醚阻燃玻璃纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料

Cerium phenylphosphonate and decabromodiphenyl oxide for flame retardancy of glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate) composites

复合材料学报. 2019, 36(10): 2259–2265 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190522.001>

热塑性聚氨酯弹性体对聚对苯二甲酸丁二醇酯基阻燃复合材料性能的影响

Effect of thermoplastic polyurethane elastomer on the properties of polybutylene terephthalate matrix flame retardant composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2586–2594 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201117.002>

模压氮化硼/聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料的导热机制与散热效果

Thermal conduction mechanism and heat dissipation effect of compression molded boron nitride/polyethylene terephthalate composites

复合材料学报. 2023, 40(1): 160–170 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211215.002>

聚对苯二甲酸乙二醇酯纳米纤维膜/涤纶针刺毡过滤复合材料的制备及性能

Preparation and characterization of polyethylene terephthalate nanofiber membrane/polyester needle felt composite filters

复合材料学报. 2019, 36(3): 572–577 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180704.002>

聚(丁二酸丁二醇-co-二苯醚二甲酸丁二醇)酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的制备及性能

Preparation and properties of poly(butylene succinate-co-butylene diphenyl ether dicarboxylate)/polybutylene terephthalate composites

复合材料学报. 2022, 39(5): 2192–2200 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210726.002>

新型半导体聚乙烯基二氧噻吩@对苯二甲酸酐复合材料的制备、表征与导电性能

Synthesis, characterization and electric conductivity of novel poly (divinyldioxythiophene@indium p-phthalic semi-conductor composites

复合材料学报. 2022, 39(6): 2661–2667 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210728.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240606.001

阻燃、抗熔滴一体化 CNSs-BA/PET 复合材料的制备及性能



分享本文

肖云超^{1,2}, 杨雅茹^{* 1,2,3}, 陈建航¹, 曹红², 付建勋³, 孔文龙⁴

(1. 嘉兴大学 材料与纺织工程学院, 嘉兴 314001; 2. 嘉兴大学 G60 科创走廊产业与创新研究院, 嘉兴 314001; 3. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 4. 国望高科纤维(宿迁)有限公司, 宿迁 223800)

摘要: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的易燃问题极大地威胁着人们的生命和财产安全,但通用阻燃剂无法兼顾其阻燃和抗熔滴需求。为同时改善 PET 的阻燃性和抗熔滴性,在碳纳米球(CNSs)表面接枝芳香席夫碱(BA)制备了一种新型的纳米碳基复合阻燃剂 CNSs-BA,并将其通过熔融共混法引入 PET 中制备了复合材料。对 CNSs-BA 阻燃剂的形貌结构和热稳定性进行了表征,并研究了 CNSs-BA/PET 复合材料的阻燃性及其阻燃机制。结果表明:CNSs-BA 为粒径 50 nm 左右的球状颗粒,热稳定性良好。当 CNSs-BA 添加量仅为 2.0wt% 时,CNSs-BA/PET 的极限氧指数(LOI)从 PET 的 21.0% 提高至 28.1%,阻燃等级达到 UL-94 V-0 级,峰值热释放速率降低了 46.3%。阻燃机制研究表明:CNSs-BA/PET 表现出典型的凝聚相阻燃机制,CNSs-BA 的引入可显著提高 PET 的成炭性,CNSs-BA/PET 的高温残炭量较纯 PET 提高了 55.4%,且其成炭量的实际值大于理论值。与纯 PET 相比,CNSs-BA 阻燃剂的引入使 PET 熔融之后发生了高温交联,使得 CNSs-BA/PET 燃烧生成的炭层致密性、连续性和热稳定性均显著提高。

关键词: 碳纳米球; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 复合材料; 阻燃; 抗熔滴

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1932-11

Preparation and properties of CNSs-BA/PET composites integrated with flame retardancy and melt-drop resistance

XIAO Yunchao^{1,2}, YANG Yaru^{* 1,2,3}, CHEN Jianhang¹, CAO Hong², FU Jianxun³, KONG Wenlong⁴

(1. School of Materials and Textile Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China; 2. G60 STI Valley Industry & Innovation Institute, Jiaying University, Jiaying 314001, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 4. Guowang Hi-Tech Fiber (Suqian) Limited Company, Suqian 223800, China)

Abstract: The inherent flammability of polyethylene terephthalate (PET) poses a considerable threat to human lives and property, yet conventional flame retardants fail to adequately address both flame resistance and melt-drop concerns. To effectively enhance both the flame retardancy and melt-drop resistance of PET, a novel nano-carbon-method. The morphology structure and thermal stability of CNSs-BA were characterized. The flame retardancy of based composite flame retardant, CNSs-BA, was prepared by grafting aromatic Schiff bases (BA) on the surface of carbon nanospheres (CNSs), and the composite was prepared by introducing CNSs-BA into PET via melt blending CNSs-BA/PET composites and its flame retardant mechanism were investigated. The results show that the CNSs-BA with the addition of just 2.0wt% of CNSs-BA, the limiting oxygen index (LOI) of the CNSs-BA/PET composite increased significantly from 21.0% to 28.1%, achieving a UL-94 V-0 flame retardant grade. Furthermore,

收稿日期: 2024-04-29; 修回日期: 2024-05-24; 录用日期: 2024-05-28; 网络首发时间: 2024-06-06 11:50:50

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240606.001>

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LQ22C100002); 嘉兴市科技计划项目-青年科技人才专项 (2023AY40034); 嘉兴大学 SRT 计划项目 (8517231012) Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ22C100002); Jiaying Science and Technology Program Project-Young Science and Technology Talents Special Project (2023AY40034); Jiaying University SRT Program Project (8517231012)

通信作者: 杨雅茹, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为阻燃材料 E-mail: yir0515@zjxu.edu.cn

引用格式: 肖云超, 杨雅茹, 陈建航, 等. 阻燃、抗熔滴一体化 CNSs-BA/PET 复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1932-1942.

XIAO Yunchao, YANG Yaru, CHEN Jianhang, et al. Preparation and properties of CNSs-BA/PET composites integrated with flame retardancy and melt-drop resistance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1932-1942(in Chinese).

the peak heat exhibit a spherical shape with a particle size approximating 50 nm and possess remarkable thermal stability. Notably, release rate was reduced by an impressive 46.3%. The investigation into the flame retardant mechanism revealed that the CNSs-BA/PET composite exhibits a typical condensed-phase flame retardant behavior. The introduction of CNSs-BA greatly enhances the char formation of PET, with the high-temperature char residual of the composite increasing by 55.4% compared to pure PET, and the actual value of char formation exceeds the theoretical value. Moreover, the addition of CNSs-BA flame retardant triggers high-temperature crosslinking in PET after melting, leading to a substantial improvement in the density, continuity and thermal stability of the char layer formed during the combustion of the CNSs-BA/PET composite.

Keywords: carbon nanospheres; PET; composites; flame retardancy; melt-drop resistance

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是全球用量最大的高分子材料之一, 其纤维制品俗称涤纶, 是全球第一大化纤品种^[1]。但 PET 属于易燃材料, 且其燃烧时还伴有严重的熔滴现象, 极易导致火灾蔓延和二次伤害, 这为 PET 的应用带来了极大的安全隐患, 也使其在军事、工业等诸多领域的应用受到限制^[2]。目前 PET 阻燃改性的主流方法是引入含磷阻燃剂, 但含磷聚酯的阻燃性主要是通过熔体滴落带走燃烧区域的热量和火焰来实现的^[3-4], 未能解决 PET 的熔滴问题。因此, 同时赋予 PET 阻燃和抗熔滴特性是目前 PET 阻燃改性面临的一大难点。

相关研究表明, 提高聚合物高温下的熔体黏度和炭化能力是实现阻燃和抗滴落的关键^[5-6]。但由于 PET 分子链的线性结构, 其在高温下具有较低的熔融黏度, 这一特性在赋予其可纺性的同时, 也导致其在燃烧过程中表现出严重的熔滴行为, 并难以形成连续的炭层^[7]。在 PET 中引入可交联结构单元是提高熔体黏度的一个有效途径^[6,8]。例如, Wu 等^[9]合成了一种芳香族席夫碱 5-(亚苄基-氨基)-间苯二甲酸二甲酯, 并将其用作 PET 的共聚单体; 研究结果显示, 芳族席夫碱可以在 PET 的熔融温度和分解温度之间形成稳定的交联网络, 并在燃烧中进一步转变为致密的炭层, 因而使得 PET 共聚酯显示出优异的自熄和抗滴落行为。但尽管上述共聚酯表现出较为理想的阻燃性和抗滴落性能, 问题仍然存在。除了工艺复杂、成本高、工业化困难之外, 共聚法往往会破坏分子链的规整性, 从而损害 PET 的力学性能和可纺性。

近年来, 碳基阻燃剂作为一种新型阻燃剂表现出巨大的发展潜力。研究表明, 碳纳米管^[10]、富勒烯^[11]、纳米炭黑^[12]、石墨烯^[13]、碳微球^[14]等碳基阻燃剂在改善聚合物的成炭质量、降低热释放速率、提高热稳定性等方面表现突出。与传统阻燃剂相比, 往往少量碳基阻燃剂的引入即可显

著提高聚合物的阻燃性, 除此之外, 引入碳基阻燃剂还能不同程度地改善聚合物的力学、热学以及电学等性能^[15]。其中, 碳纳米球 (Carbon nanospheres, CNSs) 具有无卤环保、粒径小、热稳定性高等优势, 能满足 PET 高温加工和熔融纺丝的理论要求, 但迄今为止, 将碳基阻燃剂应用于 PET 的研究较少。

基于此, 本文以 CNSs 为基体, 在其表面接枝芳香席夫碱 4-苯亚甲基氨基苯酚 (4-phenyl-methyleneamino-phenol, BA) 制备了一种新型碳纳米球基复合阻燃剂 (CNSs-BA), 旨在将 CNSs 和 BA 的优势有机结合, 使阻燃剂同时具备“智能自交联”特性, 从而在燃烧时在 PET 基体中形成三维交联网络, 进而改善熔滴。重点研究了 CNSs-BA/PET 复合材料的阻燃性及其阻燃机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

蒸馏水, 使用 XY-ZL-20 型蒸馏水器自制。碳纳米球 (CNSs), 纯度 99.99%, 宁波金雷纳米材料科技有限公司; 30% 过氧化氢, 优级纯, 上海沃凯生物技术有限公司; 硫酸, 分析纯, 华东医药股份有限公司; 二氯甲烷 (DCM), 分析纯, 华东医药股份有限公司; 4-苯亚甲基氨基苯酚 (BA), 纯度 98%, 东京化成工业株式会社; 4-二甲氨基吡啶 (DMAP), 纯度 99%, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 嘉兴市甬宏化工有限公司; PET 切片, 半消光型 SD500, 中国石化仪征化纤股份有限公司。

1.2 CNSs-BA 阻燃剂的制备

首先采用酸化法^[16]制备羧基化碳纳米球 (CNSs-COOH); 在 DCM 中加入适量氯化钙, 常温振荡 12 h 以去除其中的水分, 使用时用吸管吸取上层液体用。在三口烧瓶中加入一定量的无水 DCM (50~100 mL) 作为反应溶剂。搅拌状态下加

入 3 g CNSs-COOH, 再加入 1 g BA 和 DMAP (作为碱性催化剂, DMAP 的用量为 BA 用量的 1/10), 升温至 30℃, 之后在搅拌状态下反应 2 h, 反应完

成后抽滤除去液体。将反应所得固体依次用乙醇和蒸馏水洗涤, 100℃ 下干燥 6 h 后研磨均匀, 即得 CNSs-BA 阻燃剂, CNSs-BA 的制备示意图见图 1。

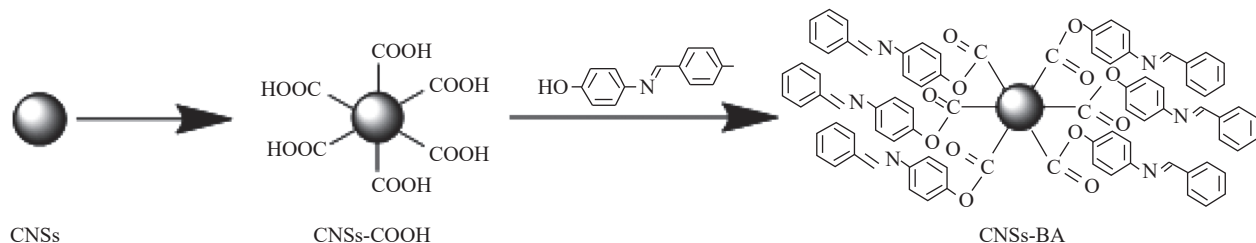


图 1 碳纳米球 (CNSs)-芳香席夫碱 4-苯亚甲基氨基苯酚 (BA) 制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of carbon nanospheres (CNSs)-Schiff bases 4-phenyl-methyleneamino-phenol (BA)

1.3 CNSs-BA/PET 复合材料的制备

首先将纯 PET 切片和制备的 CNSs-BA 阻燃剂分别在 120℃ 下真空干燥 12 h 后冷却至室温备用, 然后分别按 CNSs-BA 占 PET 的质量分数为 0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%、3.0wt% 的比例将 CNSs-BA 与 PET 切片混合均匀后喂入 BP-8188 型转矩流变仪 (东莞市宝品精密仪器有限公司) 中, 转矩流变仪各区的温度依次为 150、255、273、275℃, 转速为 35~60 r/min, 熔体依次经过熔融共混、挤出、切粒工序得到 CNSs-BA/PET 复合材料。

1.4 测试与表征

CNSs-BA 阻燃剂的测试与表征: 用 JSM-6510LA 型场发射扫描电镜 (SEM, 日本电子株式会社) 和 EM420 型透射电子显微镜 (赛默飞世尔科技) 观察阻燃剂的微观形貌, 加速电压 3 kV 和 20 kV。用 Perkin Elmer Frontier 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 溴化钾压片法分析测定阻燃剂表面性质和化学结构, 光谱记录范围 4 000~400 cm^{-1} 。用 Perkin Elmer TG4000 型热重分析仪 (TG), 在 N_2 气氛下测试阻燃剂的热稳定性, 气体流速 20 mL/min, 程序设定为: 30℃ 恒温 1 min 后以 20℃/min 的升温速率升温至 800℃。

CNSs-BA/PET 复合材料的测试与表征: 用 TM606 数显氧指数测试仪 (青岛睿新杰仪器有限公司), 按照 GB/T 2406.2—2009^[17] 测试 PET 及其阻燃复合材料的极限氧指数 (LOI), 样条尺寸为 120 mm×6.5 mm×3 mm。用 CZF-5 水平垂直燃烧仪 (沧州冀路试验仪器有限公司), 按照 GB/T 2408—2008^[18] 判定 PET 及其阻燃复合材料的 UL-94 垂直燃烧等级, 样品尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm。用 C-1087 型锥形量热仪 (英国 FTT), 按照

ISO 5660-1: 2015^[19] 测试 PET 及其阻燃复合材料的燃烧热释放 (HRR) 等参数, 样品尺寸: 100 mm×100 mm×3 mm, 辐射照度 50 kW/m^2 。用 Perkin Elmer TG4000 型热重分析仪 (TG), 在 N_2 气氛下测试 PET 及其阻燃复合材料 (阻燃剂含量 2wt%) 的热稳定性, 气体流速 20 mL/min, 程序设定为: 30℃ 恒温 1 min 后以 20℃/min 的升温速率升温至 800℃。用 Netzsch STA449F5 型同步热分析仪 (TG-DSC) 研究 PET 及其阻燃复合材料 (阻燃剂含量 2.0wt%) 的交联行为, 氩气做保护气, 空气气氛, 气体流速 20 mL/min, 升温速率为 10℃/min, 测试温度范围为 30~800℃。用气相 Agilent 6980N 色谱仪, Agilent 5975 质谱仪, 采用 HP-5MS 色谱柱对 PET 及其阻燃复合材料 (阻燃剂含量 2.0wt%) 进行裂解-气相色谱-质谱联用 (Py-GC-MS) 测试。裂解条件: 裂解温度 750℃, 时间 20 s, 升温速率 200℃/s。色谱条件: 柱温在 50℃ 保持 5 min, 然后以 10℃/min 升温至 260℃, 在 260℃ 保持 10 min; 进样温度 220℃, 传输温度 280℃, He 做载气, 流量 1.0 mL/min; 裂解产物经色谱柱分离后进入质谱仪, 电子能量为 70 eV。

残炭的测试与表征: 采用 SEM 观察 PET 及其阻燃复合材料 (阻燃剂含量 2.0wt%) 燃烧后残炭的形貌, 并用其配套的 EDS 能谱设备对残炭进行元素分析。采用 TG 在 N_2 气氛下测试残炭的热稳定性, 气体流速 20 mL/min, 程序设定为: 30℃ 恒温 1 min 后以 20℃/min 的升温速率升温至 800℃。

2 结果与讨论

2.1 CNSs-BA 的形貌结构和热稳定性

图 2 为原 CNSs (图 2(a)) 和 CNSs-BA (图 2(b)) 的 SEM、TEM 和 EDS 能谱图。可知, CNSs 和

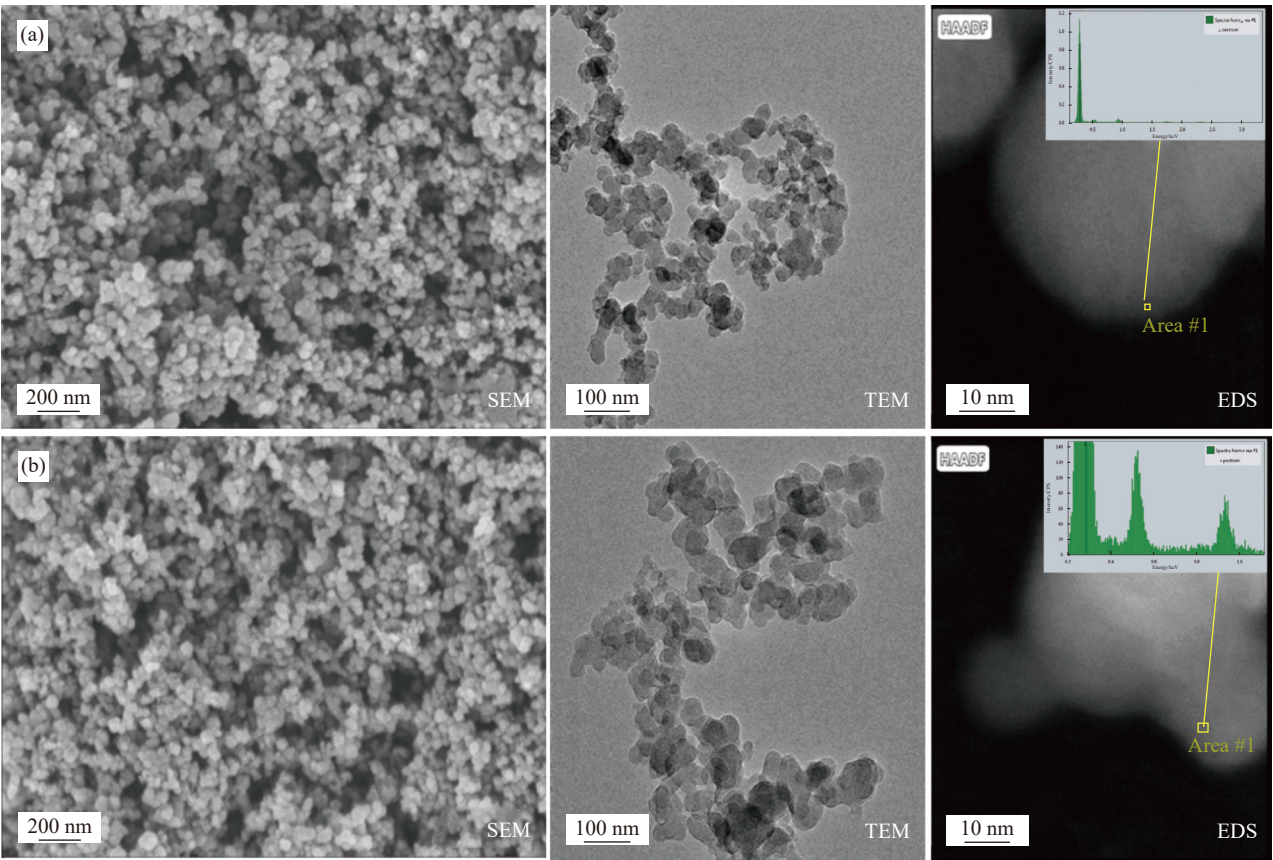


图2 CNSs (a) 和 CNSs-BA (b) 的 SEM、TEM 和 EDS 能谱图

Fig. 2 SEM, TEM and EDS images of CNSs (a) and CNSs-BA (b)

CNSs-BA 二者均呈规则的球形颗粒状。不同的是，原始 CNSs 表面光滑，平均粒径约 45 nm。而经 BA 接枝后，CNSs-BA 的表面变得粗糙，平均粒径增大到 50 nm 左右，由 EDS 谱图可知：纯 CNSs 中的主要成分为 C 元素，与 CNSs 相比，CNSs-BA 的表面增加了 N 元素，源自其表面接枝的 BA 中的氨基。

图 3 是 CNSs 和 CNSs-BA 的红外图谱。对比 CNSs 和 CNSs-BA 的 FTIR 曲线可知，在 CNSs-BA 的红外曲线中，3 330 cm^{-1} 和 3 380 cm^{-1} 处对应 N—H 的伸缩振动峰，2 925 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 处为亚甲基的伸缩振动峰，1 450 cm^{-1} 处的特征峰是芳环骨架的伸缩振动峰，1 269 cm^{-1} 处的特征峰是酯基 C(O)—O 的伸缩振动峰，1 045 cm^{-1} 处的特征峰是芳环上 1,4 位取代的振动峰，以上特征峰源自 CMSs 表面接枝的 BA。

图 4 为 CNSs 和 CNSs-BA 的 TG 曲线。可知：纯 CNSs 的初始分解温度 (T_{onset} ，定义为热失重 5wt% 时的温度) 大于 800℃，经 BA 接枝后 T_{onset} 降低到 483.1℃，该温度远高于 PET 的加工温度和

热分解温度。纯 CNSs 和 CNSs-BA 的最高热分解速率的温度 (T_{max}) 分别为 158.4℃ 和 177.4℃，说明 CNSs 经 BA 接枝后热分解速率减慢。CNSs 在 30~800℃ 之间表现出 3 个较为明显的失重阶段，338.7℃ 之前对应 CNSs 中的少量结晶水和无定形碳的分解，338.7~544.1℃ 之间对应 CNSs 主体的

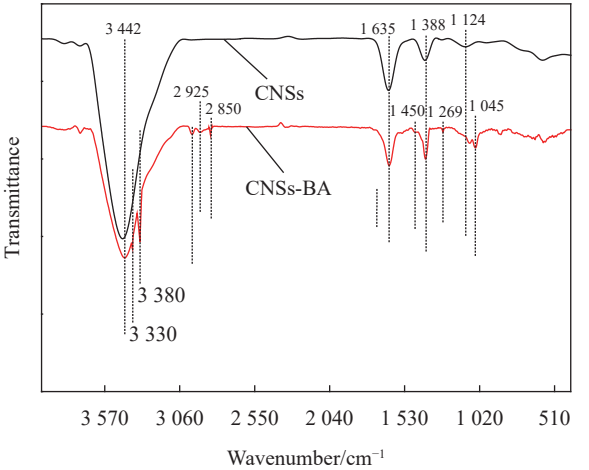


图3 CNSs 和 CNSs-BA 的红外图谱

Fig. 3 Infrared spectra of CNSs 和 CNSs-BA

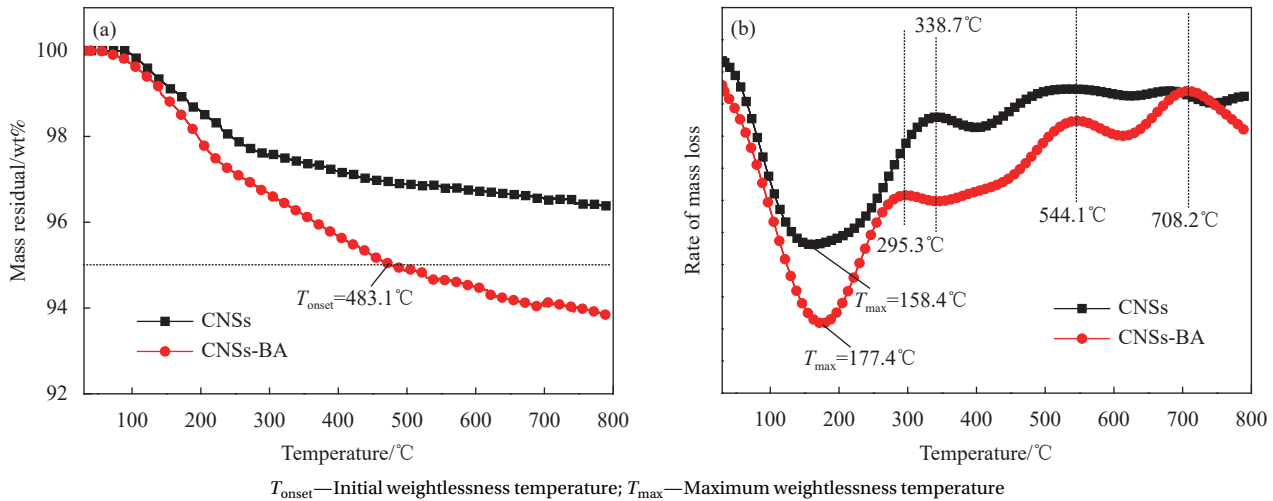


图4 CNSs 和 CNSs-BA 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of CNSs and CNSs-BA

热分解，544.1℃ 之后对应热分解产物的再分解。而 CNSs-BA 可划分为 4 个失重阶段：前两个阶段分别对应结晶水、无定形碳、小分子产物的分解以及 CNSs-BA 主体的分解，值得注意的是，544.1℃ 之后，CNSs-BA 出现一个较为明显的失重峰，而 CNSs 的 DTG 曲线上并无该峰，该失重峰的出现证明 CNSs 表面接枝的 BA 在第二阶段 (PET 的熔融温度和分解温度之间) 形成了一个较为稳定的交联网络结构，这将十分有助于燃烧时保护炭层的形成。

2.2 复合材料的阻燃性能

表 1 是 CNSs-BA/PET 复合材料的 LOI 和 UL-94 垂直燃烧测试结果。可知，与 CNSs/PET 相比，CNSs-BA/PET 复合材料的 LOI 进一步提高，二者 LOI 规律变化一致，即随着阻燃剂含量的增大，LOI 先提高后降低，当 CNSs-BA 含量为 2.0wt% 时，

CNSs-BA/PET 的 LOI 指数达到最大值 28.1%，此时与纯 PET 相比，CNSs-BA/PET 的 LOI 提高了 33.8%。UL-94 垂直燃烧测试结果表明，CNSs-BA/PET 复合材料的抗熔滴性能较 CNSs/PET 也有明显提高，两次施加火焰后的余焰时间明显缩短，当 CNSs-BA 的添加量超过 2.0wt% 时，CNSs-BA/PET 复合材料的阻燃等级可达到 V-0 级。

锥形量热仪测试结果见图 5 和表 2。热释放速率 (HRR) 是表征材料火灾危险性的主要依据。结合图 5 和表 2 可知，纯 PET 被点燃后热释放速率急剧增大，其峰值热释放速率 (pk-HRR) 为 810.45 kW/m²，总热释放 (THR) 为 150.27 MJ/m²。与之相比，CNSs-BA/PET 的 THR 与之接近，但 HRR 曲线却明显变平缓。值得注意的是，CNSs-BA/PET 的 HRR 曲线表现出两个明显的热释放阶段，即在热释放速率达到峰值之后又出现了一个

表 1 复合材料的极限氧指数 (LOI) 和 UL-94 垂直燃烧测试结果

Table 1 Limiting oxygen index (LOI) and UL-94 vertical burning test results of composites

Sample	Flame retardant content/wt%	LOI/%	UL-94 vertical combustion test results				
			t ₁ /s	t ₂ /s	t ₃ /s	Ignite cotton?	Rate
PET	—	21.0	Burn out	—	—	Yes	NR
CNSs/PET	0.5	23.2	2.6	2.5	0	Yes	V-2
	1.0	25.0	2.4	2.4	0	Yes	V-2
	2.0	26.2	2.4	2.8	0	Yes	V-2
	3.0	24.6	3.1	2.2	0	Yes	V-2
CNSs-BA/PET	0.5	24.0	1.5	2.3	0	Yes	V-2
	1.0	26.9	1.2	2.1	0	Yes	V-2
	2.0	28.1	0.5	2.2	0	No	V-0
	3.0	27.5	0.6	1.9	0	No	V-0

Notes: PET—Polyethylene terephthalate; t₁—Afterglow time after the first application of flame; t₂—Afterglow time after the second application of flame; t₃—Afterglow time; NR—No rate.

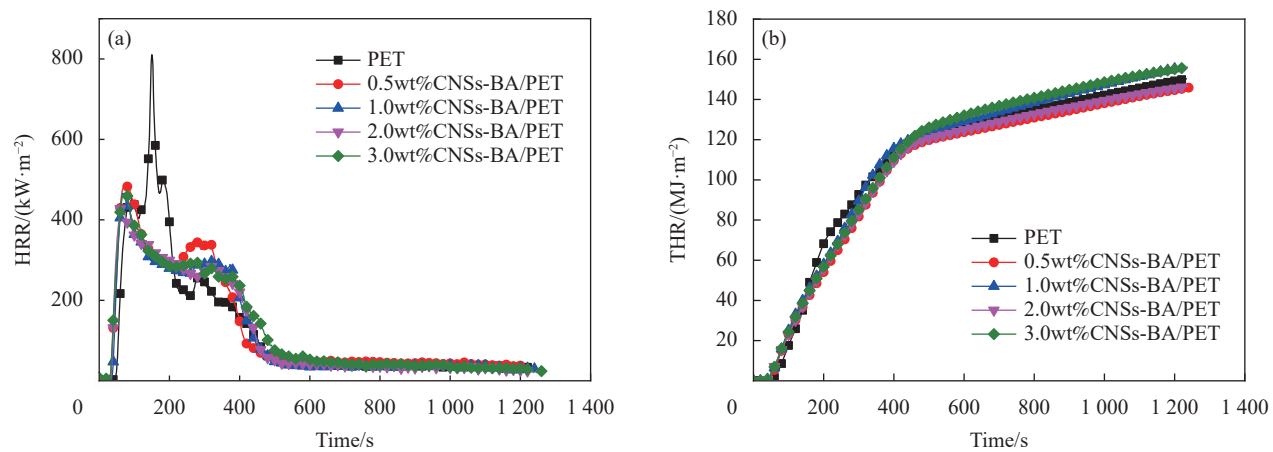


图5 CNSs-BA/PET 的热释放速率(HRR) (a) 和总热释放(THR) (b) 曲线

Fig. 5 Curves of heat release rate (HRR) (a) and total heat release (THR) (b) of CNSs-BA/PET

表 2 复合材料的锥形量热仪测试数据

Table 2 Data of cone calorimeter test of composites

Sample	FR content/wt%	TTI/s	Time to pk-HRR/s	pk-HRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)
PET	0	47	104	810.45	150.27
CNSs/PET	0.5	44	34	528.96	151.64
	1	34	34	503.44	148.03
	2	40	41	470.72	146.06
	3	30	29	501.49	143.19
CNSs-BA/PET	0.5	35	39	485.54	146.54
	1	31	55	469.98	156.04
	2	34	39	435.00	146.54
	3	30	39	466.05	156.69

Notes: TTI—Time to ignition; pk-HRR—Peak heat release rate; FR—Flame retardant.

较为平缓的放热平台(当 CNSs-BA 含量为 0.5wt% 时表现为放热峰),这意味着 CNSs-BA/PET 在燃烧过程中的热释放受到抑制,这是由燃烧时炭层的形成或可燃气体减少导致的^[20]。此外,表 2 表明,与 CNSs/PET 相比,CNSs-BA/PET 复合材料的 pk-HRR 进一步降低。当 CNSs-BA 含量为 2.0wt% 时,CNSs-BA/PET 的 pk-HRR 最小,为 435 kW/m²,该值与相同阻燃剂含量的 CNSs/PET 相比降低了 7.6%,较纯 PET 降低了 46.3%,说明 CNSs 经 BA 接枝后对 PET 的燃烧抑制作用进一步增强,阻燃效果进一步提高。

2.3 复合材料的阻燃机制研究

2.3.1 阻燃复合材料的热重分析

为了研究阻燃剂的引入对 PET 的热降解行为的影响,对 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 在氮气气氛下的 TG-DTG 曲线作了对比分析,并计算了 CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 在 500℃ 时残炭量的理论值,如图 6 和表 3 所示。由图 6 可知:在氮气气氛下,PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 三

者的 TG 曲线和 DTG 曲线基本重合,说明加入少量(2.0wt%)的 CNSs 和 CNSs-BA 均不会对 PET 的无氧降解行为造成明显影响。由表 4 可知,PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 三者的 T_{onset} 和 T_{max} 均较为接近,但三者在高温(500℃)下的残余质量有所不同。经计算发现 CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 二者在高温下残炭量的实际值($C_{R500℃,exp}$)均大于理论值($C_{R500℃,cal}$),这说明阻燃剂 CNSs 和 CNSs-BA 对 PET 均有促进成炭作用。其中,CNSs-BA/PET 在 500℃ 下残炭量的实际值与理论值的差值($\Delta C_{R500℃}$)大于 CNSs/PET,这说明 CNSs 经 BA 接枝后对 PET 的促进成炭作用加强。聚合物在高温下形成的残炭越多,燃烧时发生热分解的部分就越少^[21],这便是阻燃复合材料热释放速率降低的主要原因之一。

2.3.2 残炭分析

对纯 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 锥形量热仪测试后的残炭做了 SEM 和 TG 分析以进一步研究阻燃机制。

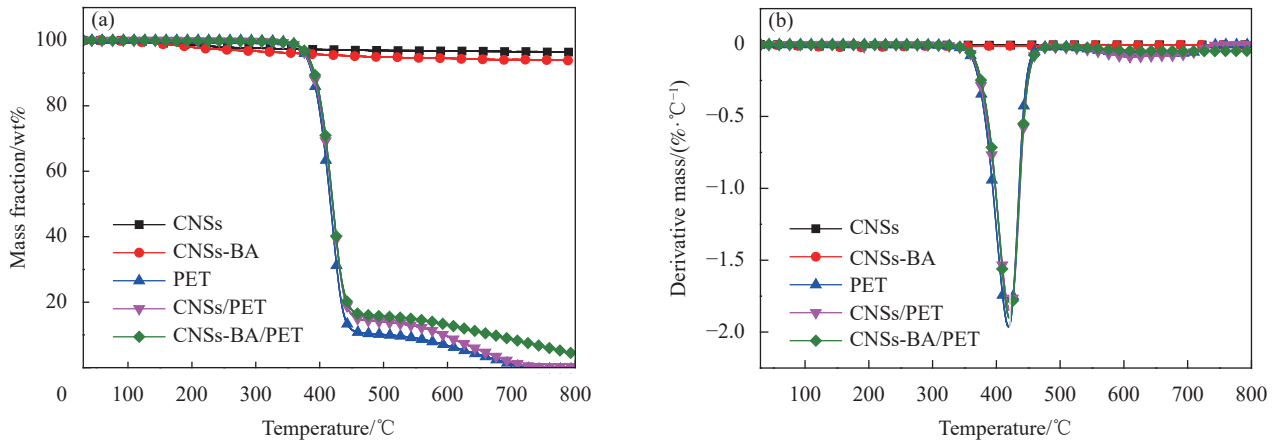


图6 CNSs、CNSs-BA 以及 PET、CNSs/PET、CNSs-BA/PET 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 6 TG (a) and DTG (b) curves of CNSs, CNSs-BA, PET, CNSs/PET and CNSs-BA/PET

表 3 CNSs、CNSs-BA 以及 PET、CNSs/PET、CNSs-BA/PET 在氮气气氛下的 TG-DTG 数据
Table 3 TG-DTG data of CNSs, CNSs-BA, PET, CNSs/PET and CNSs-BA/PET under nitrogen atmosphere

Sample	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{R}500^{\circ}\text{C}}/\%$	
			exp. ^a /cal. ^b	$\Delta C_{\text{R}500^{\circ}\text{C}}/\%^{\text{c}}$
CNSs	>800	—	96.88/—	—
CNSs-BA	476.4	—	94.92/—	—
PET	379.1	419.1	10.09/—	—
CNSs/PET	380.1	421.4	13.97/11.52	2.45
CNSs-BA/PET	382.0	420.1	15.68/11.79	3.89

Notes: ^a $C_{\text{R}500^{\circ}\text{C},\text{exp.}}$ is the experimental value of char residue; ^b $C_{\text{R}500^{\circ}\text{C},\text{cal.}}$ is the calculated value of char residue; ^c $\Delta C_{\text{R}500^{\circ}\text{C}}=C_{\text{R}500^{\circ}\text{C},\text{exp.}}-C_{\text{R}500^{\circ}\text{C},\text{cal.}}$

表 4 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 在空气气氛下的 TG-DTG 数据
Table 4 TG-DTG data of PET, CNSs/PET and CNSs-BA/PET under air atmosphere

Sample	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max-1}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max-2}}/^{\circ}\text{C}$
PET	397.3	433.4	585.1
CNSs/PET	359.1	438.4	567.5
CNSs-BA/PET	391.0	439.7	563.3

Notes: $T_{\text{max-1}}$ —Maximum weightlessness temperature in the first stage; $T_{\text{max-2}}$ —Maximum weightlessness temperature of the second stage.

炭层的形貌结构和稳定性对于提高聚合物的阻燃性能至关重要，有效的炭层可通过阻止聚合物内部与可燃气体、氧气的接触来实现阻燃目的。图 7 为纯 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 炭层的 SEM 图像。可见，纯 PET 燃烧生成的炭层稀薄空且松散，表面存在大量气体逸出形成的气孔，显然这种形貌的炭层无法形成有效的屏障作用。与纯 PET 相比，CNSs/PET 的炭层的致密性明显提高，气孔明显变小，意味着炭层有效性的提高。值得注意的是，与 CNSs/PET 相比，CNSs-BA/PET 炭层的致密性和连续性得到了进一步改善，

表面气孔也明显变少和变小，另外还存在大量鼓起的未破裂气泡，这种形貌的炭层在燃烧时一方面能有效地阻隔热量的传递，另一方面还能有效地阻隔 PET 燃烧降解生成的气态可燃物的逸出，起到隔热和隔氧的作用^[22-23]。除此之外，CNSs-BA 受热分解生成的 CO₂、氨气、氮气等难燃性气体能够稀释燃烧区域可燃气体的浓度，抑制燃烧的发展，这便是 CNSs-BA/PET 阻燃性提高的重要原因。

图 8 是 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 炭层的 TG 曲线。可知，纯 PET 炭层的 T_{onset} 较低，为 215.08℃，其中 100℃ 前失重为 4.36wt%，这主要是由于纯 PET 的炭层结构松散、孔洞较多，容易吸收水分和储存小分子气体所致，其 800℃ 时的残余质量为 87.2wt%。在整个升温过程中，纯 PET 的炭层表现出 3 个失重阶段，第一个失重阶段发生在 100℃ 之前，主要对应炭层中贮存的水分以及气态小分子的降解；第二个失重阶段发生在 100~530℃ 之间，对应炭层主体部分的降解；第三个失重阶段发生在 530℃ 之后，对应炭层热

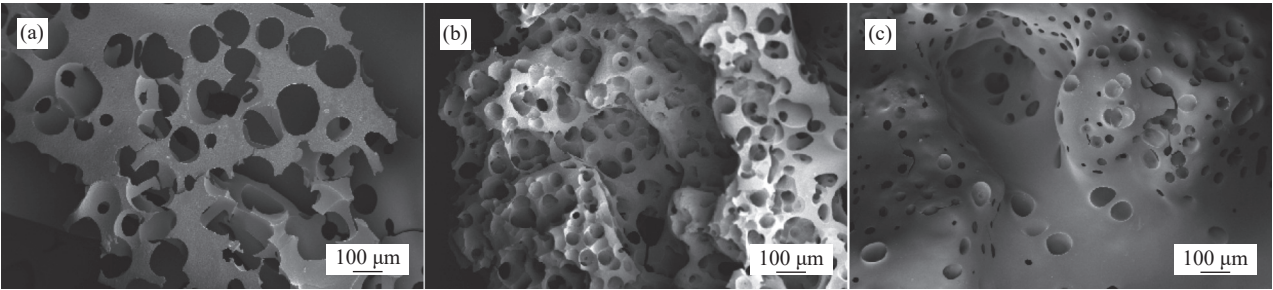


图7 PET (a)、CNSs/PET (b) 和 CNSs-BA/PET (c) 残炭的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of the char residues of PET (a), CNSs/PET (b) 和 CNSs-BA/PET (c)

降解产物的再降解。与之相比，CNSs/PET 炭层的 T_{onset} 提高到 615.37°C ， 800°C 时的残余质量提高到 $89.1\text{wt}\%$ ，这主要是由于 CNSs/PET 的炭层的致密性提高所致，其 TG 曲线基本保持了纯 PET 炭层的 3 个失重阶段。与 PET 和 CNSs/PET 的炭层相比，CNSs-BA/PET 炭层的 T_{onset} 提高到 800°C 以上，意味着炭层在燃烧时能耐受更高的温度，从而更持久有效地起到凝聚相阻燃作用。值得注意的是，其炭层在热分解过程中只有一个较为明显的失重平台，并未像 PET 和的 CNSs/PET 的炭层一样经历 3 个失重阶段，说明阻燃剂 CNSs-BA 能使 PET 燃烧生成结构稳定的炭层，该炭层在燃烧过程中能耐受较高的火焰温度，从而对内部的基体起到持久有效的保护作用。

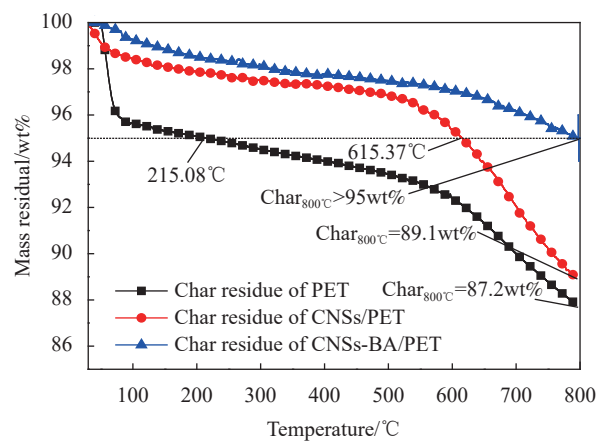


图8 残炭的 TG 曲线

Fig. 8 TG curves of the char residues

2.3.3 交联行为分析

聚合物的交联直接影响其热性能、流变性、成炭性、熔滴和自熄行为，并有助于聚合物的芳香化或炭化^[24]。图 9 是 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 在热氧降解过程中的 TG-DSC 曲线，相关数据见表 4。由图 9 可以看出，PET、CNSs/PET

和 CNSs-BA/PET 在空气中均有两个失重阶段，说明 PET 及其复合材料发生的是两步降解反应^[25]。第一个失重阶段是 PET 的主要失重阶段，发生在 $360\sim 470^{\circ}\text{C}$ 之间。第二个失重阶段发生在 $470\sim 590^{\circ}\text{C}$ 之间，该阶段对应第一个降解阶段生成的降解产物的进一步降解。值得注意的是，纯 PET 的 T_{onset} 为 397.3°C ，而 PET 的燃点通常在 420°C 左右，这说明 PET 在燃烧之前，首先会发生一定程度的降解并生成一些可燃性的气体或挥发性产物，以此来维持燃烧的进行。与纯 PET 相比，在第一个失重阶段，CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 的热失重曲线稍向低温方向移动，但二者在第一个降解阶段结束时的剩余质量却大于 PET，且该阶段的最大失重率所对应温度 ($T_{\text{max-1}}$) 大于 PET，说明阻燃剂的存在使 PET 的主体降解提前，但在该阶段却重组生成了热稳定性较高的物质。DSC 曲线表明，CNSs-BA/PET 在熔融峰和分解峰之间出现了明显的放热峰，该峰是 PET 的交联峰^[26]，而在 PET 和 CNSs/PET 的 DSC 曲线上交联峰却不明显，这说明 CNSs 经 BA 接枝改性后促进了 PET 的交联，这是由于阻燃剂表面接枝的芳香族席夫碱

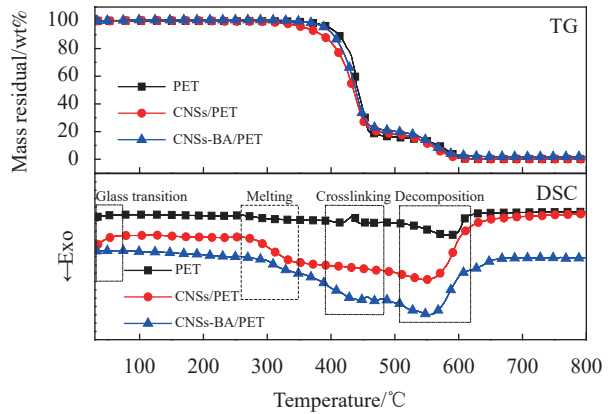


图9 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 的 TG-DSC 曲线

Fig. 9 TG-DSC curves of PET, CNSs/PET and CNSs-BA/PET

(BA) 可以在 PET 的熔融温度和分解温度之间形成稳定的交联网络。

2.3.4 高温裂解产物分析

裂解-气相色谱-质谱联用 (Py-GC-MS) 是目前研究聚合物高温裂解产物的常用方法^[27]。为了研究阻燃剂的引入对 PET 的热裂解行为及其高温裂解产物的影响, 对 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 做了 Py-GC-MS 分析, 三者的高温裂解产物对比见表 5。可知, 与纯 PET 的裂解产物相比, CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 的裂解产物中都包含更多的杂环、稠环、共轭芳环类化合物, 这些裂解产物具有较高的热稳定性, 是难燃性的保护炭层形成的物质基础^[28]。而 CNSs-BA/PET 的裂解产物中出现了诸如二甲基胺、偶氮苯等含氮产物, 这是由于阻燃剂 CNSs-BA 表面接枝的苯亚甲基氨基苯酚所致。另外, 与 PET 和 CNSs/PET 相比, CNSs-BA/PET 的裂解产物中菲、萘、茚、茚等稠

环芳烃类以及联苯类产物明显增多, 佐证了 CNSs-BA 促进了 PET 降解过程中的交联, 该交联一方面通过增大熔体黏度改善了熔滴现象, 另一方面提高了炭层的致密性和热稳定性, 这就是 CNSs-BA/PET 阻燃性和抗熔滴性提高的主要原因。

2.4 复合材料的力学性能

图 10 为 PET 阻燃复合材料的抗拉强度和断裂伸长率图。可知, 随着阻燃剂含量的增加, CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 复合材料的抗拉强度和断裂伸长率均呈下降趋势。尤其是当阻燃剂含量超过 2.0wt% 时, PET 复合材料的抗拉强度和断裂伸长率大幅度下降。这是由于高含量的阻燃剂在 PET 基体中形成了较大的团聚体, 破坏了基体的连续性, 阻碍了应力的传递所致, 后续研究中应重点关注材料力学性能的改善。

3 结论

(1) 为同时改善聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)

表 5 PET、CNSs/PET 和 CNSs-BA/PET 裂解产物
Table 5 Pyrolysis products of PET, CNSs/PET and CNSs-BA/PET

Pyrolysis products which found only in PET	Tetrahydropyran; 2,2-dimethylpropanal; 4,8,12-trimethyl-tridecanoic acid methyl ester; 2,2-dimethoxybutane; 2-methyl-1,5-hexadien-3-yne; 1,6-heptadiyne; p-xylene; Decane; Methyl benzoate; Dodecylethyl ketone; 1-(3-methylphenyl)benzyl(2-methyl-1-methylenepropylidene); 4-methylphenyl-1-pentyn-3-ol phenol; Dimethyl 1,3-benzenedicarboxylate; Vinylmethyl terephthalate; Diphenylacetylene; Biphenyl-4-ylacetophenone; 1-(5,5-dimethyl-1,3-dioxocyclohexan-2-ylidene)-2-(N-ethylbenzothiazol-2-ylidene)-ethanes; Phthalic acid 4-formylphenyl ester; o-tertiaryl tricyclic [8.2.2.2(4,7)]hexadeca-2,4,6,8,10,12,13,15-octene; 4-(diethylaminomethyl)-2,5-dimethylphenol
Pyrolysis products which found only in CNSs/PET	Phenol; 1,2-dihydro-indene; 1-(4-methylphenyl)-ethanone; Stilbene; 1H-cyclopropyl[1]phenanthrene; Dihydro-p-terphenyl; 1-naphthol; Fluorene-9-methanol; 2-ethyl-1,1'-biphenyl; 1,1-diphenylethene; 4-(2-benzoyl-5-phenyl-3-thienyl)-1,2-dihydrophenanthrene; 2-phenylnaphthalenyl benzoate; 1,1-dihydro-2-phenylnaphthalenyl benzoate; 3-chlorobenzylnonyl; 1-(2,5-dimethylphenyl)ethanone; 1-(2,5-dimethylphenethyl) ethanone; Dimethyl-1H-indene; Diethylmalonic acid; 3-chlorobenzylnonyl ester
Pyrolysis products which found only in CNSs-BA/PET	1,5-hexadiyne; Dimethylamine; Nitrous oxide; 1,1'-(1,4-phenylene)bis-acetophenone; 2-methylindene; Azobenzene; Benzene; (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-2-methylindene; Stilbene; Ethylketone; 1-(3,4-dimethylphenyl); 1-(4-methylphenyl); 1-ethenyl-4-methylbenzene; Dibenzofuran; 2-naphthol; 4-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene; 9,10-dihydrophenanthrene; Benzopropiophenone; Fluorene; 4-vinylbiphenyl; 1,2,3,4-tetrahydrofil; 9,10-dihydrofil; 4-vinylbiphenyl; 1,4-vinylbiphenyl; Phenylacetone; 1,3,5-cycloheptatriene; 2-phenylnaphthalene; 1-acrylbenzene; 2-methylnaphthalene; 4-(2-benzoyl-5-phenyl-3-thienyl)-methylbenzoic acid; 1,3-dimethyl-1H-indene; Tricyclohexen-8-ol; Hexaethylcyclohexane; 9-phenyl-9-fluorene; Ethylene oxide; Methoxyphenyltricyclohexadecen-5-ylmethanol; 4-benzylbiphenyl; Tritylbenzene; 9-phenylanthracene; 3-(1-phenylethoxy)-3H-isobenzofuran-1-one; 4-phenyl-3,4-dihydroisquinoline; Oxetane; 2-phenyl; 3-phenylethynyl; Tetraphenyl; 1-[4-(2-phenylethenyl)phenyl]-ethanone; Acenaphthene; 1,2,3,5-tetraisopropyl-cyclohexane; 6,9-dimethoxy-phenazine-1-carboxylic acid; [1,1'-biphenyl]-4-yl-phenylmethanone; 1,1':4',1''-3'-methyltriphenylene
Pyrolysis products which found both in PET and CNSs/PET	Acetophenone; Benzoic acid; Biphenyl; 2-methyl-1,1'-biphenyl; 1,1'-(1,4-phenylene)bisacetophenone; p-terphenyl
Pyrolysis products which found both in PET and CNSs-BA/PET	Styrene; Acetophenone; Benzoic acid; Biphenyl; 2-ethyl-1,1'-biphenyl; Benzophenone; 9H-fluorene-9-one; p-terphenyl
Pyrolysis products which found both in CNSs/PET and CNSs-BA/PET	Benzene; Biphenyl; Acetophenone; Naphthalene; Toluene; Phenanthrene; Indene; 6,6-diphenylfulvene; p-terphenyl; Methylstyrene; Biphenylacetophenone; 4-ethylbiphenyl; Diphenylmethane
Pyrolysis products found in PET, CNS/PET and CNSs-BA/PET	Acetophenone; Benzoic acid; Biphenyl; p-terphenyl

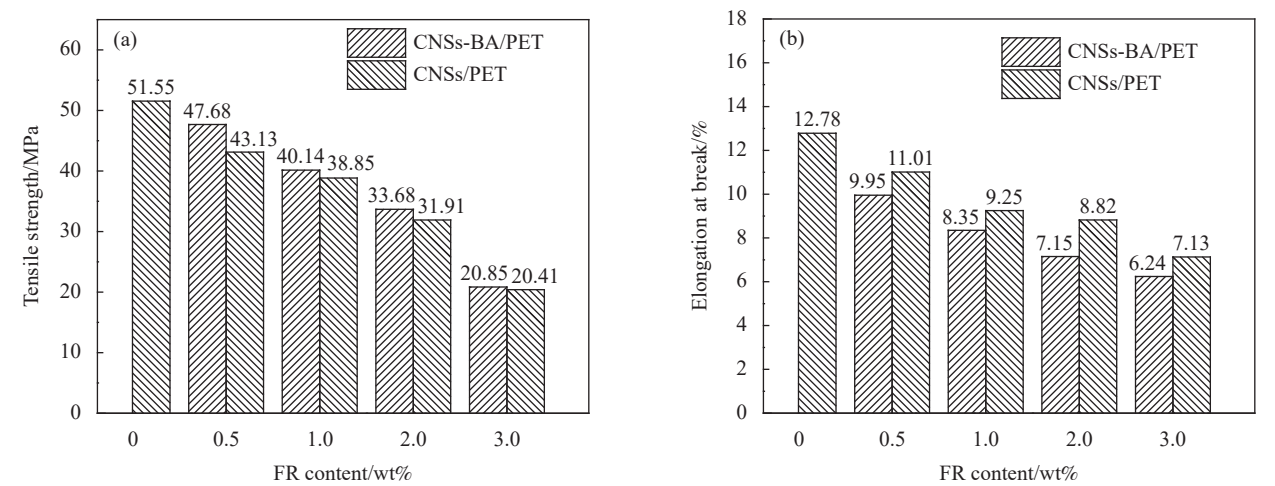


图 10 PET 复合材料的抗拉强度 (a) 和断裂伸长率 (b)
Fig. 10 Tensile strength (a) and elongation at break (b) of PET composites

的阻燃性和抗熔滴性，在碳纳米球表面接枝 4-苯亚甲基氨基苯酚制备了一种新型碳基复合阻燃剂 (CNSs-BA)。CNSs-BA 为粒径约 50 nm 的球形颗粒，热稳定性良好。

(2) CNSs-BA 的引入可显著提高 PET 的阻燃性和抗熔滴性。当 CNSs-BA 添加量为 2.0wt% 时，CNSs-BA/PET 复合材料的极限氧指数 (LOI) 从 PET 的 21.0% 提高至 28.1%，阻燃等级达到 V-0 级，热释放速率峰值降低了 46.3%。

(3) CNSs-BA/PET 表现出典型的凝聚相阻燃机制。CNSs-BA 的引入能促进 PET 成炭，CNSs-BA/PET 的高温残炭量 (C_{R500}°) 比 PET 提高了 55.4%，且成炭量的实际值大于理论值。与纯 PET 的炭层相比，CNSs-BA/PET 燃烧生成的炭层的致密性、连续性以及热稳定性都显著提高。这是由于 CNSs-BA 的引入促进了 PET 的高温交联，使其高温降解生成了更多的难燃性焦炭物质。

本文的研究结果为碳基阻燃剂的发展提供了重要理论补充，对开发无卤、阻燃、抗熔滴的 PET 材料具有一定的指导意义。

参考文献:

[1] 中国化学纤维工业协会. 中国化纤行业发展规划研究 (2021-2025) [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2021: 129-130.
China Chemical Fiber Industry Association. Study on the development plan of China's chemical fiber industry (2021—2025) [M]. Beijing: China Textile Press, 2021: 129-130(in Chinese).

[2] 刘天明, 赵东, 沈育才, 等. 热塑性聚酯弹性体复合材料的制备与阻燃性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1249-1258.

LIU Tianming, ZHAO Dong, SHEN Yucai, et al. Preparation and flame retardancy of thermoplastic polyester elastomer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1249-1258(in Chinese).

[3] NI Y P, WU W S, CHEN L, et al. How hydrogen bond interactions affect the flame retardancy and anti-dripping performances of PET[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 305(1): 1900661.

[4] SALMEIA K A, GOONEIE A, SIMONETTI P, et al. Comprehensive study on flame retardant polyesters from phosphorus additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 155: 22-34.

[5] WANG C, WU L, DAI Y, et al. Application of self-templated PHMA sub-microtubes in enhancing flame-retardance and anti-dripping of PET[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 154: 239-247.

[6] LI Z, FU T, GUO D M, et al. Trinity flame retardant with benzimidazole structure towards unsaturated polyester possessing high thermal stability, fire-safety and smoke suppression with in-depth insight into the smoke suppression mechanism[J]. Polymer, 2023, 275: 125928.

[7] 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.

[8] CHEN L, ZHAO H, NI Y, et al. 3D printable robust shape memory PET copolyesters with fire safety via π -stacking and synergistic crosslinking[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(28): 17037-17045.

[9] 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.

- [10] LIU B, LIU Q, PAN Y, et al. An impact-resistant and flame-retardant CNTs/STF/Kevlar composite with conductive property for safe wearable design[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 168: 107489.
- [11] GUO Z, WANG Z, FANG Z. Fabrication of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-decorated fullerene to improve the anti-oxidative and flame-retardant properties of polypropylene[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 183: 107672.
- [12] LIANG Q, PAN Y, LYU T, et al. Study on the thermal stability and flame retardancy of nanocarbon black based layer-by-layer self-assembled coating modified flexible polyurethane foam[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2022, 61(6): 682-689.
- [13] YUAN B, SUN Y, CHEN X, et al. Poorly-/well-dispersed graphene: Abnormal influence on flammability and fire behavior of intumescent flame retardant[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 109: 345-354.
- [14] 季亚明, 杨雅茹, 姚勇波, 等. 碳纳米球基氮-磷-硫复合阻燃剂的合成及其对环氧树脂的阻燃性能[J]. *材料研究学报*, 2021, 35(12): 918-924.
JI Yaming, YANG Yaru, YAO Yongbo, et al. Synthesis of carbon nanosphere-based nitrogen-phosphorus-sulfur composite flame retardants and their flame retardant properties on epoxy resin[J]. *Journal of Materials Research*, 2021, 35(12): 918-924 (in Chinese).
- [15] WANG X, KALALI E N, WAN J T, et al. Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 69: 22-46.
- [16] LEE G W, KIM J, YOON J, et al. Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(17): 5781-5784.
- [17] 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: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of burning behaviour by oxygen index—Part 2: Ambient temperature test[S]. Beijing: Standard Press of China, 2009(in Chinese).
- [18] 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: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of burning characteristics—Horizontal and vertical test: GB/T 2408—2008[S]. Beijing: Standard Press of China, 2008(in Chinese).
- [19] International Organization for Standardization. Reaction-to-fire tests—Heat release, smoke production and mass loss rate—Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke release rate (dynamic measurement): ISO 5660-1: 2015[S]. Geneva: ISO, 2015.
- [20] HUI Q C, YAN X L I, TIAN W Z. Combustion characteristics and flame retardant mechanism of warm-mixed flame-retardant asphalt based on cone calorimeter[J]. *World of Mining-Surface & Underground*, 2022, 74(1): 43-48.
- [21] JIANG J, CHEN H, WANG Z, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon microsphere through KOH activation for supercapacitors[J]. *Journal of Cold and Interface Science*, 2015, 452: 54-61.
- [22] ZHI Y, WANG X, QIAN L, 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.
- [23] TANG W, QIAN L, PROLONGO S G, et al. Small core of piperazine/silane aggregation initiate efficient charring flame retardant effect in polypropylene composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 208: 110265.
- [24] ZHAO H B, CHEN L, YANG J C, et al. A novel flame-retardant-free copolyester: Cross-linking towards self extinguishing and non-dripping[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 19849-19857.
- [25] COONEY J D, DAY M, WILES D M. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate): A kinetic analysis of thermogravimetric data[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28(9): 2887-2902.
- [26] DU Y, JIANG X, LYU G, et al. TG-DSC and FTIR study on pyrolysis of irradiation cross-linked polyethylene[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, 19(4): 1400-1404.
- [27] GHYSELS S, RATHNAYAKE D, MAZIARKA P, et al. Biochar stability scores from analytical pyrolysis (Py-GC-MS)[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2022, 161: 105412.
- [28] LIU H Y, XIN F, DU J Y, et al. The behavior and mechanism of tris-(3-dopo-propyl)-triazine trione flame retardant polyethylene terephthalate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(29): 54069.