

DOI: 10.13475/j.fzxb.20170906407

复合抑熔滴剂对阻燃聚酯共混物燃烧性能的影响

靳昕怡¹, 王颖¹, 朱志国¹, 刘彦麟¹, 王锐^{1,2,3}

(1. 北京服装学院材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 服装材料研究开发与评价重点实验室, 北京 100029;
3. 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要 针对磷系阻燃聚酯存在耐熔滴差的问题, 采用自制膨胀型阻燃剂(IFR)与聚四氟乙烯(PTFE)以不同的质量比配制复合抑熔滴剂, 将其与含磷阻燃聚酯(FRPET)切片通过熔融共混的方法制备阻燃抑熔滴聚酯共混物。借助差示扫描量热仪、热重分析仪、极限氧指数仪、水平燃烧测试仪、微型量热仪、锥形量热仪对共混物的热性能及阻燃性能进行表征。结果表明: 当复合抑熔滴剂质量分数为15%, IFR和PTFE的质量比为1:2时, 二者的协同作用最为明显, 熔滴的抑制作用也最显著; 此时FRPET的极限氧指数从25%提高到30%, 1 min内的熔滴数从46减少到21滴; 700℃时的残炭量相对增加了68.8%, 总燃烧释放热和总烟释放量都明显降低。

关键词 阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯; 膨胀型阻燃剂; 抑熔滴; 聚四氟乙烯

中图分类号: TQ 323.4 文献标志码: A

Effect of combined anti-dripping additive on properties of flame resistant polyester

JIN Xinyi¹, WANG Ying¹, ZHU Zhiguo¹, LIU Yanlin¹, WANG Rui^{1,2,3}

(1. School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China;
2. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Beijing 100029, China;
3. Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, Beijing 100029, China)

Abstract In view of the melt-dripping problem for phosphorus-containing flame retardant polyethylene terephthalate (FRPET) during combustion, combined anti-dripping additive was prepared via combination of intumescent flame retardants (IFR) and polytetrafluoroethylene (PTFE). Then combined anti-dripping additive were melt blended into phosphorous-containing flame retardant polyester (FRPET) to obtain modified polyester samples. The thermal properties and flame retardant properties were characterized by means of differential scanning calorimetry, thermogravimetry, limiting oxygen index, horizontal burning test, micro combustion calorimeter (MCC), cone calorimetry. The results show that FRPET with 15% of combined anti-dripping additive (mass ratio of IFR and PTFE is 1:2) can achieve the optimal flame retardancy. Combined anti-dripping additive system has obvious synergistic effect between IFR and PTFE to improve the dripping resistance. The limiting oxygen index value increases to 30% from 25% and the numbers of melt-drops fell to 21 from 46 in 1 min. The char residue at 700℃ increases by 68.8% compared with the control sample (FRPET). In addition, the total heat release and total smoke release decrease significantly according to the MCC and CONE tests.

Keywords flame retardant polyethylene terephthalate; intumescent flame retardant; anti-dripping; polytetrafluoroethylene

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种半芳香型聚酯, 因其优良的力学性能、保形性、耐热性和耐腐

蚀等优点, 广泛应用于合成纤维、工程塑料和包装材料等领域^[1]。与大多数常规聚合物一样, PET易

收稿日期: 2017-09-30 修回日期: 2018-04-11

基金项目: 国家重点研发计划专项(2017YFB0309000-02); 北京市教委科研计划项目(KYTG02170206/009)

第一作者简介: 靳昕怡(1992—), 女, 硕士。主要研究方向为阻燃聚酯材料。

通信作者: 朱志国, E-mail: clyzzg@bift.edu.cn。

燃,且燃烧过程中熔滴和烟雾释放严重,其极限氧指数(LOI)约为23%,不能满足在防火(阻燃)领域的应用^[2-3]。另外,由于比表面积较大,质地较为蓬松柔软,聚酯纤维及其纺织品的助燃作用更为明显,火灾隐患和由其造成的损失比较严重;因此,聚酯的阻燃改性受到广泛关注,尤其是在纤维及纺织品领域^[4-6]。抑制熔滴的方法主要有共混、共聚、后整理3种,现阶段常用的方法主要是通过共混法在聚合物中添加抑熔滴剂,通过物理增黏增加聚合物内部交联、改善燃烧层结构来达到抑制熔滴的效果^[7-8]。

近年来,关于膨胀型阻燃剂(IFR)对聚合物的阻燃、促碳以及耐熔滴研究日益增加^[9]。IFR一般是指以磷、氮、碳元素为核心成分的复配型阻燃剂,通常由碳源(成炭剂)、氮源(脱水剂)和气源(膨胀剂)3部分组成。三嗪类衍生物是一类含有大量叔胺结构的化合物,具有良好的热稳定性和成炭性能^[10-11]。本文采用的三(2-羟乙基)异氰尿酸酯(THEIC)属于三嗪类化合物,在体系中起到碳源作用。将其与对苯二甲酸(PTA)进行部分酯化反应,得到THEIC的酯化物T-ester,再将聚磷酸铵(APP)与T-ester按质量比为17:3复配后形成膨胀型阻燃剂(IFR)。然后将IFR与聚四氟乙烯(PTFE)制成复合抑熔滴剂,与含磷聚酯(FRPET)进行熔融共混,重点研究复合抑熔滴剂添加量和二者质量比对共混阻燃聚酯阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

三(2-羟乙基)异氰尿酸酯,分析纯,常州蓝天化工有限公司;精对苯二甲酸,纤维级,中国石油化工股份有限公司;聚磷酸铵,分析纯,山东世安化工有限公司;含磷聚酯,工业级,杭州真北集团有限公司;聚四氟乙烯微粉,工业级,沈阳市天宇祥微粉材料厂。

1.2 抑熔滴剂改性阻燃聚酯共混物的制备

根据前期实验研究结果^[12],将THEIC和PTA按4:3质量比放入三口烧瓶中,在190℃下充分反应3h,冷却至室温后得到白色粉末状的酯化物T-ester。真空干燥后,再与APP按质量比为3:17进行复配,得到膨胀型阻燃剂(IFR)。实验中固定IFR与PTFE(复合抑熔滴剂)的总质量分数分别为10%、15%和20%,改变IFR与PTFE的质量比,采用熔融共混法与FRPET进行共混,制得抑熔滴剂改性阻燃聚酯共混物。双螺杆共混挤出机的转速为

20 r/min,熔融温度为260℃。将得到的阻燃共混物经100℃真空干燥12h后,进行热性能和阻燃测试。共混物配方如表1所示。

表1 FRPET/IFR/PTFE共混物配方
Tab.1 Formula of FRPET/IFR/PTFE blends %

样品编号	IFR	PTFE	FRPET
P-11	0	20	180
P-12	7	13	180
P-13	10	10	180
P-14	13	7	180
P-15	20	0	180
P-21	0	30	170
P-22	10	20	170
P-23	15	15	170
P-24	20	10	170
P-25	30	0	170
P-31	0	40	160
P-32	13	27	160
P-33	20	20	160
P-34	27	13	160
P-35	40	0	160

1.3 测试与表征

1.3.1 热性能测试

采用Seiko DSC 6200型差示扫描量热仪(DSC)测试试样的DSC曲线,升温速率为20℃/min,温度范围为30~300℃,N₂氛围;采用Seiko 6300型热重(TG)分析仪测试试样的质量损失曲线,升温速率为10℃/min,温度范围为30~700℃,N₂氛围。

1.3.2 极限氧指数测试

采用Dynisco型极限氧指数分析仪测定样品的LOI值,样条的长×宽×高为80mm×6.5mm×3mm,在Haake MiniJet II型微量试样注射机上制备待用样条。

1.3.3 熔滴测试

熔滴测试在水平燃烧测试箱中进行。水平夹持样条,在保证火焰长度为2cm条件下,使样条持续燃烧。记录持续燃烧1min内样条的熔滴数,并称量熔滴质量。样条尺寸与极限氧指数的待用样条相同。

1.3.4 可燃性能测试

采用英国Fire Testing Technology Ltd生产的微型量热仪(MCC)进行测试,样品质量为5mg,温度范围为25~700℃。

1.3.5 燃烧性能测试

采用英国Fire Testing Technology Ltd生产的标准锥形量热仪(CONE)测试样品燃烧性能。样品的

长 × 宽 × 高为 100 mm × 100 mm × 3 mm , 样条由 KT-0704 型压膜机制得。

2.2 热稳定性分析

图 2 示出 3 个不同系列样品的质量损失曲线。

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

图 1 示出 FRPET 及 FRPET/IFR/PTFE 系列共混物的升温 DSC 曲线。

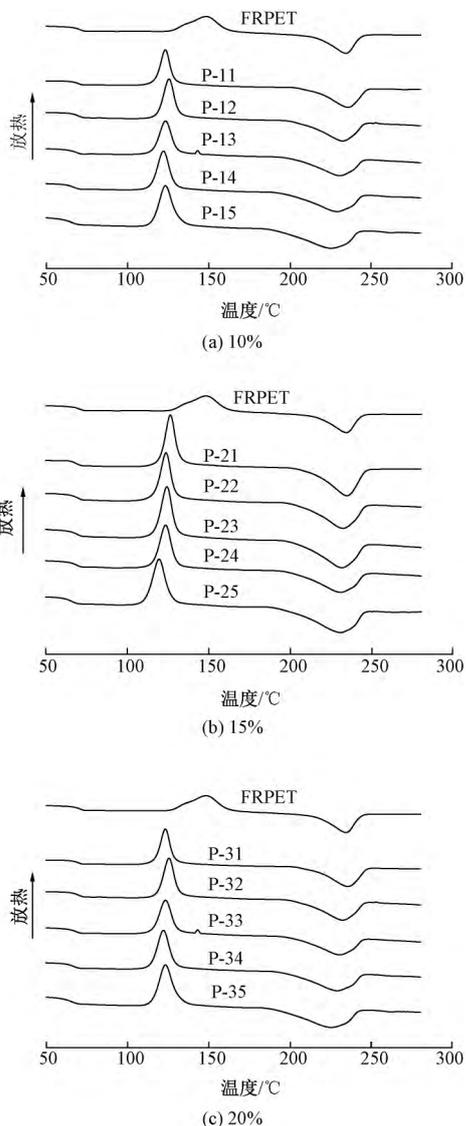


图 1 不同质量分数复合抑熔滴剂阻燃共混物的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of compound anti-dripping flame retardant blends with different mass fraction

从图 1 可以看出, 无论单独加入 IFR、PTFE, 或者加入二者的混合物, 共混物的冷结晶温度均明显降低, 且结晶峰变得更加尖锐, 说明阻燃抑熔滴剂具有明显的异相成核作用, 诱导聚合物进行结晶。而玻璃化转变温度和熔点也有小幅度降低, 但整体变化不明显, 说明加入抑熔滴剂后对聚酯的链段运动能力和晶体结构影响不大。

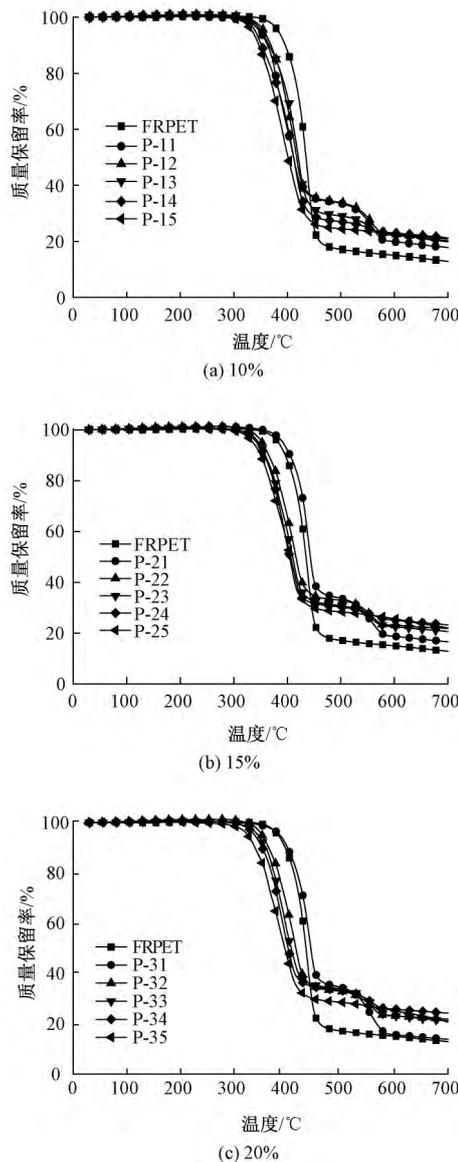


图 2 不同质量分数复合抑熔滴剂阻燃共混物的质量损失曲线

Fig. 2 TG curves of compound anti-dripping flame retardant blends with different fraction

由图 2 可以看出, FRPET 的初始分解温度为 383 °C, 在 434 °C 达到最大质量损失温度, 为单步热降解反应。当单独添加质量分数为 10%、15%、20% 的 PTFE 时, FRPET/PTFE 共混物 (P-11、P-21、P-31) 的分解温度分别升高到 394、391、386 °C。这是由于 PTFE 的物理增黏作用使 FRPET 的分子链缠结, 结构更稳定, 因此, 热分解温度升高。FRPET/PTFE 共混物的降解过程出现了明显的 2 步分解, 分析可知, 第 2 个质量损失平台是由于 PTFE 自身降解产生的。PTFE 的初始分解温度为 500 °C, 说明 PTFE 的加入并没有影响 FRPET 的降解过程。

单独添加 IFR ,FRPET/IFR 共混物(P-15、P-25、P-35) 的降解同样为单一的降解过程 ,初始分解温度降低至 350 ℃左右 ,结合 IFR 的质量损失曲线可得到 IFR 初始分解温度在 270 ℃附近 ,且质量损失明显 ,因此可以认为 ,FRPET/IFR 的热降解明显受到了 IFR 降解的影响 ,IFR 在一定程度上促进了 FRPET 的降解。

同时添加 IFR 和 PTFE ,得到 3 组 FRPET/IFR/PTFE 共混物 ,其降解均出现了 2 个过程 ,并且初始分解温度较 FRPET 均有明显下降 ,在 340 ~ 355 ℃之间 ,这是由于其降解过程叠加了 FRPET/PTFE 和 FRPET/IFR 的降解过程。

2.3 成炭性能分析

表 2 示出不同样品在 700 ℃时 TG 测试数据。根据 IFR 和 PTFE 在 700 ℃热降解后的残炭量(32.4%和 5.7%) ,通过计算得到二者以 1:2、1:1、2:1 不同比例共混时 ,复合抑熔滴剂本身的理论残炭量分别为 14.6%、19.0%、23.5% ,与实测值(分别为 13.3%、19.0%、23.5%) 接近 ,说明 IFR 与 PTFE 之间不存在协同促炭作用。

表 2 700 ℃时 FRPET 共混物的 TG 测试数据

Tab.2 TG test data of FRPET blends at 700 ℃ %

样品编号	理论残炭量	实际残炭量	增量
P-11	12.2	17.5	43.7
P-12	12.9	20.9	61.8
P-13	13.2	20.3	53.9
P-14	13.9	21.3	53.0
P-15	14.8	19.8	33.7
P-21	11.8	16.6	40.6
P-22	12.9	21.9	68.8
P-23	13.3	20.7	55.4
P-24	14.4	23.3	61.7
P-25	15.8	22.1	39.5
P-31	11.5	13.8	20.8
P-32	12.9	21.9	68.6
P-33	13.4	21.2	57.8
P-34	14.9	24.2	62.5
P-35	16.8	20.7	23.4

注: FRPET 的实际残炭量为 12.9%。

将复合抑熔滴剂应用于 FRPET 共混物中 ,经对比表 2 中各样品在 700 ℃时的理论残炭量和实际测试值发现 ,同时添加复合抑熔滴剂时 ,均比单独添加 IFR 或 PTFE 时的残炭量增加明显。在复合抑熔滴剂质量分数为 10%、15% 和 20% 时 ,残炭量质量百分数增加最多的质量比均出现在 IFR 与 PTFE 为 1:2(P-12、P-22、P-32) 时 ,分别增加了 61.8%、68.8%和 68.6%。说明复合使用 IFR 与 PTFE 时 ,对 FRPET 的成炭具有明显的协同促进作用 ,有利于

聚合物降解生成膨胀型炭层覆盖在聚合物表面 ,在凝聚相起到阻燃作用。

2.4 阻燃性能分析

2.4.1 极限氧指数及熔滴分析

表 3 示出不同质量分数复合抑熔滴剂阻燃共混物的 LOI 值和熔滴变化趋势图。

表 3 不同质量分数复合抑熔滴剂阻燃共混物的 LOI 值和熔滴数

Tab.3 LOI and melt drop numbers of different fraction of compound anti melting flame retardant blends

样品编号	极限氧指数值 / %	熔滴数
P-11	28	30
P-12	29	37
P-13	30	40
P-14	31	44
P-15	31	45
P-21	29	20
P-22	30	21
P-23	31	28
P-24	30	31
P-25	31	38
P-31	29	25
P-32	30	30
P-33	31	32
P-34	30	36
P-35	31	43

FRPET 的 LOI 值为 25% ,在火焰持续燃烧下 ,1 min 内的平均熔滴数为 46 滴。对于 3 种不同阻燃剂添加量的所有样品 ,可以从表 3 中明显看出 ,熔滴数量基本随着 PTFE 质量分数的增加呈线性下降趋势。当固定 IFR 与 PTFE 的质量比为 1:2 ,总质量分数为 10%、15% 和 20% 时(P-12、P-22、P-32) 3 个体系的平均熔滴数分别降低了 35%、56% 和 46%。说明在此比例下二者可发挥最佳的协同效应 ,PTFE 在体系中起到物理增黏作用 ,增加聚合物分子链的交联 ,使聚合物形成网状结构 ,包裹住熔滴 ,抑制其滴落。而在质量分数为 20% 时 ,抑熔滴效果反而减弱 ,可能是由于阻燃抑熔滴剂质量分数过大产生团聚 ,抑熔滴剂的分散性变差 ,影响了交联网络的生成。再结合表 3 中的 LOI 值的变化发现 ,所有样品的 LOI 数值变化并不大 ,均在 28% ~ 31% 之间 ,但是仅添加 PTFE 时 ,FRPET/PTFE 样品(P-11、P-21、P-31) 的 LOI 数值均在同系列样品中最低(28%)。这与 PTFE 的熔滴抑制作用有关 ,高温熔滴的脱离受到抑制 ,反而降低了试样的 LOI 值。

综合考虑熔滴数和 LOI 值 ,并结合上述热重测试中 IFR 和 PTFE 表现出明显的协同促炭作用 ,表

明阻燃抑熔滴剂对抑制熔融滴落具有明显的效果, 然而对 LOI 值的影响不大。同时, 从上述分析可以看出, 在 3 种添加量中, IFR 与 PTFE 的质量比为 1:2 时, 熔滴抑制效果最好, 且 LOI 值也保持在 30% 左右。

2.4.2 可燃性分析

通过微型量热仪 (MCC) 测试了 FRPET 及其系列共混物的可燃性, 结果如表 4 所示。纯 FRPET 的热释放速率峰值为 358.8 W/g、总热释放量为 18.2 kJ/g、最高放热温度为 448.9 °C、热释放能力为 353.9 kJ/g。从表中可以看出, 无论单独添加 PTFE 或 IFR, 还是同时加入 IFR/PTFE, 其各项数值均有不同程度的降低。

当 IFR 与 PTFE 质量比为 1:2 时, 减小幅度最大, 其总质量分数分别为 10%、15% 和 20% 时 (P-12、P-22、P-32), 热释放速率峰值分别降低至 228.8、217.8、191.1 W/g, 而总热释放量也分别减小到 13.3、12.0、11.9 kJ/g。表明加入 IFR/PTFE 可有效提高 FRPET 的阻燃性能, 其协同作用可促进炭层的生成, 通过凝聚相形成屏障, 防止可燃气体扩散和传热, 起到阻燃效果, 因此, 后文针对 IFR 和 PTFE 质量比为 1:2 的样品进行研究。

表 4 FRPET/IFR/PTFE 的微型量热数据

Tab.4 MCC data of FRPET/IRF/PTFE blends

样品编号	热释放速率峰值/ (W·g ⁻¹)	总热释放量/ (kJ·g ⁻¹)	最高放热温度/ °C	热释放能力/ (kJ·g ⁻¹)
P-11	332.6	16.4	444.4	328.4
P-12	228.8	13.3	426.4	225.8
P-13	263.6	14.2	411.4	260.9
P-14	234.6	13.6	425.1	367.8
P-15	230.2	15.7	404.4	279.8
P-21	303.9	13.9	447.4	299.8
P-22	217.8	12.0	425.6	364.1
P-23	237.2	12.9	413.5	300.1
P-24	231.6	12.7	395.4	275.6
P-25	221.7	13.9	400.9	245.1
P-31	248.8	12.0	431.7	301.5
P-32	191.1	11.9	422.0	254.0
P-33	257.4	13.4	393.7	298.5
P-34	245.9	12.7	397.4	244.5
P-35	308.4	14.1	392.0	306.1

2.4.3 燃烧性能分析

将 IFR 与 PTFE 质量比为 1:2 的系列样品进行燃烧性能分析, 结果如图 3 所示。可知, FRPET 的引燃时间为 46 s, 持续燃烧时间为 638 s。当加入质量分数为 10% 的复合抑熔滴剂时, 引燃时间延长至 53 s, 持续燃烧时间减少到 372 s。当复合抑

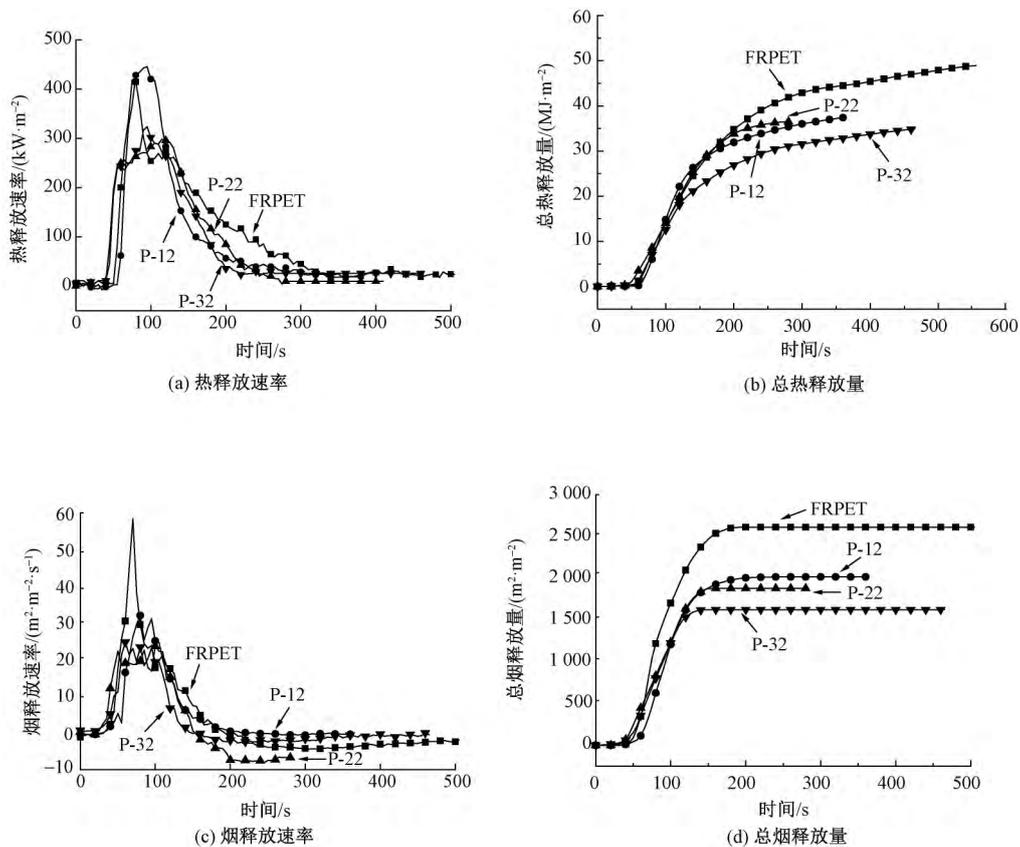


图 3 共混改性 FRPET 锥形量热曲线

Fig.3 Conical calorimetric curve of blend modified FRPET with time. (a) Curve of heat release rate; (b) Curve of total heat release; (c) Curve of smoke release rate; (d) Curve of total smoke release

熔滴剂质量分数增加到 15% 时,引燃时间与 FRPET 相比基本无变化,继续增加至 20% 时引燃时间减少至 36 s,且持续燃烧时间比 FRPET 均有比较明显的下降。

由图 3(a) 可知,FRPET 的热释放速率曲线呈单峰分布,峰值为 417.0 kW/m^2 ,热释放过程主要集中在点燃后不久的一段时间内,在 75 s 时达到最大值,然后逐渐下降。加入复合抑熔滴剂后,P-21、P-22、P-32 的热释放速率分别下降至 445.2、298.0 和 323.2 kW/m^2 ,其中 P-22 下降幅度最大,下降达到 28.5%。由图 3(b) 可知,各样品的总热释放量相比于 FRPET 均有降低,P-12、P-22 和 P-32 分别降低了 24.03%、25.80% 和 28.10%。同时,三者的有效燃烧热峰值相比于 FRPET 也都有比较明显的降低,样品完全燃烧后的有效燃烧热峰值由大到小顺序为:FRPET > P-32 > P-12 > P-22。由于阻燃剂燃烧过程中产生的水不仅可降低凝聚相温度,另一方面还可稀释气相中可燃物的浓度,从而起到阻燃作用,而且 IFR/PTFE 的协同作用可促进成炭,使残炭量增加,减少了可燃性挥发物质的生成量,导致有效燃烧热下降。

对于阻燃聚合物而言,燃烧过程中的烟雾抑制也至关重要。烟雾释放速率和总烟释放量是反映燃烧过程总烟雾释放的主要参数。由图 3(c)、(d) 可知,FRPET 的烟释放速率峰值为 $59.3 \text{ m}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,总烟释放量为 $2\ 615.8 \text{ m}^2/\text{m}^2$,3 种复配体系的热释放速率峰值和总烟释放量均表现出明显降低的趋势,且在一定范围内,添加量越大,其降低得越多。复合抑熔滴剂质量分数为 10% 时总烟释放量为 $2\ 020.1 \text{ m}^2/\text{m}^2$,而添加 20% 的 IFR/PTFE 后,其总烟释放量下降至 $1\ 628.5 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 。IFR/PTFE 的加入没有增加发烟量,对烟的生成有了明显的抑制作用。这可能是由于 PTFE 在体系中起到填料的作用,增加了体系的黏度,改善熔滴现象的同时也有利于炭层的形成。炭层覆盖在聚合物表面,隔绝了聚合物内部和外部的热量传递,提高阻燃性能并使发烟量减少,起到阻燃抑烟的作用。

3 结 论

1) 复合抑熔滴剂 IFR/PTFE 使 FRPET 的阻燃效果有很明显的改善,但并不是添加量越多,阻燃效果越好。添加量过多时,反而会影响到阻燃抑熔滴作用的发挥,IFR/PTFE 的阻燃机制以凝聚相成炭阻燃为主。

2) 当 IFR/PTFE 的质量比为 1:2,总质量分数为

15% 时,阻燃效果最佳,此时 FRPET 极限氧指数从 25% 提高到 30%,1 min 内的熔滴数从 46 滴减少至 21 滴,700 °C 时的残炭量相对增加了 68.8%,总燃烧释放热和总烟释放量均有明显降低。但复合抑熔滴剂的加入使聚合物的强度下降,若要进行纺丝还需进一步研究。 FZXB

参考文献:

- [1] 陈琳,吴嘉宁,倪延朋,等.苯酰亚胺结构对 PET 阻燃抗熔滴及抑烟的贡献[J].高分子学报,2017,7(7):1-8.
CHEN Lin, WU Jianing, NI Yanpeng, et al. Contribution of phenylimide to flame retardancy, anti-dripping and smoke suppression of PET [J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, 7(7): 1-8.
- [2] 牛明军,曹国华. PET 阻燃的热降解动力学[J].高分子材料科学与工程,2004,20(5):174-177.
NIU Mingjun, CAO Guohua. Study on heromodegradation kinetics of flame retarded PET [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(5): 174-177.
- [3] 吴华,张红霞,黄锦波,等.阻燃抗紫外复合功能窗帘织物的性能[J].纺织学报,2016,37(6):54-58.
WU Hua, ZHANG Hongxia, HUANG Jinbo, et al. Properties of curtain fabric with flame-retardant and anti-ultraviolet composite function [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(6): 54-58.
- [4] 唐林川. 高分子材料阻燃技术的研究[J]. 新材料与新技术,2016,42(5):81-82.
TANG Linchuan. Studies of polymer materials flame retardant technology [J]. New Material and New Technology, 2016, 42(5): 81-82.
- [5] 王新良. 阻燃聚酯现状及发展趋势[J]. 聚酯工业,2012,25(5):5-7.
WANG Xinliang. Current status and development trends of flame-retardant polyester [J]. Polyester Industry, 2012, 25(5): 5-7.
- [6] 汤朔,靳玉娟,钱立军. 膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 中国塑料,2012,26(8):1-8.
TANG Shuo, JIN Yujuan, QIAN Lijun. Study process of intumescent flame retardant [J]. China Plastics, 2012, 26(8): 1-8.
- [7] 汤存对,吕建平. 膨胀阻燃 PP 的制备及其阻燃性能研究[J]. 塑料科技,2015,43(8):43-47.
TANG Cundui, LÜ Jianping. Study on preparation and properties of intumescent flame retardant polypropylene materials [J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(8): 43-47.
- [8] 钱明珠,潘晓娣. 抗熔滴涤纶纤维的研究及应用[J]. 合成技术及应用,2013,28(4):21-24.
QIAN Mingqiu, PAN Xiaodi. Research and application

- of the anti-dripping PET fiber [J]. *Synthetic Technology and Application*, 2013, 28(4): 21–24.
- [9] HAMCIUC C, VLADBUBULAC T, PETREUS O, et al. Synthesis and characterization of new aromatic polyesters and poly(ester-imide)s containing phosphorous cyclic bulky groups [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 60(5): 657–664.
- [10] CHEN W Y, YUAN S S, SHENG Y, et al. Effect of charring agent THEIC on flame retardant properties of polypropylene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 132(1), doi: 10.1002/app.41214.
- [11] 陈雅君, 毛小军. 膨胀型阻燃聚丙烯中协同效应的研究进展 [J]. *塑料工业* 2014, 42(4): 1–6.
- CHEN Yajun, MAO Xiaojun. Recent advances study on the synergy effect of intumescent flame-retardant polypropylene [J]. *China Plastics Industry*, 2014, 42(4): 1–6.
- [12] 魏丽菲, 朱志国, 靳昕怡, 等. 基于三(2-羟乙基)异氰尿酸酯的膨胀型阻燃剂对聚合物燃烧性能的影响 [J]. *纺织学报* 2017, 38(9): 24–31.
- WEI Lifei, ZHU Zhiguo, JIN Xinyi, et al. Effects of THEIC-based intumescent flame retardants on polymers [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(9): 24–31.