

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.07.003

# 膨胀阻燃剂-氮化碳阻燃体系改性 ABS 制备与性能

任佳豪<sup>1</sup>, 陈航锋<sup>2</sup>, 王挺<sup>1</sup>, 陈伟<sup>1</sup>, 黄国波<sup>1</sup>

(1.台州学院医药化工学院,浙江台州 318000; 2.浙江方圆检测集团股份有限公司,杭州 310018)

**摘要:** 针对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)易燃、生烟量大的缺陷,以及膨胀型阻燃剂(IFR)单独使用时需高添加量且导致力学性能劣化的问题,提出通过液相剥离法制备石墨相C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片(CN),并将其与IFR(聚磷酸铵、双季戊四醇、三聚氰胺的质量比为2:1:1)复配构建协同阻燃体系,经熔融共混制备ABS/CN/IFR复合材料。通过傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱、扫描/透射电子显微镜等对CN及ABS/CN/IFR复合材料进行微观结构表征,结果表明CN保留三嗪环骨架且C、N元素均匀分布,CN与IFR在ABS基体中分散均匀。结果表明,CN和IFR质量分数分别为1%,20%的复合材料(ABS/CN1/IFR20)拉伸强度达67.4 MPa,较纯ABS(58.5 MPa)提升15.2%,且高于单独添加IFR或CN的复合材料(61.4,64.2 MPa)。ABS/CN1/IFR20复合材料的最大热失重温度由纯ABS的417 °C提升至435 °C,热释放速率峰值和总烟释放量与ABS相比分别降低45.2%和38.5%,残炭率由纯ABS的1.47%增至15.45%,残炭分析揭示形成了连续致密膨胀且表面相对光滑的炭层。该IFR-CN阻燃体系通过CN的物理阻隔-催化成炭效应与IFR的膨胀协同作用,在降低阻燃剂用量的同时,成功解决了阻燃效率与力学性能难以兼顾的矛盾。

**关键词:** 膨胀型阻燃剂;C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料复合材料;协同阻燃机制;热稳定性;力学性能  
**中图分类号:** TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)07-0016-09

## Preparation and properties of modified ABS with intumescent flame retardants and carbon nitride flame retardants

REN Jiahao<sup>1</sup>, CHEN Hangfeng<sup>2</sup>, WANG Ting<sup>1</sup>, CHEN Wei<sup>1</sup>, HUANG Guobo<sup>1</sup>

(1. College of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China;

2. Zhejiang Fangyaun Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

**Abstract :** To address the flammability and smoke production of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastics, as well as the high addition amount causing mechanical property degradation when intumescent flame retardant (IFR). Graphitic carbon nitride nanosheets (CN) prepared via liquid-phase exfoliation were combined with IFR (mass ratio of ammonium polyphosphate, dipentaerythritol and melamine is 2:1:1). ABS/CN/IFR composites were prepared by melt blending. Microstructural characterization confirms that CN retains its triazine structure with the C, N elements uniformly distributed, and both CN and IFR are well dispersed in ABS. The composite with 1 wt% CN and 20 wt% IFR (ABS/CN1/IFR20) exhibits the tensile strength of 67.4 MPa, which is 15.2% higher than pure ABS, and was also higher than that of composites with only IFR (61.4 MPa) or CN (64.2 MPa). Its maximum weight loss temperature increases from 417 °C (pure ABS) to 435 °C. Peak heat release rate (PHRR) and total smoke production (TSP) are reduced by 45.2% and 38.5%, respectively, compared with pure ABS. Char residue rate significantly increases from 1.47% (pure ABS) to 15.45%. Char analysis reveals a continuous, dense and intumescent char layer. This IFR-CN system synergistically combines CN's barrier/catalytic charring effects with IFR's intumescent effect, enhancing flame retardancy and mechanical properties simultaneously at reduced additive loading.

**Keywords :** intumescent flame retardant ; C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet ; acrylonitrile-butadiene-styrene composite material ; cooperative flame retardant mechanism ; thermal stability ; mechanical property

**基金项目:** 浙江省重点研发计划项目(2020C04004),浙江方圆检测集团股份有限公司科研项目(ZL202428)

**通信作者:** 黄国波,博士,教授,硕士生导师,研究方向为阻燃高分子材料

**收稿日期:** 2025-04-09

**引用格式:** 任佳豪,陈航锋,王挺,等.膨胀阻燃剂-氮化碳阻燃体系改性ABS制备与性能[J].工程塑料应用,2025,53(7):16-24.

REN Jiahao, CHEN Hangfeng, WANG Ting, et al. Preparation and properties of modified ABS with intumescent flame retardants and carbon nitride flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7): 16-24.

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)因优异的力学性能和加工特性,广泛应用于电子、汽车及建筑领域。然而,ABS的易燃性及燃烧时释放的有毒烟雾严重威胁其安全性,开发高效阻燃ABS复合材料成为研究热点<sup>[1-2]</sup>。传统阻燃剂(如卤系化合物)虽能抑制燃烧,但存在力学性能劣化、环境毒性等问题。近年来,膨胀型阻燃剂(IFR)因其低烟、无卤特性备受关注<sup>[3-6]</sup>,但其单独使用常面临阻燃效率不足与力学性能难以兼顾的挑战<sup>[7]</sup>。与此同时,二维纳米材料(如石墨烯、MoS<sub>2</sub>)因其独特的物理阻隔效应<sup>[8-10]</sup>,被用于协同提升复合材料的阻燃与力学性能,但其高成本及复杂制备工艺限制了实际应用。

石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)作为一种新型非金属纳米材料,具有高热稳定性、化学惰性及丰富的氮元素,在催化、阻燃领域展现出潜力。研究表明,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片(CN)可通过物理阻隔效应延缓热解气体扩散,并催化基体成炭,但其单独使用对聚合物阻燃性能的提升有限<sup>[11-13]</sup>。因此,将CN与膨胀型阻燃剂(IFR)结合<sup>[13-15]</sup>,构建协同阻燃体系,有望在降低阻燃剂用量的同时实现力学性能增强<sup>[16-17]</sup>。然而,现有研究对CN的制备工艺、在聚合物中的分散性及其与IFR的协同机制仍缺乏系统性探讨。

笔者以液相剥离法制备高分散性CN,并将其与IFR复配引入ABS基体,旨在开发兼具高阻燃性、优异力学性能及低烟释放的ABS复合材料。通过系统表征CN的结构演变,分析复合材料的热稳定性、燃烧行为及残炭特性,阐明CN与IFR的协同阻燃机制,为高性能阻燃聚合物的设计与应用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

ABS:DG-417,天津大沽化工有限公司;

尿素:U111897,纯度≥99%,上海阿拉丁生化科技有限公司;

硫酸:10021608,纯度95%~98%,上海化学试剂有限公司;

聚磷酸铵(APP):A189185, $n \geq 1\ 000$ ,上海阿拉丁生化科技有限公司;

三聚氰胺(MEL):M108433,纯度≥99%,上海阿拉丁生化科技有限公司;

双季戊四醇(DPER):D101402,纯度≥90%,上海阿拉丁生化科技有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet-5700,上海莱睿科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4800(II),日本日立公司;

X射线衍射(XRD)仪:Bruker AXS D8,德国布鲁克公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Kratos AXIS Ultra DL,日本岛津公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM 2100,日本电子公司;

能量色散X射线光谱(EDX)仪:X-MaxN 100TLE,英国牛津仪器集团;

热重(TG)分析仪:TGA-601,南京汇诚仪器仪表有限公司;

锥形量热仪:ZY-6243,东莞中诺质检仪器设备公司;

电子万能试验机:AG-IS,日本岛津公司;

微型双螺杆挤出机:SJZS-10A,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

微型注塑机:SZS-20,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

切粒机:SY-6217-ZBQ-20,东莞世研精密仪器有限公司;

程序控制压片机:LP-S-50,上海郎泰工程有限公司。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 块体CN(B-CN)的制备及剥离处理

B-CN的制备:称取10 g尿素,放入马弗炉中,先以5 °C/min的升温速率升至430 °C,反应4 h,然后升温至520 °C继续反应2 h,待冷却至室温后,得到淡黄色产物即为B-CN。

B-CN的剥离处理:采用液相剥离法,将B-CN放入25%硫酸溶液中,搅拌48 h,得到淡黄色悬浮液。将悬浮液平均分配到6支离心管中,以8 000 r/min的转速离心处理5 min。待离心完毕,取出离心管,弃去上清液。然后加入15 mL去离子水再次离心,重复上述步骤,直到上清液呈中性为止。最后,将固体产物在80 °C的真空干燥箱中干燥24 h,得到CN。

#### 1.3.2 ABS/CN/IFR复合材料的制备

将APP,DPER,MEL按2:1:1(质量比)混匀研磨,得到IFR,然后在80 °C下干燥24 h。将ABS,

IFR和CN以一定的比例预先混合均匀,利用微型双螺杆挤出机熔融共混,挤出机三段温度分别设置为170,190,200℃,转速为50 r/min。然后使用切粒机造粒,切粒机转速设置为50 r/min,得到ABS/CN/IFR复合材料。具体配方见表1。

表1 ABS/CN/IFR复合材料的配方(质量分数)

Tab. 1 Formulation of ABS/CN/IFR composites(mass fraction)			
Samples	ABS	CN	IFR
ABS	100.0		
ABS/CN1	99.0	1.0	
ABS/IFR10	90.0		10.0
ABS/CN1/IFR10	89.0	1.0	10.0
ABS/IFR20	80.0		20.0
ABS/CN1/IFR20	79.0	1.0	20.0

## 1.4 测试与表征

### 1.4.1 FTIR表征

将测试样品在80℃烘箱中干燥12 h,然后用KBr压片,于4 000~4 000 cm<sup>-1</sup>的波数范围内进行FTIR表征。

### 1.4.2 SEM表征

分别取少量干燥好的样品,置于导电胶表面,进行表面喷金处理,然后送入SEM观察室内,对样品形貌进行观察和拍照。

### 1.4.3 XRD表征

使用XRD仪进行测试,扫描采用Cu靶,入射波长为0.154 nm,工作电压与电流分别为40 kV,40 mA,扫描范围为2°~40°。

### 1.4.4 XPS表征

使用XPS仪研究样品的形态和化学组成,激发波长为0.84 nm。

### 1.4.5 TG测试

将测试样品进行干燥预处理,分别取3~10 mg样品置于干燥洁净的坩埚中,使用TG分析仪在N<sub>2</sub>气氛下,以10℃/min的速率从30℃加热至800℃,进行测试,记录TG曲线及DTG曲线。

### 1.4.6 锥形量热仪测试

将测试样品进行干燥处理,然后使用程序控制压片机制备测试样品,样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm。依据ISO 5660-1进行测试,样品用铝箔包裹,水平置于锥形量热仪中,热通量为35 kW/m<sup>2</sup>。每组样品制备3个平行试样,测试结果取平均值,误差来源于3次独立测试的标准偏差。

### 1.4.7 TEM表征

采用冷冻超薄切片技术制备复合材料样品,用

于TEM观察。用小刀轻轻刮取冷冻之后的样品,厚度小于100 nm,将样品放在小试管中,加入无水乙醇超声10 min,烘干后进行观察,并进行EDX面分析(Mapping)。

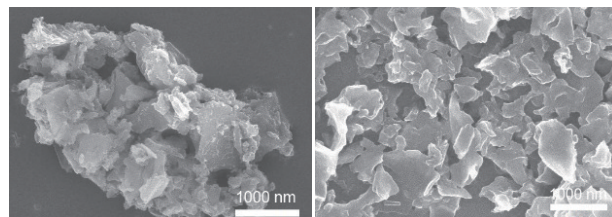
### 1.4.8 拉伸性能测试

依据GB/T 1040.2-2022,制备ABS及其复合材料哑铃型样条。使用电子万能试验机对其拉伸性能进行测试,样品尺寸为75 mm×5 mm×2 mm,拉伸速率为100 mm/min,每组配方制备5个标准哑铃型试样,剔除断裂位置距标线超2 mm的异常值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CN结构表征

图1为B-CN和CN的SEM照片,如图1a所示,未经剥离的B-CN呈现高度聚合的层状结构,并且伴随一些块状团聚,整体大小在5 μm左右;如图1b所示,液相剥离后得到的CN呈现出更为清晰、轮廓分明的片状结构,且片状结构分散均匀,尺寸大小在100 nm~2 μm之间。



(a) B-CN (b) CN

图1 B-CN和CN的SEM照片

Fig. 1 SEM images of B-CN and CN

图2为CN的TEM照片和扫描透射电子显微镜-高角环形暗场成像(STEM-HAADF)照片及对应区域的C,N元素分布。如图2a所示,CN呈现出典型的略有褶皱的片状结构,表明CN的成功制备。图2b,图2c和图2d分别为CN的HAADF图及相应区域的C,N元素图,由图可见C和N元素在合成的样品上都分布均匀,进一步表明CN制备成功。

图3为B-CN和CN的FTIR和XPS光谱。如图3a所示,B-CN和CN在3 180和810 cm<sup>-1</sup>处显示特征吸收峰,分别对应于氨基和三嗪环结构;在1 200~1 700 cm<sup>-1</sup>范围出现了连续的特征峰,分别对应于CN碳氮杂环上的C=N、C—N以及环外的C—N伸缩振动<sup>[18]</sup>。B-CN和CN的FTIR光谱基本一致,表明液相剥离并未对CN中的官能团造成太大影响。如图3b,在B-CN和CN的XPS全谱中均检测到C,N,O元素的信号,且峰形基本一致。B-CN的

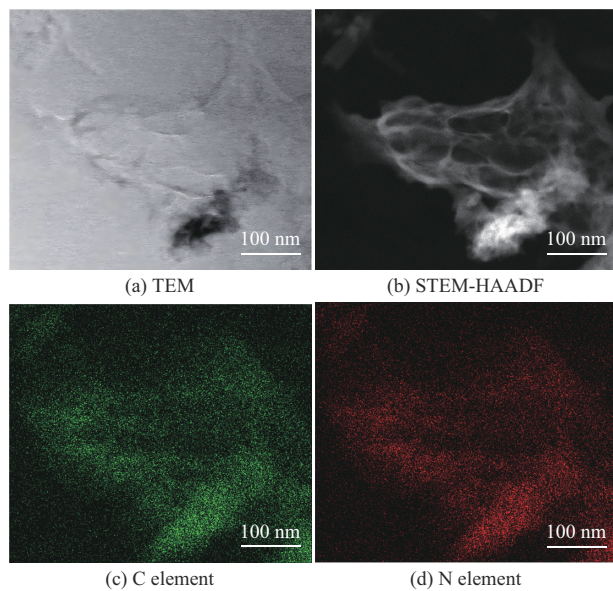


图2 CN的TEM,STEM-HAADF照片与对应区域的元素分布  
Fig. 2 TEM and STEM-HAADF images and the corresponding elemental mappings of CN

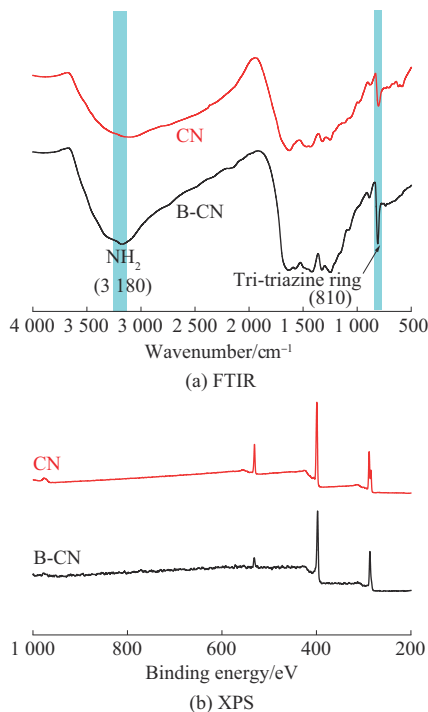


图3 B-CN和CN的FTIR和XPS谱图  
Fig. 3 FTIR and XPS spectra of B-CN and CN

C, N, O元素质量占比分别为43.51%, 52.07%和4.42%, 而CN的C, N, O元素质量占比分别为41.65%, 49.31%和9.04%。

利用XPS对液相剥离得到的CN进行了更精细的表面元素组成和化学态分析,以确认其结构特征、评估表面状态。图4为CN的C1s, N1s和O1s图谱。如图4a所示, CN的C1s谱图有四个峰, 284.74

eV处的峰对应于C—C和C—H, 285.36 eV处的峰属于C—O—C和C—OH, 288.51 eV和289.29 eV处的峰分别对应于N—C=N和N=C(N)—NH, 表明CN的存在。如图4b所示, N1s谱图出现三个峰, 398.70, 399.51, 400.48 eV处的峰分别对应于C—N=C, N—(C)<sub>3</sub>, C—N—H<sup>[19]</sup>。O元素的信号主要出现在531.87 eV处, 属于C—O—C和C—OH的峰(图4c)。丰富的氮元素、末端氨基的催化/气源作用、含氧基团潜在的反应性, 为后续解释其优异的阻燃和抑烟性能提供了关键的依据。

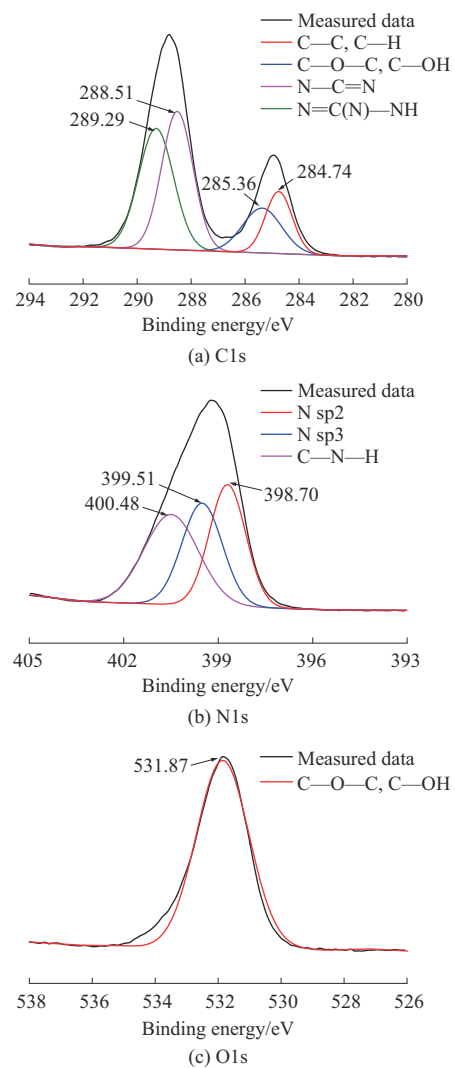


图4 CN的XPS精细谱  
Fig. 4 Fine XPS spectrum of CN

图5为ABS/CN1/IFR20的TEM图。如图所示, 阻燃剂均匀分布在ABS基体中, 直径大小在5~10 μm。图6为B-CN, CN和ABS复合材料的XRD谱图。B-CN和CN在13.1°和27.4°左右出现两个明显的衍射峰, 对应于CN的(100)晶面和(002)晶面, 分

别是由CN三嗪环结构单元面内堆积和共轭芳香体系的层间堆积形成。B-CN和CN的峰形基本一致,表明液相剥离并未对CN晶体结构造成太大影响。在ABS的XRD谱图中未观察到CN的特征衍射峰,同样在ABS/CN1和ABS/CN1/IFR20复合材料的XRD图谱中没有发现CN的特征衍射峰,表明CN失去了结构规整性。并且XRD图谱上均无APP, MEL或DPER相应的特征衍射峰,表明IFR在加工过程中发生熔融,晶体结构被破坏,达到较高程度分散。上述结果表明CN和IFR可以均匀地分布在ABS基体中。

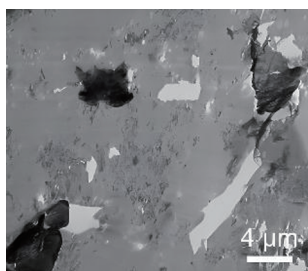


图5 ABS/CN1/IFR20的TEM图像

Fig. 5 TEM images of ABS/CN1/IFR20

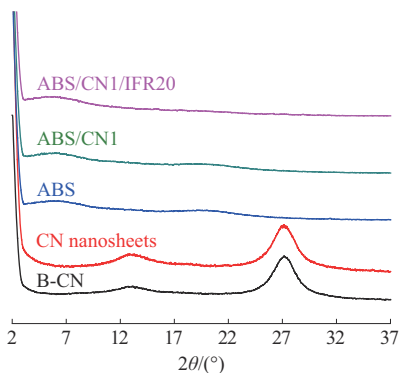
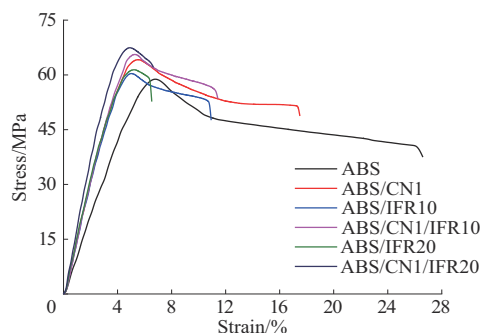


图6 B-CN, CN, ABS及其复合材料的XRD谱图

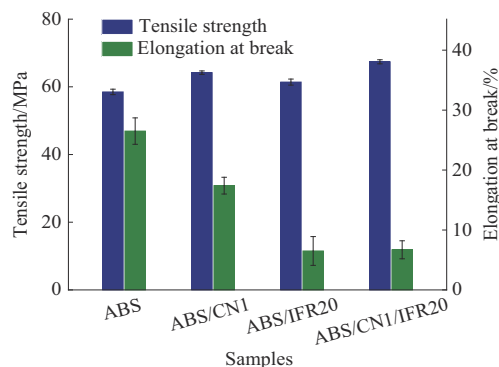
Fig. 6 XRD patterns of B-CN, CN, ABS and their composite materials

## 2.2 ABS/CN/IFR复合材料力学性能

图7为ABS/CN/IFR复合材料的应力-应变曲线(图7a)及力学性能参数对比图(图7b)。如图7所示,ABS, ABS/IFR10, ABS/IFR20的拉伸强度分别为58.5, 60.3, 61.4 MPa, 断裂伸长率分别为26.5%, 10.9%, 6.5%。随着IFR添加量的增多,ABS的拉伸强度没有明显变化,但断裂伸长率严重降低,与ABS相比,最多下降了75.5%。ABS/CN1的拉伸强度为64.2 MPa, 断裂伸长率为17.4%, ABS/CN1的拉伸强度比ABS增强了9.7%, 表明添加质量分数1%的CN可以增强ABS的拉伸强度。ABS/CN1/IFR20的拉伸强度为67.4 MPa, 与ABS/CN1和ABS/



(a) Stress-strain curves



(b) Tensile strength and elongation at break

图7 ABS及其复合材料的拉伸性能

Fig. 7 Tensile properties of ABS and its composite materials

IFR20的拉伸强度相比,分别提升了5.0%和9.8%,表明CN和IFR可以起到协同作用,共同提高ABS的拉伸强度。

## 2.3 ABS/CN/IFR复合材料热稳定性

图8为ABS及其复合材料的TG和DTG曲线,详细数据见表2。如图8所示,ABS及其复合材料均为一步降解。ABS的初始分解温度( $T_{5\%}$ )为378 °C, ABS/IFR10和ABS/IFR20的 $T_{5\%}$ 分别为366 °C和305 °C,表明随着IFR的增多,ABS的 $T_{5\%}$ 呈下降趋势,最多下降了73 °C,这主要是IFR在高温下不稳定导致复合材料的提前分解。相比于纯的ABS, ABS/CN1的 $T_{5\%}$ 提升至384 °C,表明CN可以提高ABS的热稳定性。如图8b所示,ABS的最大热失重温度( $T_{max}$ )为417 °C, ABS/CN1, ABS/IFR20和ABS/CN1/IFR20的 $T_{max}$ 分别为424, 423和435 °C。与ABS树脂相比, ABS/CN1/IFR20的 $T_{max}$ 提升了4.3%,这可能是因为CN对ABS热分解的物理阻隔效应以及IFR的膨胀炭化作用。如表2所示,ABS在600 °C时残炭率( $R_{600}$ )仅有1.47%; ABS/IFR10和ABS/IFR20的 $R_{600}$ 分别为4.44%和11.13%,表明随着IFR添加量的增多,ABS的 $R_{600}$ 逐渐提升。ABS/CN1的 $R_{600}$ 为4.25%; ABS/CN1/IFR20的 $R_{600}$ 最高,达到15.45%,比ABS增加了13.98%。综上所述, CN

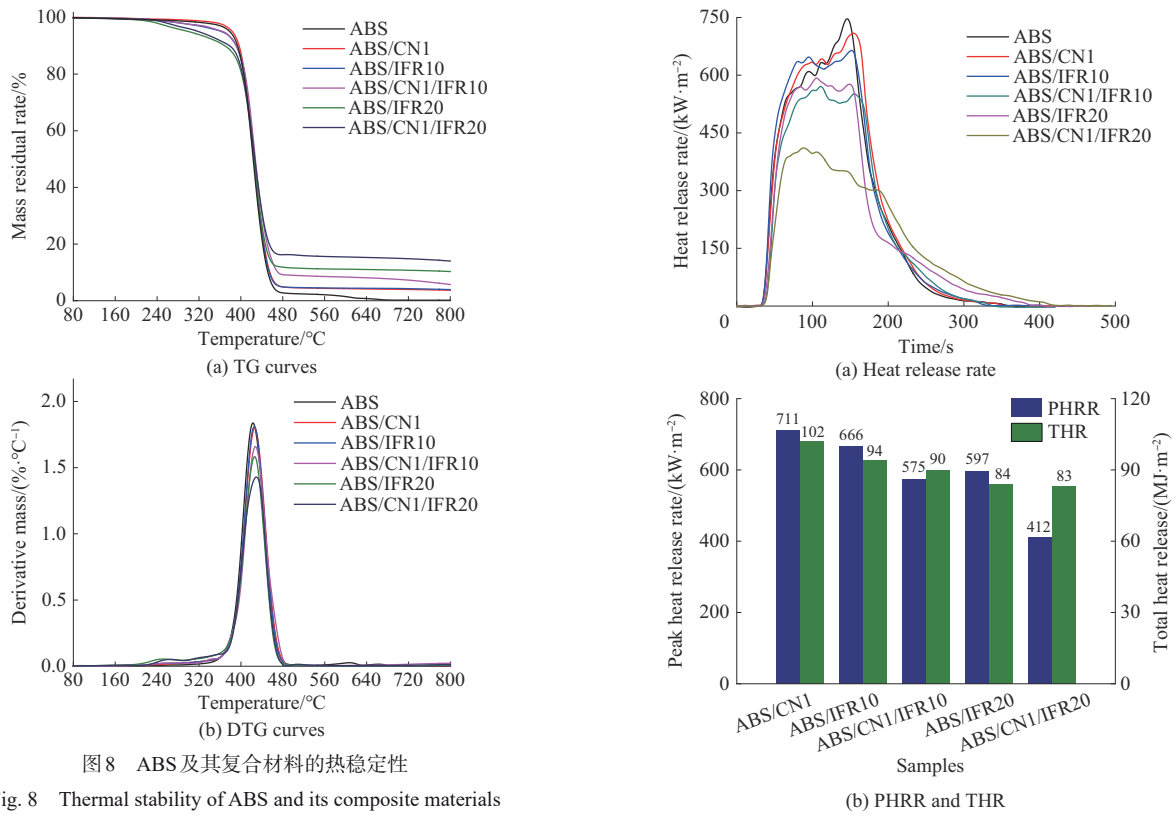


图8 ABS及其复合材料的热稳定性

Fig. 8 Thermal stability of ABS and its composite materials

表2 ABS及其复合材料的热稳定性分析数据

Tab. 2 Thermal stability analysis data of ABS and its composite materials

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{600}/\%$
ABS	378	417	1.47
ABS/CN1	384	424	4.25
ABS/IFR10	366	422	4.44
ABS/CN1/IFR10	369	431	8.35
ABS/IFR20	305	423	11.13
ABS/CN1/IFR20	314	435	15.45

Notes:  $T_{5\%}$  is the temperature at 5% mass loss;  $T_{\text{max}}$  is the temperature at maximum mass loss;  $R_{600}$  is residual carbon rate at 600 °C.

与IFR可以共同提高ABS的热稳定性和成炭能力,良好的成炭能力通常有助于抑制热量和可燃气体的释放,进而提高复合材料的阻燃性能。

#### 2.4 ABS/CN/IFR复合材料阻燃性能

图9为ABS及其复合材料的热释放速率曲线、热释放速率峰值(PHRR)和总热释放量(THR)、烟释放速率曲线、烟释放速率峰值(PSPR)和总烟释放量(TSP),详细数据见表3。ABS的PHRR和THR分别为752 kW/m<sup>2</sup>和105 MJ/m<sup>2</sup>。如图9a和图9b所示,ABS/IFR10和ABS/IFR20的PHRR分别为666,597 kW/m<sup>2</sup>,THR分别降低至94,84 MJ/m<sup>2</sup>,以上结果表明,IFR可以有效降低ABS的PHRR和THR,并且随着IFR含量的增加,ABS的PHRR和THR逐渐下

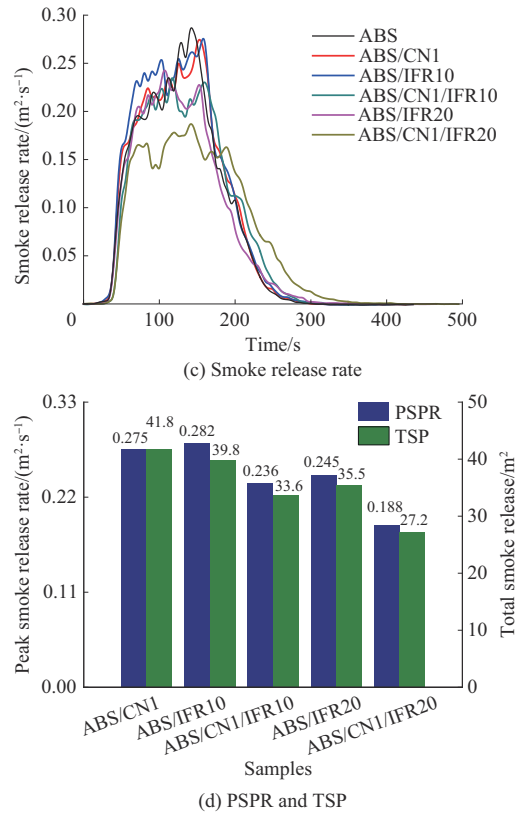


图9 ABS及其复合材料的燃烧性能

Fig. 9 Combustion performance of ABS and its composite materials

降。ABS/CN1的PHRR和THR比ABS树脂分别降低了5.5%和3.0%,表明CN对ABS的PHRR和THR

有一定的抑制作用。ABS/CN1/IFR20的PHRR和THR分别为412 kW/m<sup>2</sup>和83 MJ/m<sup>2</sup>,相比于纯的ABS降低了45.2%和21.0%。ABS复合材料PHRR和THR的减少主要是由于CN的物理阻隔效应和IFR的膨胀炭化作用。CN和IFR的加入可以有效

延长ABS树脂的点燃时间(TTI),纯ABS的TTI为37 s, ABS/CN1/IFR10和ABS/CN1/IFR20的TTI分别延长至45 s和48 s。AMLR指在燃烧过程中复合材料的平均质量损失率,ABS/CN1/IFR20的AMLR比纯的ABS降低了30.7%。

表3 ABS/CN/IFR复合材料的锥形量热测试数据

Tab. 3 Cone calorimetric test data of ABS/CN/IFR composites

Samples	TTI/s	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	AMLR/(g·s <sup>-1</sup> )	PSPR/(m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	TSP/m <sup>2</sup>
ABS	37±3	752±17	105±1.4	0.075±0.007	0.296±0.015	44.2±1.4
ABS/CN1	39±5	711±13	102±1.4	0.071±0.005	0.275±0.013	41.8±1.2
ABS/IFR10	38±4	666±11	94±1.0	0.068±0.004	0.282±0.014	39.8±1.0
ABS/CN1/IFR10	45±3	575±10	90±1.2	0.058±0.005	0.236±0.012	33.6±1.1
ABS/IFR20	42±4	597±7	84±0.8	0.056±0.004	0.245±0.012	35.5±0.7
ABS/CN1/IFR20	48±3	412±6	83±0.7	0.052±0.003	0.188±0.009	27.2±0.6

Notes: TTI is ignition time; PHRR is peak heat release rate; THR is total heat release; AMLR is average mass loss rate; PSPR is peak smoke release rate; TSP is total smoke release.

浓烟是导致火灾中人员伤亡的关键因素之一。如图9c和图9d,纯ABS的PSPR和TSP分别为0.296 m<sup>2</sup>/s和44.2 m<sup>2</sup>,ABS/IFR10和ABS/IFR20的PSPR分别降低至0.282,0.245 m<sup>2</sup>/s, TSP分别为39.8,35.5 m<sup>2</sup>。表明IFR可以降低ABS在燃烧过程中的PSPR和TSP,并且随着IFR添加量的增多,降低效果越明显。ABS/CN1的PSPR和TSP分别为0.275 m<sup>2</sup>/s和41.8 m<sup>2</sup>,仅添加质量分数1%的CN对ABS树脂PSPR和TSP的影响较小。当同时添加质量分数1%的CN和20%的IFR时,ABS的PSPR和TSP有明显的降低,ABS/CN1/IFR20的PSPR比ABS降低了36.5%,TSP降低了38.5%。以上结果表明,CN和IFR可以有效减少ABS在燃烧过程产生的热量和烟气。

## 2.5 炭层分析

图10展示了ABS及其复合材料的残炭数码照片和SEM图像,其EDX数据列于表4中。从数码照片分析可见,ABS树脂几乎完全燃烧,仅残留少量炭。相比之下,添加CN或IFR后(ABS/CN1和ABS/IFR20),复合材料残炭量明显增加,炭层更厚,裂纹减少。特别是ABS/IFR20残炭表面出现了膨胀结构。而ABS/CN1/IFR20复合材料的残炭在宏观上最为连续致密,炭层最厚,膨胀结构也最为显著,这有利于阻隔热能和烟气的释放。通过SEM对残炭微观结构的进一步观察,发现ABS残炭表面布满细小裂缝和孔洞。ABS/CN1残炭量增多,其微观结构显示大量CN相互连接,形成了致密的屏障,增强了残炭的强度和连续性。ABS/IFR20残炭在微观尺度下可见其膨胀结构,表面相对光滑。ABS/CN1/

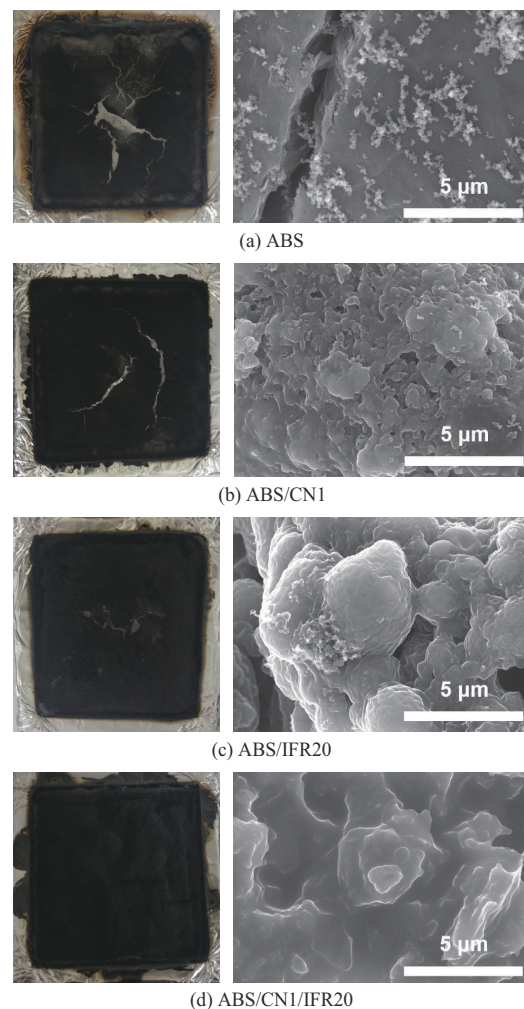


图10 锥形量热测试后残炭的数码照片(左)和SEM照片(右)

Fig. 10 Digital photos (left) and SEM images (right) of carbon residue after cone calorimetry test

IFR20残炭则兼具膨胀结构和大量CN紧密附着于残炭表面的特征,这使得其微观结构也呈现出高度

的连续性和致密性。复合材料阻燃性能和抑烟性能的显著提升,主要归功于CN的物理阻隔效应与IFR膨胀炭化作用的协同,共同促成了致密、连续且膨胀的炭层形成,有效阻碍了热量和氧气的传递。

表4为ABS及其复合材料残炭的EDX数据。ABS残炭中C和O元素质量分数分别为68.86%和31.14%。当加入质量分数1%的CN时,ABS/CN1残炭中C元素的质量分数增加到70.36%,表明CN提高了ABS复合材料的成炭能力。在ABS/IFR20残炭中,N和P元素被充分检测到,质量分数分别为3.58%和8.62%,表明IFR主要在保留在残炭中。与ABS/IFR20相比,ABS/CN1/IFR20残炭中的C元素质量分数增加了6.22%,N和P元素的质量分数也有一定的提升,进一步表明CN的加入可以提高ABS复合材料的成炭能力。综上所述,CN和IFR可以促进ABS膨胀炭化,使ABS复合材料的阻燃性能得到增强。

表4 ABS及其复合材料残炭的EDX数据

Tab. 4 EDX data of ABS and its composite carbon residues

Samples	Elemental mass percentage/%			
	C	O	N	P
ABS	68.86	31.14		
ABS/CN1	70.36	26.85	2.59	
ABS/IFR20	53.67	34.13	3.58	8.62
ABS/CN1/IFR20	59.89	24.48	4.29	11.43

图11为ABS, ABS/CN1, ABS/IFR20和ABS/CN1/IFR20残炭的FTIR光谱。ABS的残炭在 $3440\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个较宽的峰,对应于氨基和羟基的伸缩振动,在 $1600, 1260, 970\text{ cm}^{-1}$ 处显示特征吸收峰,分别属于 $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 基团。相比于纯的ABS, ABS/CN1在 $810\text{ cm}^{-1}$ 左右出现一个明显的特征峰,对应于CN的三嗪环结构,表明CN主要存在于残炭中。ABS/IFR20和ABS/CN1/IFR20的残炭中,在 $850\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 出现的峰对应于

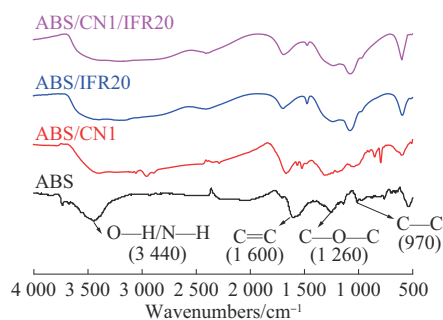


图11 残炭的FTIR谱图

Fig. 11 FTIR spectra of residues

$\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 伸缩振动吸收峰。综上所述,ABS复合材料燃烧后残炭中主要成分是CN和IFR。在燃烧过程中,随着ABS高温降解的持续进行,CN会逐渐向复合材料表面迁移,而IFR可以促进ABS膨胀炭化,形成连续致密膨胀的炭层,起到隔氧隔热的效果,进而达到阻燃目的。

### 3 结论

(1)采用热聚合尿素法制备B-CN,并通过液相剥离获得石墨相CN。将其与IFR混合后,与ABS熔融共混制得ABS/CN/IFR复合材料。TEM和XRD结果表明CN与IFR在ABS中分散良好,二者协同作用显著提升了材料力学性能,共混质量分数1%的CN和20%的IFR得到的ABS/CN1/IFR20复合材料拉伸强度达到67.4 MPa,优于纯ABS的58.5 MPa。

(2)热重分析表明,IFR的提前分解导致复合材料 $T_{5\%}$ 降低,但CN与IFR协同显著延缓了高温分解进程, $T_{\text{max}}$ 提升至 $435\text{ }^{\circ}\text{C}$ (较纯ABS提高 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),且残炭率增加至15.45%,证明体系在高温区具有优异的热稳定性和成炭屏障效应。锥形量热测试结果表明,与纯的ABS相比,ABS/CN1/IFR20复合材料的PHRR, THR, PSPR, TSP都有明显的降低,TTI延长。

(3)对ABS复合材料残炭进行测试与表征。结果发现,CN和IFR的加入使得炭层更加致密连续,而且有明显的膨胀结构,这种结构有利于抑制热量和烟雾的释放,进而提高ABS的阻燃和抑烟性能。

### 参考文献

- [1] YILDIZ C, SEKI Y, KIZILKAN E, et al. Development of halogen-free flame retardant acrylonitrile butadiene styrene (ABS) based composite materials[J]. ChemistrySelect, 2023, 8(41). DOI: 10.1002/slct.202300989.
- [2] ZHANG J F, HUA Y F, LIU J, et al. Constructing flame retardant silica nanoparticles through styrene maleic anhydride copolymer grafting for PC/ABS composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 175. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.
- [3] WANG B N, WU B, ZHANG G S, et al. In-situ growth of layered double hydroxide on montmorillonite nanosheets to improve the flame retardant performance of ABS resin[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29(3):435-447.
- [4] WANG R P, ZHANG S, DU S, et al. Glass-blowing-inspired constructing a novel ceramizable intumescent flame retardant for realizing superior flame retardancy, smoke suppression and water resistance of polyethylene composites[J]. Composites Part A:

- Applied Science and Manufacturing, 2025, 190. DOI: 10.1016/j.compositesa.2024.108687.
- [5] LI S Z, TANG W, QIAN L J, et al. Micron-level aggregate initiated ultra hydrophobicity with enhanced intumescent flame retardancy, smoke suppression, and toughness simultaneously in polypropylene [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 504. DOI: 10.1016/j.cej.2024.159040.
- [6] LI S Z, TANG W, QIAN L J, et al. In-suit cemented strategy enables intumescent flame retardant transition from hydrophilic to hydrophobic and aggregation flame retardant effect simultaneously in polypropylene[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 287. DOI:10.1016/j.compositesb.2024.111874.
- [7] 何伟,王义燃,林伟,等.磷掺杂改性石墨相氮化碳的制备及其对PBAT阻燃性能研究[J].塑料科技, 2021, 49(9):33-38.  
HE Wei, WANG Yiran, LIN Wei, et al. Study on preparation of phosphorus doped modified graphite carbon nitride and its flame retardant property on PBAT[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(9):33-38.
- [8] LI W M, HUO S Q, HUANG G B, et al. Synthesis of multifunctional  $Sb_2MoO_6$  nanoflakes for boosting the fire safety and mechanical strength of ABS resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 232. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111135.
- [9] LIN Y H, LI S J, DU L, et al. Interfacial engineering of 0D - 2D hierarchical MXene@PEI@AgNC nanohybrids to achieve flame retardant, mechanical and antibacterial properties of ABS nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499. DOI:10.1016/j.cej.2024.156288.
- [10] HUANG G B, CHEN W, WU T, et al. Multifunctional graphene-based nano-additives toward high-performance polymer nanocomposites with enhanced mechanical, thermal, flame retardancy and smoke suppressive properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410. DOI:10.1016/j.cej.2020.127590.
- [11] REN J H, HUO S Q, HUANG G B, et al. A novel P/Ni-doped  $g-C_3N_4$  nanosheets for improving mechanical, thermal and flame-retardant properties of acrylonitrile - butadienestyrene resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139196.
- [12] 郭承鑫.类石墨氮化碳及其协同体系的制备与阻燃聚酰胺6研究[D].上海:东华大学,2023.  
GUO Chengxin. Preparation and flame retardant research of graphitic carbon nitride and its synergistic system in polyamide 6 [D]. Shanghai:Donghua University, 2023.
- [13] HUANG G B, HUO S Q, REN J H, et al. Engineering Ce/P-functionalized  $g-C_3N_4$  for advanced ABS nanocomposites exhibiting unparalleled fire retardancy, enhanced thermal and mechanical properties[J]. Applied Materials Today, 2024, 38. DOI:10.1016/j.apmt.2024.102191.
- [14] CHEN X L, PIAO J X, DONG H X, et al. Organic phosphoric acid doped polyaniline-coupled  $g-C_3N_4$  for enhancing fire safety of intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44(12). DOI: 10.1002/marc.202300071.
- [15] LI Z, CHENG X Y, LIU Y J, et al. Intumescent flame retardancy and smoke suppression of *Eucommia ulmoides* gum/natural rubber blends based on synergistic  $g-C_3N_4@Fe_3O_4$  nanocomposites [J]. RSC Advances, 2022, 12(34):21 704-21 712.
- [16] 吕子璇,王云飞,王福海,等.纳米蒙脱土与新型膨胀型阻燃体系协同阻燃聚丙烯[J].工程塑料应用, 2025, 53(4):152-160.  
LYU Zixuan, WANG Yunfei, WANG Fuhai, et al. Montmorillonite and new intumescent flame retardant system synergistic flame retardant polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(4):152-160.
- [17] 丁文鹏,王贵,裴克梅.磷/硅协效阻燃非离子水性聚氨酯的制备与性能[J].工程塑料应用, 2024, 52(8):1-6, 38.  
DING Wenpeng, WANG Gui, PEI Kemei. Preparation and performance of phosphorus/silicon synergistic flame retardant non-ionic waterborne polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8):1-6, 38.
- [18] XIAO G Q, YANG Z W, CHEN C L, et al. Novel carbon nitride@polydopamine/molybdenum disulfide nanoflame retardant improves fire performance of composite coatings[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 630. DOI:10.1016/j.colsurfa.2021.127575.
- [19] TANG Q W, AN X Q, ZHOU J, et al. One-step exfoliation of polymeric  $C_3N_4$  by atmospheric oxygen doping for photocatalytic persulfate activation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 579:455-462.