

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.024

含DOPO的聚磷酸酯的制备及其阻燃PET的性能

孙晓红, 周裕圣

(北京工商大学人工智能学院, 北京 100048)

摘要: 为提高聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)材料的阻燃性能,减少其在燃烧时释放的有毒有害气体,同时对聚合型磷酸酯的阻燃行为进行研究,合成了一种聚磷酸酯阻燃剂(PDPP)。分别采用傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振光谱仪表征了PDPP的化学结构。利用热失重分析仪、极限氧指数(LOI)测定仪、UL 94垂直燃烧测试,表征了阻燃剂和PET复合物的综合性能。结果发现,PDPP拥有良好的热稳定性,且添加质量分数8%PDPP的PET/PDPP复合材料的LOI值能够达到29.6%,并垂直燃烧测试通过了UL94 V-0级,同时在燃烧过程中PDPP能有效地抑制烟热的释放,较纯PET,热释放速率峰值(PHRR)和总烟释放量(TSR)分别降低了61.5%和47%。利用扫描电子显微镜,热重红外联用仪,热台红外仪对PET/PDPP复合材料的阻燃机理进行了测试,得出结论,PDPP能够在燃烧过程中同时发挥气相和凝聚相阻燃作用,共同提高了PET/PDPP复合材料的阻燃性能,为高效聚磷酸酯阻燃体系提供了新的思路。结果发现在气相和凝聚相的共同作用下,提高了PET/PDPP复合材料的阻燃性能。

关键词: 聚磷酸酯;聚对苯二甲酸乙二醇酯;阻燃

中图分类号: TQ328.2 **文献标识码:** **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0148-07

Synthesis of Polymeric Phosphate with DOPO and Flame Retardant Mechanism for PET

Sun Xiaohong, Zhou Yusheng

(School of Artificial Intelligence, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract : In order to improve the flame retardant properties of polyethylene terephthalate (PET) materials and reduce the toxic and harmful gases released during combustion, the flame retardant behavior of polymeric phosphate esters was also investigated. A polyphosphate flame retardant (PDPP) was synthesized. The chemical structure of PDPP was characterized by Fourier Transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy, respectively. The comprehensive performance of the flame retardant and PET complex was characterized by thermal loss of weight analyzer, limiting oxygen index (LOI), and UL 94 vertical combustion test. It is found that PDPP has good thermal stability and the LOI of PET/PDPP composite with 8% addition can reach 29.6% and pass the UL-94 V-0 test. The PDPP can effectively suppress the smoke and heat release during combustion, and the peak heat release rate and total smoke release are reduced by 61.5% and 47% respectively compared with pure PET. The flame retardant mechanism of PET/PDPP compound was tested by scanning electron microscope, thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared (TGA-FTIR) and Hot-Stage FTIR. It is found that PDPP improves the flame retardant performance of PET/PDPP composite under the joint action of gas phase and condensed phase, which offers a new idea for efficient polyphosphonate flame retardant system.

Keywords : polyphosphonate ; polyethylene terephthalate ; flame retardant

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为五大通用工程塑料之一,由于其具有轻质、化学稳定性好、耐化学腐蚀性和工艺简单等优点,被广泛应用于薄膜、纤维等领域,但是优点众多的同时,其本身也表现出

很高的可燃性,在燃烧过程中释放出大量热量及有毒气体,因此大量学者致力于对PET材料阻燃的研究^[1-2]。

为顺应绿色环保的发展理念,含磷化合物被认

通信作者: 孙晓红, 硕士, 工程师, 主要研究方向为材料成型加工与应用

收稿日期: 2023-06-25

引用格式: 孙晓红, 周裕圣. 含DOPO的聚磷酸酯的制备及其阻燃PET的性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 148-154.

Sun Xiaohong, Zhou Yusheng. Synthesis of polymeric phosphate with DOPO and flame retardant mechanism for PET[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 148-154.

为是一种无卤阻燃剂的候选者,在气相中能够释放活性含磷物质,如 $\text{PO}\cdot$ 或 $\text{PO}_2\cdot$ 自由基,这些物种通过重组可燃活性自由基(即 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$)来干扰燃烧过程,从而终止链式燃烧反应^[3];而在凝聚相中则是可以促进基体脱水成炭,形成高含磷量的致密炭层,阻隔烟热的释放,从而在两相中同时起到阻燃作用^[4-6]。通常阻燃剂可分为反应型和添加型。反应型阻燃剂主要是通过共聚的方式将阻燃元素引入到PET的结构单元中,然而复杂的合成工艺以及较高的设备要求带来的是高昂的成本,这限制了它的应用。传统的添加型阻燃剂为含磷的小分子化合物,如9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)类,Varganici等^[21-22]合成了一系列含磷菲/三嗪和磷菲/三嗪三酮的阻燃添加剂,杂菲/三嗪三酮双基分子,磷杂菲/三嗪三酮双基分子、磷杂菲/三嗪三酮双基低聚物分子、磷杂菲衍生物阻燃剂,虽然这些阻燃剂降低了加工的成本,但却存在着与聚合物基体相容性差,容易发生迁移等缺点。因此聚磷酸酯作为PET中的聚合性高分子阻燃剂,受到了研究学者的广泛关注,其与PET共混得到的复合物不仅表现出良好的阻燃性能,同时克服了小分子含磷阻燃剂的固有缺点^[7-9]。

理想的阻燃体系不仅需促进形成高质量的炭层,也需起到气相阻燃效果^[10-11]。同时为避免小分子阻燃剂常见的缺点,笔者合成一种聚磷酸酯阻燃剂(PDPP),并深入分析其气相和凝聚相的阻燃机理,为构建高效PET阻燃体系提供了帮助。

1 实验部分

1.1 主要原料

10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ):纯度为98%,北京迈瑞达科技有限公司;

苯基膦酰二氯:纯度为98%,北京伊诺凯科技有限公司;

氯化铝:纯度99%,北京伊诺凯科技有限公司;

甲醇:分析纯,天津福晨化学试剂有限公司;

三氯甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PET:特性黏度为0.8 dL/g,数均分子量约20 000 g/mol的PET作为聚合物基体。

1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Vertex70型,德

国Bruker公司;

核磁共振光谱仪:Miniopec MQ60型,德国Bruker公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6700F型,日本JEOL公司;

极限氧指数(LOI)仪:300800型,英国Concept仪器公司;

热重-红外色谱/质谱联用仪:STA8000-Frontier-Clarus 680/SQ 8T型,德国珀金埃尔默股份公司;

垂直燃烧试验箱:FTT0802型,英国FTT公司;

热台红外仪:LNP96-S/iS50型,英国Linkam Scientific Instruments公司和美国Nicolet公司;

锥形量热仪:FTT0007型,英国Fire Technology Test公司。

1.3 样品的制备

聚磷酸酯的合成。在三颈烧瓶中加入DOPO-HQ (12.5 g, 0.05 mol),氯化铝(0.065 g, 0.0005 mol)和苯基膦酰二氯(10.25 g, 0.0525 mol)在氮气气氛下机械搅拌加热至160℃,反应30 min,之后随体系黏度的增加升高温度,以保持反应体系处于熔融状态,反应最终温度260℃,升温总时长控制在4 h,之后在260℃下保持真空反应1 h,反应结束。产物通过氯仿溶解,甲醇重结晶提纯。最后在真空烘箱中烘干8 h后,得到最终产物。合成反应方程式如图1所示(产率为87%)。

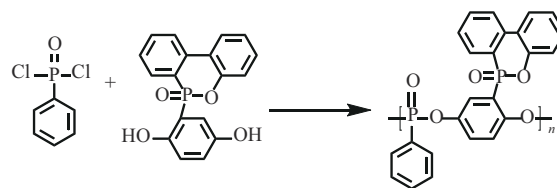


图1 PDPP合成反应方程式

阻燃PET样品的制备。表1为PET/PDPP复合材料的配方。将合成的PDPP和PET在真空烘箱中烘干12 h,烘干后的阻燃剂和PET颗粒通过密炼机共混,然后通过压片机按测试标准压成相应形状。

表1 PET/PDPP复合材料的配方

样品	阻燃剂PDPP	PET
PET/5%PDPP	5	95
PET/8%PDPP	8	92
PET/10%PDPP	10	90

1.4 性能测试与表征

FTIR分析:扫描范围为4 000~500 cm^{-1} ;

SEM分析:对试样的残炭表面喷金处理,观察

残炭表面形貌;

TG测试: N_2 气氛, 升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $50\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 样品质量 $5\sim 6\text{ mg}$;

LOI测试: 根据 ASTM D2863-2017 测试, 样品尺寸为 $130.0\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$;

垂直燃烧(UL 94): 根据 ASTM D3801-2019 测试, 样品尺寸为 $125.0\text{ mm}\times 12.7\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$;

锥形量热测试: 按照 ISO 5660-1:2015 测试, 外部热通量为 $50\text{ kW}/\text{m}^2$, 样品尺寸为 $100.0\text{ mm}\times 100.0\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$;

TG-FTIR 分析: 在氮气氛围下, 以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样本从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$;

热台红外分析: 以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样本从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 PDPP 的表征

图2为PDPP的核磁氢谱和核磁磷谱。由图2a可知, 7.0-8.5为苯环上的H, 2.5为氘代试剂DMSO的H, 由图2b可知, 16-19为苯基磷酰二氯中的P, 而12-15则为DOPO-HQ中的P, 通过FTIR和核磁氢谱和磷谱的表征可知, 阻燃剂被成功合成。图3为阻燃剂PDPP的FTIR谱图。由图3分析可知, 其中

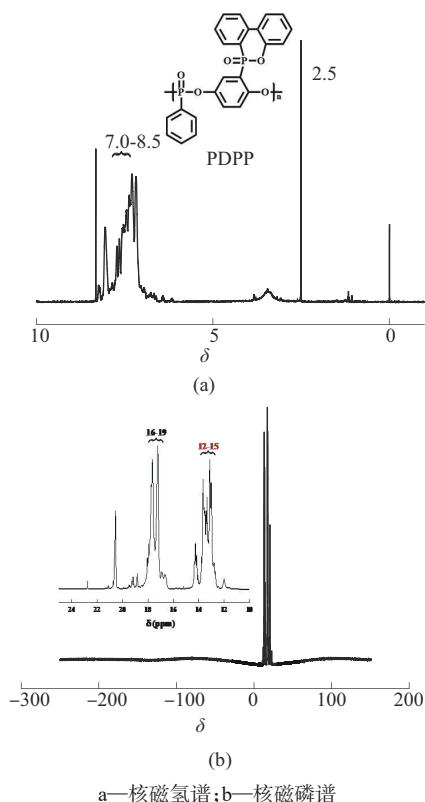


图2 PDPP的核磁氢谱图和PDPP的核磁磷谱图

$3\ 060\text{ cm}^{-1}$ 处是 $\text{Ar}-\text{H}$ 的特征峰, $1\ 474\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{P}-\text{Ar}$ 的吸收峰, $1\ 238\text{ cm}^{-1}$ 处是 $\text{P}=\text{O}$ 的吸收峰, $1\ 200$, $1\ 073$, 922 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰。

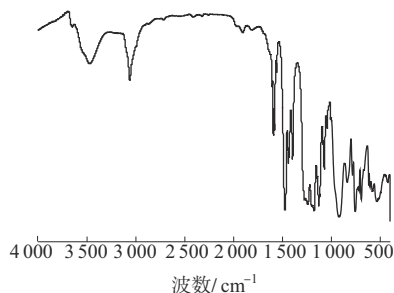


图3 PDPP的FTIR谱图

2.2 阻燃剂的热稳定性分析

图4为阻燃剂PDPP在氮气气氛下的TG曲线和DTG曲线。由图4可知, 阻燃剂PDPP的初始热分解温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的最终残炭率为41%, 温度达到 $548\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到分解速率峰值。PDPP的初始热分解温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 当温度达到 $548\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 分解速率达到峰值 $12\%/ \text{min}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的最终残炭率为41%, 阻燃剂拥有较好的成炭能力归功于阻燃剂中较高的磷元素含量。

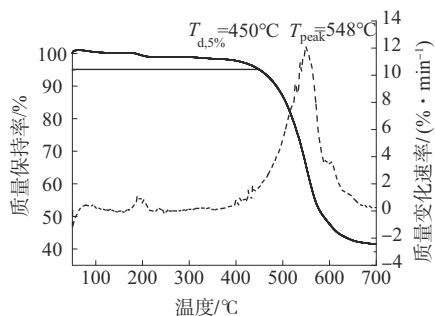


图4 氮气气氛下PDPP的TG和DTG曲线

此外, 还研究了纯PET和PET复合材料在氮气气氛下的热分解行为。图5为氮气气氛下PET及PET/PDPP复合材料的TG和DTG曲线。PET的初始分解温度, 以5%失重为基准($T_{d,5\%}$)和最高分解温度(T_{peak})分别为 $417\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $459\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时残炭率为11.3%。由图5可见, PET/PDPP复合材料的初始分解温度低于纯PET。同时根据公式(1)计算了材料的理论成炭量, 列于表1, PET/8%PDPP的理论成炭率为14%, 远低于实际成炭率20%, 证明PDPP有利于复合材料的成炭, PDPP与PET基体的反应是提高残炭产量的关键, 当温度升高时, 熔融状态下的PDPP与PET发生了酯交换反应, 导致基体脱水交联, 从而促进了基体的成炭, 另一方面这也解释了

PET/PDPP 的初始分解温度低于纯 PET。

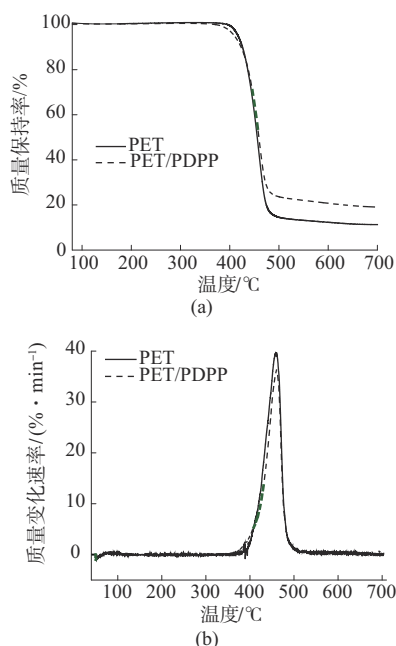


图5 氮气气氛下 PET 及 PET/PDPP 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

$$W_{\text{calculation}} = W_{\text{PDPP}} \times R_{\text{PDPP}} + W_{\text{PET}} \times R_{\text{PET}} \quad (1)$$

式中: W ——复合物中阻燃剂/PET 的含量;

R ——热重测试后的残炭率。

此外,阻燃剂的引入使 PET/PDPP 复合材料的最大分解速率也有所降低,说明 PDPP 能有效延缓 PET 的热分解过程,结果表明,PDPP 促进了基体的降解,提高了复合物材料在高温下的热稳定性。

2.3 复合物阻燃性能测试

采用 LOI 仪和 UL 94 垂直燃烧测试对 PET 燃烧性能进行了评价,为判断其应用价值提供了关键依据^[13-17]。PET 样品的结果列于表 2。在对照样品中,纯 PET 的 LOI 值很低仅为 20.5%,可燃性高,同时燃烧过程中熔滴严重。相反,PDPP 的加入显著提高

表2 样品的 LOI 和 UL 94 测试结果

样品	LOI/%	UL 94
PET	20.5	V-2
PET/5%PDPP	24.7	V-2
PET/8%PDPP	29.6	V-0
PET/10%PDPP	31.2	V-0

表3 锥形量热仪测试结果

样品	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	平均有效燃烧热/(MJ·kg ⁻¹)	TSR/(m ² ·m ⁻²)	av-COY/(kg·kg ⁻¹)	av-CO ₂ Y/(kg·kg ⁻¹)	残炭率/%
PET	1240.0	97.2	20.8	2 580.6	0.070	2.21	8.64
PET/PDPP	477.9	51.5	15.5	1 650.6	0.11	1.65	29.5

有效燃烧热(EHC)定义为 HRR 与质量损失率的比值,是指燃烧过程中来自基质热解的燃料或可燃物质的燃烧程度,有助于分析阻燃作用方式^[23-25]。

了 PET/PDPP 复合材料的 LOI 值,当 PDPP 的质量分数为 5%,8%,10% 时,PET/PDPP 复合材料的 LOI 值分别达到了 20.5%,29.6% 和 31.2%,效果明显,这是由于在燃烧过程中,PDPP 能够释放大量 $\text{PO}\cdot$ 及 $\text{PO}_2\cdot$ 自由基,从而发挥自由基猝灭作用,终止链燃烧反应,发挥阻燃作用^[2]。

在 UL 94 测试中,纯 PET 样品为垂直燃烧为 UL 94 V-2 等级,一个重要的原因是熔滴引燃了脱脂棉,使其阻燃等级降低,当加入质量分数 5% 的 PDPP 后,虽然 LOI 值略有提升,但仍为 V-2 等级,当添加质量分数 8% 的 PDPP 后,PET/PDPP 样品通过了 UL 94 V-0 测试,随着阻燃剂的增加,阻燃效果与阻燃剂的量呈正相关,但认为 8%PET/PDPP 样品为最高效阻燃体系,因此后续研究只考察了 PDPP 的质量分数 8% 时 PET/PDPP 复合材料的阻燃行为及阻燃机理。在测试过程中,发现加入 PDPP 后,虽然熔滴现象更加严重了,但熔滴并未引燃脱脂棉。这可能是由于在熔融状态下 PDPP 与 PET 基体发生了酯交换反应,导致 PET 的分子量降低,促进了 PET 熔滴的形成,熔滴滴落的同时将热量一同带离体系,从而提高了阻燃性能。另一方面,阻燃剂与基体相互作用产生了黏度更高的交联,从而提高了残炭的阻隔性能,阻碍了热量的释放,这两个因素共同作用影响了复合体系的阻燃性能。

采用锥形量热仪测试是一种综合检测聚合物材料在外界热辐射作用下强制燃烧过程的有效方法^[18-22],相关数据由图 6 热释放速率峰值(PHRR)和总热释放量(THR)所示,具体数值列于表 3。纯 PET 燃烧剧烈,在点燃 130 s 后迅速达到热释放速率峰值,相反,PDPP 的添加有效地降低了 PET 复合物的热释放速率峰值以及总热释放量。PDPP8% 的添加量下,PET/PDPP 复合材料的 PHRR 和 THR 分别降低了 61.5% 和 47%。含磷阻燃剂是一种有效的成炭剂,它能产生致密的炭层,从而阻碍基体中热量和挥发性燃料的释放。

从表 3 可以看出,与纯 PET 相比,PDPP 加入后复合材料的平均有效燃烧热降低了 25.4%,这说明 PDPP 对基体产生了阻燃的作用,PDPP 在分解过程中产

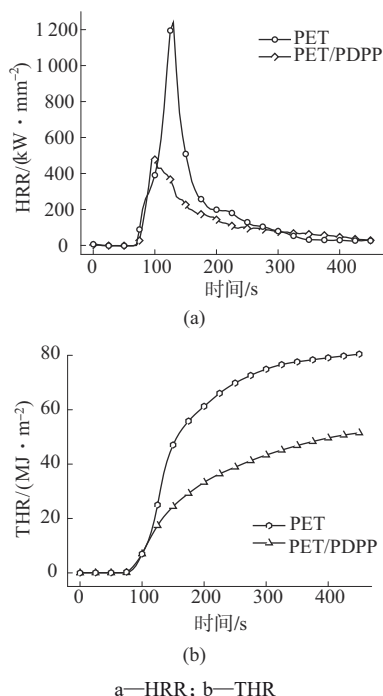


图6 PET复合材料的HRR和THR曲线

生了具有猝灭作用的 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 自由基,对燃烧反应链起到了抑制作用,从而提高了气相阻燃效果^[5]。

总烟释放量(TSR)、平均 CO 产率(av-COY)和平均 CO_2 产率(av- CO_2Y)是评价二次火灾危险的重要参数^[26-27]。图7为PET复合材料的TSR和质量保持率曲线。从图7和表3可以看出,PDPP加入后TSR

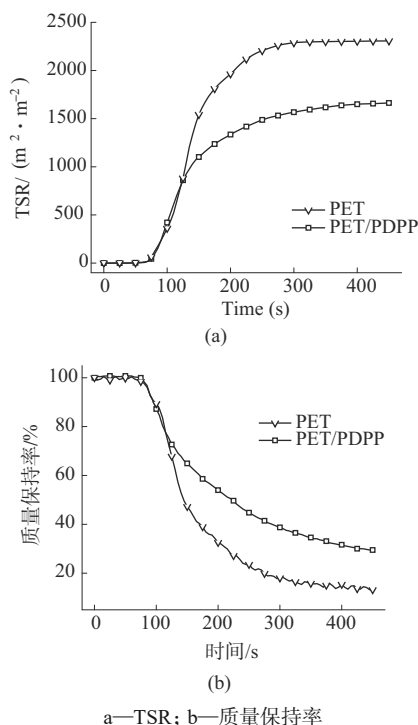
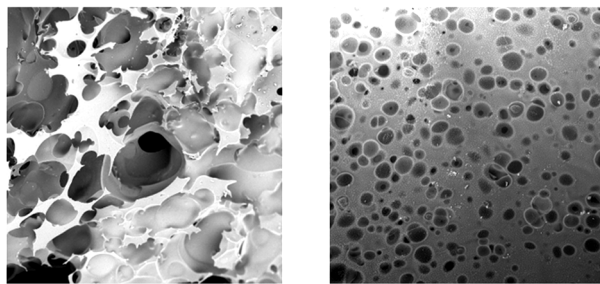


图7 PET复合材料的TSR和质量保持率曲线

较纯PET降低了,主要原因在于:聚合物的产烟与成炭是呈竞争关系的,形成更多残炭意味着更多的分解碎片被保留在凝聚相中,这与TG曲线趋势一致。另外,与纯PET相比,PET/PDPP中的av- CO_2Y 值降低,av-COY值升高,证明了PDPP在燃烧过程中能够释放大量的 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 自由基,发挥猝灭作用,从而引起了PET基体的不完全燃烧,这一结果进一步证明了PDPP在气相中的阻燃作用。

决定复合材料阻燃性能的关键因素不仅是残炭率,更重要的是残炭的质量,因此对锥形量热仪测试得到的残炭进行了SEM分析,得到了最终残炭表面形貌和微观结构的变换如图8所示。对于纯PET在充分燃烧后残炭表面会有大量孔洞,这可能是由于纯PET燃烧后产生的炭层不稳定,燃烧产生的气体对炭层的影响,从而形成多孔洞且容易被破坏的炭层,而PET/PDPP则呈现出更加致密且光滑的炭层,这可能是由于PDPP在燃烧过程中促进了PET基体的脱水交联,提高了残炭的黏度和强度,同时值得注意的是,PET/PDPP的残炭孔洞表面覆盖了一层薄膜,这可能是由于在燃烧过程中热量的释放被高黏度炭层阻挡,从而阻碍了基体释放热量和挥发性燃料。结果表明,PDPP除了具备气相阻燃效果,同时拥有良好的凝聚相阻燃效果。



a—PET;b—PET/8%PDPP

图8 残炭层的SEM照片

2.4 阻燃机理的表征

为了分析阻燃剂对PET分解产物的影响,采用TG-FTIR检测气相产物的变化,结果如图9所示。由图9可知,在 475°C 时,PET开始分解并产生脂肪醚($1020\sim 1180\text{ cm}^{-1}$)、碳氢化合物($1280\sim 1470\text{ cm}^{-1}$)、 CO_2 ($2373\sim 2354\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{C}=\text{O}$ (1762 cm^{-1})和 CO ($2233\sim 2144\text{ cm}^{-1}$)的吸收峰。而PET/PDPP样品在 450°C 时便开始分解,同时释放与PET几乎相同的气相分解产物,这是由于PDPP在燃烧过程中促进了PET的提前分解,与TG结果一致。除了与

PET相同的分解产物外,PET/PDPP谱图中在 $1\,148\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个新的对应P—O—C的吸收峰,这一现象证明PDPP在分解过程中能够释放 $\text{PO}\cdot$ 及 $\text{PO}_2\cdot$ 自由基,发挥自由基猝灭作用,从而抑制燃烧反应的进行。

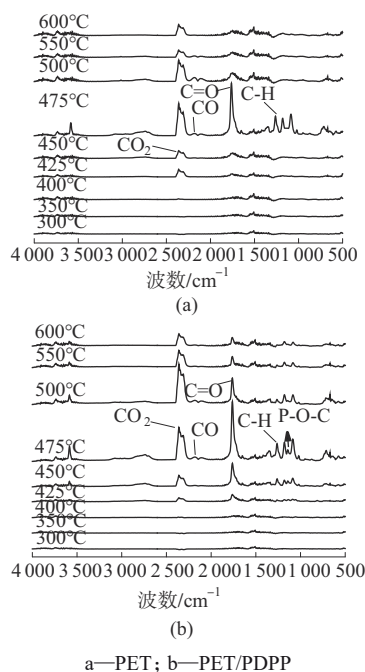


图9 PET和PET/PDPP的TG-FTIR谱图

不同温度下PET和PET/PDPP的热台红外光谱如图10所示。由图10可见,有一系列PET的特征峰,分别为 $2\,956\text{ cm}^{-1}$ (C—H键的拉伸振动峰), $1\,762$

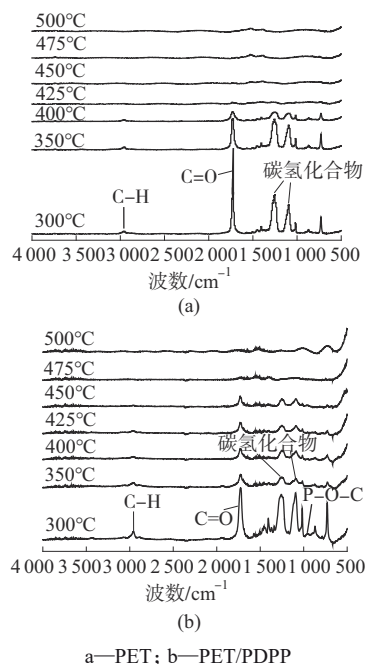


图10 PET和PET/PDPP在不同温度下的热台红外光谱图

cm^{-1} (C=O的拉伸振动峰)以及 $1\,280\sim 1\,470\text{ cm}^{-1}$ (碳氢化合物的特征峰)。这些吸收峰在 350°C 开始明显下降,表明PET的长链开始发生断裂,并在 425°C 几乎消失,而PET/PDPP样品的FTIR吸收峰在 350°C 开始下降后,持续到 475°C 特征峰才基本消失,这说明了PDPP的加入明显提高了PET复合物的高温热稳定性,延缓了PET的分解过程,这与热重测试中PET/PDPP样品最大分解速率降低一致。另一方面除了特征峰强度的变化,PET/PDPP谱图中在 962 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,对应于P—O—C的拉伸振动。这是由于PDPP加入后,热分解形成的磷酸酯链段与PET的聚酯链发生了酯交换反应,从而加速了基体的脱水交联,从而在凝聚相中形成了高含磷量的高黏度炭层,这解释了SEM照片中出現黏膜的原因。

3 结论

(1)采用苯基膦酰二氯和DOPO-HQ反应设计合成了一种新型聚磷酸酯阻燃剂(PDPP)并采用傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振光谱仪表征了PDPP的化学结构,证明了阻燃剂的成功合成。

(1) PDPP的加入赋予了PET复合材料优异的阻燃性能,PET/8%PDPP的LOI值从纯样的20.5%提升至29.6%,同时垂直燃烧测试也通过了UL 94 V-0级。在锥形量热测试中,PDPP的加入有效地抑制了基体的烟热释放,同时PET/PDPP复合物也表现出优异的成炭能力。

(2)探索机理发现,PDPP在气相中能够释放大量的 $\text{PO}\cdot$ 及 $\text{PO}_2\cdot$ 自由基,发挥猝灭作用,提高了其对燃烧过程的抑制作用,同时在凝聚相中形成了含磷量较高的致密炭层,有效地抑制了烟热的释放。因此PDPP通过气相和凝聚相的共同作用,赋予了复合材料优异的阻燃效果。

参考文献

- [1] Aytan E, Aytan T A, Kahraman M V. Phosphorus ester containing mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polyurethane and polyester coatings[J]. Chemistry Select, 2021, 6(25): 6 541–6 547.
- [2] Bo X, Zhao S, Shan H, et al. A sulfur-containing polyphosphonate flame retardant for polyethylene terephthalate[J]. Combustion Science and Technology, 2022. DOI: 10.1080/00102202.2022.2109153.
- [3] Brehme S, Köppl T, Scharrel B, et al. Phosphorus polyester—an alternative to low-molecular-weight flame retardants in poly(butylene terephthalate) [J]. Macromolecular Chemistry and Physics,

- 2012,213(22):2 386–2 397.
- [4] Brehme S, Scharrel B, Goebbels J, et al. Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly (butylene terephthalate) (PBT): flame retardancy performance and mechanisms[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5):875–884.
- [5] Deng Y, Wang Y Z, Ban D M, et al. Burning behavior and pyrolysis products of flame-retardant PET containing sulfur-containing aryl polyphosphonate[J]. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 2006, 76(1-2):198–202.
- [6] Deo H T, Patel N K, Patel B K. Eco-friendly flame retardant (FR) pet fibers through P – N synergism[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2008, 3(4):23–38.
- [7] Guo D M, Chen X Q, Tang L, et al. PET-based copolyesters with bisphenol A or bisphenol F structural units: their distinct differences in pyrolysis behaviours and flame-retardant performances[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120:158–168.
- [8] Hoang D Q, Nguyen T H, An H, et al. Organo-phosphorus flame retardants for unsaturated polyester derived from recycled poly (ethylene terephthalate) [J]. *Macromolecular Research*, 2016, 24: 537–546.
- [9] Kim Y H, Jang J, Song K G, et al. Durable flame-retardant treatment of polyethylene terephthalate (PET) and PET/cotton blend using dichlorotribromophenyl phosphate as new flame retardant for polyester[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(4): 793–799.
- [10] Lim K S, Bee S T, Sin L T, et al. A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 84: 155–174.
- [11] Liu B W, Zhao H B, Wang Y Z. Advanced flame - retardant methods for polymeric materials[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (46).DOI: 10.1002/adma.202107905.
- [12] Liu W, Chen D Q, Wang Y Z, et al. Char-forming mechanism of a novel polymeric flame retardant with char agent[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(6):1 046–1 052.
- [13] Pospiech D, Häußler L, Korwitz A, et al. The miscibility of poly (butylene terephthalate) (PBT) with phosphorus polyester flame retardants[J]. *High Performance Polymers*, 2012, 24(1):64–73.
- [14] Salaün F, Creach G, Rault F, et al. Microencapsulation of bisphenol-A bis (diphenyl phosphate) and influence of particle loading on thermal and fire properties of polypropylene and polyethylene terephthalate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(12):2 663–2 671.
- [15] Song Y, Xue B, Wang J, et al. Ammonium polyphosphate wrapped carbon microspheres: a novel flame retardant with smoke suppression for poly (ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27: 1–12.
- [16] Tian X, Huang S, Wang J, et al. Synthesis and properties of polyphosphoester and diphenyl phosphoroxo derivative for flame retardant poly (ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2018, 31(6):689–697.
- [17] Wu B, Wang Y Z, Wang X L, et al. Kinetics of thermal oxidative degradation of phosphorus-containing flame retardant copolyesters [J]. *Polymer degradation and stability*, 2002, 76(3):401–409.
- [18] Zhang N, Shen J, Pasquinelli M A, et al. Formation and characterization of an inclusion complex of triphenyl phosphate and β -cyclodextrin and its use as a flame retardant for polyethylene terephthalate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120: 244–250.
- [19] Zhang Y, Ni Y P, He M X, et al. Phosphorus-containing copolyesters: The effect of ionic group and its analogous phosphorus heterocycles on their flame-retardant and anti-dripping performances[J]. *Polymer*, 2015, 60:50–61.
- [20] Xu B, Liu Y, Wei S, et al. A phosphorous-based bi-functional flame retardant based on phosphaphenanthrene and aluminum hypophosphite for an epoxy thermoset[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(19). DOI: 10.3390/ijms231911256.
- [21] Varganici C D, Rosu L, Bifulco A, et al. Recent advances in flame retardant epoxy systems from reactive DOPO – based phosphorus additives[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110020.
- [22] Huo S, Song P, Yu B, et al. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 114. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.11002.
- [23] 张杰. PET无卤阻燃材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- Zhang Jie. The preparation and properties of halogen-free flame poly (ethylene terephthalate) retarded material[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [24] 武军. 含磷阻燃剂在聚酯中的应用研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2020.
- Wu Jun. Application study of phosphorus containing flame retardant in polyester[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2020.
- [25] 黄山, 刘炳艳, 田秀娟, 等. 聚磷酸酯阻燃剂对PET结晶行为及形态结构的影响[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2018, 37 (5):45–51.
- Huang Shan, Liu Bingyan, Tian Xiujuan, et al. Effect of polyphosphate flame retardant on crystallization behavior and morphology of PET[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2018, 37(5):45–51.
- [26] 田秀娟, 王进进, 王忠卫, 等. 聚磷酸酯阻燃剂的合成及阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯的性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(1):18–23.
- Tian Xiujuan, Wang Jinjin, Wang Zhongwei, et al. Synthesis and properties of polyphosphater flame retardant poly (ethylene terephthalate)[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34 (1):18–23.
- [27] 来方. 新型聚磷酸酯阻燃剂对PP和PET的改性研究[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2018.
- Lai Fang. Study on the modification of PP and PET by polyphosphatet flame retardant[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2018.