

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.04.020

焦磷酸哌嗪协同次磷酸铝阻燃聚丙烯复合材料性能

马殿普, 郎丽君, 潘飞, 袁英杰, 李俊, 覃德清, 吴景卿, 符泽卫, 彭巨擘

[云南锡业集团(控股)有限责任公司研发中心, 昆明 650200]

摘要: 为提高聚丙烯(PP)的阻燃性能,以焦磷酸哌嗪(PAPP)和次磷酸铝(AHP)为原料,通过熔融挤出的方式制备了不同质量比的PP复合材料,采用极限氧指数(LOI)、UL94垂直燃烧、热重分析(TG-DTG)、锥形量热(CONE)和扫描电子显微镜(SEM)等测试手段对PP复合材料热稳定性及阻燃抑烟性能进行分析,研究PAPP和AHP不同配比对阻燃性能的影响。结果表明,PAPP和AHP膨胀阻燃剂的加入大幅提升了PP复合材料的阻燃抑烟性能,当PAPP和AHP质量比为4:1,总添加量为25%时,PP复合材料LOI达到31.5%,通过UL94垂直燃烧V-0级,800℃残炭率为23.16%,说明PAPP和AHP两者发挥了较好的协同阻燃作用。此外,其热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、烟释放速率(SPR)和总烟释放量(TSP)都得到大幅降低,SEM结果表明阻燃成分在PP复合材料表面形成了连续、致密的膨胀炭层,提升了材料的阻燃和抑烟性能。

关键词: 次磷酸铝;焦磷酸哌嗪;膨胀阻燃剂;协效剂;聚丙烯

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)04-0133-06

Properties of Polypropylene Composites Flame Retarded by Piperazine Pyrophosphate and Aluminum Hypophosphite

Ma Dianpu, Lang Lijun, Pan Fei, Yuan Yingjie, Li Jun, Qin Deqing, Wu Jingqing, Fu Zewei, Peng Jubo

[Yunnan Tin Industry Group (Holding) Company Limited R&D Center, Kunming 650200]

Abstract : To improve the flame retardant properties of polypropylene (PP), PP composites with different mass ratios were prepared by melt extrusion with piperazine pyrophosphate (PAPP) and aluminum hypophosphite (AHP) as raw materials. The thermal stability, flame retardancy and smoke suppression properties of PP composites were analyzed by limiting oxygen index (LOI), UL94 vertical combustion, thermogravimetric analysis (TG-DTG), cone calorimetry (CONE) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of different ratios of PAPP and AHP on flame retardancy was studied. The results showed that the addition of PAPP and AHP intumescent flame retardant significantly improved the flame retardancy and smoke suppression performance of PP composite. When the mass ratio of PAPP and AHP was 4:1 and the total addition was 25%, the LOI of PP composite reached 31.5%, and the carbon residue rate at 800 °C was 23.16% after UL94 vertical combustion V-0, it shows that PAPP and AHP play a good synergistic flame retardant role. In addition, its heat release rate (HRR), total heat release (THR), smoke release rate (SPR) and total smoke release (TSP) were significantly reduced. The SEM results showed that the flame retardant components formed a continuous and dense expanded carbon layer on the surface of the PP composite, which improved the flame retardancy and smoke suppression properties of the material.

Keywords : aluminum hypophosphite ; piperazine pyrophosphate ; intumescent flame retardant ; synergists ; polypropylene

聚丙烯(PP)作为一种通用的热塑性塑料,由于具有优异的性能,在电子电器、汽车、建筑和食品包装等领域得到广泛应用^[1]。但PP存在氧指数较低(约为18%)、极易燃烧及融滴现象严重等缺点,导致

基金项目: 云南省重大科技专项(202102AB080002),云南省科技厅-云锡企业基础研究应用基础研究联合专项(202101BC70001-027),云南省“万人计划”产业技术领军人才专项(No. YNWR-CYJS-2017-056)

通信作者: 符泽卫,教授级高级工程师,主要从事锡基新材料方面的研究

收稿日期: 2023-01-30

引用格式: 马殿普,郎丽君,潘飞,等.焦磷酸哌嗪协同次磷酸铝阻燃聚丙烯复合材料性能[J].工程塑料应用,2023,51(4):133-138.

Ma Dianpu, Lang Lijun, Pan Fei, et al. Properties of polypropylene composites flame retarded by piperazine pyrophosphate and aluminum hypophosphite[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4): 133-138.

其应用受限^[4]。因此,如何在提升PP阻燃性能的同时保持其优良的力学性能成为业界关注的热点。

通常将磷、氮、硅、铝等元素阻燃剂引入聚合物基体中用于提高耐火性能^[6],克服了传统卤素阻燃剂产生污染的问题。焦磷酸哌嗪(PAPP)作为一种膨胀型阻燃剂(IFR),满足IFR的三个因素,即碳源、气源、酸源,具有较高的初始分解温度,同时由于哌嗪的存在使其具有优异的成炭能力。此外,由于PAPP的大分子结构使其表现出优异的耐水性^[7],因此PAPP被用于多种复合材料阻燃,如不饱和聚酯^[8]、聚酰胺^[9]和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)^[10]等。Liu^[8]将PAPP用于不饱和聚酯树脂(UPR)阻燃,实验表明,当PAPP添加量为18%时,UPR材料的阻燃等级即可通过V-0级,极限氧指数(LOI)达到29.8%,700℃时残炭率也增至22.5%,相比纯UPR,热释放速率峰值下降了60.9%,总热释放量则下降了42.5%,PAPP的添加使UPR具有优异的阻燃性能。Xiao等^[9]则将PAPP引入尼龙6(PA6)中研究其阻燃性能,实验表明,添加40%的PAPP可使PA6的LOI值从纯PA6的23%提升至42%,UL94通过了V-0(3.2 mm)级,TGA结果表明,PAPP提高了PA6的稳定性及残炭率,锥量测试表明,PAPP可以显著降低热释放率峰值和总热释放量,SEM结果表明,PAPP促进PA6表面致密炭层的形成。PAPP可作为单独的IFR使用,但其含氮量偏低,发泡能力不足,因此为提高材料整体阻燃性能一般会将其与含氮量高的阻燃剂复配使用。Chen等^[11]将其与三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配,Liu等^[12]将其与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)复配,刘川等^[13]将其与三聚氰胺复配,所制备的阻燃材料防火性能都得到大幅提升。

次磷酸铝(AHP)作为一种新型阻燃剂,由于含磷量高且具有良好的热稳定性、高阻燃效率和低水溶性^[14],目前已广泛用于UPR^[14]、环氧树脂(EP)^[15]、聚氨酯(PU)^[16]和PA6^[17]等多种聚合物中。同样,AHP单独添加时,复合材料的炭层相对松散,容易破裂,会降低材料延性和拉伸韧性。因此,笔者综合上述两种阻燃剂性能的优劣,将二者按一定质量比复配使用,研究最佳配比下阻燃聚丙烯复合材料的燃烧性能、热降解性能、阻燃性能以及成炭性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

焦磷酸哌嗪(PAPP):PMPP,云南云天化股份有

限公司;

次磷酸铝(AHP):FR005,什邡市太丰新型阻燃剂有限责任公司;

PP粒:K8003,中石化广州分公司;

PP粉,F5-045,嘉兴市三江浩嘉高分子材料科技有限公司;

抗氧剂:Irganox 1010,德国巴斯夫公司;

抗滴落剂:SN3307PF,广州熵能创新材料股份有限公司。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机:TSE-20型,南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机:TTZ-90Se II/S型,广东东华机械有限公司;

高混机:SHR5L-B型,张家港科仁机械有限公司;

热重分析仪:STA449型,德国NETZSCH公司;

氧指数测试仪:5801 A型,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

垂直燃烧试验机:5402型,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

锥形量热仪:J005型,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

扫描电子显微镜:SU8010型,日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

将表1所使用的原料预先放置于干燥箱中进行干燥,然后按表1配比称量放入高混机中混合均匀,随后在双螺杆挤出机中进行挤出造粒,温度区间为175~190℃,螺杆转速300 r/min,喂料速度为25 Hz,然后将所制得母粒干燥6 h后在注塑机上注塑测试样条,注塑温度区间185~200℃下。

表1 阻燃PP复合材料制备配方

试样	pp粒料	pp粉料	阻燃剂	PAPP	AHP	抗氧剂	抗滴落剂
PP-0	78.7	19.7	0	0	0	1	0.6
FRPP01	58.72	14.68	25	12.5	12.5	1	0.6
FRPP02	58.72	14.68	25	16.67	8.33	1	0.6
FRPP03	58.72	14.68	25	18.75	6.25	1	0.6
FRPP04	58.72	14.68	25	20.0	5.0	1	0.6

1.4 测试与表征

PP复合材料热稳定性和热降解性能通过热重分析仪对其进行分析,氩气流量为60 mL/min,升温

速率为 10 °C/min,扫描温度区间为 30~800 °C。

PP 复合材料阻燃性能通过 LOI,UL94 垂直燃烧以及锥形量热仪进行测试:LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试,样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;UL94 按 GB/T 2408-2008 测试,样条尺寸为 125 mm×13 mm×1.6 mm;锥形量热按照 ISO 5660-1:2015 测试,辐照强度为 50 kW/m²,样条尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm。

通过日立 SU8010 冷场发射扫描电子显微镜对 PP 复合材料锥量测试后残炭形貌及炭层中的元素含量进行分析,检测条件为 5 kV,10 μA,8 mm。

2 结果与讨论

2.1 LOI 和 UL94 垂直燃烧测试

为确定 PAPP 和 AHP 复配的最佳配比,分别按照 1:1,2:1,3:1,4:1 不同质量比制备阻燃 PP 复合材料,并对其 LOI 和 UL94 垂直燃烧等级进行测试,结果于表 2 列出。从表中数据可以看出,FR 阻燃剂的添加对 PP 阻燃性能的提升效果较为明显,当 PAPP 和 AHP 质量比为 1:1,添加量为 25% 时,LOI 由纯 PP 的 18.8% 提升至 22.1%;当配比为 2:1 时,LOI 进一步提升至 24.6%,UL94 垂直燃烧等级也升至 V-2 级,融滴现象得到抑制,样条表面出现明显炭层,但炭层致密度及强度不够,仍未通过 V-0 级;当配比为 3:1 和 4:1 时,LOI 得到大幅提升,分别升至 31.0% 和 31.5%,UL94 垂直燃烧等级均通过 V-0 级,样条燃烧过程中未出现融滴现象,样条表面形成了较为致密的膨胀炭层且炭层强度较高。实验表明 PAPP 和 AHP 配比为 3:1 和 4:1 时,产生了较好的协同效应,在燃烧过程中促进 PP 材料成炭,阻止外界热量及可燃气体进入材料内部,使得 PP 复合材料阻燃性能得到大幅提升。

表 2 PP 复合材料极限氧指数和 UL94 垂直燃烧等级

试样	LOI/%	UL94 等级	滴落情况
PP-0	18.8	NR	有
FRPP01	22.1	NR	有
FRPP02	24.6	V-2	有
FRPP03	31.0	V-0	无
FRPP04	31.5	V-0	无

2.2 热降解行为分析

通过 TG-DTG 实验(图 1)和表 3 可知,FRPP01 热失重 5% 时的温度为 204.9 °C,比 PP-0 提前 127.2 °C。FRPP01 在 800 °C 时残炭率为 31.48%,而 PP-0 残炭率则仅有 0.52%,由此说明 PAPP 和 AHP 的添加大幅提升了 PP 的成炭能力。在 PAPP 和

AHP 协同作用下,FRPP01,FRPP02,FRPP03,FRPP04 在 800 °C 时的残炭率均得到大幅提升,FRPP02,FRPP03 和 FRPP04 的残炭率分别为 24.47%,24.02% 和 23.16%,其最大热失重速率(MMLR)由 FRPP01 的 19.68 %/min 降至 FRPP04 的 13.01 %/min。相比于纯 PP 材料,添加阻燃剂后的 PP 复合材料 $T_{\max}$ (最大热降解速率时温度)都有所延迟,FRPP04 最大热降解速率时温度为 469.8 °C。综上所述,说明更高含量的 AHP 对增加 PP 复合材料耐热性能和成炭性能有促进作用。

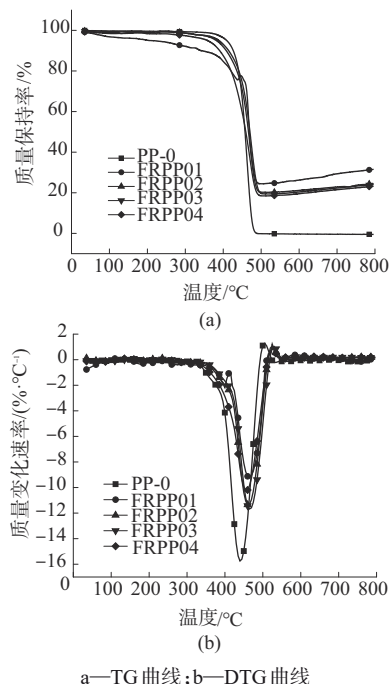


图 1 纯 PP 及阻燃 PP 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表 3 纯 PP 及阻燃 PP 复合材料的热降解数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	MMLR/(%·min ⁻¹)	800 °C 时残炭率/%
PP-0	332.1	462.3	-21.5	0.52
FRPP01	204.9	464.9	-19.68	31.48
FRPP02	379.8	474.8	-15.86	24.47
FRPP03	389.8	474.8	-16.44	24.02
FRPP04	359.8	469.8	-13.01	23.16

2.3 燃烧及抑烟性能分析

为进一步研究不同 PAPP 和 AHP 配比下 PP 复合材料燃烧性能的差异,对阻燃前后的 PP 复合材料进行了锥形量热测试。图 2 及表 4 为阻燃 PP 复合材料的热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、烟释放速率(SPR)和总烟释放量(TSP)曲线及锥量测试数据。数据表明,纯 PP (PP-0) 点火时间(TTI)为 76 s,FRPP01 的 TTI 为 11 s,FRPP02 的 TTI 为 12 s,

FRPP03和FRPP04的TTI均为13 s,四种PP复合材料的TTI都比PP-0的时间提前,说明PAPP和AHP的加入加快了PP材料的降解,阻燃成分在PP基体内迅速分解,并在其表面形成保护性炭层,阻止热量和可燃气体进入基体内部,起到阻燃隔绝作用。在材料热释放速率峰值(PkHRR)和热释放总量方面,相比于纯PP,四种阻燃材料都有大幅降低,其中FRPP01材料的PkHRR和THR分别为406.70 kW/m²和106.66 MJ/m²,相比纯PP分别降低32.19%和24.45%;FRPP02则分别下降38.01%和29.29%;FRPP03降幅更大,达到70.55%和22.84%;FRPP04

表4 纯PP及阻燃PP复合材料的锥量测试数据

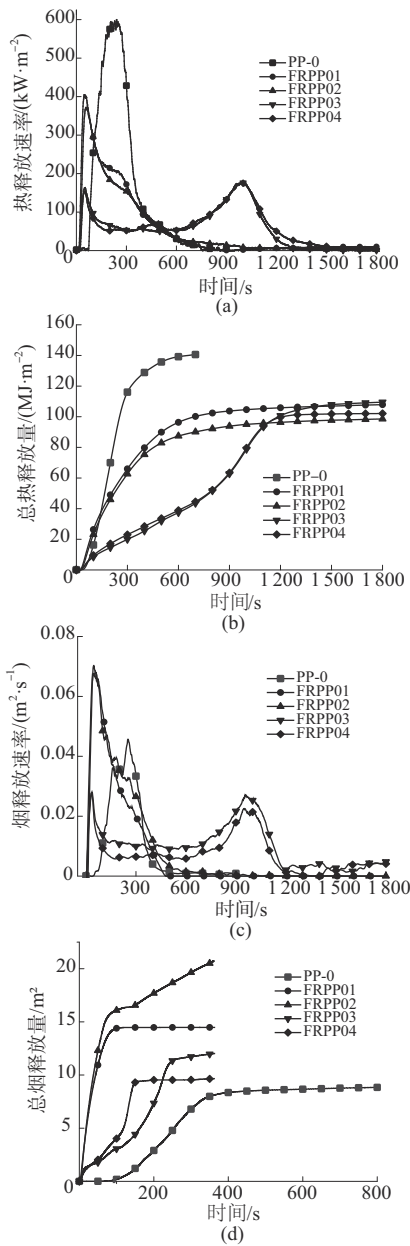
试样	TTI/ s	PkHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	MARHE/ (kW·m ⁻²)	PSPR/ (m ² ·s ⁻¹)	TSP/ m ²
PP-0	76	599.79	141.23	347.37	0.051	8.95
FRPP01	11	406.70	106.66	263.18	0.076	14.70
FRPP02	12	371.79	99.87	237.71	0.082	19.05
FRPP03	13	176.63	108.98	92.2	0.033	13.25
FRPP04	13	176.11	106.52	102.72	0.038	10.58

则分别下降70.64%和24.58%。该结果说明在单位时间里,阻燃成分在PP材料表面形成了一层致密的膨胀炭层,燃烧反馈给材料表现的热量减少,热降解速度降低,这主要归因于FR阻燃剂的凝聚相阻燃作用。

此外,图2c、图2d及表4中SPR,TSP数据显示,PAPP和AHP的添加对PP复合材料燃烧过程中烟气产生速率及总量起到明显的抑制作用。当PAPP和AHP质量比为1:1时,烟释放量峰值(PSPR)和TSP分别为0.076 m²/s和14.7 m²,而当PAPP和AHP质量比为4:1时,PSPR和TSP则分别降至0.038 m²/s和10.58 m²,降幅50.0%和28.03%,说明更高含量的PAPP更有利于抑制燃烧过程中烟气的产生,促使PP复合材料在受热过程中快速产生稳定而致密的膨胀炭层,进而起到提高阻燃效果的目的。

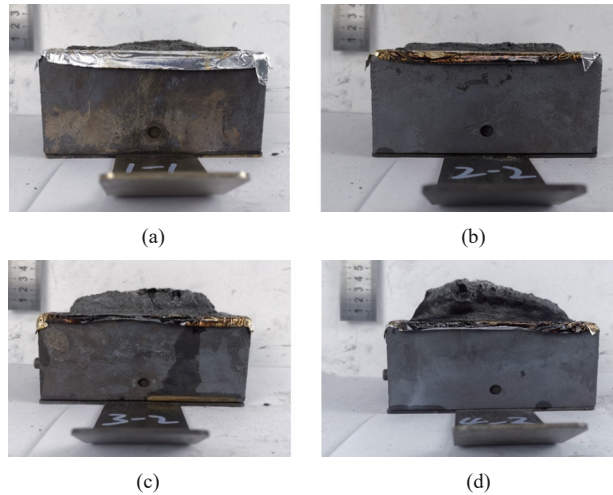
2.4 残炭分析

图3为锥形量热测试燃烧后的残炭照片,纯PP燃烧后几乎没有残余物,添加了阻燃剂后的PP复合材料燃烧后在表面形成致密性膨胀炭层,从图3中可看出,随着PAPP和AHP质量比由1:1增至4:1过程中,成炭量、炭层致密程度及强度逐渐提高,图3d显示,当PAPP和AHP质量比为4:1时,材料表面形



a—HRR曲线;b—THR曲线;c—SPR曲线;d—TSP曲线

图2 纯PP及阻燃PP复合材料的HRR,THR,SPR,TSP曲线

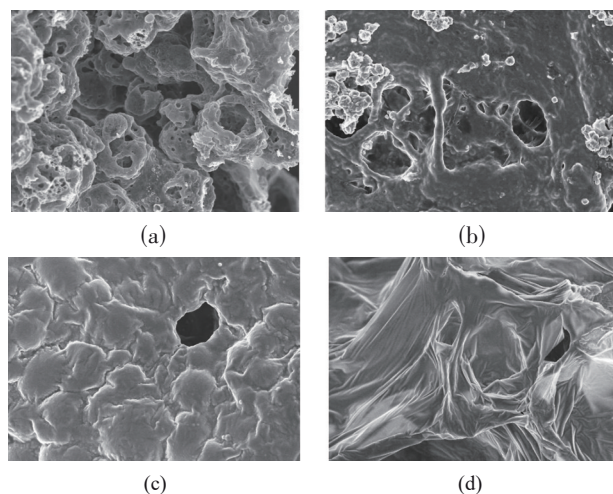


a—FRPP01;b—FRPP02;c—FRPP03;d—FRPP04

图3 阻燃PP复合材料锥形量热测试后残炭照片

成了连续、致密的膨胀炭层。

图4为锥形量热测试后残炭的SEM照片,从图4a中可以观察到PAPP和AHP按质量比1:1添加时所形成的PP复合材料在燃烧后形成类似于蜂窝状形态的炭层,炭层致密性不佳,有较多孔洞;图4b中PAPP和AHP按质量比2:1添加时,孔洞较少,炭层致密性及硬度得到增强;当质量比增至3:1时,炭层致密程度进一步增强;PAPP和AHP按质量比为4:1添加时,PP复合材料表面形成了连续、致密的膨胀炭层,表明致密且高强度的炭层可有效阻挡热量及气体传递,保护炭层下的聚合物基体。



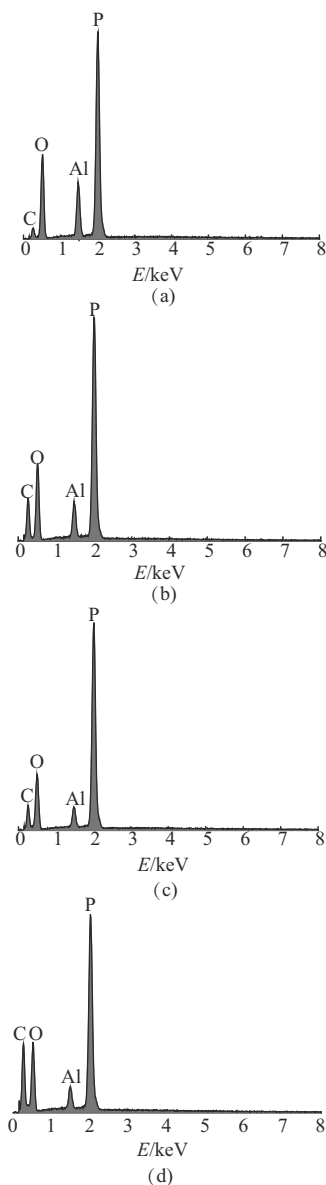
a—FRPP01;b—FRPP02;c—FRPP03;d—FRPP04

图4 阻燃PP复合材料锥形量热残炭SEM图

图5为阻燃PP炭层所含元素的EDS能谱分析图,表5为炭层中对应的元素含量。由于燃烧相同质量的阻燃PP材料最终得到的残余物质量不同,故残余物中的元素含量应为残炭率与炭层中元素含量的乘积^[18]。由表3数据可知,FRPP01体系残炭率为31.48%,对应炭层中C元素含量为21.16%,故该体系残余物中C元素比例为6.66%;而FRPP04体系残炭率为23.16%,对应炭层中C元素含量为55.63%,故该体系残余物中C元素比例为12.88%,C元素比例提升了93.39%,这说明更高的PAPP含量有助于PP复合材料成炭量的提高,Al在其中参与了固相成炭,起催化作用,促进阻燃成分降解过程

表5 阻燃PP复合材料燃烧后炭层的能谱分析 %

试样	C含量	O含量	P含量	Al含量
FRPP01	21.16	51.93	21.39	5.53
FRPP02	46.10	38.26	13.45	2.19
FRPP03	39.99	40.08	32.24	1.91
FRPP04	55.63	32.09	10.99	1.28



a—FRPP01;b—FRPP02;c—FRPP03;d—FRPP04

图5 PP复合材料的残炭EDS能谱图

提前发生,快速形成膨胀炭层^[19]。

3 结论

(1) PAPP和AHP组成的FR阻燃剂,有着优异的阻燃效果,当添加量为25%,PAPP和AHP质量比为4:1时,可使PP复合材料的LOI达到31.5%,垂直燃烧等级达到V-0级。

(2) FR阻燃剂的添加大幅提升了PP复合材料的热稳定性能,PAPP和AHP的协同作用,延缓了PP材料的热降解过程,成炭性能得到大幅提升。当PAPP和AHP质量比为4:1时,800℃残炭率为23.16%。

(3) FR阻燃剂的加入大幅降低了PP复合材料的热释放速率、总热释放量、烟释放速率和总烟释

放量,提升了材料的阻燃和抑烟性能。当PAPP和AHP质量比为4:1时,其P_kHRR,THR,PSPR和TSP分别为176.11 kW/m²,106.52 MJ/m²,0.038 m²/s和10.58 m²,相比于纯PP分别下降70.64%,24.58%,50.0%和28.03%。

(4) PAPP和AHP按质量比为4:1添加时,PP复合材料表面形成了连续、致密的膨胀炭层。炭层中出现了Al元素,体系残余物中C元素比例为12.88%,与质量比1:1体系样品相比,C元素的比例提升了93.39%,表明AHP中Al参与了固相成炭,在其中起催化作用。

参考文献

- [1] Yuan J, Wang H, Wang Y D, et al. A novel highly efficient intumescent flame-retardant polypropylene: thermal degradation, flame retardance and mechanism[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(05):205.
- [2] Xu Y, Zhou R, Ma G, et al. Preparation of a cobalt metal-organic framework (Co-MOF) and its application as a polypropylene flame retardant by compounding with melamine polyphosphate[J]. Polymer Testing, 2022, 116. DOI: 10.1016/j. polymertesting.2022.107765.
- [3] Dong, X, Yang J N, Hua X Z, et al. Synthesis of a novel char-forming agent (PEIC): Improvement in flame retardancy, thermal stability, and smoke suppression for intumescent flame-retardant polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(3). DOI: 10.1002/app.48296.
- [4] Yuan G W, Yang B, Chen Y H, et al. Synthesis of a novel multi-structure synergistic POSS-GO-DOPO ternary graft flame retardant and its application in polypropylene[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 117(2):345–356.
- [5] Huang W J, Wang K, Tu C Y, et al. Synergistic effects of DOPO-based derivative and organo-montmorillonite on flame retardancy, thermal stability and mechanical properties of polypropylene[J]. Polymers, 2022, 14(12). DOI: 10.3390/polym14122372.
- [6] Li W X, Zhang H J, Hu X P, et al. Highly efficient replacement of traditional intumescent flame retardants in polypropylene by manganese ions doped melamine phytate nanosheets[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398(5). DOI: 10.1016/j. jhazmat.2020.123001.
- [7] Xiao X, Hu S, Zhai J G, et al. Thermal properties and combustion behaviors of flame-retarded glass fiber-reinforced polyamide 6 with piperazine pyrophosphate and aluminum hypophosphite[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125(1): 175–185.
- [8] Liu L B, Xu Y, Yin T, et al. A facile strategy for enhancing the fire safety of unsaturated polyester resins through introducing an efficient mono-component intumescent flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31 (6):1 218–1 230.
- [9] Xiao X, Zhai J G, Chen T, et al. Flame retardant properties of polyamide 6 with piperazine pyrophosphate[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2017, 46(5):193–199.
- [10] Yuan Z, Wen H, Liu Y, et al. Synergy between piperazine pyrophosphate and aluminum diethylphosphinate in flame retarded acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 190(8). DOI: 10.1016/J. POLYMDEGRADSTAB.2021.109639.
- [11] Chen C, Su S Q, Sun M M, et al. Synergistic flame retardancy of ZnO with piperazine pyrophosphate/melamine polyphosphate in PP[J]. Polymer Testing, 2023, 117. DOI: 10.1016/j. polymertesting.2022.107878.
- [12] Liu W H, Wang Z W, Su S Q, et al. Synergistic flame retardancy of ZnO and piperazine pyrophosphate/melamine cyanurate in polypropylene[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2022, 29(1):202–219.
- [13] 刘川, 许苗军. 焦磷酸哌嗪/三聚氰胺阻燃环氧树脂的应用研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(4):113–116.
Liu Chuan, Xu Miaojun. Research and application of pyrophosphoric acid piperazine/melamine system in flame retardant epoxy resin[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(04):113–116.
- [14] Lin Y Q, Jiang S H, Hu Y, et al. Hybrids of aluminum hypophosphite and ammonium polyphosphate: highly effective flame retardant system for unsaturated polyester resin[J]. Polymer Composites, 2016, 39(5):1 763–1 770.
- [15] Zhu Y L, Shi Y Q, Huang Z, et al. Novel graphite-like carbon nitride/organic aluminum diethylhypophosphites nanohybrid: preparation and enhancement on thermal stability and flame retardancy of polystyrene[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 99(8):149–156.
- [16] Wu N J, Xiu Z X, Du J Y. Preparation of microencapsulated aluminum hypophosphite and flame retardancy and mechanical properties of flame-retardant ABS composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(33). DOI:10.1002/app.45008.
- [17] Xiao X, Hu S, Zhai J G, et al. Thermal properties and combustion behaviors of flame-retarded glass fiber-reinforced polyamide 6 with piperazine pyrophosphate and aluminum hypophosphite[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 125(1): 175–185.
- [18] 靳晓雨, 姜宏伟. 锡酸镁对膨胀阻燃聚丙烯的协效研究[J]. 中国塑料, 2009, 23(2):74–78.
Jin Xiaoyu, Jiang Hongwei. Synergetic Effect of Magnesium Stannate on intumescent flame retardant polypropylene[J]. China plastics, 2009, 23(2):74–78.
- [19] 叶文, 许肖丽, 林倬仕, 等. 焦磷酸哌嗪协效体系评价及配方优化[J]. 塑料工业, 2021, 49(S1):55–58.
Ye Wen, Xu Xiaoli, Lin Zhuoshi, et al. Evaluation of synergistic system in piperazine pyrophosphate and formula optimization[J]. China plastics industry, 2021, 49(S1): 55–58.