

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.024

改性聚磷酸铵阻燃交联聚烯烃弹性体的性能

李瑞敏, 庞宝琳

(中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

摘要:为提高交联聚烯烃弹性体(POE)的阻燃性能,采用改性聚磷酸铵(MAPP)阻燃交联POE,改性后的MAPP能同时具备化学膨胀阻燃体系的酸源、炭源和气源三要素,实现添加单组分阻燃剂即可高效率阻燃交联POE的目的。研究分析了不同添加量的MAPP对阻燃交联POE阻燃性能、力学性能、热稳定性的影响,并讨论了相应的阻燃机理。测试结果表明,当MAPP添加质量分数为35%时,交联POE/MAPP材料的阻燃效果最佳,极限氧指数(LOI)为30.5%,垂直燃烧等级达到V-0级,此时与纯交联POE相比,拉伸强度下降到12.1 MPa,而断裂伸长率变化不大,减小到2214%。随着MAPP的加入,400~500℃高温区域的热稳定性提高,材料的残炭率随MAPP的增加呈增加趋势,质量损失速率峰值较纯交联POE也有所下降,POE/MAPP材料表现出较好的热稳定性和成炭能力。阻燃机理分析表明,MAPP在受热后逐渐发生交联反应,形成了交联网络结构,形成致密的内部炭层,从而发挥了较好的阻燃作用。

关键词: 交联聚烯烃弹性体;改性聚磷酸铵;阻燃性能;力学性能;热稳定性;阻燃机理

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0150-06

Properties of Modified Ammonium Polyphosphate Flame Retardant Cross-Linked POE

Li Ruimin, Pang Baolin

(AVIC Composite Corporation LTD., Beijing 101300, China)

Abstract : To improve the flame retardant properties of cross-linked polyolefin elastomer (POE), Modified ammonium polyphosphate (MAPP) was used to flame retarded cross-linked POE. The MAPP as intumescent flame retardant gathers the acid source, carbon source and gas source aim at high efficiency flame retardant cross-linked POE. The MAPP was incorporated into POE to prepare POE/MAPP composite, and its flame retardant properties, mechanical property, thermal stability were investigated by different measurements, flame-retardant mechanism were also discussed. The results show that when the MAPP content is 35 wt%, the flame retardant performance of cross-linked POE/MAPP material is optimal. The LOI is 30.5%, and vertical burning level reach V-0 rating. In comparison with pure cross-linked POE, the tensile strength decreases to 12.1 MPa, while the elongation at break remains relatively unchanged, decreasing only to 2214%. With the increasing addition of MAPP, the thermal stability improves in the high-temperature range of 400-500℃. The residual char content of the material increases with the increasing amount of MAPP, and the peak thermal mass loss rate decreases compared to pure cross-linked POE. The POE/MAPP material exhibits good thermal stability and char-forming ability. The flame retardant mechanism analysis reveals that MAPP gradually undergo cross-linking reactions when heated, forming a cross-linked network structure and a dense internal carbon layer, thereby exhibiting excellent flame retardant properties.

Keywords : cross-linked polyolefin elastomer ; modified ammonium polyphosphate ; flame retardant property ; mechanical property ; thermal stability ; flame-retardant mechanism

聚烯烃弹性体(POE)是采用茂金属催化剂并通过INSITETM工艺和限定性几何构型催化技术制成的新型聚烯烃弹性体材料^[1],它一般是乙烯-辛烯的

共聚物,相比于其它种类的弹性体,POE兼顾传统硫化橡胶的高弹性和普通塑料加工性的特点,被广泛应用于汽车部件、家居建材、医疗器械、电线电缆

通信作者: 李瑞敏,理学硕士,工程师,主要从事高分子复合材料阻燃研究

收稿日期: 2023-10-11

引用格式: 李瑞敏,庞宝琳.改性聚磷酸铵阻燃交联聚烯烃弹性体的性能[J].工程塑料应用,2023,51(12):150-155.

Li Ruimin, Pang Baolin. Properties of modified ammonium polyphosphate flame retardant cross-linked POE[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 150-155.

等领域^[2-4]。近年来,POE生产量和使用量都增长迅速,交联POE进一步改善了材料的耐热性、耐溶剂性、耐环境应力开裂性,然而经过交联的POE依然属于易燃材料,出于安全的考虑,许多场合都对其阻燃性能提出了具体要求^[5]。虽然现在已有部分关于POE共混物的阻燃研究,但是专门针对POE的阻燃改性研究很少,且大都存在阻燃剂添加量大、阻燃效率低的问题^[6-8]。

目前对POE阻燃以膨胀型阻燃剂为主,膨胀型阻燃剂主要包括物理膨胀阻燃剂和化学膨胀阻燃剂。其中,物理膨胀阻燃剂是指在燃烧过程中通过物理膨胀作用形成隔热、隔氧保护层的阻燃剂。与前者不同,化学膨胀阻燃剂在燃烧时各组分(通常包括酸源、炭源、气源)之间发生化学反应生成多孔性膨胀炭层,以此达到阻燃目的。因此,两者的区别在于是否存在化学反应以形成膨胀炭层^[9]。

化学膨胀型阻燃剂最常用的体系主要由聚磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)和密胺(MEL)构成。其中APP是主要成分之一,它不仅具有阻燃、抑烟的效果,而且不含卤素、毒性较低,但是,由于APP自身结构的原因,阻燃效率低,必须配合其它成炭剂共同使用才能达到阻燃效果。因此,为了使APP能够高效阻燃,通常需要对其进行一定的改性,主要包括微胶囊包覆、表面化学改性两种方式^[10-11]。目前,用于微胶囊包覆APP的方法主要有界面聚合、原位聚合、界面缩聚等方法^[12];用于APP的表面化学改性方法主要有偶联剂改性、三聚氰胺改性、表面活性剂改性、离子交换改性等方法^[13]。

笔者采用离子交换改性的方法,利用乙二胺对APP进行改性^[14],制备得到的改性APP(MAPP)可以作为新型膨胀型阻燃剂对交联POE进行阻燃。改性后的MAPP能同时具备膨胀阻燃体系的酸源、炭源和气源三要素,单组分添加即可实现阻燃交联POE的目的。还讨论了MAPP添加量对交联POE阻燃性能的影响,通过锥形量热仪对材料的燃烧行为进行了综合评价;对不同添加量阻燃剂的材料力学性能进行了测试;同时对MAPP阻燃交联POE的阻燃机理进行了分析,为高效阻燃交联POE提供了新的研究思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MAPP:通过离子交换方法自制;

过氧化二异丙苯(DCP):分析纯,成都科龙化工试剂厂;

POE:工业级,Engage8150,美国陶氏公司。

1.2 主要设备及仪器

哈克转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化仪:XK12-024-0036型,中国青岛亚东橡塑机械有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪:HC-2CZ型,南京上元分析仪器厂;

垂直燃烧仪:SCZ-3型,南京上元分析仪器厂;

万能实验机:CMT2000型,深圳新三思实验设备有限公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH TG 209 F1型,德国耐驰公司;

锥形量热仪:UKS001型,英国FTT公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900LV型,日本日立电子公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 MAPP阻燃交联POE材料的制备

将干燥好的POE,DCP按照一定质量分数加入哈克转矩流变仪中,在170℃下熔融共混5 min,再加入一定质量分数的阻燃剂MAPP继续熔融共混5 min,待扭矩平衡后出料,然后在平板硫化仪中170℃热压8 min,室温冷压5 min后成片状材料,制成合适厚度试样以供性能测试使用。

1.4 测试及表征

(1) LOI测试。采用LOI测试仪按照GB/T 2406-1993对各种阻燃样条进行测试。样条尺寸为130 mm×6.5 mm×3.2 mm。

(2)垂直燃烧测试。采用垂直燃烧仪按照GB/T 2408-1996对各种阻燃样条进行测试。样条尺寸为130 mm×12.5 mm×3.2 mm。

(3)拉伸性能测试。采用万能实验机按GB/T 1040.2-2006进行测试,拉伸速度为200 mm/min,每个样品测五根样条,取三组数据求平均值得到测试结果。

(4) TG测试。采用TG分析仪,升温速率为20℃/min,加热范围为40~700℃,样品质量为(5±0.25) mg,氮气氛围下气体流速控制为60 mL/min。

(5)锥形量热测试。采用锥形量热仪进行测试,

参照 ISO 5660-1 标准,辐射功率为 50 kW/m^2 ,风机流速 24 L/s ,样品尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。

(6) SEM 测试。采用 SEM 对样品残炭进行扫描, 20 kV ,表面喷金处理。

(7) FTIR 表征。采用 FTIR 仪,对样品进行 KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 MAPP 对交联 POE 阻燃性能的影响

表 1 是 MAPP 添加量对交联 POE 阻燃性能的影响。可以看出,随着 MAPP 添加量的增加,材料的 LOI 和垂直燃烧等级都有明显变化。当 MAPP 的添加质量分数为 30% 时,材料的 LOI 值为 28.0%,垂直燃烧等级为 V-2 级;继续增加 MAPP 的质量分数到 35% 时,材料的垂直燃烧等级能达到 V-0 级,同时 LOI 能达到 30.5%,而当 MAPP 添加的质量分数为 40% 时,材料的 LOI 又进一步提升至 32.5%,垂直燃烧等级保持 V-0 级。可见,单组分 MAPP 的添加有效地改善了交联 POE 的阻燃性能。

表 1 MAPP 对 POE 阻燃性能的影响

试样	POE 质量分数/%	MAPP 质量分数/%	垂直燃烧等级	LOI/%
POE	100	0		17.7
POE/MAPP25	75	25		27.1
POE/MAPP30	70	30	V-2	28.0
POE/MAPP35	65	35	V-0	30.5
POE/MAPP40	60	40	V-0	32.5

注:加入占 POE 和 MAPP 总量 0.05% 的 DCP 交联剂。

2.2 MAPP 对交联 POE 力学性能的影响

表 2 为交联 POE/MAPP 材料的力学性能测试结果,相应的应力-应变曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,与交联 POE 相比,阻燃剂 MAPP 的加入恶化

表 2 不同 MAPP 质量分数对交联 POE 材料力学性能的影响

试样	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
POE	24.7 ± 0.4	$2\,297 \pm 92$
POE/MAPP25	15.1 ± 0.3	$2\,285 \pm 57$
POE/MAPP30	13.7 ± 0.2	$2\,229 \pm 65$
POE/MAPP35	12.1 ± 0.4	$2\,214 \pm 73$
POE/MAPP40	10.4 ± 0.3	$2\,104 \pm 80$

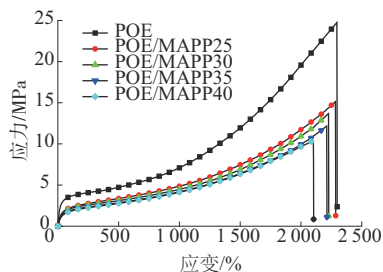
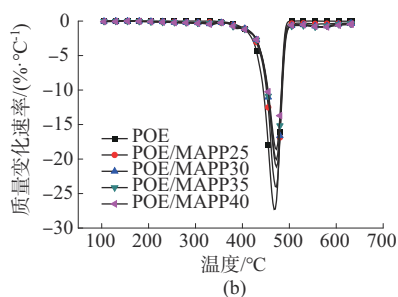
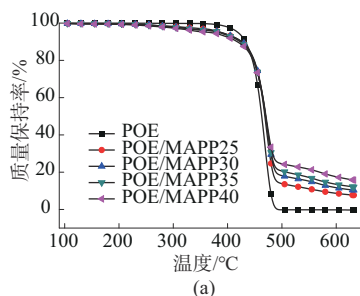


图 1 POE/MAPP 材料的应力-应变曲线

了材料的力学性能,尤其拉伸强度随着阻燃剂添加量的增加,下降明显。从表 2 可以看出,经过交联之后纯 POE 材料的拉伸强度为 24.7 MPa ,断裂伸长率为 2 297%,当添加阻燃剂 MAPP 之后,发现随着阻燃剂添加量的增加,阻燃交联 POE 材料的拉伸强度和断裂伸长率都呈下降趋势,当 MAPP 添加质量分数为 35% 时,拉伸强度下降到 12.1 MPa ,而断裂伸长率变化不大,减小到 2 214%,继续增加阻燃剂的添加质量分数至 40%,阻燃材料的拉伸强度变为 10.4 MPa ,断裂伸长率为 2 104%,阻燃交联 POE 材料的力学性能进一步恶化。总体分析,阻燃剂的加入对交联 POE 材料的拉伸强度影响较大,但对断裂伸长率的影响不明显。

2.3 MAPP 对交联 POE 热稳定性的影响

图 2 为氮气气氛下交联 POE, POE/MAPP 材料的 TG 和 DTG 曲线,具体数据列于表 3。分析数据可以看出,交联 POE 在 419°C 时开始分解,随着温度升高,交联 POE 样品不断分解,质量不断减少。



a—TG 曲线;b—DTG 曲线

图 2 交联 POE/MAPP 材料的 TG 和 DTG 曲线

表 3 POE/MAPP 材料的 TG 分析结果

试样	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	质量损失速率峰值/ $(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	残炭率/%
POE	419.1	468.8	27.71	0.26
POE/MAPP25	366.1	471.7	24.49	6.16
POE/MAPP30	386.9	473.7	22.81	8.29
POE/MAPP35	384.7	472.6	21.15	9.87
POE/MAPP40	366.1	472.2	21.04	13.28

注: $T_{5\%}$ 为质量损失 5% 时的温度; T_{max} 为质量损失速率峰值对应的温度。

当温度到 500 °C 时,交联 POE 几乎分解完全,没有残炭剩余。随着 MAPP 的加入,交联 POE 材料的热稳定性能下降,但在 400~500 °C 高温区域的热稳定性提高,材料的残炭率随 MAPP 的增加呈增大趋势,质量损失速率峰值较纯交联 POE 也有所下降。总之,加入 MAPP 阻燃剂后,交联 POE 材料高温区域的热稳定性得到明显提升,具体表现为相应样品在其高温区域残炭率的增加以及质量损失速率峰值的降低。

2.4 MAPP 对交联 POE 锥形量热测试结果的影响

图 3 和表 4 分别列出了交联 POE/MAPP 体系的

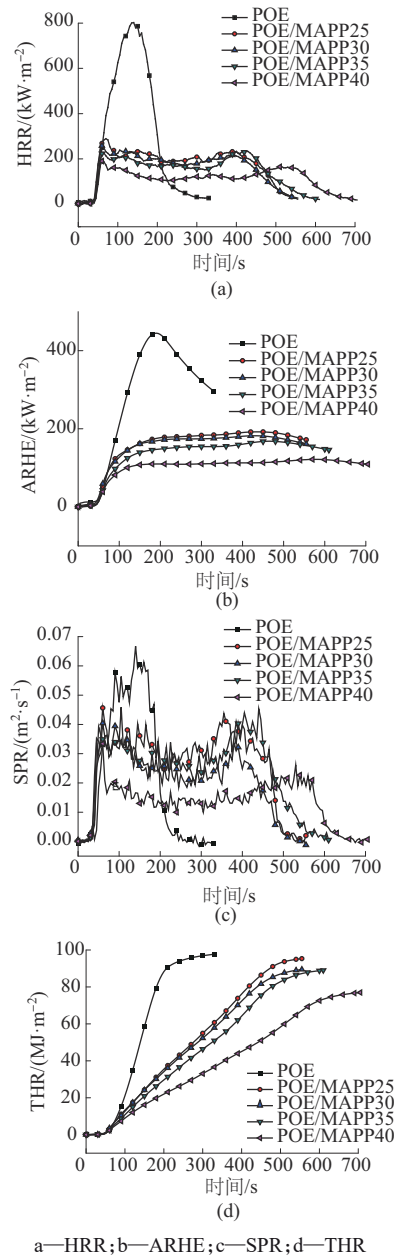


图3 POE 和 POE/MAPP 体系的锥形量热测试曲线

表 4 POE 和阻燃 POE 材料的锥形量热数据

试样	TTI /s	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	MARHE/(kW·m ⁻²)	FPI	SPR 峰值/(m ² ·s ⁻¹)
POE	38	718	335.15	444.82	0.047	0.061
POE/MAPP25	36	289.14	184.89	190.19	0.12	0.044
POE/MAPP30	35	258.22	171.49	182.06	0.13	0.045
POE/MAPP35	39	233.90	88.81	168.12	0.17	0.045
POE/MAPP40	37	190.18	76.84	121.70	0.19	0.023

注:TTI 为起始点燃时间。

锥形量热测试所得曲线和数据,包括热释放速率(HRR)、平均热辐射速率(ARHE)、烟生成速率(SPR)、总热释放(THR)。

从图 3 可以看出,交联 POE 燃烧后放出大量的热量,并在 350 s 时基本燃烧完全,燃烧过程中出现一个较尖锐的放热峰。而添加了 MAPP 的交联 POE 的燃烧行为发生了明显的变化:POE/MAPP 体系点燃后热速率释放峰值(PHRR)提前,且远低于交联 POE 的 PHRR,阻燃材料的 THR 也低于纯交联 POE 燃烧释放的总量;阻燃材料的 HRR 曲线出现了两个峰值,第二个峰值出现说明阻燃体系的炭层强度不够,导致材料内部进一步热氧降解进而放出热量所致。

ARHE 值为散热总量与时间的比值,其随时间变化的曲线如图 3b 所示,峰值(MARHE)可以用来评估真实火灾中火传播速率^[15]。从表 4 可以看出,阻燃交联 POE 的 MARHE 值较纯样品低,且 MAPP 的添加量越多,MARHE 下降得越明显,说明阻燃剂的加入降低了交联 POE 在真实火灾中燃烧的危险性。

在真实火灾中,烟雾和有毒气体可以极大地损害人们的生命。有毒气体可使人窒息,烟雾可降低能见度,这严重阻碍消防员营救工作的展开,使得人们逃离火灾更加困难,因此,材料燃烧时的发烟性质及其他产物的毒性大小也是综合评价材料火灾安全性的重要参数。图 3c 为交联 POE/MAPP 体系的 SPR 曲线,可以看出,加入 MAPP 后,与交联 POE 相比更早的产生烟释放,但是 SPR 小于交联 POE 的 SPR 峰值,交联 POE 的 SPR 峰值为 0.061 m²/s,而 POE/MAPP40 为 0.023 m²/s,下降幅度为 62%,说明 MAPP 的加入有效地降低了材料燃烧时的 SPR。同时计算材料的火灾性能指数(FPI),可以发现随着阻燃剂添加量的增加 FPI 值升高,说明阻燃交联 POE 材料火灾危险性降低。

2.5 阻燃机理的分析

(1) 锥形量热仪测试后残炭形貌分析。

对于阻燃后的高分子材料来说,锥形量热测试后残炭分析是一种重要的分析手段,燃烧后材料炭层的致密程度是影响材料阻燃性能的关键因素。图4为交联POE和交联POE/MAPP35锥形量热测试后残炭的数码照片。从图4a可以直观地看出,交联POE完全燃烧,几乎没有残炭。而阻燃交联POE燃烧后的残炭率较多。从图4b中可以看出,样品膨胀性良好,但是炭层的表面也出现孔洞,炭层比较疏松,说明该炭层的致密性和连续性有限,其隔热隔氧的能力较弱,不能很好地保护内部基材。表现为该炭层不能长时间的经受高温辐射,致使内部基材热分解产物能够扩散到燃烧区,使得燃烧一直在持续,基材分解无剩余。

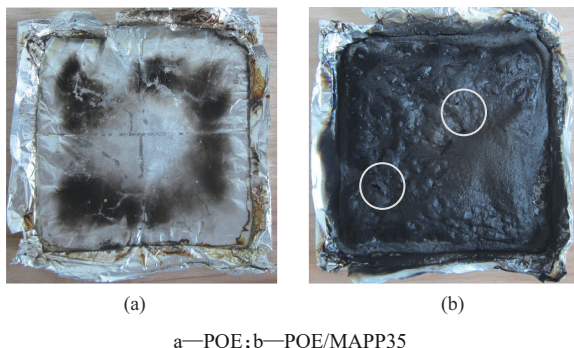
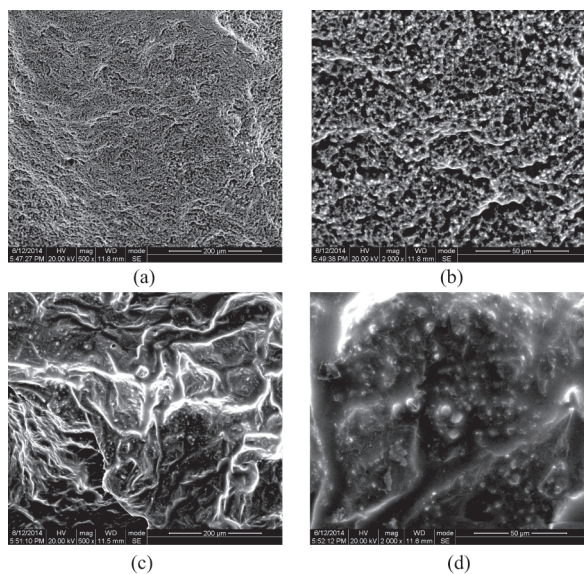


图4 POE和POE/MAPP35锥形量热测试后残炭数码照片

图5为锥形量热测试后阻燃交联POE/MAPP35材料的残炭SEM照片。从图5a和图5b可以看到阻



a—外表面放大500倍;b—外表面放大2000倍;
c—内表面放大500倍;d—内表面放大2000倍

图5 POE/MAPP35残炭SEM图

燃交联POE/MAPP35残炭外表面存在很多孔洞,不均匀完整、连续性差,炭层疏松并且强度较低。观察阻燃交联POE/MAPP35样品残炭的内表面,如图5c和图5d所示,所形成的残炭相对致密、连续,但是仍然存在许多缺陷,只能起到一定的隔热隔氧的作用,需要进一步提高炭层的致密程度,从而得到阻燃效果更好的交联POE材料。

(2) 阻燃交联POE材料在不同温度下的残炭组成分析。

MAPP阻燃交联POE的阻燃性能与材料在燃烧中形成的炭层有密切的关系。研究阻燃POE的成炭机理和充分分析残炭结构可以揭示其阻燃机理。从TG和DTG测试可知,POE/MAPP的 T_{max} 出现在473℃左右,因此,选择在473℃对POE/MAPP35处理不同的时间,研究残炭的形成过程,进一步了解MAPP的阻燃机理。

图6为POE/MAPP35在473℃下进行热氧化降解,时间分别为0,10,30,60 min后测得的残炭FTIR谱图。从图6可以看出,在 3427 cm^{-1} 附近出现磷酸、焦磷酸或者多聚磷酸的—OH或 NH_4^+ 中N—H的伸缩振动峰^[16],说明APP开始受热分解,脱 NH_3 和 H_2O ,同时生成了磷酸、焦磷酸多聚磷酸等结构。随着热处理时间增长, 3427 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐增强。 1400 cm^{-1} 左右的吸收峰为脂肪族C—H的伸缩振动,随着时间增长,吸收峰的强度逐渐减弱,说明交联POE基材不断分解完全, 1630 cm^{-1} 处吸收峰的出现,说明炭层中有聚芳烃的结构形成。 1087 cm^{-1} 附近的吸收峰为P—O—P的伸缩振动, 1007 cm^{-1} 附近的吸收峰为P—O—C的伸缩振动。P—O—C和P—O—P的产生,说明MAPP在受热后逐渐发生交联反应,形成了交联网络结构,使炭层较为稳定,起到较好的阻燃效果^[17]。

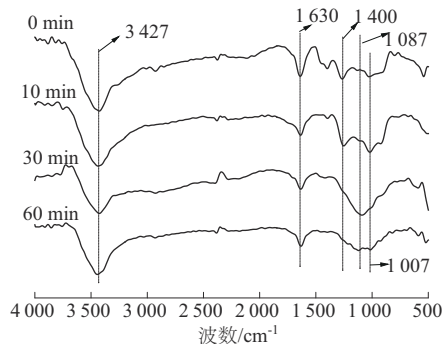


图6 POE/MAPP35在473℃下处理不同时间的残炭FTIR谱图

3 结论

(1)通过 LOI 及垂直燃烧测试对不同添加量 MAPP 阻燃交联 POE 材料进行了测试。结果表明,当 MAPP 的添加质量分数为 35% 时, LOI 达到 30.5%,垂直燃烧等级达到 V-0 级。锥形量热测试结果表明,添加 MAPP 后,阻燃交联 POE 材料的 PHRR, THR, SPR 等参数都显著下降,说明 MAPP 的加入对交联 POE 具有良好的阻燃效果。

(2) TG 测试表明,交联 POE/MAPP 材料具有较好的高温热稳定性和成炭能力。炭层在高温下有较好的热稳定性,材料的初始分解温度有所提前,在较低温度下开始形成炭层,阻燃交联 POE 材料在高温下残炭率提高。

(3)拉伸测试结果表明,MAPP 对交联 POE 的力学性能影响较大,尤其拉伸强度显著下降。而随着 MAPP 添加量的增加,断裂伸长率变化不明显。

(4)通过 SEM 和 FTIR 分析手段对阻燃材料的阻燃机理进行系统分析。分析结果表明,在燃烧过程中,形成相对较好的膨胀炭层,起到了隔热隔氧的作用,减缓了材料的进一步燃烧,从而使交联 POE/MAPP 材料表现出良好的阻燃性能。

参考文献

- [1] Bensason S, Nazarenko S, Baer E. Elastomeric blends of homogeneous ethylene-octene copolymer[J]. *Polymer*, 1997, 38(15):3 913–3 919.
- [2] 宫芳芳,陶梦伟,王靖宇,等.无卤阻燃热塑性聚烯烃弹性体的研究进展[J].*中国塑料*, 2023, 37(6):123–130.
Gong Fangfang, Tao Mengwei, Wang Jingyu, et al. Research progress in halogen-free flame-retardant thermoplastic polyolefin materials[J]. *China Plastics*, 2023, 37(6):123–130.
- [3] Lei C, Bin C, Xuewen G, et al. Realizing simultaneous high-temperature strength and low-temperature elongation in polyolefin elastomer toughened polypropylene via controlling the dispersed phase size[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 140(8): 87–91.
- [4] Ehsan R, Sahar S, Denis R. Mechanical and thermal properties of functionally graded polyolefin elastomer foams[J]. *Polymers*, 2022, 14(19):4 123–4 124.
- [5] 徐伟,金晓旦,段景宽,等.无卤阻燃硅烷交联 POE 复合材料的制备及性能研究[J].*工程塑料应用*, 2008, 36(12):13–16.
Xu Wei, Jin Xiaodan, Duan Jingkuan, et al. Preparation and properties of halogen-free flame retardant silane-crosslinked POE composite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2008, 36(12): 13–16.
- [6] 李瑞敏,郝巍,刘杰,等.阻燃交联聚烯烃弹性体复合材料的制备及其性能研究[J].*化工新型材料*, 2020, 48(12):250–254.
Li Ruimin, Hao Wei, Liu Jie, et al. Preparation and property of flame rerardant cross-linked polyolefin elastomer composite[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(12):250–254.
- [7] Tao Lili, Xu Yue, Liu Lubin, et al. A novel and efficient P/N/B-containing mono-component IFR for improving the flame retardancy of polyolefin elastomer[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 147(15):1–11.
- [8] 金静,王昊,舒中俊.少量增容剂对膨胀阻燃 PP/POE 共混复合体系性能的影响[J].*工程塑料应用*, 2016, 44(12):26–31.
Jin Jing, Wang Hao, Shu Zhongjun. Effects of small loading of compatibilizer on properties of intumescent flame retardant PP/POE blending composite system[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(12):26–31.
- [9] Wu Zhenghuan, Qu Jinping, Zhao Yongqing, et al. Flammable and mechanical effects of silica on intumescent flame retardant/ethylene-octene copolymer/polypropylene composites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015, 28(7):981–994.
- [10] 孙哲,张简,陈雅君,等.聚氨酯类化合物包覆聚磷酸铵及其在 TPU 中的应用[J].*工程塑料应用*, 2023, 51(8):141–148.
Sun Zhe, Zhang Jian, Chen Yajun, et al. Polyurethane compound coated ammonium phosphate and its application in TPU[J]. *Engineering Plastics Application*. 2023, 51(8):141–148.
- [11] Deng Chengliang, Du Shuanglan, Zhao Jing, et al. An intumescent flame retardant polypropylene system with simultaneously improved flame retardancy and water resistance[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108:97–107.
- [12] Sun Lishui, Qu Yongtao, Li Shaoxiang, et al. Co-microencapsulate of ammonium polyphosphate and pentaerythritol and kinetics of its thermal degradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(3):404–409.
- [13] Zheng Zai, Sun Huimin, Li Wenjie, et al. Co-microencapsulation of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide in halogen-free and intumescent flame retarding polypropylene[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(4): 715–729.
- [14] Shao Zhubao, Deng Cong, Tan Yi, et al. Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant: Ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 106:88–96.
- [15] Sacristán M, Hull T R, Stec A A, et al. Cone calorimetry studies of fire retardant soybean-oil-based copolymers containing silicon or boron: Comparison of additive and reactive approaches[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(7): 1 269–1 274.
- [16] Zhan Jiang, Song Lei, Nie Sheng, et al. Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(3):291–296.
- [17] Pages P, Carrasco F, Surina J, et al. FTIR and DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during Canadian winter[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60(2): 153–159.