

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.004

固体超强酸对膨胀阻燃聚乳酸燃烧性能的影响

周旋,高明,孙英娟

(华北科技学院环境工程学院,北京 101601)

摘要:采用固体超强酸(SSA)与膨胀阻燃剂复配对聚乳酸(PLA)进行阻燃处理,利用极限氧指数仪、垂直燃烧测定仪以及微型锥形量热仪研究 SSA 对 PLA 阻燃性能的影响,使用凝胶渗透色谱对阻燃 PLA 的分子量进行测试,通过热重分析仪研究阻燃 PLA 材料的热稳定性及残炭量,并利用扫描电子显微镜对其炭层形貌进行观察。分析结果表明,少量 SSA 的添加可以显著提高阻燃 PLA 材料的垂直燃烧级别,热稳定性和残炭量,可以降低材料的最大热释放速率。

关键词:聚乳酸;固体超强酸;次磷酸铝;抗滴落

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-019-05

Effect of Solid Super Acid on Combustion Performance of Flame Retardant Polylactic Acid

Zhou Xuan, Gao Ming, Sun Yingjuan

(School of Environmental Engineering, North China Institute of Science & Technology, Beijing 101601, China)

Abstract : Solid super acid(SSA) compound with intumescent flame retardant were added into polylactic acid (PLA) as flame retardant. Limit oxygen index (LOI), vertical burning tests and miniature cone calorimetry were employed to study the effects of flame retardancy on PLA by SSA. The molecular weight of flame-retardant PLA was tested by permeation chromatography. Moreover, thermostability and carbon residue of PLA samples after combustion were studied by thermogravimetric analyzer and the morphology of carbon layer was observed by scanning electron microscope. The results show that the addition of a small amount of SSA can not only significantly improve vertical burning level, thermal stability and char yield of the flame retardant PLA, but also reduce the peak heat release rate.

Keywords : polylactic acid ; solid super acid ; aluminum hypophosphite ; anti-dripping

石油基塑料的不可降解性导致了可生物降解塑料的需求。而在可生物降解高分子中,聚乳酸(PLA)得到了越来越广泛的关注,其原料是乳酸,能够从农作物中获取,而且 PLA 具有优异的可降解性、高熔点、高透明度等特点,目前大量用于生物医学领域^[1-3]。PLA 潜在的应用前景比较广泛,但作为一种线性聚酯与其它热固性树脂相比具有较低的熔体黏度,这导致了 PLA 在燃烧时极易滴落,难以成炭。因此,如何改善 PLA 在燃烧中易燃、易熔滴的缺点,已经成为当前拓宽 PLA 应用范围的一个关键问题^[4]。

鉴于 PLA 本身绿色环保的优点,阻燃剂也必然

需要具备环保的特点。在现有的阻燃剂中,膨胀型阻燃剂(IFR)凭借其低烟、无毒、阻燃效果较好等特点成为近年来阻燃领域中研究的热点之一^[5-8],以 IFR 为阻燃剂的阻燃 PLA 能够很好地符合环保要求。次磷酸铝(AHP)本身是一种性能优异的阻燃剂,而且广泛用于工程塑料,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二酯,尼龙等^[8-12],具有优异的阻燃效果。目前将 AHP 用于 PLA 阻燃的研究并不多,将其与 IFR 复合的报道更少。

从常规的膨胀阻燃机理来看,良好的阻燃效果取决于热分解过程中交联成炭的化学反应,以及膨胀效应所导致的多孔碳质炭层的形成。如果能够

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(3142017098),河北省重点研发计划自筹项目(17271308),河北省教育厅项目(Z2019036)

通讯作者: 孙英娟,副教授,主要从事阻燃材料的研究 E-mail: 742937373@qq.com

收稿日期: 2019-12-06

引用格式: 周旋,高明,孙英娟. 固体超强酸对膨胀阻燃聚乳酸燃烧性能的影响[J]. 工程塑料应用,2020,48(2): 19-23.

Zhou Xuan, Gao Ming, Sun Yingjuan. Effect of solid super acid on combustion performance of flame retardant polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 19-23.

提高膨胀阻燃炭层的成炭效率和成炭质量,使燃烧时能及时形成可以完全覆盖材料全部表面的炭层,以确保材料在短时间内自熄,则可提高膨胀性阻燃体系的阻燃效率。其中催化成炭法可以通过少量催化剂的添加大幅提高成炭速度和成炭量。固体超强酸(SSA)是近年来兴起的一种新兴的绿色催化剂^[13-18],对许多有机合成反应都呈现高的催化活性。例如氢化异构化、烷基化、酰基化、酯化、聚合等反应。基于对成炭过程和SSA催化特性的考虑,将SSA作为协效剂引入膨胀型阻燃PLA体系,利用其高效催化作用,提高成炭速度、成炭量及炭层质量^[19],以求达到提高其阻燃效率的目的。在较少添加量的基础上,使阻燃级别得到大幅度提高。

笔者将AHP与IFR进行复配,来研究SSA对PLA阻燃抗滴落性能的影响及其与IFR和AHP的协同作用,期望达到良好的阻燃效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 2002D, 美国 Nature Works 公司;

聚磷酸铵(APP): 数均分子量(M_n)=1 000, 杭州捷尔思阻燃化工有限公司;

季戊四醇(PER): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

AHP: $\geq 85\%$, 武汉汉业化工新材料有限公司;

抗氧剂 1010: $\geq 95\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

SSA: 组成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, 曲阜市圣泉催化应用科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

垂直燃烧测试仪: AG5100B 型, 珠海市安规测试设备有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪: JF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

微型锥形量热(MCC)仪: MCC-2 型, 美国 Govmark 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: Waters1515 型, 美国 Waters 公司;

热重(TG)分析仪: METTLER TOLEDO TGA/DSC1 型, 梅特勒托利多仪器(上海)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): TM-1000 型, 日本日立公司;

转矩流变仪: HAAKE PolyLab OS 型, 美国赛默飞世尔公司;

平板硫化仪: XLB25-D 型, 浙江双力湖州橡胶机械公司。

1.3 样品制备

将 PLA 粒料与阻燃剂于 80°C 真空干燥箱内干燥过夜, 按照表 1 所列配方加入到转矩流变仪中, 并且每份添加有质量分数为 0.2% 的抗氧剂 1010, 于 190°C , 50 r/min 的条件下混炼 8 min , 再于平板硫化仪上 190°C , 10 MPa 下热压 8 min , 取出后于空气中 500 Pa 冷压, 制成 $100.0\text{ mm} \times 100.0\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ 的板, 最后切割成各种测试所需尺寸。

表 1 PLA 及其复合材料的配方表

样品编号	材料				%
	PLA	IFR	AHP	SSA	
PLA-0	100				
PLA-1	90		10		
PLA-2	90	10			
PLA-3	90	5	5		
PLA-4	90	5	4	1	

1.4 性能测试与表征

LOI 根据 ASTM D2863-1997 测试, 试样尺寸为 $130\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$;

垂直燃烧性能(UL94)根据 ASTM D3801-2010 测试, 试样尺寸为 $130\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 3\text{ mm}$;

MCC 测试: 试样质量 5 mg 左右, 氮气流速为 80 mL/min , 升温速率为 1°C/s , 从 25°C 升温到 600°C ;

GPC 测试: 以氯仿为溶剂, 从硫化加工后在样品上进行取样;

TG 分析: 氮气气氛, 升温速率 10°C/min , 从 50°C 升温到 800°C ;

SEM 测试: 将复合材料放入马弗炉里在 600°C 下灼烧 10 min , 试样进行喷金处理, 加速电压 15 kV , 对炭层形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 样品的阻燃性能

(1) 垂直燃烧与 LOI。

表 2 为 PLA 及其复合材料的 LOI 和垂直燃烧结果。从表 2 可以看出, 纯 PLA 的阻燃性能很差, LOI 只有 19.4% , 垂直燃烧没有级别, 并且滴落现象严重。单独加入质量分数 10% 的 AHP 的样品 PLA-1 的 LOI 提高到 23.6% , 可以通过 UL94 V-2 级别。单独加入质量分数 10% 的 IFR 的样品 PLA-2 虽然 LOI 大幅提高到 31.6% , 可以通过 UL94 V-0 级别, 但是滴落现象依然严重。而对于 IFR 与 AHP 以 $5:5$ 比例复配后的样品 PLA-3,

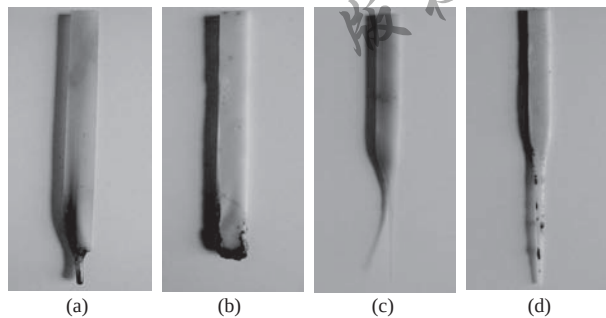
虽然 LOI 和垂直燃烧级别较 PLA-2 有一定程度的降低,但是垂直燃烧过程前 10 s 无滴落现象。在此基础上添加少量的 SSA,实验发现, PLA-4 不仅有一定程度的抗滴落现象,垂直燃烧还可以通过 UL 94 V-0 级别。

表 2 PLA 及其复合材料的 LOI 和垂直燃烧结果

样品编号	LOI/%	UL 94	滴落情况
PLA-0	19.4	NR	*
PLA-1	23.6	V-2	*
PLA-2	31.6	V-0	*
PLA-3	26.0	V-2	-
PLA-4	25.9	V-0	-

* 表示垂直燃烧过程前 10 s 存在滴落现象, - 表示前 10 s 无滴落现象。

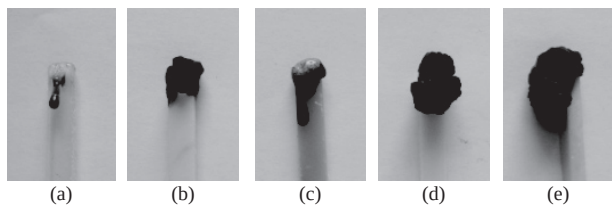
PLA-2 与 PLA-4 垂直燃烧之后的照片如图 1 所示, LOI 测试之后的照片如图 2 所示。PLA-2 在前 10 s 燃烧过程中有明显的熔滴现象,而 PLA-4 有明显的成炭现象,而后 10 s 二者都有滴落现象, PLA-2 由于滴落严重,所剩样条比较少。由图 2 可以看出,纯 PLA 在 LOI 测试之后成炭量很少。加入 AHP 后成炭量增加,加入 IFR 的 PLA-2 虽然有成炭但是存在严重的熔滴现象。IFR 与 AHP 复配之后的 PLA-3,由于协同作用,成炭量比较大而无熔滴现象。尤其是当加入 SSA 之后, PLA-4 成炭量更多。



垂直燃烧过程前 10 s: a—PLA-2; b—PLA-4;

垂直燃烧过程后 10 s: c—PLA-2; d—PLA-4

图 1 PLA-2, PLA-4 在垂直燃烧过程前 10 s 和后 10 s 的照片



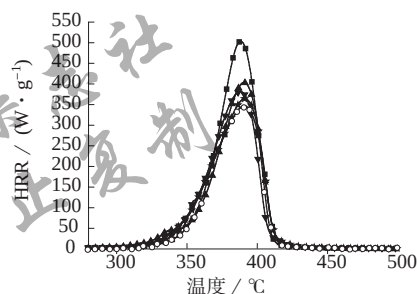
a—PLA-0; b—PLA-1; c—PLA-2; d—PLA-3; e—PLA-4

图 2 PLA 及其复合材料在 LOI 测试之后的照片

(2) MCC 热分析。

图 3 为 PLA 及其复合材料在 1 °C / s 热流速

率下经 MCC 测试后的热释放速率 (HRR) 曲线,相关数据列于表 3。PLA-0, PLA-1, PLA-2, PLA-3, PLA-4 的 HRR 峰值 (PHRR) 分别为 503.8, 403.0, 381.5, 364.1, 349.2 W/g。由此发现,阻燃 PLA 的 PHRR 较纯 PLA 均有不同程度的降低,其中 PLA-3 与 PLA-4 降低明显,尤其是添加少量 SSA 的 PLA-4 的 PHRR 降低最为显著。这与表 3 中相应热释放容量 (HRC) 结果相似。PLA-3 与 PLA-4 的 HRC 由纯 PLA 的 513 J/(g·K) 分别降低到 369 J/(g·K) 与 357 J/(g·K)。结果说明, IFR 与 AHP 的复配以及适量 SSA 的加入,可以使 PLA-4 达到良好的阻燃效果。可以推断, SSA 与 IFR 和 AHP 在 PLA 中存在协同作用。这种协同作用的存在有效降低了 PLA 在燃烧过程中的 HRC 与 PHRR。



■—PLA-0; ▲—PLA-1; ▼—PLA-2; ★—PLA-3; ○—PLA-4
图 3 PLA 及其复合材料在 1 °C / s 热流速率下的 HRR 曲线

表 3 MCC 实验的部分记录数据

样品编号	HRC / [J · (g · K) ⁻¹]	PHRR / (W · g ⁻¹)	THR ⁽¹⁾ / (kJ · g ⁻¹)	T _{PHRR} / °C
PLA-0	513	503.8	19.9	385.9
PLA-1	407	403.0	17.4	386.7
PLA-2	387	381.5	17.2	383.1
PLA-3	369	364.1	17.6	384.8
PLA-4	357	349.2	17.5	384.2

注: THR 为总热释放量。

2.2 样品的降解与热降解情况

表 4 为 PLA 及其复合材料的重均分子量 (M_w) 和 M_n 。

表 4 PLA 及其复合材料的 M_w 和 M_n

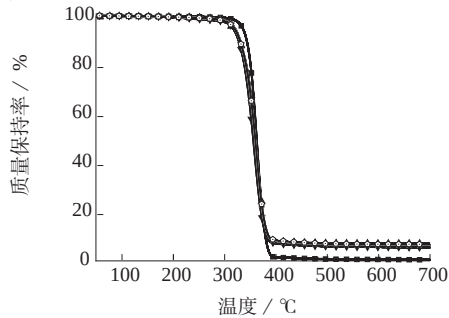
样品编号	M_w	M_n	PDI ⁽¹⁾
PLA-0	13.9×10^4	7.9×10^4	1.76
PLA-1	13.2×10^4	7.6×10^4	1.74
PLA-2	12.4×10^4	7.4×10^4	1.68
PLA-3	12.7×10^4	7.5×10^4	1.70
PLA-4	11.2×10^4	6.8×10^4	1.65

注: 1) PDI 为分散性指数。

与纯 PLA 相比, PLA-1, PLA-2 与 PLA-3 样品的分子量在加工后虽有降低,但是变化不大。相比之下, PLA-4 的 M_w 和 M_n 在加工后由纯 PLA 的 13.9×10^4 和 7.99×10^4 降低到 11.29×10^4 和

6.89×10^4 ,降低幅度最为明显。说明 IFR 与 AHP 对 PLA 存在降解作用,但程度很小,当加入 SSA 之后, M_w 和 M_n 降低程度相对较大,由此推断, SSA 在加工过程中对 PLA 有一定程度的降解作用。

PLA 及其复合材料的热稳定性可从图 4 观察得到,相关数据列于表 5。从 TG 曲线可以看出,阻燃剂的引入降低了复合材料的热稳定性。其中以 PLA-2 分解初期的热稳定性最低,这可能是由于 N_2 气氛下阻燃剂 IFR 在较低温度下首先发生了自身降解或是引发一些其它的化学反应。PLA-3 的热稳定性反而有所提高,这可能是由于 AHP 的加入促进了 IFR 的交联反应。但在该阻燃剂配比基础上引入适量 SSA 的 PLA-4,其热稳定性较 PLA-3 降低,认为是由于 SSA 的加入加速了 IFR 与 PLA 的降解。另外, PLA-3 的残炭率位于 PLA-1 和 PLA-2 的之间。但是由于成炭质量还不够高它只能通过 UL 94 V-2 级别。因此,只有形成一个高质量的膨胀型的炭层(如 PLA-4)才可以通过 UL94 V-0 级别,并且起到抗滴落的作用。PLA-4 在 700℃ 的残炭率为 6.8%,较 PLA-3 的 6.5% 多 0.3%。又因为 SSA 的加入会对 PLA 在加工过程中产生降解作用,因此推断, SSA 在 PLA 的燃烧过程中存在一定的促进成炭作用。考虑到 SSA 的加入会对 PLA 在加工过程中产生降解作用,由此认为, SSA 在 PLA 的燃烧过程中能够促使断链及时反应交联成炭,最终结果表现为促进成炭。



■—PLA-0; ▲—PLA-1; ▼—PLA-2; ★—PLA-3; ○—PLA-4

图 4 PLA 及其复合材料的 TG 曲线

表 5 PLA 复合材料的热降解数据

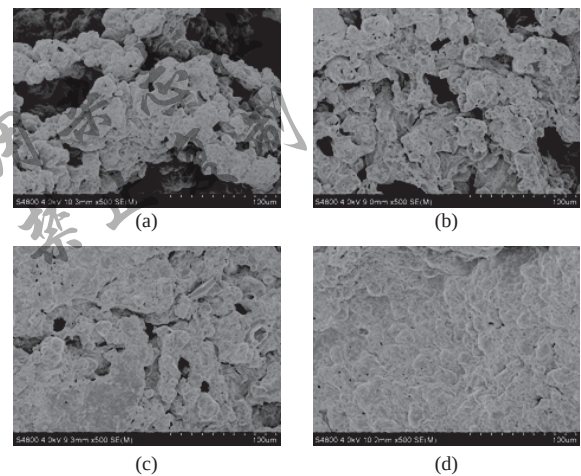
样品编号	$T_{-2\%}/^\circ\text{C}$	$T_{-5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{-10\%}/^\circ\text{C}$	$T_{-50\%}/^\circ\text{C}$	残炭率 / (700℃) %
PLA-0	322.9	335.6	343.6	363.1	0.4
PLA-1	298.1	315.6	329.3	361.5	7.2
PLA-2	288.2	317.0	327.9	356.3	5.5
PLA-3	300.7	320.1	330.6	359.9	6.5
PLA-4	296.7	319.1	330.4	360.3	6.8

注: $T_{-2\%}$, $T_{-5\%}$, $T_{-10\%}$, $T_{-50\%}$ 分别为质量损失率为 2%, 5%, 10%,

50% 的温度。

2.3 炭层的微观形貌分析

对 PLA-3 和 PLA-4 内外炭层的微观形貌进行观察,图 5 为 PLA-3 和 PLA-4 内外层炭层的微观形貌照片。由图 5 可见, PLA-3 炭层的内外表面局部虽比较致密,强度较高,但存在大的孔洞,因此不能有效抵御外来热量侵袭以及阻止基体中小分子物质的不断溢出。相比之下, PLA-4 所形成的炭层不仅量大而且炭层膨胀、致密,内外表面的孔洞比较少。因此, PLA-4 能够有效保护住基体,起到隔离作用。这与 PLA-3 虽然具有一定抗滴落效果但最终只能通过 UL 94 V-2 级别,而 PLA-4 滴落现象有更大改善,与通过 UL 94 V-0 级别的实验事实相符。因此,适量 SSA 的加入不仅可以提高成炭量,对成炭质量也有很大改善。



a—PLA-3 内层; b—PLA-3 外层; c—PLA-4 内层; d—PLA-4 外层

图 5 PLA-3 和 PLA-4 内外层炭层的微观形貌照片

3 结论

(1) LOI 和垂直燃烧结果表明,适量 SSA 的加入可以提高 PLA 复合材料的垂直燃烧级别。MCC 数据进一步表明,适量 SSA 的加入可以使材料的 PHRR, HRC 有一定程度的降低,阻燃效果提高。

(2) 分子量测试结果表明, SSA 的加入使 PLA 在加工过程中存在一定程度的降解。TG 测试结果则显示,适量 SSA 的加入能够促使 PLA 燃烧时的成炭作用。适量的 SSA 的加入能够促使断链及时反应成炭,使燃烧朝向促进成炭的方向发展。

(3) 适量 SSA 加入可以有效促进炭层的形成,较强的炭层又可以改善熔体滴落现象。因此,适量 SSA 的加入能够提高 PLA 的阻燃级别,同时起到较好的抗熔滴作用。

(4) 通过 SEM 对炭层形貌的观察,发现适量

SSA 的加入可以提高炭层的成炭质量,所形成的炭层膨胀致密,能够有效隔离热量与可燃气体对基体的侵蚀。能够在 PLA/IFR/AHP 体系的基础上进一步提高阻燃作用。这些结果从实践上证明了 SSA 具有一定的催化成炭作用。

参考文献

- [1] Qi Feng, Wu Jie, Li Hao, et al. Recent research and development of PLGA / PLA microspheres / nanoparticles: A review in scientific and industrial aspects[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2019, 13(1):14–27.
- [2] Serino G, Rao W, Iezzi G, et al. Polylactide and polyglycolide sponge used in human extraction sockets: bone formation following 3 months after its application[J]. *Clinical Oral Implants Research*, 2008, 19(1):26–31.
- [3] Slomkowski S, Penczek S, Duda A. Polylactides-an overview[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(5):436–447.
- [4] Guo Yichen, He Shan, Zuo Xianghao, et al. Incorporation of cellulose with adsorbed phosphates into poly(lactic acid) for enhanced mechanical and flame retardant properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144:24–32.
- [5] Xu Miaojun, Xia Siyu, Liu Chuan, et al. Preparation of poly(phosphoric acid piperazine) and its application as an effective flame retardant for epoxy resin[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(5):655–664.
- [6] Jia Lin, Zhang Wenchao, Tong Bin, et al. Crystallization, mechanical and flame-retardant properties of poly(lactic acid) composites with DOPO and DOPO-POSS[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(7) : 871–879.
- [7] Mngomezulu M E, Luyt A S, Chapple S A, et al. Poly(lactic acid)-starch / expandable graphite(PLA-starch / EG) flame retardant composites[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2018, 6(1):26–37.
- [8] Liu Gousheng, Gao Shang. Synergistic effect between aluminum hypophosphite and a new intumescent flame retardant system in poly(lactic acid)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(23):DOI:10.1002/app.46359.
- [9] Yang Wei, Song Lei, Hu Yuan, et al. Enhancement of fire retardancy performance of glass-fibre reinforced poly(ethylene terephthalate) composites with the incorporation of aluminum hypophosphite and melamine cyanurate[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(5):1 057–1 065.
- [10] Chen Li, Luo Yuan, Hu Zhi, et al. An efficient halogen-free flame retardant for glass-fibre-reinforced poly(butylene terephthalate) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(2):158–165.
- [11] Yang Wei, Hu Yuan, Tai Qilong, et al. Fire and mechanical performance of nanoclay reinforced glass-fiber / PBT composites containing aluminum hypophosphite particles[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(7):794–800.
- [12] Braun U, Scharrel B, Fichera M A, et al. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fiber reinforced polyamide 6,6[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(8):1 528–1 545.
- [13] 卢兆有,王洪国,毛致远,等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的制备及其催化性能研究 [J]. *合成化学*, 2017, 25(11):933–937.
Lu Zhaoyou, Wang Hongguo, Mao Zhiyuan, et al. Preparation and catalytic performance research of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid catalyst[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2017, 25(11):933–937.
- [14] 许大蔚,蒋永发,黎杰鹏,等. 固体超强酸催化对不饱和聚酯绿色生产的影响 [J]. *热固性树脂*, 2016, 31(3):45–49.
Xu Dawei, Jiang Yongfa, Li Jiepeng, et al. Studies on the effect of solid superacid catalysis on the green production of unsaturated polyester[J]. *Thermosetting Resin*, 2016, 31(3):45–49.
- [15] 陈焕章,张悦,冯雪,等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2018, 37 (5):1 795–1 803.
Chen Huanzhang, Zhang Yue, Feng Xue, et al. Research progress of $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ solid superacid catalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(5):1 795–1 803.
- [16] 朱建良,付文雅,梁金花,等. 酯化反应中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{氧化物}$ 固体超强酸催化剂的研究进展 [J]. *南京工业大学学报:自然科学版*, 2018, 40(6):117–123.
Zhu Jianliang, Fu Wenya, Liang Jinhua, et al. Research development on $\text{SO}_4^{2-}/\text{oxide}$ solid superacid catalyst for esterification reaction[J]. *Journal of Nanjing Tech University: Natural Science Edition*, 2018, 40(6):117–123.
- [17] Moradi L, Mirzaei M. Immobilization of lewis acidic ionic liquid on perlite nanoparticle surfaces as a highly efficient solid acid catalyst for the solvent-free synthesis of xanthene derivatives[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(35):19 940–19 948.
- [18] Burnett D L, Oozeerally R, Pertiwi R, et al. A hydrothermally stable ytterbium metal-organic framework as a bifunctional solid-acid catalyst for glucose conversion[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(76):11 446–11 449.
- [19] 欧育湘,陈宇,王筱梅. 阻燃高分子材料 [M]. 北京:国防工业出版社, 2001:33–34.
Ou Yuxiang, Chen Yu, Wang Xiaomei. Flame retardant polymer material[M]. Beijing:Defence Industry Press, 2001:33–34.