

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.021

聚合受阻胺对膨胀阻燃聚丙烯性能影响

黄健光,姜佳丽,农彦彦,梁敏仪,张焜琨,冯才敏,吴海燕,陈裕东

(顺德职业技术学院轻化与材料学院,广东佛山 528333)

摘要:采用四甲基哌啶胺、乙二胺和三聚氰氨为原料,制备了聚合受阻胺,采用傅立叶变换红外光谱和元素分析进行了表征。将聚合受阻胺添加到多聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)复配成的膨胀型阻燃剂中,制备成膨胀阻燃聚丙烯(PP)复合材料。研究了聚合受阻胺用量对膨胀阻燃 PP 复合材料阻燃性能的影响,并对阻燃协同作用机理进行了初步分析。结果表明,添加少量聚合受阻胺可明显提高膨胀阻燃 PP 复合材料的阻燃性能,当 APP/PER/聚合受阻胺添加量分别为 15%,5%和 2.0%时,膨胀阻燃 PP 复合材料的极限氧指数达到 28.4%,垂直燃烧达到 V-0 级。热重分析和热重-质谱联用测试结果表明,聚合受阻胺延迟了复合材料的热降解行为,提高了残炭量,减缓了 CO 和 CO₂ 的产生速率,体现了自由基捕捉功能。扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱和激光拉曼光谱测试结果表明,添加聚合受阻胺后,复合材料形成更多的膨胀型残炭,且在残炭中 C 元素的含量提高,保留更多的 C—H 结构。

关键词:聚丙烯;聚合受阻胺;膨胀阻燃;阻燃机理;自由基捕捉

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)04-0123-06

Effects of Hindered Amine Polymer on Performance of Intumescent Flame Retardant Polypropylene Composites

Huang Jianguang, Jiang Jiali, Nong Yanyan, Liang Minyi, Zhang Yikun, Feng Caimin, Wu Haiyan, Chen Yudong

(College of Light Chemical Industry and Materials Engineering, Shunde Polytechnic, Foshan 528333, China)

Abstract: Hindered amine polymer was synthesized by using 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, ethylenediamine and cyanuric chloride, and it was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and elemental analysis. It was added into ammonium polyphosphate (APP) and pentaerythritol (PER) mixture to form intumescent flame retardant. The intumescent flame retardant polypropylene (PP) composites was prepared. The effects of hindered amine polymer content on the flame retardant properties of PP composite were investigated, and the synergistic mechanism between APP/PER and hindered amine polymer was revealed. The results show that the flame retardancy of intumescent flame retardant PP composite can be significantly improved by adding a small amount of hindered amine polymer. When the addition of hindered amine polymer is 2.0%, the LOI value of composite is 28.4%, and the Vertical combustion level reaches V-0. Thermogravimetric-mass spectrometry results show that hindered amine polymer delays the thermal degradation of PP composite with more char residue, and slows production rate of CO and CO₂ which presents radical trap effect. The scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy and laser Raman spectroscopy results reveal that hindered amine polymer improves composites to form more char residue and remained more C—H structure in the char.

Keywords: polypropylene; hindered amine polymer; intumescent flame retardant; flame retardant mechanism; free radical trapping

聚丙烯(PP)的极限氧指数(LOI)约为 17%,易燃,且容易滴落,对其进行阻燃改性很有必要^[1-4]。常用的添加型阻燃剂中,磷-氮类膨胀型阻燃剂(IFR),由于其环保特性和较为高效特点而受广泛青

睐^[5-8],但目前 IFR 的阻燃效率还有提高空间^[9-11]。受阻胺对高聚物的光氧降解反应有很好的抑制效果,能捕捉降解过程中的自由基,也能抑制燃烧过程产生的自由基^[12-13]。

基金项目:广东省教育厅创新强校类项目(2018GKTSCX001),2020 年攀登计划项目(pdh2020b1364)

通讯作者:冯才敏,副教授,博士,主要从事聚合物改性、膨胀阻燃方面的研究 E-mail: minsonfeng@126.com

收稿日期: 2020-02-17

引用格式:黄健光,姜佳丽,农彦彦,等. 聚合受阻胺对膨胀阻燃聚丙烯性能影响[J]. 工程塑料应用,2020,48(4): 123-128.

Huang Jianguang, Jiang Jiali, Nong Yanyan, et al. Effects of hindered amine on performance of intumescent flame retardant polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 123-128.

基于上述考虑,笔者以三聚氯氰和四甲基哌啶胺为原料,制备了聚合受阻胺^[6],以最常用的聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)阻燃复配体系为研究对象,在APP/PER质量比为3:1的基础上,研究了自制聚合受阻胺对聚丙烯(PP)阻燃性能和热降解行为的影响,并对阻燃协效机理进行了初步探索。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP): T30S, 中国石化茂名分公司;

三聚氯氰: 工业品, 营口三征有机化工股份有限公司;

APP: 工业品, 深圳华研阻燃材料有限公司;

四甲基哌啶胺: 化学纯, 郑州阿尔法化学试剂有限公司;

PER、二氧六环、乙二胺: 化学纯, 广州化学试剂厂;

抗氧化剂: 1010, 168, 市售。

1.2 主要仪器及设备

小型双辊混炼机: HL-200 型, 吉林大学科教仪器厂;

压片机: LD-S-20 型, 美国莱伯泰科公司;

傅立叶变换红外光谱仪(FTIR): 6700 型, 美国热电公司;

元素分析仪: Vario EL cube 型, 德国 Elementar 公司;

LOI 分析仪: HC-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

综合垂直燃烧仪: CZF-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

热重(TG)分析仪: Q500 型, 美国 TA 公司;

热重质谱(TG-MS)联用仪: Thermo Mass 型, 日本理学公司;

扫描电子显微镜(SEM): SU8010 型, 日本日立公司;

激光拉曼光谱(LRS)仪: Renishaw inVia 型, 英国雷尼绍公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪: ESCALAB 250 型, 美国热电公司。

1.3 聚合受阻胺的合成

在带有机械搅拌、回流冷凝管和恒压漏斗的 500 mL 的四口烧瓶中加入 100 mL 二氧六环, 置于冰浴中, 冷却到 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$, 加入 0.1 mol 三聚氯氰, 搅拌情况下滴加 0.1 mol 四甲基哌啶胺, 得到一取代物; 油浴升温到 40°C , 滴加 0.05 mol 乙二胺, 反应

4 h, 得到二聚体; 油浴升温到 120°C , 滴加 0.05 mol 乙二胺, 反应 8 h, 得到产物聚合受阻胺^[3,6]。产物为微黄色, 产率为 92.1%。产物的结构式如图 1 所示。

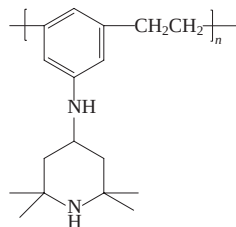


图 1 聚合受阻胺的结构式

1.4 膨胀阻燃 PP 复合材料的制备

按照表 1 的实验配方, 当混炼机的腔体温度达到 170°C 后, 将 PP 加入混炼机中进行混炼; 待 PP 熔融后, 加入事先混合均匀的其它助剂, 混炼 8 min, 转子速度为 60 r/min, 制得膨胀阻燃 PP 复合材料; 最后, 按照相关测试标准在压片机上压片, 用万能制样机制成标准测试样品, 备测。

表 1 实验配方

样品 编号	PP	APP	PER	抗氧化剂 1010	抗氧化剂 168	聚合 受阻胺 %
JHA-0	79.8	15	5	0.1	0.1	0
JHA-1	79.7	15	5	0.1	0.1	0.1
JHA-2	79.5	15	5	0.1	0.1	0.3
JHA-3	79.3	15	5	0.1	0.1	0.5
JHA-4	78.8	15	5	0.1	0.1	1
JHA-5	77.8	15	5	0.1	0.1	2

1.5 性能测试

FTIR 分析: 经过溴化钾压片后进行 FTIR 测试。

元素分析: 称取 5 mg 样品, 进行 CHNS 和 O 模式测试。

LOI 按 GB/T 2406.1-2008 测试。

垂直燃烧级别按 UL94-2009 测试, 样品厚度 3.2 mm。

TG 分析: 空气流速为 60 mL/min, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试范围 $50 \sim 700^{\circ}\text{C}$, 样品约 5 mg。

TG-MS 联用分析: 在高纯氩气气氛下, 从室温升到 800°C , 升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气流为 20 mL/min, 样品量为 10 mg。

SEM 测试: 取 1 cm^2 的样品, 在 500°C 马弗炉中煅烧不同时间, 得到的残炭冷却后, 采用液体胶固定, 直接采用低电压模式对样品残炭进行观察, 未喷金, 观测电压为 2 kV。

LRS 测试: 取少量 500°C 热处理 10 min 后的残炭, 置于载玻片上, 观察残炭的两个特征峰 G 和 D 带的变化, 使用激光源为 Ar^+ , 测试激光波长

514.5 nm。

XPS 分析: 激发源为单色 Al K_{α} (1486.6 eV), 功率 150 W, X 射线束斑 500 μm , 扫描模式为 CAE, 透镜模式为 Large Area XL, 全谱扫描通能为 150 eV, 窄谱扫描通能为 20 eV, 荷电校正以表面污染 C1s (284.8 eV) 为标准进行能量校正。

2 结果与讨论

2.1 聚合受阻胺的结构分析

聚合受阻胺的 FTIR 谱图如图 2 所示。

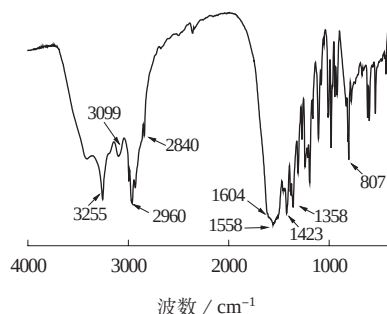


图 2 聚合受阻胺的 FTIR 谱图

从图 2 可以看出, 3255 cm^{-1} 处的峰是 N—H 的吸收峰, 2960 cm^{-1} 和 2840 cm^{-1} 的峰是 C—H 的吸收峰, 1559, 1508 cm^{-1} 和 1423 cm^{-1} 处出现了三嗪环 C=N 双键的吸收峰; 850 cm^{-1} 的峰是三嗪环上 C=N 双键的吸收峰, 850 cm^{-1} 处的 C—Cl 峰消失, 说明三嗪环上的 C—Cl 键反应完毕^[12-13]。

元素分析测试结果为: C : 57.02%, H : 9.34%, N : 33.64% 与理论计算值 C : 57.34%, H : 9.22%, N : 33.44% 相近。由此可见, 所制备的产物与预期吻合。

2.2 聚合受阻胺用量对膨胀阻燃 PP 复合材料阻燃性能的影响

在保持 APP 和 PER 添加量分别为 15% 和 5%, 即 APP 与 PER 质量比 3 / 1 的情况下, 考察了聚合受阻胺用量对膨胀阻燃 PP 复合材料阻燃性能的影响, 结果列于表 2。

表 2 不同聚合受阻胺用量的膨胀阻燃 PP 复合材料的阻燃性能

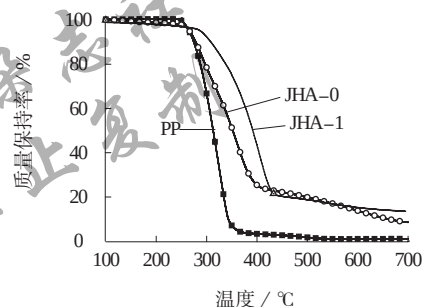
样品编号	聚合受阻胺	LOI	垂直燃烧等级
JHA-0	0	26.6	V-0
JHA-1	0.1	27.5	HB
JHA-2	0.3	27.7	HB
JHA-3	0.5	27.8	HB
JHA-4	1	28.6	HB
JHA-5	2	28.4	V-0

从表 2 可看出, 只添加 APP/PER 阻燃剂时, 膨胀阻燃 PP 复合材料 (JHA-0 样品) 的 LOI 只达到 26.6%, 勉强达到 V-0 级; 加入聚合受阻胺后, 膨胀

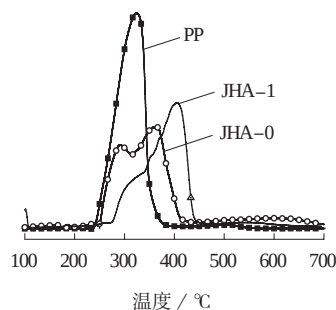
阻燃 PP 复合材料的 LOI 都有所提高, 但随着聚合受阻胺用量的增加, LOI 增幅逐渐减小; 其中, 聚合受阻胺添加量为 0.1% 时 LOI 增幅最大, 从原来的 26.6% 提高到 27.5%; 当聚合受阻胺添加量为 2% 时, LOI 达到 28.4%, 通过 V-0 级测试。由此可见, 添加自制的聚合受阻胺能有效地提高 LOI。由于聚合受阻胺是通过捕捉燃烧过程中的自由基, 减少材料降解成可燃气体, 也导致材料在燃烧时形成大量的低分子量物质, 且容易滴落。因此, 加入聚合受阻胺后, 膨胀阻燃 PP 复合材料的 LOI 提高, 但是垂直燃烧级别却下降^[13]。

2.3 膨胀阻燃 PP 复合材料 TG 分析

纯 PP 及其膨胀阻燃复合材料在空气气氛下的 TG 和微商热重 (DTG) 曲线如图 3 所示, 对应的 TG 数据列于表 3。



(a)



(b)

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 3 纯 PP 及其膨胀阻燃复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表 3 纯 PP 及其膨胀阻燃复合材料的 TG 分析结果

项目	PP	JHA-0	JHA-1
$T_{1\%}/^{\circ}\text{C}$	253.4	170.7	115
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	265.5	266.1	259.5
$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	313.0	352.0	341.3
$T_p/^{\circ}\text{C}$	324.2	291.5, 364.7	297.2, 347.2
$W_{600}/\%$	1.0	13.8	15.8
$W_{700}/\%$	1.0	8.5	14.1

注: $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别为膨胀阻燃 PP 复合材料失重 1%, 5% 和 50% 时的温度, T_p 为膨胀阻燃 PP 复合材料最大热失重速度对应的温度, W_{600} 和 W_{700} 为膨胀阻燃 PP 复合材料 600 °C 和 700 °C 时的残炭率。

由图3和表3可以看出,纯PP开始降解后,其TG曲线快速下降,且在DTG曲线上形成一个尖峰;当添加APP/PER阻燃剂后,膨胀阻燃PP复合材料(JHA-0样品)的TG曲线下下降坡度变缓,并向高温方向移动,DTG曲线上出现两个较矮的峰,说明降解速度下降;进一步复配聚合受阻胺后,TG曲线下下降坡度进一步放缓,在DTG曲线上形成两个降解峰,第一个降解峰低于JHA-0对应的第一个降解峰,形成更多残炭。由此可见,聚合受阻胺捕捉了PP热降解过程中产生的自由基,使其降解过程部分中断,降解产生小分子的速率变缓,从而提高了阻燃剂的阻燃效率^[13]。

2.4 膨胀阻燃PP复合材料TG-MS分析

对膨胀阻燃PP复合材料进行TGA-MS测试,选取CO和CO₂的变化曲线,结果如图4所示。

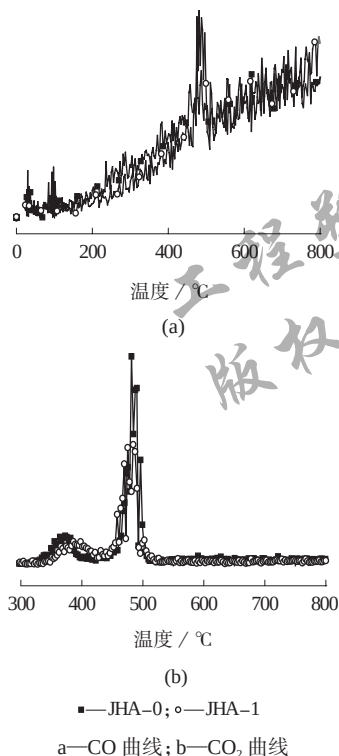


图4 膨胀阻燃PP复合材料的TG-MS测试结果

由图4可以看出,添加少量聚合受阻胺后,膨胀阻燃PP复合材料在热降解过程中,CO和CO₂产生的速率变缓。CO释放延迟,450~500℃的主峰略有提高。CO₂在300~400℃的小峰延迟出现,450~500℃的主峰下降。由此可见,聚合受阻胺减缓了材料降解成为CO和CO₂的速率;在450~500℃时,复合材料燃烧释放的CO₂减少,部分转化成为CO,同时,保留了更多的固体物质在凝聚相,这与TG测试结果一致^[14]。

2.5 膨胀阻燃PP复合材料SEM分析

选取JHA-0, JHA-1两种膨胀阻燃PP复合材料分别在500℃的马弗炉热处理不同时间(5, 10, 30 min),并对处理后的残炭进行SEM观察,结果如图5所示。

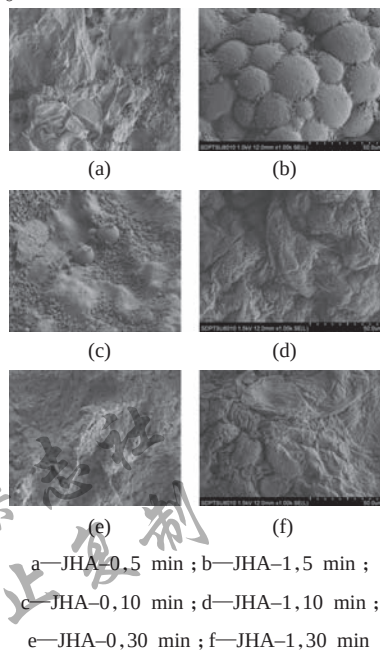


图5 膨胀阻燃PP复合材料燃烧后炭层的SEM照片(×1000)

从图5可以看出,两种膨胀阻燃PP复合材料在500℃的马弗炉中热处理不同时间后都能形成较为致密的炭层。未添加聚合受阻胺的膨胀阻燃PP的复合材料(JHA-0样品),燃烧后形成的炭孔相对较为疏松,降解时间为30 min时,炭层出现较多的小孔洞,不够蓬松,致密程度下降;而添加聚合受阻胺后,膨胀阻燃PP的复合材料(JHA-1样品)炭层的膨胀程度提高,致密程度有一定改善,降解时间为30 min时,表面仍然呈蓬松状态,无明显孔洞,说明加入聚合受阻胺后,有利于燃烧过程中保留更完善的炭层结构。由此可见,聚合受阻胺的加入有利于改善炭层的隔热隔氧的能力,从而提高复合材料的阻燃性能^[12-14]。

2.6 膨胀阻燃PP复合材料LRS分析

膨胀阻燃PP复合材料燃烧热降解10 min后残炭的LRS谱图如图6所示。

由图6可以看出,两种膨胀阻燃PP复合材料热降解后都能形成D峰(1360 cm⁻¹)和G峰(1580 cm⁻¹),说明残炭中均有晶体碳存在,即为聚芳香族型的结构,也存在一些无定形碳,如烷基、磷酸酯结构等一些缺陷和无定型碳^[14]。

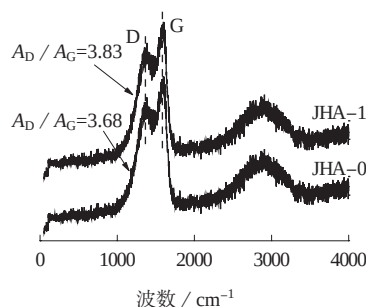


图6 膨胀阻燃PP复合材料燃烧后残炭的LRS谱图

D带和G带的峰面积比定义为碳材料的石墨化程度,用 R 表示。 R 值与残炭结晶化程度和微晶的尺寸成反比,即 R 值越大,石墨化程度越低,炭层的强度就会下降^[14-15]。利用Origin软件(v8.5)对谱图中的D和G峰进行分峰拟合并积分,得到相应的峰面积,求得 R 值分别为3.68和3.83。由此可见,添加聚合受阻胺后,残炭中保留的无定型碳稍有增加。说明,聚合受阻胺在燃烧时捕捉自由基,减缓了复合材料降解,从而保留更多的非晶碳。

2.7 膨胀阻燃PP复合材料XPS分析

膨胀阻燃PP复合材料燃烧后残炭的XPS全谱扫描谱图如图7所示,残炭的相对含量列于表4。

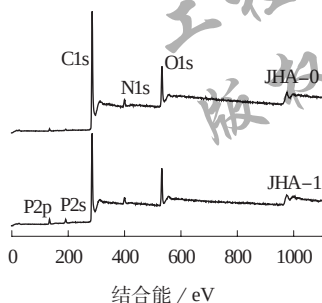


图7 膨胀阻燃PP复合材料燃烧后残炭的XPS全谱扫描谱图

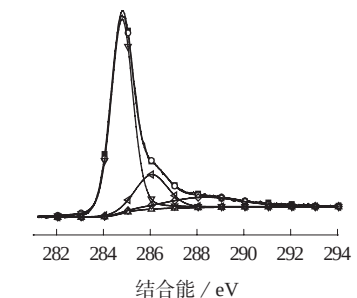
表4 膨胀阻燃PP复合材料燃烧后残炭中元素的相对含量 %

元素	JHA-0	JHA-1
O/C	0.244	0.195
P/C	0.038	0.012
N/C	0.066	0.047

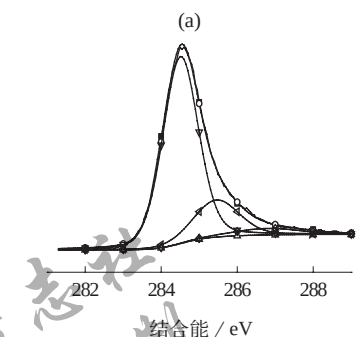
由图7和表4可以看出,两种膨胀阻燃PP复合材料都含有C, N, O和P四种元素,添加聚合受阻胺后, JHA-1样品的O/C, P/C和N/C的相对含量下降,说明复合材料燃烧后残炭的C含量有所提高。

膨胀阻燃PP复合材料燃烧后残炭的XPS的C1s谱图如图8所示,拟合结果列于表5。

由图8可以看出,位于284.7 eV附近的峰归属为芳香族和脂肪族C—H和C—C键^[15],位



■—测试曲线;○—拟合曲线;△—基线;
▽—284.7 eV;◇—286.8 eV;◀—285.3 eV



■—测试曲线;○—拟合曲线;△—基线;
▽—284.7 eV;◇—286.8 eV;◀—285.3 eV

a—JHA-0; b—JHA-1

图8 膨胀阻燃PP复合材料燃烧后残炭的XPS的C1s谱图

表5 膨胀阻燃PP复合材料燃烧后残炭的XPS的C1s拟合结果

样品	结合能 / eV	含量 / %	归属
JHA-0	284.8	69.3	C—H和C—C
	286.1	18.2	C—O, C—O—P或C—N
	288.3	12.5	C=O
JHA-1	284.5	75.8	C—H, C—C
	285.4	19.2	C—N
	286.8	5.0	C—O, C—O—P, C—N

于285.3 eV附近的峰归属于C—N键^[10],位于286.1 eV和286.8 eV的峰归属于C—O, C—O—P或C—N键^[15],位于288.3 eV附近的峰归属于C=O键。由表5可以看出,添加聚合受阻胺后,残炭中C—H和C—C的比例增大, C=O的比例明显减小,形成了部分C—O单键。由此可见,添加聚合受阻胺后,残炭保留了更多的C—C和C—H的结构,减缓了复合材料降解形成CO和CO₂。

3 结论

(1) 采用FTIR和元素分析对合成的聚合受阻胺进行了分析,所得产物与设计结构相符。

(2) 在APP/PER膨胀阻燃体系中,添加少量自制的聚合受阻胺可以明显改善膨胀阻燃PP复合材料的阻燃性能。当聚合受阻胺添加量为2.0%时,膨胀阻燃PP复合材料的LOI从26.6%增加到

28.4%,且通过垂直燃烧 V-0 级测试。

(3) TG 和 TG-MS 测试结果表明,添加聚合受阻胺减缓了 PP 的热降解速率和 CO 和 CO₂ 的产生速率,提高了残炭率,表现出明显的自由基捕捉功能。

(4) SEM, XPS 和 LRS 分析结果表明,加入聚合受阻胺后的膨胀阻燃 PP 复合材料燃烧后,保留了更多的 C 和 C—H 结构,并且膨胀程度提高,在一定程度上降低了石墨化程度,提高了阻隔的能力,进而提高了复合材料的阻燃性能。

参考文献

- [1] Feng Caimin, Liang Minyi, Jiang Jiali, et al. Synergistic effect of a novel triazine charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant properties of halogen-free flame retardant polypropylene composites[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 627:83–90.
- [2] 马俊,蔡绪福,何露,等.一种磷-氮阻燃剂的合成及其在聚丙烯中的应用[J]. *塑料工业*, 2019, 47(12):97–101.
Ma Jun, Cai Xufu, He Lu, et al. Synthesis of a nitrogen and phosphorus flame retardant and its application in polypropylene[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(12):97–101.
- [3] Feng Caimin, Li Zongwen, Liang Minyi, et al. Preparation and characterization of a novel oligomeric charring agent and its application in halogen-free flame retardant polypropylene[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 111:238–246.
- [4] 马立群,肖添远,孟爽,等.磷系阻燃剂在常用塑料中的应用进展[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(11):136–139.
Ma Liqun, Xiao Tianyuan, Meng Shuang, et al. Application progress of phosphorous flame retardant in common plastics[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(11):136–139.
- [5] 田琴,罗继勇,张道海,等.OMMT 对 PP/IFR/OMMT 复合材料性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(12):32–36.
Tian Qin, Luo Jiyong, Zhang Daohai, et al. Effects of OMMT on properties of PP/IFR/OMMT composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(12):32–36.
- [6] 钟志强,胡志,梅青.三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其阻燃聚丙烯的性能[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(3):122–127.
Zhong Zhiqiang, Hu Zhi, Mei Qing. Synthesis of melamine polyphosphate and properties of flame retardant polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(3):122–127.
- [7] 鲁哲宏,李豪,任艳蓉,等. ADP 协效 APP/PER 阻燃 PP 的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(1):138–142.
Lu Zhehong, Li Hao, Ren Yanrong, et al. Preparation and properties of ADP synergistic APP/PER flame retardant PP[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(1):138–142.
- [8] 李丽英,杨玮婧,孟永智,等.磷-氮系膨胀型阻燃剂改性玻纤增强聚丙烯[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(9):115–119.
Li Liying, Yang Weijing, Meng Yongzhi, et al. Phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant modified glass fiber reinforced polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(9):115–119.
- [9] 胡晋,陈小随,彭凡畅,等.超支化聚磷酰胺膨胀型阻燃剂的制备及其协同聚磷酸铵对聚丙烯的阻燃性能研究[J]. *中国塑料*, 2020, 34(2):16–22.
Hu Jin, Chen Xiaosui, Peng Fanchang, et al. Synthesis of novel hyperbranched polyphosphoramidate intumescent flame retardant and its synergistic effect on flame retardancy of polypropylene with ammonium polyphosphate[J]. *China Plastics*, 2020, 34(2):16–22.
- [10] 刘晨曦,马航,胡波,等.焦磷酸哌嗪膨胀阻燃体系阻燃聚丙烯应用研究[J]. *塑料工业*, 2019, 47(11):130–133.
Liu Chenxi, Ma Hang, Hu Bo, et al. Study on the application of piperazine pyrophosphate intumescent flame retardant system in flame retardant polypropylene[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(11):130–133.
- [11] 石鹏翔,张健榜,王艳东,等.超支化三嗪成炭剂阻燃聚丙烯[J]. *中国塑料*, 2019, 33(11):18–21.
Shi Pengxiang, Zhang Jianbang, Wang Yandong, et al. Applications of hyperbranched triazine charring agent in flame-retardant polypropylene[J]. *China Plastics*, 2019, 33(11):18–21.
- [12] Xie Huali, Lai Xuejun, Li Hongqiang, et al. Remarkably improving the fire-safety of polypropylene by synergism of functionalized ZrP nanosheet and N-alkoxy hindered amine[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 116:61–73.
- [13] Lai Xuejun, Qiu Jiedong, Li Hongqiang, et al. Thermal degradation and combustion behavior of novel intumescent flame retardant polypropylene with N-alkoxy hindered amine[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 120:361–370.
- [14] Feng Caimin, Liang Minyi, Jiang Jiali, et al. Flame retardancy and thermal degradation behavior of efficient intumescent flame retardant LDPE composite containing 4A zeolite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 118(6):9–19.
- [15] 李雄杰,刘雨,邹国享,等.分子筛/受阻胺对膨胀阻燃聚丙烯的协同阻燃作用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(1):57–62.
Li Xiongjie, Liu Yu, Zou Guoxiang, et al. Synergistic effect of zeolite and hindered amine containing substances on intumescent flame retardant polypropylene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(1):57–62.