



# 沉淀法改性聚磷酸铵及其在水性环氧树脂中的阻燃性能

蔡菲<sup>1</sup>, 吴爽<sup>1</sup>, 孙锦涛<sup>1</sup>, 孙同同<sup>2</sup>, 司银松<sup>1</sup>, 傅雅琴<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 西安康本材料有限公司, 西安 710089)

**摘要:** 为了解决聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)水溶度高以及与聚合物基体相容度差的问题, 在APP表面原位合成超细氢氧化铝(Aluminium hydroxide, ATH)粒子, 探讨反应时间、反应温度和无水氯化铝用量对反应结果的影响, 并通过与水性环氧树脂(Waterborne epoxy, WEP)的结合验证改性方案的有效性。结果表明: 当温度为 60 °C、无水氯化铝用量为 2 g 和反应时间为 2 h 时, APP 的水溶度从 0.95 g/(100 mL)降低到 0.22 g/(100 mL), 比表面积从 1.24 m<sup>2</sup>/g 增大到 15.36 m<sup>2</sup>/g; SEM 图显示 APP 表面由光滑变得粗糙, TEM 图表明 ATH 粒子分布在 APP 的表面; 通过 FTIR、XRD 测试证明包覆在 APP 表面的为 ATH 粒子, TGA 测试表明 ATH@APP 的残炭量显著升高; 将改性后的 APP 与 WEP 结合后发现, 表面粗糙度的提高有效提高了 APP 在聚合物基体中的相容度, 燃烧测试也表明改性 APP/WEP 样条可以产生更厚更稳定的炭化层, 以抑制进一步的燃烧, 证实了沉淀法改性的 APP 可以有效提高 WEP 阻燃性能。

**关键词:** 聚磷酸铵; 氢氧化铝; 沉淀法改性; 阻燃水性环氧树脂

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2022) 01-0001-08

## Precipitation-modified ammonium polyphosphate and its flame retardant properties in waterborne epoxy resin

CAI Fei<sup>1</sup>, GAO Shuang<sup>1</sup>, SUN Jintao<sup>1</sup>, SUN Tongtong<sup>2</sup>, SI Yinsong<sup>1</sup>, FU Yaqin<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;  
2. Xi'an Carbon Materials Co., Ltd., Xi'an 710089, China)

**Abstract:** In order to improve the high water solubility of ammonium polyphosphate (APP) and poor compatibility between ammonium polyphosphate (APP) and polymer matrix, ultrafine aluminum hydroxide (ATH) particles were in situ synthesized on the surface of APP to explore the effects of reaction time, reaction temperature and the dose of anhydrous aluminum chloride on the reaction results. The effectiveness of this scheme was verified by the combination with waterborne epoxy resin (WEP). The experimental results showed that when the reaction temperature was 60 °C, the dose of anhydrous aluminum chloride was 2 g, and the reaction time was 2 h, the water solubility of APP decreased from 0.95 g/(100 mL) to 0.22 g/100 mL, and the specific surface area increased from 1.24 m<sup>2</sup>/g to 15.36 m<sup>2</sup>/g. The SEM image showed that the APP surface became rough. The TEM image showed that ATH particles were evenly distributed on the APP surface. The FTIR and XRD tests verified that ATH particles were coated on the APP surface. TGA test showed a significant increase in the carbon residue of ATH@APP. After combining the modified APP with WEP, it was found that the improvement of the surface roughness effectively improved the compatibility of APP in the polymer matrix. The combustion test also showed that the modified APP/WEP spline could be used to reduce a thicker and more stable carbonization layer to

收稿日期: 2021-03-06 网络出版日期: 2021-04-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003243)

作者简介: 蔡菲(1995—), 女, 江苏盐城人, 硕士研究生, 主要从事阻燃复合材料方面的研究。

通信作者: 傅雅琴, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

inhibit further combustion, indicating that the APP modified by precipitation method could effectively improve the flame retardant performance of WEP.

**Key words:** ammonium polyphosphate; aluminium hydroxide; precipitation modification; flame retardant waterborne epoxy resin

## 0 引言

聚磷酸铵 (Ammonium polyphosphate, APP) 为无卤阻燃剂的主要品种,是目前使用最广泛的阻燃剂之一<sup>[1-2]</sup>。APP 是含有磷、氮两种阻燃元素的聚磷酸盐,作为膨胀型阻燃体系的酸源和气源,与其他无卤阻燃助剂复配使用时可以获取优异的阻燃性能<sup>[3-5]</sup>。高聚合度的 APP 也有较大的水溶度,且极小的比表面积阻碍了其有机聚合物基体的相容,因此需要对 APP 进行改性处理以扩大其应用范围。

为了改善 APP 的吸湿性问题,通常通过以下三个途径进行改性:偶联剂改性、三聚氰胺改性以及微胶囊化改性<sup>[6-8]</sup>。偶联剂改性通常是本身具有一定阻燃性的硅烷、铝酸酯等物质加入 APP 中,在增强阻燃性的同时降低 APP 的水溶度<sup>[9-11]</sup>。三聚氰胺改性采用先包覆再交联的方法,将三聚氰胺与 APP 连接起来,可以改善其吸湿性<sup>[12-14]</sup>,但并不能很好地解决 APP 与有机基体的相容性问题。研究者利用溶胶-凝胶法<sup>[15]</sup>、硅溶胶包覆<sup>[16]</sup>等微胶囊化改性技术改善吸湿性的同时提高 APP 的表面能,并避免其在聚合物基体中发生迁移。

微胶囊化改性的关键就是根据所需的阻燃基体种类选用合适的囊材,既改善 APP 在应用中的问题,又提高其阻燃性能<sup>[17]</sup>。氢氧化铝 (Aluminum hydroxide, ATH) 具有表面能高、阻燃性能好的优势<sup>[18]</sup>,同时有研究表明包覆 ATH 可以改善吸湿性<sup>[19]</sup>。本文采用沉淀法,在 APP 表面原位合成 ATH,研究反应条件对改性效果的影响,并将改性产物与水性环氧树脂 (Waterborne epoxy, WEP) 结合,通过阻燃表征验证改性效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:APP(高聚,阿拉丁试剂有限公司)、无水氯化铝(AR,麦克林试剂有限公司)、氨水(杭州高晶精细化工有限公司)、固含量为 50% 的水性环氧树脂 EP-20(浙江安邦新材料有限公司)、室温水性固化剂(AB-HGF,浙江安邦新材料有限公司)和去离子水(实验室自制)。

### 1.2 改性 ATH@APP 的制备

将 50 g APP 加入乙醇中形成悬浮液,转移到装有搅拌磁子和冷凝管的三口烧瓶中;用 10 mL 去离子水溶解无水氯化铝粉末,缓慢加入烧瓶中,搅拌 20 min 至完全均匀,再缓慢加入 5 mL 氨水继续搅拌直至溶液 pH 值为 8,恒温水浴状态下分别静置沉淀 1、2 h 和 3 h,最后将沉淀产物进行抽滤、洗涤,烘干之后粉碎成粉末待用。

### 1.3 改性 ATH@APP/WEP 复合材料的制备

将 2.64 g APP 及 ATH@APP 加入去离子水中形成悬浮液,再加入 40.00 g 水性环氧树脂乳液搅拌均匀,最后再加入 10 g 水性固化剂 AB-HGF,高速剪切下形成均匀质量分数均为 10% 的混合乳液,混合乳液经过冷冻干燥后得到白色复合粉末。利用平板硫化机,在 120 °C,10 MPa 条件下压制成样条,冷却后裁剪待测。

### 1.4 改性阻燃剂及复合材料的表征

a) 形貌表征:采用扫描电子显微镜 (ZEISS, ultra55) 观察改性前后 APP 的形貌及表面成分变化,以及 APP 改性前后在 WEP 中的相容情况;采用透射电子显微镜 (JEOL, 120 kV) 观察 ATH 粒径大小及分布。

b) 结构表征:采用 Nicolet-5700 型傅立叶红外光谱对 APP 和 ATH@APP 进行测试,使用 KBr 压片制样,设定检测波数范围为 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 64 次;采用 D8 discover 型 X 射线衍射分析 APP 和 ATH@APP 的晶型变化,以 2( $^{\circ}$ )/min 的扫描速率进行观察,扫描范围为 3 $^{\circ}$  ~ 80 $^{\circ}$ 。

c) 采用 BeiShiDe 3H-2000 型比表面积及孔径分析仪对 APP 改性前后的比表面积进行测定,并通过《化学品 水溶解度试验》(GB/T 21845—2008) 标准水溶度测试测定改性前后水溶度的变化。

d) 热性能分析:采用 Mettler Toledo 热重分析仪对添加 APP 及改性 APP 的环氧树脂复合材料的热稳定性能进行测试;样品质量 10 mg,氮气气氛下,升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,氮气流速为 50  $\text{mL}/\text{min}$ ,温度范围为 25 ~ 700  $^{\circ}\text{C}$ 。

e) 阻燃性能测试:采用 TTech-GBT2406-2 型智

能临界氧指数分析仪测定添加 APP 及改性 APP 的环氧树脂复合材料的极限氧指数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的确定与优化

表 1 为反应温度、反应时间以及无水氯化铝的用量对 APP 改性效果影响,各条件下样品命名为 APP 及 APP #1—8。由表 1 可知,反应温度越高,原位合成度越高;同一反应温度下,无水氯化铝用量为 1.00 g 时,比表面积随着反应时间增长而下降,其原因可能是过量的氨水与氯化铝产生过多的氯化铵而导致的结果;无水氯化铝为 2.00 g 时比表面积在不同的反应时间下没有明显差距,说明无水氯化铝的用量适宜,可以最大程度反应生成氢氧化铝沉淀。结合表 1 的数据和图 2 结果,可以初步判断当反应温度为 60 ℃,反应时间为 2 h,无水氯化铝用量为 2.00 g 时是改性的较佳反应条件,APP 的比表面积由 1.24 m<sup>2</sup>/g 增大到 15.36 m<sup>2</sup>/g,水溶度则从 0.95 g/(100 mL)降低到 0.22 g/(100 mL)。

表 1 不同实验条件下改性 APP 的比表面积和水溶度

样品名称	反应温度/℃	反应时间/h	无水氯化铝/g	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	水溶度/(g·(100 mL) <sup>-1</sup> )
APP	—	—	—	1.24	0.95
APP #1	40	1	1	8.57	0.44
APP #2	50	1	1	7.96	0.26
APP #3	60	1	1	11.80	0.33
APP #4	60	2	1	9.73	0.30
APP #5	60	3	1	7.68	0.45
APP #6	60	1	2	13.59	0.19
APP #7	60	2	2	15.36	0.22
APP #8	60	3	2	14.05	0.35

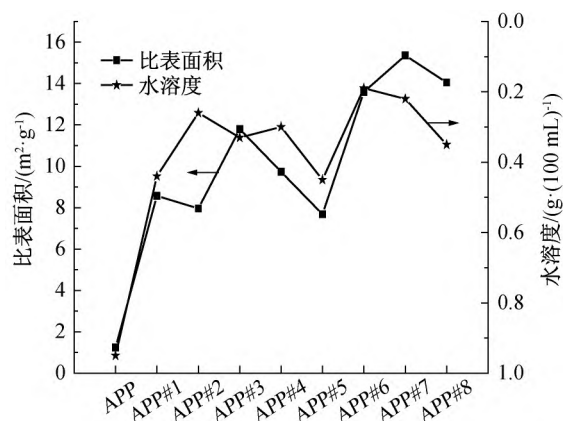
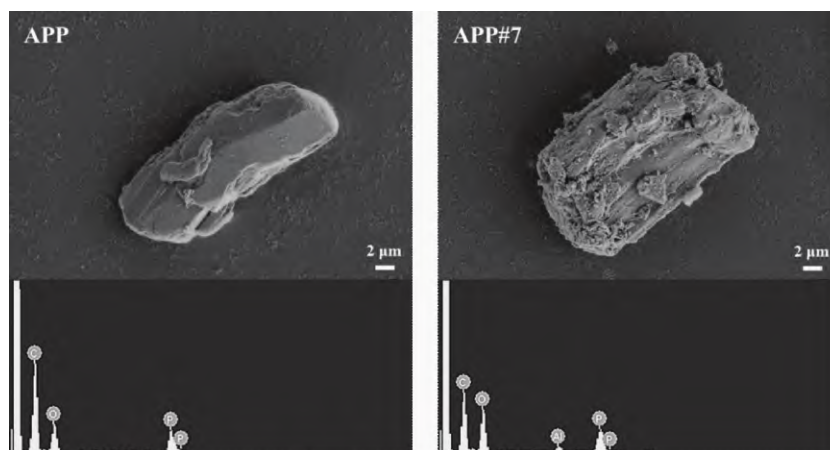


图 1 APP 及不同反应条件改性后的 ATH@APP 的比表面积和水溶度

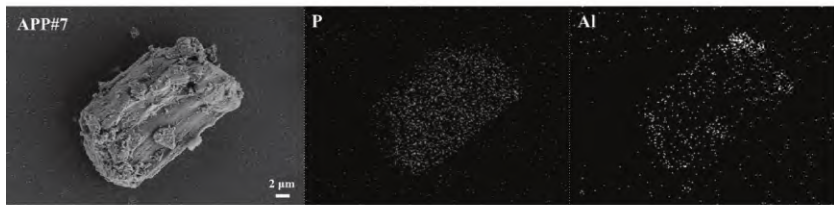
### 2.2 APP 改性前后形貌及改性组分分析

图 2(a)为 APP 和 APP #7 的 SEM 照片。由图 2(a)可知,改性前的 APP 表面比较光滑,棱角比较分明,经过沉淀法生成氢氧化铝后,表面出现颗粒状物质,增加了表面粗糙度,有利于阻燃剂与有机基体的结合<sup>[20]</sup>。EDS 元素分析和 Mapping 分布图(见图 2(b))显示 Al<sup>3+</sup>成功附着到了 APP 的表面。图 2(c)则直观展示了超细 ATH 在 APP #7 表面的分布情况,从 TEM 局部放大图中可以清楚地看到在 APP 表面均匀地包覆了一层平均粒径为 13 nm 的 ATH 粒子。

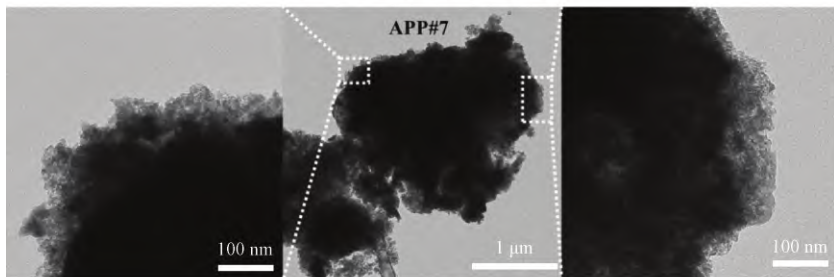
FTIR 和 XRD 测试结果则进一步证明了 ATH 改性粒子的存在。图 3(a)红外光谱图中,3193 cm<sup>-1</sup>附近为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的不对称伸缩振动峰,1251 cm<sup>-1</sup>为 P=O 的伸缩振动吸收峰,1073、882 cm<sup>-1</sup>为 P—O—P 的伸缩振动吸收峰,798 cm<sup>-1</sup>为 P—O—P 的弯曲振动吸收峰,是 APP 的典型吸收峰<sup>[21]</sup>。改性过后,APP #7 样品中出现了几个新峰,主要是



(a) APP 和 APP#7 的 SEM 照片及 EDS 谱图



(b) APP#7 的 Mapping 扫描图



(c) APP#7 的 TEM 图及局部放大照片

图2 APP 及 APP#7 的形貌表征及组分分析图

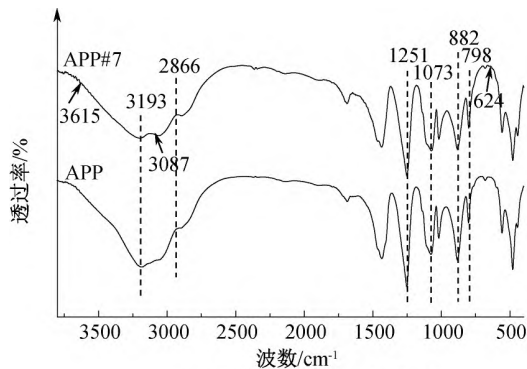
3615  $\text{cm}^{-1}$ 附近的 Al—OH 伸缩振动吸收峰峰, 3087  $\text{cm}^{-1}$  处的—CH 伸缩振动吸收峰以及 624  $\text{cm}^{-1}$ 附近 Al—O 的弯曲振动吸收峰, 这些峰都是来源于表面包覆的氢氧化铝粒子。图 3(b) XRD 图谱中, 并没有出现新的结晶峰<sup>[21]</sup>, 只有峰的强度略有下降。图 3(c)显示, APP#7 整体峰值向右发生偏移, 这是因为晶格常数变小, 体系中掺入比原粒子粒径要小的组分, 也说明沉淀法原位合成的氢氧化铝粒子成功地包覆在了 APP 的表面。

### 2.3 APP 改性前后热分解性能表征

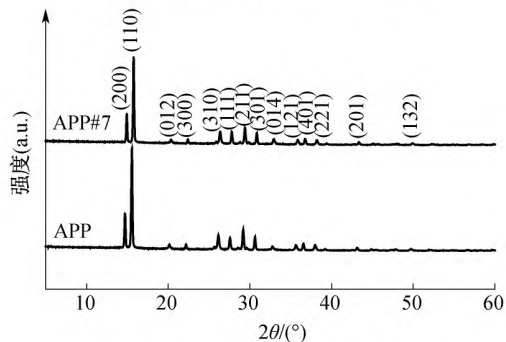
APP 和 APP#7 的 TG 和 DTG 测试结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出, APP#7 热降解行为发生了明显的变化。APP 在 280  $^{\circ}\text{C}$  以上出现轻微失重, 到 300  $^{\circ}\text{C}$  以上失重速率加快, 在 550  $^{\circ}\text{C}$  以前完成前一阶段分解, 而后至 700  $^{\circ}\text{C}$  以前完成后一阶段的失重, 到 800  $^{\circ}\text{C}$  残炭量几乎为 0。而 APP#7 中因为包覆了 ATH 粒子, 相比于 APP 发生提前分解, 在受热温度超过 200  $^{\circ}\text{C}$  时就开始吸热分解, ATH 放出结晶水发生剧烈的吸热行为, 在 800  $^{\circ}\text{C}$  处残炭率达到了 22%(见图 4(b)), 因此与未改性的 APP 相比, APP#7 的阻燃效率得到了较大的提升。

### 2.4 APP 改性前后 WEP 复合材料形貌及力学性能表征

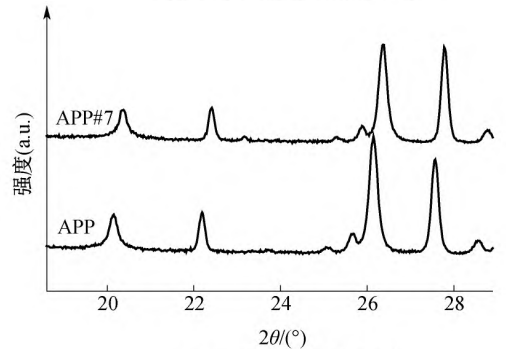
复合材料的截面 SEM 照片(见图 5(a)—(b))显示, 未改性的 APP 与 WEP 基体的界面效应比较差, 黑色虚线框所标位置有很明显的间隙, 且颗粒凸



(a) APP和APP#7的红外谱图



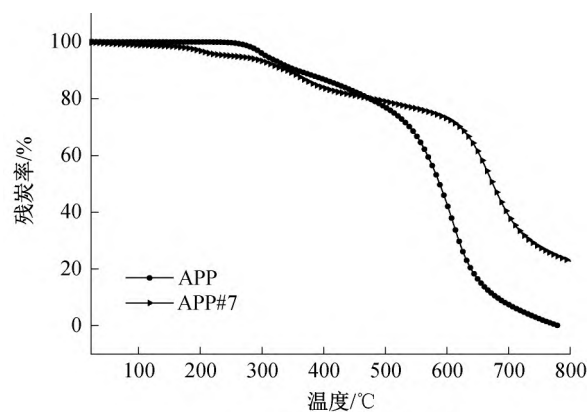
(b) APP和APP#7的XRD谱图



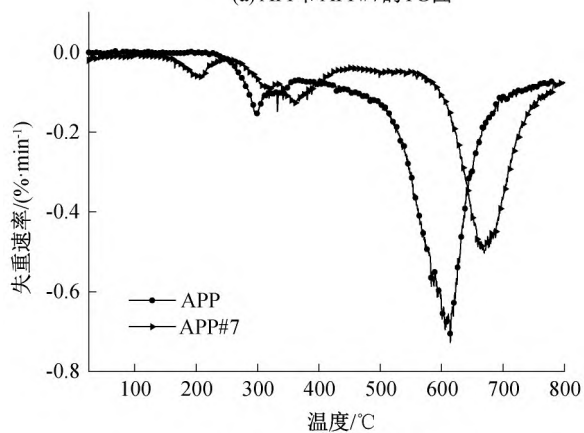
(c) XRD谱图局部放大图

图3 APP 和 APP#7 的红外光谱图及 XRD 图谱



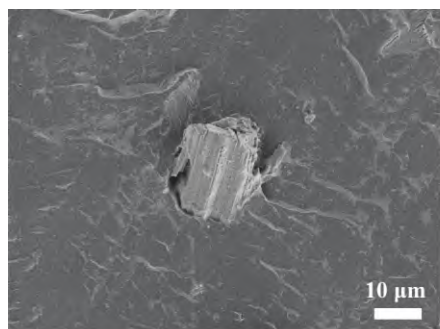


(a) APP和APP#7的TG图

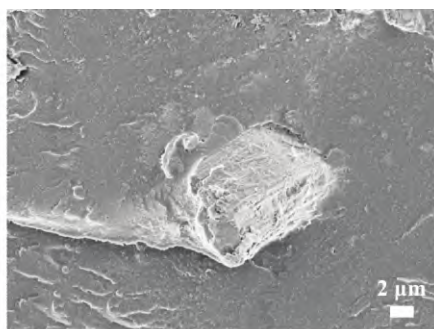


(b) APP和APP#7的DTG图

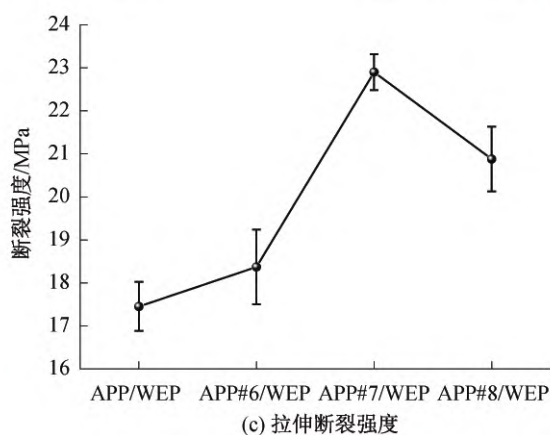
图 4 APP 和 APP#7 的 TG 和 DTG 测试图



(a) APP/WEP截面SEM照片



(b) APP#7/WEP截面SEM照片



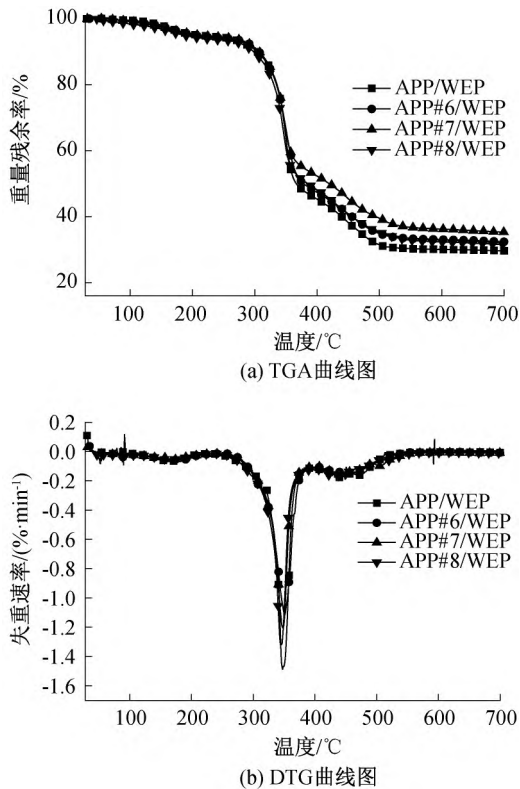
(c) 拉伸断裂强度

图 5 WEP 复合材料截面 SEM 图片及拉伸断裂强度

出于树脂部分棱角依然分明,与基体不能很好地相容;APP#7/WEP 则有所改善,界面处未出现裂痕,凸出于树脂部分也与树脂相连,表面粗糙度的增大有效提高了 APP 与基体的接触面积。图 5(c)为各种 WEP 复合材料的拉伸断裂强度,APP/WEP 的断裂强度为 17.45 MPa,经过超细 ATH 包覆改性后,APP@ATH/WEP 复合材料的断裂强度明显增强,其中 APP#7/WEP 的断裂强度达到了 22.90 MPa,其因为超细 ATH 的易分散性使得 APP@ATH 粒子在 WEP 中可以高度弥散,且 ATH 粒子的引入创造了粗糙不平的表面,使得 APP 与 WEP 基体间实现机械互锁式结合,从而形成了良好的界面结合强度。

## 2.5 APP 改性前后 WEP 复合材料阻燃性能表征

图 6 为加入改性前后阻燃剂的 WEP 复合材料热重分析图。图 6 表明,APP/WEP 和 ATH@APP/WEP 表现出相似的热降解行为;超过 200 °C 处出现第一次明显的热分解行为,主要是表面合成的 ATH 粒子开始吸热分解放出结晶水,伴随着分解吸热抑制住了复合材料整体温度的升高;随后 APP 开始分解生成氨气和聚磷酸或聚偏磷酸,释放出来的氨气和水蒸气稀释了可燃性气体及氧气的浓度,聚磷酸或聚偏磷酸则在基材表面强脱水,形成隔热炭化层<sup>[22]</sup>。

图6 WEP复合材料在 $N_2$ 氛围下的TGA和DTG曲线

四组复合材料最大分解温度都处在 340 ~ 350 °C, 该温度是 APP 与 ATH 粒子共同达到最大分解率的温度; 分解温度达到 500 °C 时, APP # 7/WEP 的残炭量相比 APP/WEP 增长了 25.8%; 到 700 °C 时, 残炭量相比增长了 19.1% (见表 2)。以上结果表明改性后的阻燃剂在分解过程中在聚合物基体上产生了更加稳定的炭化层, 可以抑制进一步的燃烧行为。

表2 WEP 复合材料热降解温度及残炭量

样品	$T_{-10\%}$ / °C	$T_{-Max}$ / °C	500 °C 残炭量 / %	700 °C 残炭量 / %
APP/WEP	303.7	347.5	31.47	29.65
APP # 6/WEP	306.2	350.4	34.92	32.40
APP # 7/WEP	306.3	348.5	39.61	35.32
APP # 8/WEP	298.8	344.2	35.30	31.54

注:  $T_{-10\%}$  为热降解 10% 的温度,  $T_{-max}$  为最大热降解温度。

极限氧指数 (Limit oxygen index, LOI) 是材料燃烧行为的一个重要表征, 是指聚合物材料在氮、氧混合气体中能够维持燃烧的最低氧体积分数浓度, 氧指数越高则材料越难燃烧<sup>[23]</sup>。图 7 为 WEP 复合材料的 LOI, 可以看到在 10% 质量分数下, 未改性的 APP 与 WEP 的复合材料 LOI 仅为 21.6%, 而 APP # 7/WEP 的 LOI 则升高到了 22.6%, 说明在

APP # 7 的反应条件下可以最大程度地在 APP 表面原位生成 ATH 粒子, 并通过 ATH 粒子的吸热反应和 APP 的分解共同作用达到最佳阻燃效果。

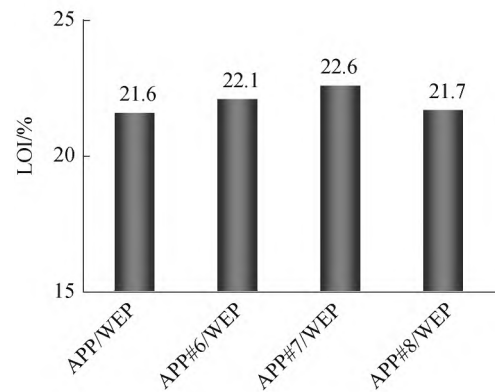


图7 WEP 复合材料 LOI

WEP 复合材料燃烧后形成的膨胀炭层实物照片如图 8 所示, 相比 APP/WEP, 改性阻燃剂/WEP 复合材料均可以产生更加膨胀更厚的炭层, 进一步阻断了火焰的蔓延。这些炭层的 SEM 照片如图 9 所示。图 9 显示, 相比 APP/WEP 产生的较大炭化空洞, 改性后的 WEP 复合材料产生的炭化孔更小更致密。

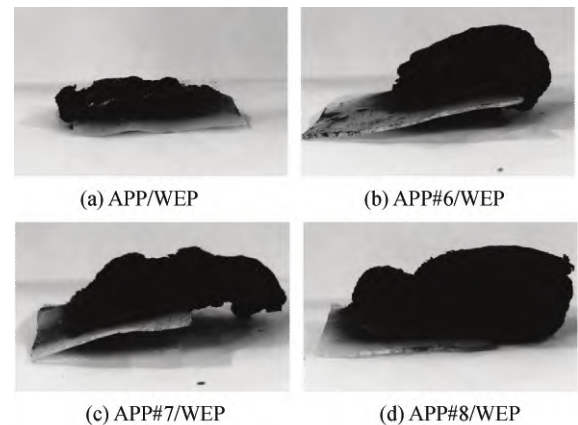


图8 WEP 复合材料燃烧后膨胀炭层实物照片

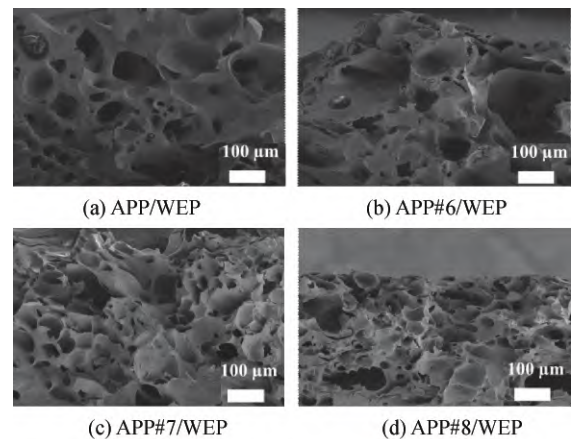


图9 WEP 复合材料燃烧后炭层 SEM 照片

图10为加入改性前后阻燃剂 WEP 复合样条的燃烧行为。图10显示,燃烧5 s时,APP/WEP复合样条的炭化速度较快,且伴随着少量烟气,燃烧10 s时,APP#7/WEP样条的炭化层更厚,从同一燃烧点蔓延开的炭化面积更大,燃烧到20 s时,APP#7/WEP炭化层更好地发挥抑制燃烧的作用,

火焰并没有继续向未燃烧区域扩散,而APP/WEP样条则完全燃烧,直至25 s时被人熄灭,且熄灭后产生较多的烟气。以上结果表明,ATH包覆在APP表面进行改性后,在聚合物基体中可以形成更稳定的炭化层,且有明显的抑烟效果。

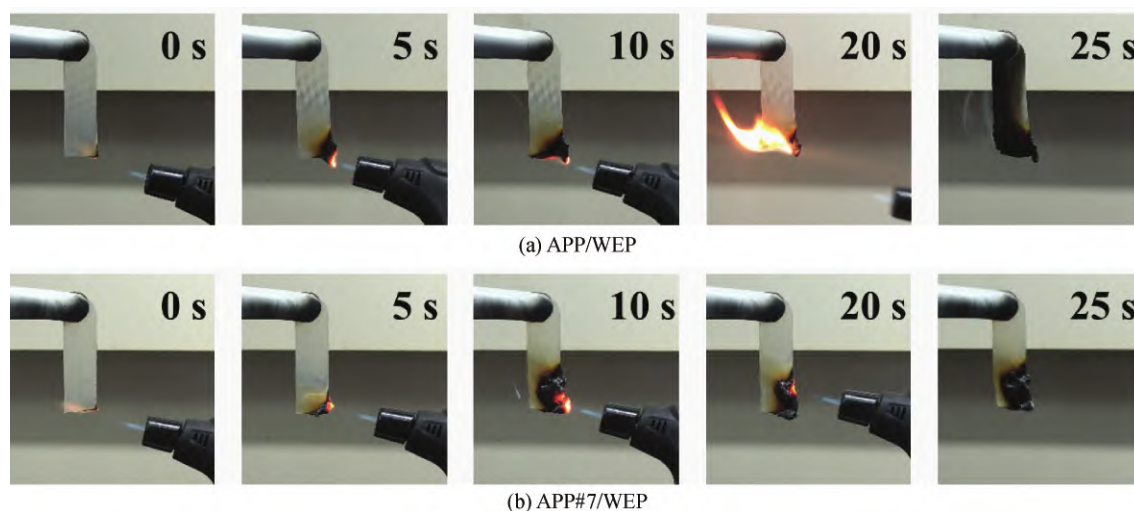


图10 APP/WEP和APP#7/WEP复合材料燃烧行为图

### 3 结 论

本文提出了一种沉淀法改性APP实验方案,在APP表面成功原位合成ATH粒子,改善了APP水溶度高、与聚合物基体相容性差的问题,改性APP还可以提高聚合物基体的阻燃效率,主要结论如下:

a)当反应温度为60℃,无水氯化铝用量为2.00 g,反应时间为2 h时,APP的水溶度从0.95 g/(100 mL)降低到0.22 g/(100 mL),比表面积从1.24 m<sup>2</sup>/g增大到15.36 m<sup>2</sup>/g;SEM和TEM图像可以明显看到表面生成的ATH粒子,FTIR、XRD测试也表明ATH粒子成功包覆在APP表面。

b)将改性前后的阻燃剂与WEP混合压制成复合材料,通过SEM可以看出改性过后的阻燃剂与树脂基体的相容度有所改善,APP#7/WEP的断裂强度相比于APP/WEP增强了1.3倍。

c)TG测试显示,分解温度达到500℃时,APP#7/WEP的残炭量相比APP/WEP增长了25.8%;到700℃时,残炭量相比增长了19.1%。

d)极限氧指数测试则表明在同一质量分数下,APP#7/WEP的LOI相比APP/WEP从21.6%提高到了22.6%,改性后的阻燃剂在分解过程中产生了更加稳定的炭化层。

### 参考文献:

- [1] Chen X X, Shen J H, Wan M, et al. Comparative study on flame retardancy of multiple solid super acids-containing epoxy resin composites[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101436.
- [2] Shi X H, Xu Y J, Long J W, et al. Layer-by-layer assembled flame-retardant architecture toward high-performance carbon fiber composite [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 550-558.
- [3] 高喜平, 李小童, 齐晨晨, 等. 纳米无机粒子协同聚磷酸铵阻燃高分子材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(5): 27-31.
- [4] He X, Zhang W, Yi D, et al. Flame retardancy of ammonium polyphosphate-montmorillonite nano-compounds on epoxy resin[J]. Journal of Fire Sciences, 2016, 34(3): 212-225.
- [5] Liu Y, He J, Yang R. The effects of aluminum hydroxide and ammonium polyphosphate on the flame retardancy and mechanical property of polyisocyanurate-polyurethane foams[J]. Journal of Fire Sciences, 2015, 33(6): 459-472.
- [6] 郭振宇, 宁培森, 丁著明. 聚磷酸铵改性及其应用[J]. 塑料助剂, 2018(4): 21-26.
- [7] 邓钧豪, 杨进, 洪浩源, 等. 复合改性聚磷酸铵增强滤纸阻燃性[J]. 造纸科学与技术, 2019, 38(2): 62-65.
- [8] Tian D B, He Y J, Wang T T, et al. Study on the

- hydrophobic modification of ammonium polyphosphate and its application in flame retardant polypropylene[J]. Materials Science Forum, 2016, 852: 726-732.
- [9] Pan Y T, Luo Z L, Wang B B. Cross-linking modification of ammonium polyphosphate via ionic exchange and self-assembly for enhancing the fire safety properties of polypropylene[J]. Polymers, 2020, 12(11): 2761.
- [10] Kang X, Liu Y, Chen N, et al. Influence of modified ammonium polyphosphate on the fire behavior and mechanical properties of polyformaldehyde[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(14): 50156.
- [11] 周陆陆, 杜建新, 杨荣杰. 硅-磷阻燃剂对热塑性聚氨酯弹性体阻燃性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11): 79-85.
- [12] Chen Z, Yu Y, Zhang Q, et al. Surface-modified ammonium polyphosphate with (3-aminopropyl) triethoxysilane, pentaerythritol and melamine dramatically improve flame retardancy and thermal stability of unsaturated polyester resin [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 143(5): 3479-3488.
- [13] Huang Z, Ruan B, Wu J, et al. High-efficiency ammonium polyphosphate intumescent encapsulated polypropylene flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(20): 50413.
- [14] 韩海军, 梁淑君. 微胶囊化聚磷酸铵阻燃改性高密度聚乙烯[J]. 塑料, 2020, 49(5): 24-27.
- [15] Qu H, Hao J, Wu W, et al. Optimization of sol-gel coatings on the surface of ammonium polyphosphate and its application in epoxy resin[J]. Journal of Fire Sciences, 2012, 30(4): 357-371.
- [16] Chen Y J, Li L S, Xu L F, et al. Phosphorus-containing silica gel-coated ammonium polyphosphate: Preparation, characterization, and its effect on the flame retardancy of rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(22): 46334.
- [17] Chen M, Tang M, Qi F, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate and its application in the flame retardant polypropylene composites[J]. Journal of Fire Sciences, 2015, 33(5): 374-389.
- [18] Baskaran M, Hashim R, Leong J Y, et al. Flame retardant properties of oil palm trunk particleboard with addition of epoxy resin as a binder and aluminium hydroxide and magnesium hydroxide as additives[J]. Bulletin of Materials Science, 2019, 42(4): 1-8.
- [19] 李翔, 王勇. 两种包覆红磷的制备及其在 PP 中的阻燃性研究[J]. 现代塑料加工应用, 2013, 25(3): 35-38.
- [20] 朱善文, 陈帅杰, 王恩亮, 等. 聚磷酸铵/水性环氧形状记忆阻燃复合材料制备及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(6): 786-792.
- [21] 谷占勇, 杨志义, 青宇杭, 等. 聚磷酸铵的合成及其在聚丙烯阻燃中的应用[J]. 磷肥与复肥, 2017, 32(5): 28-30.
- [22] 吴灿, 史翎. 具有反应活性的聚磷酸铵微胶囊的制备及应用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(5): 23-30.
- [23] 宫传播, 盛睿, 肖尚军. 塑料、橡胶氧指数试验方法的比较[J]. 中国新技术新产品, 2020(4): 77-79.

(责任编辑:廖乾生)