

纺织染整助剂

## 含磷阻燃水性聚氨酯乳液的制备及其性能

郭军红,王心远,路富有,包雪梅,慕波,李敏睿,赵秋萍,杨保平,崔锦峰\*  
(兰州理工大学石油化工学院,甘肃兰州 730050)

**摘要:**以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和顺丁烯二酸酐(MAH)为原料合成含磷单体DOPOMA,将其与二元酸、二元醇进行缩聚反应,得到侧链含磷的端羟基饱和聚酯二元醇,再将其与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应、二羟甲基丁酸和一缩二乙二醇扩链、三乙胺中和得到含磷阻燃水性聚氨酯。采用红外光谱、热重、极限氧指数(LOI)、扫描电子显微镜(SEM)对含磷高聚物的结构、热稳定性、成炭能力进行了分析。结果表明,随着P含量的增加,LOI和残炭率逐渐增大。当P含量达到2.5%时,LOI为34,残炭率为36.3%;SEM显示,含磷水性聚氨酯的炭化层形貌呈现出均匀致密的炭层,有利于聚合物的阻燃。

**关键词:**9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物;磷元素杂化;本征阻燃;聚氨酯乳液;纺织染整助剂  
**中图分类号:**TQ323.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5214(2015)05-0578-05

### Preparation and Properties of Phosphorus-containing Flame Retardant Waterborne Polyurethane Emulsion

GUO Jun-hong, WANG Xin-yuan, LU Fu-you, BAO Xue-mei, MU Bo, LI Min-rui,  
ZHAO Qiu-ping, YANG Bao-ping, CUI Jin-feng\*  
(College of Petrochemistry, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** DOPOMA was synthesized from 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and maleic anhydride (MAH), and then it was subjected to polycondensation reaction with dicarboxylic acids and diols to get the side chain phosphorus hydroxyl-terminated saturated polyester. Then the product further reacted with toluene diisocyanate (TDI), with DMBA and DEG as chain extenders and TEA as neutralizer, to synthesize phosphorus flame retardant waterborne polyurethane. The chemical composition, thermal stability, charring performance, morphology and mechanical properties of the phosphorus-containing polymer were investigated by Infrared analysis (FT-IR), Thermogravimetric analysis (TGA), Limiting oxygen index (LOI), Scanning electron microscope (SEM), and universal tensile test machine. The results show that the LOI and char yield gradually increase with the increase of P content. When the P content was up to 2.5%, the LOI reached 34, and the char yield was 36.3%; the SEM results show that the morphology of carbide layer of phosphorus-containing waterborne polyurethane exhibits a uniform and dense carbon layer which contributes to the retardancy of polymer.

**Key words:** 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide; phosphorus hybrid; intrinsic flame retardance; polyurethane emulsion; dyeing and finishing auxiliaries

**Foundation items:** Supported by the Natural Science Foundation of China (51465036); The Natural Science Foundation of Gansu Province (1112RJZA019, 1212RJYA018); Science and Technology Plan Projects of Gansu Province (2014A-034)

收稿日期:2014-12-29;定用日期:2015-02-27;DOI:10.13550/j.jxhg.2015.05.019

基金项目:国家自然科学基金(51465036);甘肃省自然科学基金(1112RJZA019, 1212RJYA018);甘肃省教育厅高等学校科研项目(2014A-034)

作者简介:郭军红(1974-),男,硕士,高级工程师。联系人:崔锦峰,教授,电话:13919277659, E-mail: cuijf@lut.cn.

水性聚氨酯(WPU)具有环保、无毒、操作简便、节能、不污染环境等优点,被誉为绿色环保材料<sup>[1-2]</sup>,广泛应用于轻纺、皮革加工、印染、涂料、黏合剂等行业<sup>[3-4]</sup>。但聚氨酯易燃,存在火灾隐患。提高聚氨酯材料的阻燃性,是水性聚氨酯功能化的重要研究方向之一<sup>[5]</sup>。根据阻燃剂在聚氨酯中的存在方式分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂两大类<sup>[6]</sup>。添加型阻燃剂是阻燃剂以物理方式分散在聚氨酯中,影响聚氨酯乳液的稳定性,阻燃剂添加量大,涂层不透明;反应型阻燃剂是阻燃剂作为单体参与聚合反应,作为高分子链结构单元组分,既可保证乳液的稳定性能,也赋予材料永久阻燃性。

王萃萃等<sup>[7]</sup>以聚醚210、异佛尔酮二异氰酸酯为基本单体,以FRC-5作为扩链剂,用硬段改性的方法将N、P引入到水性聚氨酯中,合成了一系列阻燃水性聚氨酯。Fundu等<sup>[8]</sup>用阻燃剂芳香二胺双(3-氨基苯基)苯基氧化膦替代乙二胺进行扩链,合成出含磷的WPU。本课题以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物-顺酐(DOPOMA)<sup>[9]</sup>为原料,通过分子设计合成磷杂化聚氨酯乳液,磷元素与高分子链通过共价键结合,赋予水性聚氨酯本征阻燃的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

顺丁烯二酸酐、1,2-丙二醇(AR,天津市凯信化学工业有限公司);DOPO(AR,莱阳市双双化工有限公司);甲苯、丙酮(AR,北京化工厂);四氢呋喃(AR,北京北化精细化学品有限公司);乙二醇、二甲苯、一缩二乙二醇(AR,天津市巴斯夫化工有限公司);己二酸(AR,上海建信化工有限公司试剂厂);对甲苯磺酸(AR,天津市化学试剂六厂三分厂);甲苯二异氰酸酯(TDI)(AR,中国医药上海化学试剂公司);二月桂酸二丁基锡(AR,天津市凯通化学试剂有限公司);三乙胺(AR,天津市申泰化学试剂有限公司);二羟甲基丁酸(AR,萨恩化学技术有限公司)。

### 1.2 仪器及设备

显微熔点仪(SGWX-4型,上海精密科学仪器有限公司);傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪(8300PCS型,日本Shimadzu制作所);热重(TG)分

析仪(ZRT-A型,beijing jinxinzheng公司);氧指数测定(LOI)仪(JF-3型,承德市大加仪器有限公司);扫描电子显微镜(SEM)(JSM-6701F型,日本JEOL光学公司);漆膜冲击器(QCJ型,天津市材料试验机厂);电动漆膜附着力试验仪(QFD型,天津市材料试验机厂);漆膜弯曲试验机(QTY-10A型,天津市材料试验机厂);涂膜铅笔划痕硬度仪(QHQ-A型,天津市材料试验机厂);多用分散磨砂机(SDF400型,伦敦阜康机械有限公司)。

### 1.3 方法

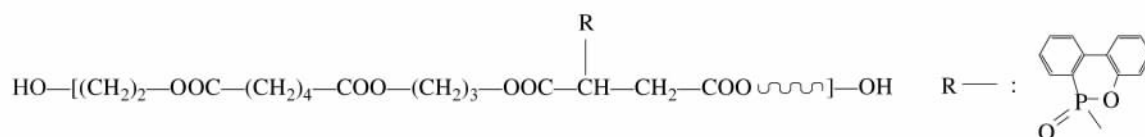
#### 1.3.1 DOPOMA的合成

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的三口烧瓶中,加入100 g四氢呋喃和100 g甲苯混合溶液,162 g DOPO和77 g顺丁烯二酸酐,搅拌加热。当温度达到85℃时开始回流,反应9 h后颜色变为绿色,反应24 h后溶液颜色呈墨绿色,停止反应并冷却至室温,向溶液中加入适量的二甲苯并搅拌,溶液分层,上层为淡黄色澄清液体,下层为墨绿色黏稠液体。分液得到下层黏稠液体,经二甲苯多次洗涤,然后放置120℃烘箱中干燥48 h,取出冷却至室温,研磨得淡黄色粉末结晶DOPOMA。测其熔程为:208~214℃。

#### 1.3.2 磷杂化聚酯二元醇的合成

采用一步法合成聚酯二元醇,其中醇过量10%,改变DOPOMA与己二酸的物质的量之比合成不同含磷量的己二酸-乙二醇-丙二醇-聚酯二元醇。乙二醇、丙二醇的物质的量之比为3:1。在装有搅拌器、温度计、冷凝管、分水器的三口烧瓶中加入己二酸73.6 g、DOPOMA 34.0 g、乙二醇31.2 g、1,2-丙二醇12.6 g、二甲苯(带水剂)15.1 g、对甲苯磺酸(催化剂)0.075 g,缓慢升温。待固体全部溶解后搅拌,继续缓慢升温至140℃。采用阶梯升温法,140~150℃恒温1 h,150~160℃恒温1 h,继续缓慢升温,最高温度不得超过230℃。当出水量接近理论值时,降温至180~220℃抽真空,真空度逐渐增大,最后达到0.08~0.09 MPa。根据GB/T 5530—2005标准测定其酸值,直至酸值降到5 mg KOH/g以下停止反应。用吡啶-高氯酸法测羟值,控制羟值30~50 mg KOH/g,使相对分子质量控制在2 000~3 000。

合成聚酯二元醇结构式为:



#### 1.3.3 水性聚氨酯乳液的合成

采用预聚体法合成水性聚氨酯<sup>[10]</sup>。将经过脱

水处理的聚酯二元醇 81.0 g 加入到装有搅拌器、冷凝管的三口烧瓶中,置于 85 °C 的水浴锅中,用恒压漏斗缓慢滴加计量的 TDI 21.6 g,滴加完后加入 0.3 g 二月桂酸二丁基锡,每隔 0.5 h 用二正丁胺法测预聚体中 NCO 的含量,反应至 NCO 含量达到预定理论值时,降温至 70 °C,加入计量的二羟甲基丁酸 3.2 g 进行亲水扩链反应 1 h,然后再加入一缩二乙二醇 3.3 g 进行再次扩链 1 h,加入 50.0 g 丙酮调节体系黏度,降温至 35 °C,加入三乙胺 2.2 g 中和反应 0.5 h,再加入去离子水 259 g 高速搅拌乳化。最后减压蒸除丙酮,得到固含量为 30% 左右的水性聚氨酯。

1.4 性能测试

FTIR 分析:采用 KBr 压片法。

TG 分析:以 10 °C/min 的升温速率从 25 °C 升温到 700 °C,气氛为空气,载气速率 50 mL/min。

LOI 测试:根据 GB/T2406 对试样进行 LOI 测定。

SEM 分析:对燃烧后试样的微观形貌进行观察并拍照。

附着力测试:根据 GB/T1720—79《涂膜附着力测定法》,对马口铁片涂膜的附着力进行测试。

硬度测试:根据 GB/T6739—2006《涂膜硬度铅笔测定法》,对马口铁片涂膜的硬度进行测试。

抗冲击性能测试:根据 GB/T1732—1993《漆膜耐冲击测定法》,对马口铁涂膜的冲击性能进行测试。

柔韧性测试:根据 GB/T1731—93《涂膜柔韧性测定法》,对马口铁涂膜的柔韧性进行测试。

光泽评定:由至少 5 位人员分别触摸、观察,评定结果分为差、较好、好 3 个等级。

稳定性测试:将水性聚氨酯乳液放置于室温下观察乳液的分层和沉淀情况。

吸水率测定:根据 HG/T3344—1985《漆膜吸水率测定法》,对涂膜的吸水率进行测定。

2 结果与讨论

2.1 R 值对水性聚氨酯的影响

异氰酸根指数(R 值)是指异氰酸酯基与羟基物质的量的比值。R 值小,预聚物分子量大,容易交联,黏度增大的快。反之,分子量小,副反应多,所以 R 值的大小会直接影响水性聚氨酯的性能。控制水性聚氨酯的固含量为 30%,亲水扩链剂 DMBA 的用量为 6% (即 DMBA 质量占预聚物和 DMBA 总质量的百分数,下同),改变 R 值的大小。R 值对水性聚氨酯性能的影响见表 1。

表 1 R 值对水性聚氨酯性能的影响

Table 1 Impact of R-value on the performance of waterborne polyurethane

|             | R   |     |     |     |     |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|             | 1.2 | 1.5 | 1.8 | 2.1 | 2.4 |
| 稳定性(30 d)   | 稳定  | 稳定  | 稳定  | 稳定  | 有沉淀 |
| 铅笔硬度/H      | 3   | 4   | 4   | 4   | 3   |
| 柔韧性/mm      | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   |
| 附着力/级       | 2   | 2   | 2   | 3   | 4   |
| 抗冲击性/(N·cm) | 50  | 50  | 50  | 50  | 40  |
| 光泽          | 差   | 好   | 好   | 好   | 好   |

由表 1 可以看出,随着 R 值的增大,水性聚氨酯乳液呈现以下特点:乳液的稳定性下降,涂膜的附着力下降,抗冲击性下降,柔韧性也下降。R 值较小时,涂膜发黏,R 值增大后,涂膜的光泽变好。但当 R 值增至 2.4 时,涂膜出现细小裂纹,并且脆。原因是:随着 R 值的增大,NCO 含量增多,乳化时 NCO 和水反应生成脲,脲的疏水性强,所以乳液不稳定,容易发生分层现象。随着 R 值的增大,聚氨酯的硬段含量提高,硬度增大,涂膜硬脆,抗冲击性和柔韧性下降。R 值较小时,软段含量高,涂膜软,发黏,光泽差。综上所述,控制水性聚氨酯的固含量为 30%,DMBA 的用量为 6%,当 R 值为 1.5~1.8 时,合成的水性聚氨酯的性能最佳。

2.2 DMBA 对水性聚氨酯的影响

DMBA 作为亲水性扩链剂,其用量直接决定了水性聚氨酯乳化难易程度及乳液粒径的大小,是合成水性聚氨酯的重要影响因素之一。控制 R 值为 1.5,固含量为 30%,改变 DMBA 用量。DMBA 对水性聚氨酯性能的影响见表 2。

表 2 DMBA 对水性聚氨酯性能的影响

Table 2 Impact of DMBA on the performance of waterborne polyurethane

|           | DMBA(质量分数)/% |       |       |       |      |
|-----------|--------------|-------|-------|-------|------|
|           | 2            | 4     | 6     | 8     | 10   |
| 稳定性(30 d) | 不稳定          | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定   |
| 吸水率/%     | 15           | 21    | 25    | 30    | 35   |
| 外观        | 乳白不透明        | 乳白半透明 | 泛黄稍透明 | 泛黄稍透明 | 泛黄透明 |

从表 2 可以看出,随着 DMBA 用量的增加,乳液的稳定性越来越好,粒径越来越小,乳液越来越透明,不过乳液的颜色会发黄,耐水性变差。原因在于 DMBA 用量的增加,COOH 数目随之增加,亲水性就会增强,有利于水性聚氨酯的分散。COOH 数目的增加,使得库仑力增大,乳化时水容易渗透到软硬段的离子聚集区,使得相反转过程变得更容易,水性聚氨酯的乳化就更容易,并且乳液的粒径较小。由于

聚氨酯中 COOH 增多,水容易被分子链上的亲水基团吸附和传递,导致了其耐水性差。综上所述,控制  $R$  值为 1.5,固含量为 30%,当 DMBA 用量在 4% ~ 6% 时,水性聚氨酯的综合性能最佳。

### 2.3 FTIR 分析

DOPO 与 DOPOMA 和聚合物的 FTIR 谱图如图 1 所示。

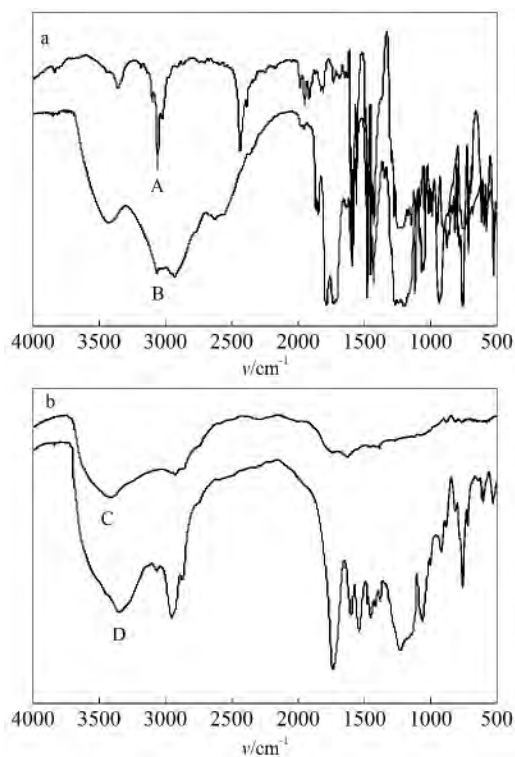


图 1 DOPO(A)、DOPOMA(B)、不含磷聚氨酯(C)及含磷聚氨酯(D)的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of DOPO(A), DOPOMA(B), pure polyurethane(C) and phosphorus-containing polyurethane(D)

由图 1(a)可知,  $1270\text{ cm}^{-1}$  和  $932\text{ cm}^{-1}$  处为 P—O—Ph 的吸收峰,  $1589\text{ cm}^{-1}$  和  $1476\text{ cm}^{-1}$  处为 P—Ph 的伸缩振动吸收峰,  $1266\text{ cm}^{-1}$  处为 P=O 的吸收峰,  $1475\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的骨架振动,  $1062\text{ cm}^{-1}$  处为 P—O—C 的伸缩振动吸收峰。B 中, DOPO 的  $2432\text{ cm}^{-1}$  处 P—H 吸收峰消失了,  $3050\text{ cm}^{-1}$  处为羧基中的 OH 的特征峰,  $2928\text{ cm}^{-1}$  处为 C—H 键伸缩振动的吸收峰;  $1700\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的特征峰, 判断为 DOPOMA。

由图 1(b)可知,  $2200\sim 2300\text{ cm}^{-1}$  为 NCO 的特征吸收峰, 图中没有出现, 说明 NCO 反应完全。  $3351\text{ cm}^{-1}$  处为 N—H 的伸缩振动峰,  $2949\text{ cm}^{-1}$  处为 TDI 上的  $\text{CH}_3$  的不对称伸缩振动吸收峰,  $1738\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的伸缩振动峰,  $1537\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的骨架振动。在 D 图中,  $1266\text{ cm}^{-1}$  处为 P=O

的吸收峰,  $1062\text{ cm}^{-1}$  处为 P—O—C 的伸缩振动吸收峰,  $744\text{ cm}^{-1}$  处为 P—C 的弯曲振动峰。

### 2.4 热性能分析

#### 2.4.1 TG 分析

不同磷含量(即磷在聚氨酯树脂所占质量的百分数,下同)聚氨酯的 TG 曲线如图 2 所示,将质量损失率为 5% 时的温度  $T_{d,5\%}$ , 700 °C 时的残炭率数据列于表 3。

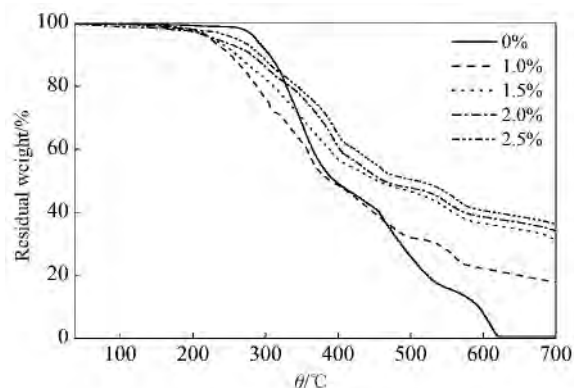


图 2 不同磷含量聚氨酯的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of polyurethane with different phosphorus contents

表 3 不同含磷量聚氨酯的 TG 数据

Table 3 TG data of polyurethane with different phosphorus contents

|                              | 试样的磷含量(质量分数) / % |      |      |      |      |
|------------------------------|------------------|------|------|------|------|
|                              | 0                | 1.0  | 1.5  | 2.0  | 2.5  |
| $T_{d,5\%} / ^\circ\text{C}$ | 284              | 220  | 224  | 230  | 260  |
| 700 °C 残炭率 / %               | 0.6              | 17.8 | 31.5 | 34.5 | 36.3 |

由表 3 可知,随着磷含量的提高,残炭率随之增大。这是因为 P 元素的引入有助于炭的生成。残炭率的高低反映了在聚合物燃烧过程中生成炭的能力,而炭层在聚合物燃烧过程中起到隔热的作用,所以残炭率越高,阻燃效果越好。不含磷的水性聚氨酯的  $T_{d,5\%}$  比含磷的高。这是因为 P—C 键的键能比 C—C 键的小,所以在受热过程中,软段先分解。 $T_{d,5\%}$  随着 P 含量的提高而提高。这是因为随着 P 含量的提高,含 P 极性基团的极性效应使得分子之间的相互作用力增大。

#### 2.4.2 LOI 测试

极限氧指数是衡量材料阻燃性能的一个重要指标<sup>[11]</sup>。一般认为,氧指数 < 22 属易燃材料,氧指数在 22 ~ 27 属可燃材料,氧指数 > 27 属难燃材料。使用 JF-3 型极限氧指数测量仪,根据 GB/T2406 对不同含磷量的聚氨酯的 LOI 值进行测定,结果如表 4 所示。

表 4 不同含磷量聚氨酯的 LOI 值

Table 4 LOI of polyurethane with different phosphorus contents

| LOI/% | 试样     |          |          |          |          |
|-------|--------|----------|----------|----------|----------|
|       | 1(P0%) | 2(P1.0%) | 3(P1.5%) | 4(P2.0%) | 5(P2.5%) |
|       | 19     | 24       | 27       | 28       | 34       |

由表 4 可知,随着磷含量的增加,LOI 逐渐增大。阻燃剂中间体 DOPO 的阻燃机理主要是凝聚相阻燃,即在燃烧时,有机磷化合物首先生成磷酸,然后磷酸脱水生成偏磷酸,偏磷酸聚合成聚偏磷酸<sup>[12]</sup>。在这个过程中,不仅磷酸生成的液态膜具有覆盖作用,而且聚偏磷酸是强酸和强脱水剂,可使聚氨酯脱水炭化<sup>[13]</sup>。这种炭膜隔绝了聚氨酯与空气的接触,从而起到很好的阻燃作用。

#### 2.4.3 SEM 分析

不含磷聚氨酯与含磷聚氨酯燃烧炭化层的 SEM 表征如图 3 所示。

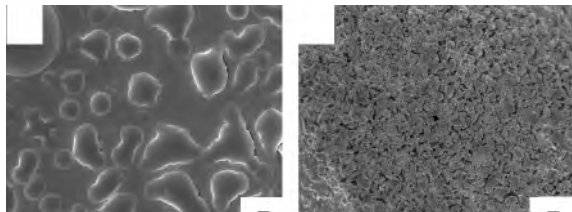


图 3 不含磷聚氨酯(A)与含磷聚氨酯(B)炭化层形貌的 SEM 图

Fig. 3 SEM maps of carbide layer morphology of phosphorus-containing polyurethane (B) and pure polyurethane (A)

从图 3(A)可以看出,不含磷聚氨酯的炭化层表面呈现出不均匀的熔滴状残质,并且分散成片状。图 3(B)是含磷聚氨酯的炭化层形貌,其表面呈现出均匀致密的炭层,有利于聚合物的阻燃。这是由于随着温度的升高,聚合物软段中的 C—P 键由于键能较低而断裂<sup>[14]</sup>,含 P 基团与氧气反应生成磷酸,磷酸脱水生成偏磷酸,偏磷酸本身不稳定,最后聚合成稳定的聚偏磷酸,它作为一种凝聚相形成致密的隔离层,阻碍了氧气向燃烧区的扩散,覆盖在聚合物上起到了良好的阻燃效果。磷富集于炭层表面,起到隔热、隔氧、催化反应等作用<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

(1)从 TG 图可知 DOPO 中 P 元素引入到聚合物

的结构中,促进了炭的生成,提高了水性聚氨酯的残炭率。当 P 含量为 2.5% 时,残炭率可达到 36.3%。

(2)水性聚氨酯的 LOI 值随着 P 元素用量的增加而逐渐增大。当 P 含量为 2.5% 时,LOI 值为 34 (>27),达到难燃级别。

(3)当水性聚氨酯的固含量为 30%,DMBA 的用量在 4%~6%,R 值为 1.5~1.8 时,合成的阻燃水性聚氨酯的性能最佳。

#### 参考文献:

- [1] 傅明源,孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 涂伟萍. 水性涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 寿崇琦,姜 嵩. 水性聚氨酯的研究综述[J]. 中国建筑防水,2007,10(5):14-18.
- [4] XIAO H, XIAO H X, FRISCH K C *et al.* Polyurethane-urea anionomer dispersions I[J]. J. Appl. Polym. Sci. 1994, 54:1645-1650.
- [5] Desai S D, Emanuel A L, Sinha V K. Polyester polyol-based polyurethane adhesive; effect of treatment on rubber surface [J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(3):141-149.
- [6] 吴敏华,吴永刚. 水性聚氨酯的合成研究进展[J]. 浙江化工,2010,41(9):14-18.
- [7] 王萃萃,戴 震,许戈文. 硬段阻燃改性水性聚氨酯的研究[J]. 中国涂料,2010,25(8):57-60.
- [8] Funda C, Osman P, Leyla A *et al.* Synthesis and characterization of water-dispersed flame-retardant polyurethane resin using phosphorus-containing chain extender [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2):1314-1321.
- [9] WANG X, SONG L. A effective flame retardant for epoxy resins based on poly(DOPO substituted dihydroxyl phenyl pentaerythritol diphosphonate) [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 125(3):536-541.
- [10] 唐文静,傅和青,黄 洪,等. 复合薄膜用水性聚氨酯-丙烯酸酯胶粘剂的合成[J]. 精细化工,2007,14(10):1022-1025.
- [11] 王 炜,徐 鹏. 水性聚氨酯阻燃剂的研制[J]. 印染助剂,2004,10(5):31-35.
- [12] Sophie D, Michel L B, Serge B *et al.* Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74:493-499.
- [13] GEORG M. Thermal degradation of different flame retardant on polyurethane foams [J]. Thermochimica Acta, 1995, 263:59-71.
- [14] Chiu S H, Wang W K. Dynamic flame retardancy of polypropylene filled with ammonium polyphosphate, pentaerythritol and melamine additives [J]. Polymer, 1998, 39(10):1951-1955.