

ZnB/膦掺杂丙烯酸树脂热稳定性和协同阻燃效应

崔锦峰, 郭永亮, 郭军红*, 慕波*, 包雪梅, 许芬, 杨保平

(兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050)

摘要: 采用 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA)反应合成 2-甲基-3-(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1, 2]氧磷杂己环(6-基)丙酸 2-羟乙酯(DOPOHM), 以 ZnB 与 DOPOHM 掺杂丙烯酸树脂(AR)中, 制备 ZnB/膦掺杂丙烯酸树脂(ZnB-DOPOHM/AR)阻燃复合材料。利用 TGA、极限氧指数测定仪研究 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料的热稳定性和阻燃性能; SEM, XPS 和 EDS 研究协同阻燃机制; 通过 Horowitz-Metzger 理论计算复合材料的分解活化能(E_a)。研究表明: 随着 ZnB 含量增加, ZnB-DOPOHM/AR 的热稳定性提高, 极限氧指数增大; ZnB 与 DOPOHM 使 ZnB-DOPOHM/AR 在空气和氮气中灼烧炭层更加致密。阻燃机制揭示膦催化聚合物脱水成炭过程发生在 ZnB 分解产物 ZnO 和 B_2O_3 表面, 过程产物 $ZnO-P_2O_5$ 证明存在协同作用。分解活化能计算结果说明 ZnO 和 B_2O_3 存在正向助催化作用, 协同膦增强 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料成炭能力。

关键词: ZnB; 膦; 协同阻燃; 分解活化能; 丙烯酸树脂

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)01-0023-08

Effect of ZnB/phosphine on thermal stability and synergies fire retarded of acrylic resin

CUI Jinfeng, GUO Yongliang, GUO Junhong*, MU Bo*, BAO Xuemei, XU Fen, YANG Baoping

(Petrochemistry College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A novel flame retardant containing phosphorous 2-methyl-3-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phospha-phenanthren-10-yl)-propionic acid 2-hydroxy-ethyl ester(DOPOHM) was synthesized by 9-oxa-10-phospha-phenanthrene 10-oxide(DOPO) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA), and the flame retardant materials (ZnB-DOPOHM/AR) via were prepared via DOPOHM and various of ZnB adding into acrylate resin(AR). The thermal stability and flame retardant level of composites was characterized by TGA and LOI test. The synergies mechanism between DOPOHM and ZnB was studied by SEM, XPS and EDS. The degradation activation energies(E_a) of composites were calculated by Horowitz-Metzger theory. The results indicate that the thermal stability and LOI of composites is improved by ZnB content increasing. Moreover, the char layer after combustion become more compact and smooth due to effects of both two additives. The synergies mechanism reveal that progress of catalysis effect of decomposed phosphine on matrix occur on the surface of ZnO and B_2O_3 produced by ZnB, which is verified by $ZnO-P_2O_5$ existence. The calculated results show that ZnO and B_2O_3 positive catalytic role and synergic phosphine-catalyzed reinforce capability of char produced.

Keywords: ZnB; phosphine; synergies flame retardant; degradation kinetics; acrylate resin

收稿日期: 2016-01-04; 录用日期: 2016-03-08; 网络出版时间: 2016-03-15 12:48

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160315.1248.030.html>

基金项目: 国家自然科学基金(51465036); 甘肃省自然科学基金(1112RJZA019); 甘肃省高等学校科研项目(2015A-035)

通讯作者: 郭军红, 高级工程师, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: gjh126@126.com

慕波, 副教授, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: 422124181@qq.com

引用格式: 崔锦峰, 郭永亮, 郭军红, 等. ZnB/膦掺杂丙烯酸树脂热稳定性和协同阻燃效应[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 23-30. CUI J F, GUO Y L, GUO J H, et al. Effect of zinc borate/phosphine on thermal stability and Synergies fire retarded of acrylic resin [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 23-30 (in Chinese).

聚丙烯酸树脂(AR)因优异的光学性能、工艺性能、力学性能和耐老化性能而广泛应用^[1]。但其热稳定性不高,在高温下极易分解、易燃且在火灾发生时可引起更大损失,因此提高 AR 复合材料的热稳定性和阻燃性能,是目前 AR 复合材料理论和应用研究的重要课题之一。磷系阻燃剂具有优异的阻燃性能及环境友好等特点,可同时在凝聚相和气相发挥阻燃效应^[2-3]。研究表明磷元素对于丙烯酸树脂的热降解过程有特殊的“减速作用”^[4]。无机粒子的阻燃性和协效阻燃性能同样受到关注^[5]。无机粒子在热流作用下生成耐高温氧化物覆盖在材料表面,成为外部热量和外溢可燃气在材料与环境之间传递的阻隔屏障^[6];此外,当无机粒子含有羟基或结晶水,热分解产生的水蒸汽进入气相后稀释可燃气体的浓度,同时降低材料的表面温度,从而在气相内产生阻燃效应。磷元素与无机纳米粒子结合构成的阻燃体系使材料燃烧后炭层致密,生成耐高温氧化物降低材料燃烧时的质量损失,同时降低复合材料燃烧释放热量^[7]。

本文中采用 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA)通过加成反应合成 2-甲基-3-(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1, 2]氧磷杂己环-6-基)丙酸 2-羟乙酯(DOPOHM),以 3.5 水硼酸锌(ZnB)与 DOPOHM 掺杂到丙烯酸树脂(AR)中制备硼酸锌/磷掺杂丙烯酸树脂(ZnB-DOPOHM/AR)阻燃复合材料,研究硼酸锌与磷掺杂体系对聚丙烯酸树脂热稳定性的影响和协同阻燃效应。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),江苏汇鸿金普化工有限公司;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),天津市化学试剂研究所;甲基丙烯酸甲酯(MMA),上海中泰化学试剂有限公司;乙酸乙酯,天津市光复科技发展有限公司;甲苯,烟台市双双化工有限公司。纳米 3.5 水硼酸锌(2ZnO(3B₂O₃(3.5H₂O, 1~2 μm),阿拉丁;过氧化苯甲酰(BPO),上海山浦化工有限公司。MMA 和 BPO 在使用前进行纯化处理。

1.2 样品制备

1.2.1 DOPOHM 的合成

在四口瓶中加入 21.6 g(0.1 mol)DOPO 和

100 mL 甲苯,通入氮气并升温搅拌至 90 ℃,DOPO 全部溶解后开始滴加 13 g(0.1 mol)甲基丙烯酸-β-羟乙酯,滴加完毕后升温至回流,保温 24 h,反应结束后用大量甲苯洗涤产物,烘干产物并用乙酸乙酯重结晶,得到白色产物磷化合物 2-甲基-3-(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1, 2]氧磷杂己环-6-基)丙酸 2-羟乙酯(DOPOHM),合成路线如图 1 所示。

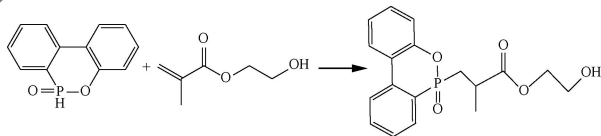


图 1 DOPOHM 合成路线

Fig. 1 Synthesis of DOPOHM

DOPOHM 的红外检测和核磁扫描结果如下:

FTIR(KBr, cm^{-1}): 3 417(O—H), 3 289(C≡C), 2969(—CH₃, —CH₂—), 1 734(C=O), 1 426(P—C, 苯基), 1 428(P—C, 烷基), 929(P—O—C)

¹H-NMR(400 MHz, DMSO, δ, ppm): 1.23(双峰, 3H), 1.37(双峰, 2H), 2.09(多峰, 1H), 3.18(三峰, 2H), 3.34(三峰, 2H), 5.48(双峰, 1H), 7.24-8.23(多峰, 8H)

³¹P-NMR(400 MHz, DMSO, δ, ppm): 37.6

1.2.2 复合材料的制备

分别取总质量的 1wt%, 3wt%, 5wt% 的 2ZnO(3B₂O₃(3.5H₂O 和 10 g 阻燃剂 DOPOHM 加入到三口瓶中,并加入 25 g 甲基丙烯酸甲酯和 5 g 甲基丙烯酸-β-羟乙酯,然后加入一定量 BPO,在氮气保护下预聚,预聚后浇铸,通过间断升温至 100 ℃熟化,最后在 60 ℃下真空干燥,得到硼酸锌/磷掺杂丙烯酸树脂(ZnB-DOPOHM/AR)阻燃复合材料。

1.3 测试分析

红外表征:采用美国 Nicolet 公司的傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),对 KBr/样品压片进行 16 次/秒扫描;核磁表征:采用 Bruker AV400 的核磁共振仪,样品溶解在 DMSO-d₆ 试剂中;热性能(TGA)分析:采用北京恒久科学仪器厂的 HCT-1 的热重分析仪,升温速率 10 ℃/min,分别在空气氛和氮气氛中进行测试;燃烧性能(极限氧指数)分析:利用承德市大加仪器有限公司

的 JF-3 型氧指数测定仪, 根据 GB 10707—2008^[8], 对阻燃产品进行 LOI 的测定; 扫描电镜 (SEM) 分析: 采用日本电子光学公司 JSM-6710F 冷场发射型扫描电镜, 将 AR, DOPOHM/AR 和 3% ZnB-DOPOHM/AR 在 600 °C 的管式炉内分别于空气氛和氮气氛灼烧 10 min, 对炭渣喷金两次; X 射线光电电子能谱 (XPS) 分析: 采用 ThermoFisher Scientific 公司 ESCALAB 250Xi 的 X 射线光电电子能谱仪对上述炭渣进行扫描; EDS 分析: 采用日本电子光学公司, 美国 Kevex 公司 X 射线能量色散谱仪。

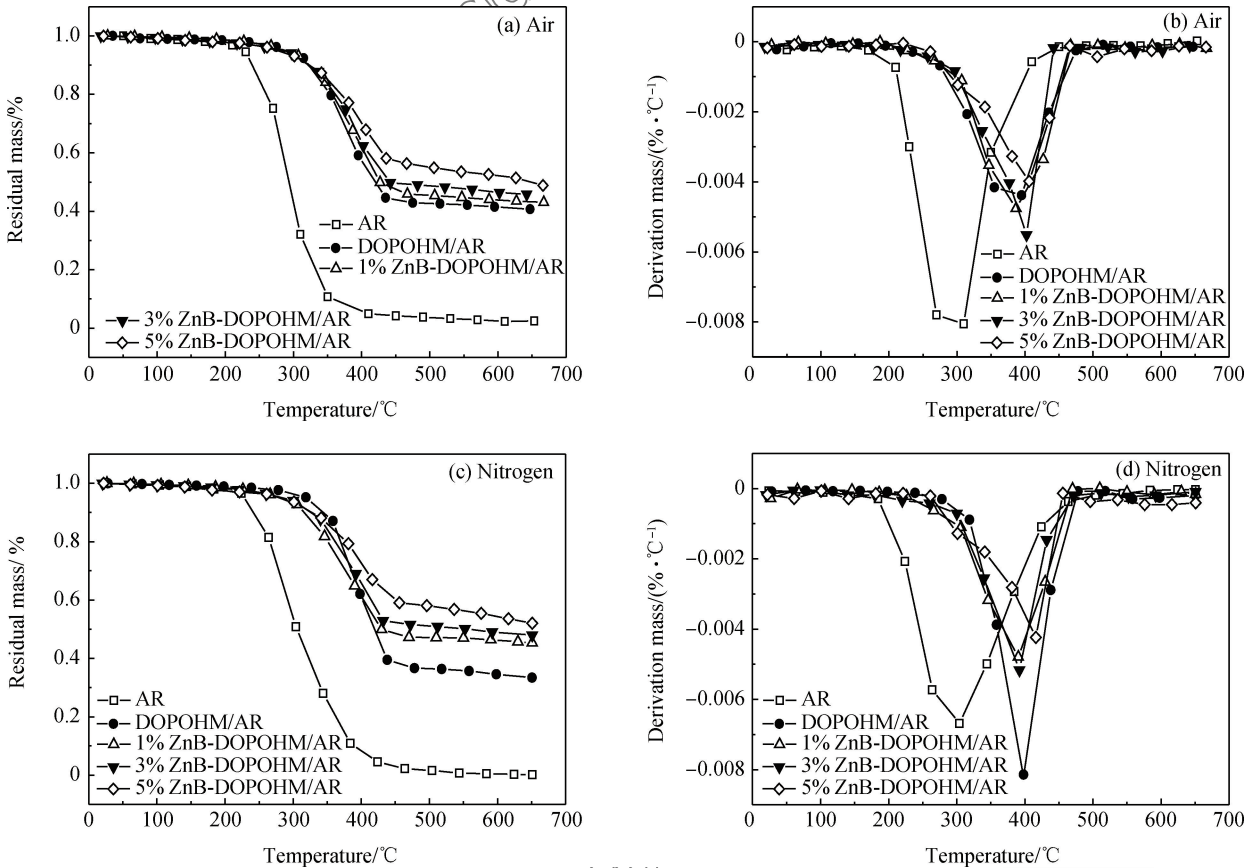


图2 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料在空气和氮气中的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of ZnB-DOPOHM/AR composites in air and nitrogen atmosphere

表 1 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料的 TGA 分析结果

Table 1 The details of TGA of ZnB-DOPOHM/AR composites

Sample	T _d /°C		T _{max} /°C		MMLR/((10 ⁻³ % · °C ⁻¹))		Residual mass at 650 °C/%	
	Air	N ₂	Air	N ₂	Air	N ₂	Air	N ₂
AR	224	234	300	304	8.05	6.79	0	0.18
DOPOHM/AR	290	307	386	395	4.16	8.20	40.71	33.39
1% ZnB-DOPOHM/AR	300	282	387	393	4.79	4.82	43.21	45.35
3% ZnB-DOPOHM/AR	291	279	402	396	5.53	5.13	45.66	47.98
5% ZnB-DOPOHM/AR	281	277	406	416	4.01	4.24	50.06	52.04

Notes: T_d— Temperature of mass loss 5%; T_{max}— Temperature of maximum decomposition rate; MMLR — Maximum mass loss rate, obtained from DTG data.

面,提高材料的耐热性,所以 $T_{\max}$ 上升, MMLR 值也随之下降。由图 2(c)、2(d)的曲线可知, ZnB-DOPOHM/AR 阻燃复合材料在氮气中的分解规律与在空气中相似:随着 ZnB 含量的增加, ZnB-DOPOHM/AR 复合材料热分解的 T_d 和 MMLR 值下降, $T_{\max}$ 和残重率上升。

由图 2(a)~图 2(d)和表 1 可知,空气中 ZnB-DOPOHM/AR 的 T_d 高于氮气氛围,但 $T_{\max}$ 相对较低,说明失重温度区间较氮气氛围窄。可能是由于 ZnB-DOPOHM/AR 在热氧(空气)条件下不仅发生热分解,同时解聚单体在高温中燃烧(氧化过程),造成有氧条件中材料分解更加剧烈,因此能够在较短升温间隔内达到 $T_{\max}$ 。磷与 ZnB 复配时, MMLR 值在空气和氮气中均随硼酸锌含量增加而降低,其中当 ZnB 含量为 3% 时, MMLR 值突然增大,可能是由于材料分解过程中氧化物粒子的急剧团聚,而团聚中粒子簇之间形成空隙,可燃气体从空隙中通过,造成“隧道效应”,因此 MMLR 值暂时升高;当 ZnB 达到 5% 时,烧结的粒子团簇密集,“隧道效应”消失。而氮气中 MMLR 值相对高于空气中的,说明材料在 $T_{\max}$ 处分解速率突然加快,能够更好的产生有效炭层:聚磷酸和氧化锌以及氧化硼。TGA 中残重率在氮气中更高可以证明这一推测。而 ZnB-DOPOHM/AR 在空气中的残重率低于在氮气中的,说明氧化燃烧过程中解聚单体的有氧燃烧产物进入气相,致使材料的质量损失相对较大。

2.2 ZnB-DOPOHM/AR 的燃烧性能

图 3 为 ZnB 含量对 ZnB-DOPOHM/AR 的极限氧指数(LOI)的影响。AR 的 LOI 只有 18,属于

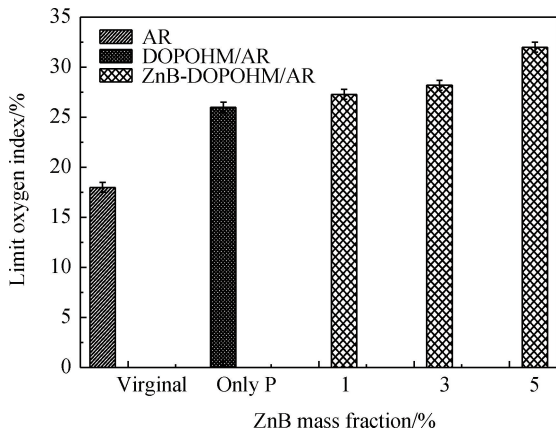


图 3 ZnB 含量对 ZnB-DOPOHM/AR 的极限氧指数的影响

Fig. 3 Effect of ZnB content on LOI of ZnB-DOPOHM/AR composites

易燃材料;当添加 DOPOHM 后 DOPOHM/AR 的 LOI 值为 26,达到难燃水平,但燃烧时存在熔滴现象;当 ZnB 与磷掺杂后, ZnB-DOPOHM/AR 的 LOI 继续上升,熔滴现象消失,说明 ZnB/DOPOHM 体系有效的提高了材料的阻燃性能。当 ZnB 含量达到 5% 时, ZnB-DOPOHM/AR 复合材料的 LOI 到达 32。LOI 的提升说明 ZnB 协同 DOPOHM 发挥阻燃效应:在气相内, ZnB 失去结晶水,水蒸汽降低材料表面温度, PO 自由基捕捉氧自由基,中断气相内燃烧循环;在凝聚相内,磷元素催化基体分解成炭,而 ZnB 则生成 ZnO 和硼化物。硼化物有利于提高炭层的交联程度, ZnO 增强炭层耐热强度,硼酸锌/磷协同使得炭层不再深度裂解,中断燃烧循环。

2.3 不同组成 ZnB-DOPOHM/AR 炭层形貌

残重率和炭层的致密程度是衡量材料热稳定性和阻燃性能是指标。图 4 为不同组成的 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料在空气氛和氮气氛中灼烧炭层形貌。可以看出:随着 DOPOHM 的加入, DOPOHM/AR 的炭层致密程度提升,表面没有出现高温下深度裂解的缝隙;当 ZnB 与 DOPOHM 复配后, 3% ZnB-DOPOHM/AR 的炭层更加光滑,晶体状炭层说明硼化物在炭层中出现,同时炭层表面出现叶脉纹络,造成这种纹络的原因可能是磷与 ZnB 分解的氧化物相互作用提高了炭层交联程度导致的,这成为凝聚相阻燃的重要原因。AR 在氮气中灼烧后呈现交错的“絮状”炭层,当 DOPOHM 加入到材料后, DOPOHM/AR 的炭层连续而致密;而 3% ZnB-DOPOHM/AR 的炭层表面则出现了 ZnB 高温分解的产物,这些物质有助于降低材料的质量损失,提高残重率。

2.4 ZnB-DOPOHM/AR 炭层化学成分

图 5 为不同组成的 ZnB-DOPOHM/AR 炭层的 XPS 拟合曲线。对于 DOPOHM/AR 复合材料而言,炭层的 C_{1s} 谱图在 84.7 eV, 286.7 eV 和 288.7 eV 出现分峰,分别指认为 C—H, C—O 和 C=O 基团^[9-10]; P_{2p} 的谱图中在 133.8 eV 出现分峰,代表炭层中存在聚磷酸盐^[11]; 3% ZnB-DOPOHM/AR 炭层的 C_{1s} 谱图与 DOPOHM/AR 一致,说明 ZnB 协同 DOPOHM 没有改变材料炭层碳元素的价态结构。在 P_{2p} 的谱图, 3% ZnB-DOPOHM/AR 炭层的峰宽(FWHM)明显宽大,说明磷元素存在更多的结合方式。从峰强度来看, 135 eV 处分

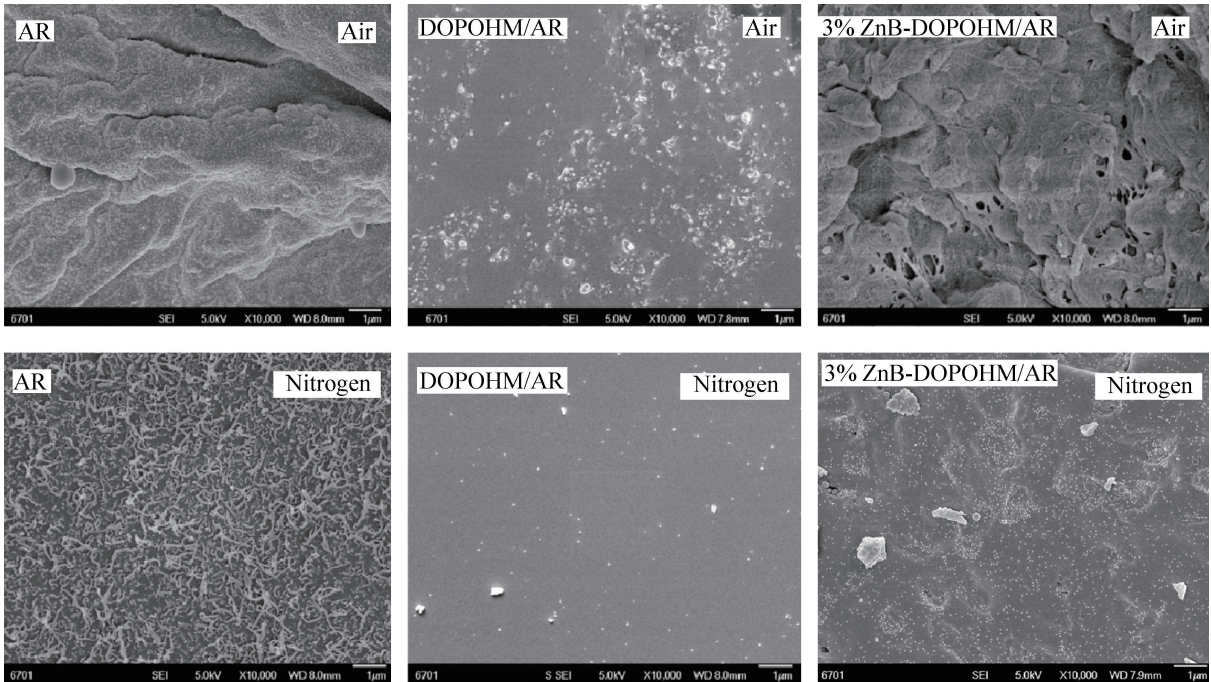


图 4 不同组成体系的 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料的炭层形貌

Fig. 4 Morphology of char layer of ZnB-DOPOHM/AR composites with different flame retardant

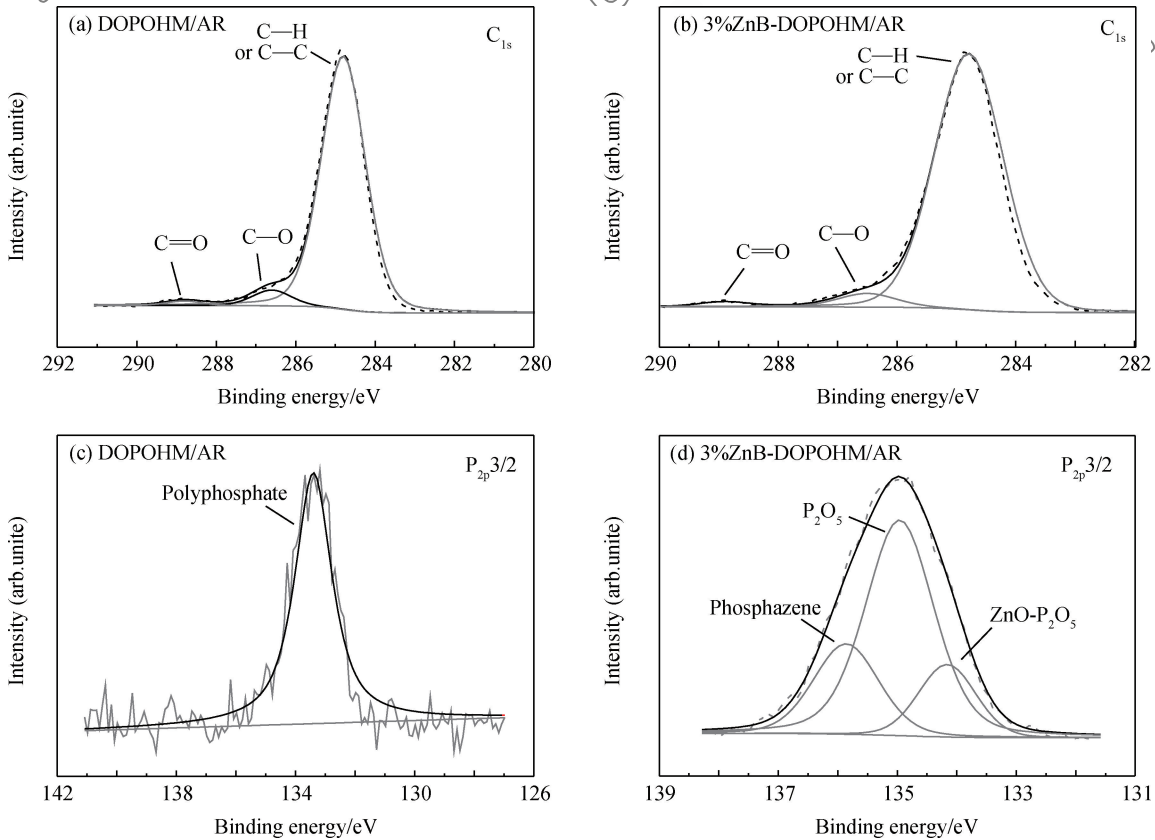


图 5 不同组成的 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料的炭层的 XPS 拟合曲线

Fig. 5 XPS fitting curves of char layer of composites with different flame retardants

峰为磷元素在炭层中的主要存在形式： P_2O_5 ^[12]；135.8 eV 处的分峰代表磷腈化合物^[13]；134.1 处分峰代表炭层中存在 ZnO 与 P_2O_5 的配位化合物： $ZnO-P_2O_5$ ^[14]。

图 6 为 P 和 Zn 元素在 3%ZnB-DOPOHM/AR 炭层中的分布. 结合 XPS 分析结果, 两种元素的氧化物(ZnO , P_2O_5 和聚磷酸盐)在炭层中分布均匀, 证明炭层中建立了协同体系。

依据上述 XPS 分析结果, 推测 ZnB 协同 DOPOHM 在凝聚相内阻燃丙烯酸树脂的过程(图 7): 首先 ZnB 受热失去结晶水; 温度继续升高, ZnB 分解为 B_2O_3 和 ZnO 。然而, 甲基丙烯酸甲酯中的甲氧基与氧化物吸引, 使得高分子链在粒子表面附着^[15]。DOPOHM 分解生成聚磷酸盐, 继而在氧化物表面催化高分子链成炭。聚磷酸盐吸收水分生成 P_2O_5 , 与 ZnO 配位生成 $ZnO-P_2O_5$, 证明 ZnB 与 DOPOHM 存在协同阻燃效应。

2.5 ZnB-DOPOHM/AR 的分解活化能计算

Horowitz-Metzger 理论^[16] 依据物质在单一热流速率下的分解过程计算物质的分解活化能 E_a ,

同时能够直观的对比不同含量添加物对于材料的热性能的影响。该理论简化了积分指数, 得到以下方程^[17]:

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_a\theta}{RT_{max}^2} \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_1}{m_0 - m_{\infty}} \tag{2}$$

式中: α 为失重率; E_a 为分解活化能; $\theta = T - T_{max}$, 其中 T 为 t 时温度; m_0 为材料的初始重量, m_1 为材料在 t 时材料重量, m_{∞} 为材料在时间为无穷时质量。

图 8 为 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料分解活化能依据质量损失的拟合曲线, 表 2 是计算结果。由图 8 和表 2 数据看出, 拟合结果具有较高的线性相关度, 相关系数均在 0.99 以上。同时, DOPOHM 提高了 DOPOHM/AR 的分解活化能, 说明磷元素增强了材料的热稳定性; 当 ZnB 与 DOPOHM 复配时, ZnB-DOPOHM/AR 在空气中的分解活化能随 ZnB 含量增加而降低, 在氮气中随含量增加逐渐上升; 且氮气中分解活化能逐渐高于在空气中。结合

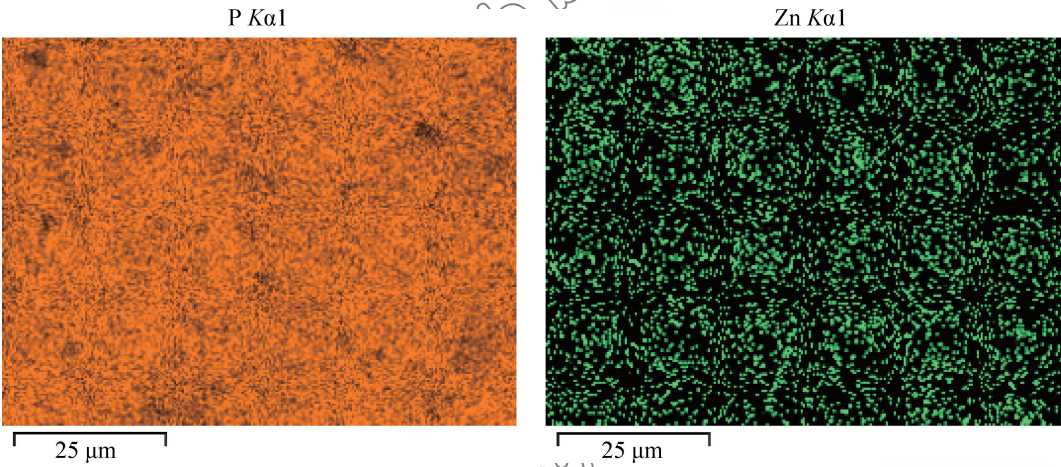


图 6 磷和锌元素在 3% ZnB-DOPOHM/AR 复合材料的灼烧炭渣中分布图

Fig. 6 Distribution of phosphorous and zinc in char layer of 3%ZnB-DOPOHM/AR composites

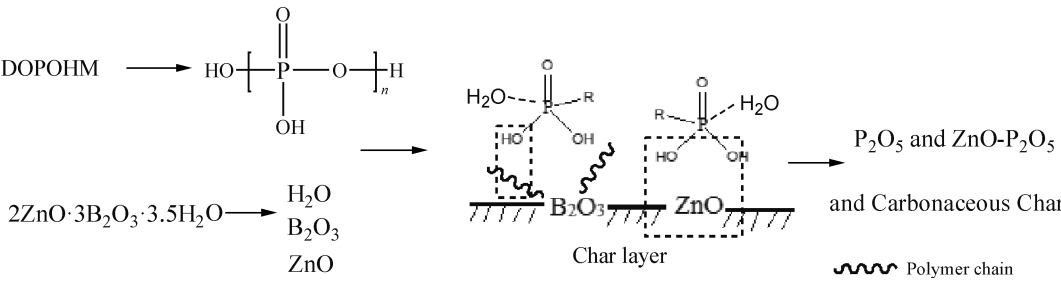


图 7 ZnB 与 DOPOHM 的协同效应示意图

Fig. 7 Synergies effect between DOPOHM and zinc borate

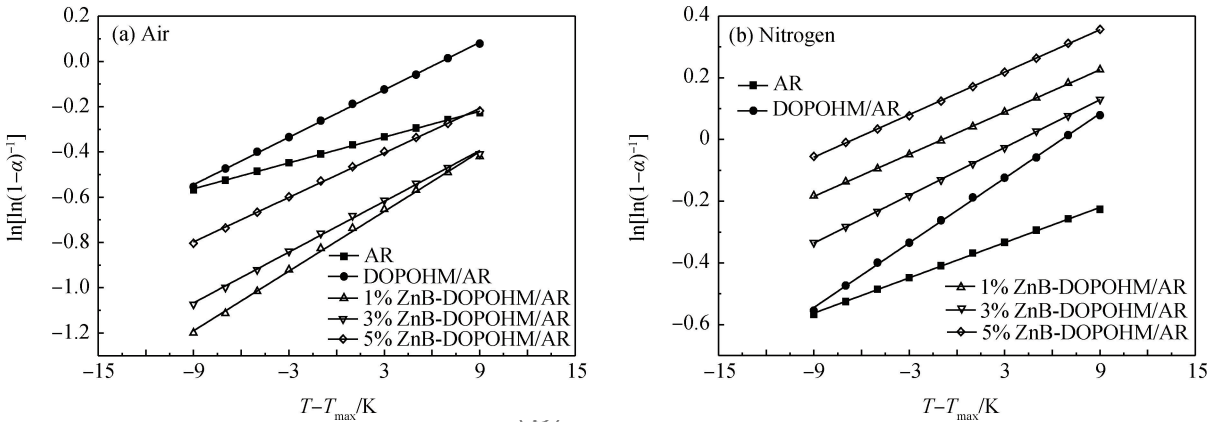


图 8 Horowitz-Metzger 理论计算不同组成的 ZnB-DOPOHM/AR 复合材料的分解活化能
Fig. 8 Plots for degradation activation energies for mass loss of ZnB-DOPOHM/AR samples with different flame retardant by Horowitz-Metzger method

表 2 理论计算 ZnB-DOPOHM/AR 分解活化能结果

Sample	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		R^2	
	Air	N ₂	Air	N ₂
AR	24.131	14.614	0.999 2	0.999 2
DOPOHM/AR	32.455	45.745	0.988 7	0.999 3
1% ZnB-DOPOHM/AR	29.772	28.819	1	0.999 9
3% ZnB-DOPOHM/AR	28.055	32.961	1	0.999 9
5% ZnB-DOPOHM/AR	26.538	32.991	0.999 8	0.999 8

Notes: E_a —Decomposition activation energy; R^2 —Correlation coefficient.

TGA 结果, 空气中 ZnB-DOPOHM/AR 的 $T_{\max}$ 上升而 E_a 下降, 说明材料的热稳定性和磷催化聚合物分解成炭能力同时增强, 这可能是生成的 ZnO 和 B_2O_3 存在正向助催化作用, 结果是 ZnB-DOPOHM/AR 的成炭速率和残重率增加, 耐燃性能提升, 材料的热释放速率提高, 极限氧指数测试结果同样证明了这一推测。氮气氛中, ZnB-DOPOHM/AR 的分解活化能与 $T_{\max}$ 的规律一致, 但相较于 DOPOHM/AR 有所较低, 说明氮气氛中 ZnO 和 B_2O_3 对材料的热稳定性的提升和助催化效应同时存在, 无氧条件使提高稳定性效应大于助催化效应, 致使 E_a 在氮气中也相对较高, 且处于上升趋势。

3 结 论

(1) 热稳定性和阻燃性能分析表明: ZnB 协同 2-甲基-3-(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1, 2]氧磷杂己环-6-基)丙酸 2-羟乙酯 (DOPOHM) 降低了 ZnB/磷

掺杂丙烯酸树脂 (ZnB-DOPOHM/AR) 的初始分解温度和最大失重处分解速率, 使最大失重处温度与残重率均上升, 说明 ZnB 协同 DOPOHM 提高了 ZnB-DOPOHM/AR 的热稳定性; 协同体系同时提高了材料的极限氧指数。

(2) 协同阻燃机制表明: DOPOHM 分解产物聚磷酸盐是促进基体材料成炭的重要原因; ZnB 的分解产物与聚磷酸盐相互作用, 生成了配合物 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$, 说明催化成炭过程在 ZnO 和 B_2O_3 表面进行, 证明存在协同作用。

(3) Horowitz-Metzger 理论计算显示, ZnB-DOPOHM/AR 复合材料在空气中分解活化能 (E_a) 随粒子含量增加而降低, 结合 TGA 和 LOI 测试结果, 证明 ZnB 分解产物 ZnO 和 B_2O_3 存在正向助催化作用, 协同磷催化过程来提高复合材料成炭能力。

参考文献:

[1] CHEN X, JIAO C. Flammability and thermal degradation of epoxy acrylate modified with phosphorus-containing compounds[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21 (7): 490-495.

[2] 崔锦峰, 王心远, 郭永亮, 等. P 元素杂化本征阻燃热塑性聚氨酯弹性体的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46 (8): 8050-8054.

CUI J F, WANG X Y, GUO Y L, et al. Study on preparation and properties of phosphorus hybrid intrinsic flameretardant thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46 (8): 8050-8 054 (in Chinese).

[3] 刘学清, 刘继延, 蔡少君, 等. 甲基乙基次膦酸铝/环氧树脂

- 阻燃复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 83-87.
- LIU X Q, LIU J Y, CAI S J, et al. Properties of aluminum methylethyl phosphinate/epoxy resin flame retardant compositions[J]. *Acta Materiae compositae Sinica*, 2012, 29(4): 83-87 (in Chinese).
- [4] PRICE D, CUNLIFFE L K, BULLETT K J, et al. Thermal behavior of covalently bonded phosphonate flame-retarded poly(methyl methacrylate) systems[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6): 710-723.
- [5] 刘继纯, 于卓立, 陈梁, 等. $Mg(OH)_2-Al(OH)_3$ -微胶囊红磷/高抗冲聚苯乙烯无卤阻燃复合材料[J]. 复合材料学报, 2013, 30(4): 35-43.
- LIU J C, YU Z L, CHEN L, et al. Halogen-free flame retardant $Mg(OH)_2-Al(OH)_3$ -MRP/HIPS composite[J]. *Acta Materiae compositae Sinica*, 2013, 30(4): 35-43 (in Chinese).
- [6] 郭少云, 王泽琼, 黎淳昭, 等. 硼酸锌对 PVC 力学及阻燃性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(3): 100-105.
- GUO S Y, WANG Z Q, LI S Z, et al. Effect of Zinc Borate on Mechanical Properties and Flame-retardancy of PVC[J]. *Polymers Materials Science and Engineering*, 1997, 13(3): 100-105 (in Chinese).
- [7] 刘玉桂, 任元林. 阻燃协效剂与膨胀型阻燃剂在木粉/聚丙烯复合材料中的阻燃协效性[J]. 复合材料学报, 2012, 29(2): 23-58.
- LIU Y G, REN Y L. Flame retardant synergistic effect of the fire retarded synergistic agent and the intumescent fire retardant in wood flour/polypropylene composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(2): 23-58 (in Chinese).
- [8] 中国石油和化学工业协会. 塑料用氧指数法测定燃烧行为第2部分: 室温试验: GB/T 2406.2—2009[S]. 北京: 中国石油和化学工业协会, 2010.
- China Petroleum and Chemical Industry Federation. *Plastics-Determination of burning behaviour by oxygen index Part2: Ambient-temperature test: GB/T 2406.2—2009* [S]. Beijing: China Petroleum and Chemical Industry Federation, 2010 (in Chinese).
- [9] GARDNER S D. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS[J]. *Fuel and Energy Abstracts*, 1995, 36(6): 427-428.
- [10] BOU M, MARTIN J M, MOGNE T L, et al. Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS[J]. *Applied Surface Science*, 1991, 47(2): 149-161.
- [11] WU K, HU Y, SONG L, et al. Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Starch-Based Biodegradable Composites[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(6): 3150-3157.
- [12] DZHURINSKII B F, GATI D, SERGUSHIN N P, et al. Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1975, 20, 2307-2314.
- [13] WANGER C D, MOULDER J F, DAVIS L E, et al. Standard ESCA Spectra of the Elements and Line Energy Information[M]. Muilenberg G E. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1979: 54-55.
- [14] ONYIRIUKAE C. Zinc phosphate glass surfaces studied by XPS[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 163(3): 268-273.
- [15] LAACHACHI A, COCHEZ M, FERRIOL M, et al. Influence of TiO_2 and Fe_2O_3 fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(1): 36-39.
- [16] HOROWITZ H H, METZGER G. A New Analysis of Thermogravimetric Traces[J]. *Analytical Chemistry*, 1963, 35(10): 1464-1466.
- [17] HUANG Z G, SHI W F. Effect of poly(bisphenol A acryloxyethyl phosphate) on the activation energy in thermal degradation of urethane acrylate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 88(3): 833-841.