

可膨胀石墨与甲基膦酸二甲酯协效阻燃聚甲基丙烯酸甲酯

徐文总 周耀成 边子唯 宣子怡 余世源

Expandable graphite and dimethyl methylphosphonate synergistic flame retardant polymethyl methacrylate

XU Wenzong, ZHOU Yaocheng, BIAN Ziwei, XUAN Ziyi, YU Shiyuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240402.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚甲基丙烯酸甲酯包覆十二醇微胶囊的制备及表征

Preparation and characterization of n-dodecanol microcapsules in poly (methyl methacrylate)

复合材料学报. 2017, 34(1): 191–197 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160315.002>

笼状季戊四醇磷酸酯-可膨胀石墨协同阻燃天然橡胶

Caged pentaerythritol phosphate-expandable graphite synergistic flame retardant natural rubber

复合材料学报. 2018, 35(11): 2966–2972 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180310.001>

Pickering乳液技术制备纤维素纳米纤丝-还原氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯电磁屏蔽复合材料

Preparation of cellulose nanofiber-reduced graphene oxide/poly (methyl methacrylate) electromagnetic interference shielding composites by Pickering emulsion technology

复合材料学报. 2020, 37(8): 1875–1883 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191226.001>

聚脲材料包覆可膨胀石墨微胶囊阻燃天然橡胶

Expandable graphite microencapsulated with polyurea shell flame retardant natural rubber

复合材料学报. 2021, 38(1): 232–238 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200513.002>

聚甲基丙烯酸甲酯@聚丁二烯核壳结构纳米粒子增韧双酚A型氰酸酯树脂性能

Bisphenol A-cyanate resin toughened by polymethyl methacrylate@polybutadiene core-shell structured nanoparticles

复合材料学报. 2018, 35(3): 514–520 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170602.002>

纳米SiO₂/聚甲基丙烯酸甲酯透明复合材料的制备及透光率

Preparation and transmittance of nano-SiO₂/PMMA transparent composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1423–1429 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161024.006>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240402.002

可膨胀石墨与甲基膦酸二甲酯协效阻燃聚甲基丙烯酸甲酯



分享本文

徐文总*, 周耀成, 边子唯, 宣子怡, 余世源

(安徽建筑大学 材料科学与化学工程学院, 合肥 230601)

摘要: 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是一种用途广泛的高分子材料, 为了改变其易燃烧的缺点, 本文采用原位聚合法制备了一系列含甲基膦酸二甲酯 (DMMP) 和可膨胀石墨 (EG) 的 PMMA 复合材料。通过极限氧指数 (LOI)、锥形量热仪和垂直燃烧测试 (UL-94) 研究了其阻燃性能, 结果表明在添加 10wt% 复配阻燃剂, 且 DMMP 与 EG 的质量比为 1 : 1 时, 复合材料 5%DMMP-EG/PMMA 的阻燃效果最好。样品通过 UL-94 V-0 评级, 与未加阻燃剂的 PMMA 相比, 其 LOI 从 18.1% 增加到 27.4%。热释放速率峰值 (pHRR) 显著降低 87%, 总热释放率 (THR) 降低 33%。动态力学性能测试表明, 5%DMMP-EG/PMMA 的玻璃化转变温度和储能模量远远高于 10%DMMP/PMMA, 复配可膨胀石墨可以改善因膦酸酯加入导致材料变软现象。最后, 通过 TG-IR、不同温度下的红外光谱分析和残炭的拉曼光谱分析了复合材料的阻燃机制, 良好的阻燃效果是由于 DMMP 与 EG 在气相与凝聚相两相中的协同阻燃作用。

关键词: 聚甲基丙烯酸甲酯; 可膨胀石墨; 甲基膦酸二甲酯; 协效阻燃; 阻燃机制

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)01-0250-13

Expandable graphite and dimethyl methylphosphonate synergistic flame retardant polymethyl methacrylate

XU Wenzong*, ZHOU Yaocheng, BIAN Ziwei, XUAN Ziyi, YU Shiyuan

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

Abstract: Polymethyl methacrylate (PMMA) is a widely used polymer material. In order to change its flammability, a series of PMMA composites containing dimethyl methylphosphonate (DMMP) and expandable graphite (EG) were prepared by in-situ polymerization. The flame retardant properties of PMMA composites were studied by limiting oxygen index (LOI) test, cone calorimeter test and vertical burning test (UL-94). The results show that the flame retardant effect of 5%DMMP-EG/PMMA is the best when 10wt% compound flame retardant is added and the mass ratio of DMMP to EG is 1 : 1. The sample passes UL-94 V-0 rating, and its LOI value increases from 18.1% to 27.4% compared with PMMA. The peak heat release rate (pHRR) is significantly reduced by 87%, and the total heat release rate (THR) is reduced by 33%. The dynamic mechanical properties test show that the glass transition temperature and storage modulus of 5%DMMP-EG/PMMA are much higher than those of 10%DMMP/PMMA, and the composite expandable graphite can improve the softening of the material caused by the addition of phosphate ester. Finally, the flame retardant mechanism of the composites was analyzed by TG-IR, infrared spectroscopy at different temperatures and Raman spectroscopy of carbon residue. The good flame retardant effect was due to the synergistic flame retardant effect of DMMP and EG in the gas phase and condensed phase.

收稿日期: 2024-01-24; 修回日期: 2024-03-11; 录用日期: 2024-03-18; 网络首发时间: 2024-04-03 18:12:53

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240402.002>

基金项目: 安徽省自然科学基金 (2208085UM03; 2308085UM01); 安徽省重点研发计划项目 (202304a05020023)

Natural Science Foundation of Anhui Province (Joint Foundation) (2208085UM03; 2308085UM01); Anhui Province Key Research and Development Program (202304a05020023)

通信作者: 徐文总, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为阻燃高分子 E-mail: wenzongxu@ahjzu.edu.cn

引用格式: 徐文总, 周耀成, 边子唯, 等. 可膨胀石墨与甲基膦酸二甲酯协效阻燃聚甲基丙烯酸甲酯 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 250-262.

XU Wenzong, ZHOU Yaocheng, BIAN Ziwei, et al. Expandable graphite and dimethyl methylphosphonate synergistic flame retardant polymethyl methacrylate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 250-262(in Chinese).

Keywords: polymethyl methacrylate; expandable graphite; dimethyl methylphosphonate; synergistic flame retardant; flame retardant mechanism

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是一种常用的高分子材料,它具有成本低、质量轻、抗破碎、力学性能好、化学结构稳定、耐候性好等优点,可以用来取代普通无机硅酸盐玻璃,除了应用于建筑、交通领域外,还被越来越多地应用在生物医药、航天航空等高端领域^[1-4]。然而,PMMA 的极限氧指数 (LOI) 仅为 17%~18%,极易燃烧,同时,PMMA 在燃烧过程中还存在严重的熔融滴落,极易引发次生灾害,这极大地限制了 PMMA 产品的应用。因此,对 PMMA 进行阻燃处理非常重要,对实际应用中减少潜在的火灾隐患,提高消防安全性具有重要意义^[5-6]。

Xu 等^[7]采用原位聚合法制备了具有良好热稳定性和阻燃性的碳纳米管 (CNTs)/PMMA 复合材料。浓度为 2 mg/mL 的 CNTs 制备的复合材料的 LOI 值为 22.1%,比 PMMA 高 26.9%。Xie 等^[8]将一种含磷单体 (MDP) 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 共聚,同时,用八乙基多面体低聚物硅倍半氧烷 (V-POSS) 作为增强剂,与该共聚物进行化学结合。与纯样相比,10wt% 含量的阻燃剂可以将复合材料的 LOI 提升至 23.5%,垂直燃烧测试达到 V-1 等级。Yang 等^[9]通过含磷丙烯酸单体 (BDPA) 与 MMA 共聚,合成了一种新型含芳环的 PMMA 基共聚物 (PMMA-co-BDPA)。PMMA-co-BDPA15 的 LOI 达到了 23% 并且 UL-94 达到了 V-0 等级。Jiang 等^[10]采用溶胶-凝胶法合成了一种新型聚甲基丙烯酸甲酯基纳米复合材料,并与活性阻燃剂四甲基 (3-(三乙基氧基硅基)丙基-氮二基)双(亚甲基)二膦酸盐 (TMSAP) 和有机改性层状磷酸铝 (OLAP) 相结合。最好的样品 LOI 值达到了 23.0% 并且 UL-94 达到了 V-1 等级。Chen 等^[11]通过添加 30 份的 2-羟乙基-2-甲基丙烯酸酯磷酸 (HEMAP) 使复合材料的热释放速率峰值 (pHRR) 降低 40%,总热释放率 (THR) 降低 36.2%,LOI 则从 17.8% 上升到 24.5%。

甲基膦酸二甲酯 (DMMP) 是一种价格低廉,含磷量高 (24%) 的透明液体绿色阻燃剂。DMMP 燃烧分解生成磷氧化物、CO₂ 和水,不会产生有毒气体。虽然 DMMP 在 PMMA 中能够分散均匀并且几乎不会影响 PMMA 的透明性,但是其阻燃性能有限,同时还会对 PMMA 的硬度等力学性

能造成负面影响^[12-13]。

膨胀石墨 (EG) 是一种高效绿色的无卤阻燃剂,近年来 EG 的研究和开发取得了重大的突破。EG 是一种层状材料,其层间插入的硫酸受热后会沸腾并释放 CO₂ 和 SO₂ 等气体,随后高温下石墨片分离膨胀,变成了蠕虫状的焦炭,蓬松的焦炭层覆盖在复合材料表面,阻隔了热量和氧气的传递,从而抑制了聚合物的分解和燃烧^[14-16]。

目前国内外对 PMMA 的阻燃改性均不尽人意,绿色、低碳、环保的理念限制了卤素阻燃剂的使用。本研究通过调节 EG 与 DMMP 的比例,探索出了适用于 PMMA 的高效协同阻燃体系,选择无色透明的磷系阻燃剂 DMMP,与 EG 共混,一方面可以减弱磷酸酯对 PMMA 力学性能的影响;另一方面,可以利用 EG 受热膨胀产生的炭层隔绝氧气,阻断热量传递。引入复合阻燃剂后材料的阻燃性能、力学性能均能满足市场要求。虽然 EG 对复合材料的透光性有所影响,但 PMMA 应用领域十分广泛,在作为广告牌、告示板或者挡板、阻隔板等使用时对透明性并无要求,本研究仍然具有较为广泛的应用场景,具有较高的实际使用价值,为 PMMA 的阻燃研究提供了一种新思路^[17-18]。

1 实验材料及方法

1.1 实验药品

甲基膦酸二甲酯 (DMMP),工业级,深圳市点石坊有限公司;甲基丙烯酸甲酯 (MMA),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈 (AIBN),化学纯,上海展云化工有限公司;可膨胀石墨 (EG),由阿拉丁科技公司生产。

1.2 PMMA 复合材料的制备

采用了原位聚合法制备 PMMA 复合材料,配方如表 1 所示。

以 2%DMMP-EG/PMMA 为例,将 180 g 单体和 0.12 g 引发剂充分混合后加入 500 mL 三颈烧瓶中,再加入 10 g 膦酸酯以及 10 g 可膨胀石墨,在超声条件下搅拌 2 h 以确保单体完全被吸收到 EG 的孔隙中,随后进行预聚合,在油浴锅中以 80℃ 加热至液体呈油状 (需要约 30 min),将黏稠的液体倒入提前准备好的带有密封胶条的玻璃模具中,用虎口夹夹紧,在烘箱中 65℃ 加热 5 h,随后升

表 1 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中阻燃剂的配方
Table 1 Formulation of all poly(methyl methacrylate) (PMMA) samples

Sample	MMA/wt%	DMMP/wt%	EG/wt%
PMMA	100	0	0
10%DMMP/PMMA	90	10	0
2%DMMP-EG/PMMA	90	8	2
5%DMMP-EG/PMMA	90	5	5
8%DMMP-EG/PMMA	90	2	8
10%EG/PMMA	90	0	10

Notes: DMMP—Dimethyl methylphosphonate; EG—Expandable graphite.

温至 120℃，保持 2 h，即可得到 PMMA 复合材料。

其他复合材料的制备与 2%DMMP-EG/PMMA 类似，仅阻燃剂的成分比例有所变化。

1.3 仪器与表征

TG 测试：采用美国 TA 公司的 Q500 热重分析仪对样品热重分析，在 N₂ 气氛下以气体流速 60 mL/min 进行测试，加热速率 10℃/min，加热温度 20~700℃，样品质量控制 在 10 mg 左右。

TG-IR 测试：采用热重分析仪 (Q50，美国 TA 公司) 记录，该分析仪连接到 Nicolet IS50 光谱仪，在 30~700℃ 的 N₂ 气氛下以 10℃/min 的加热速率测试 10 mg 样品。

极限氧指数测试：采用 HC900-2 氧指数测试仪 (南京上元分析仪器有限公司) 进行测试。试样尺寸为 100 mm×10 mm×3 mm。

锥形量热计试验：锥形量热仪试验采用 jcz2 锥形量热仪 (南京江宁分析仪器公司)，热流密度为 50 kW·m⁻²，试样尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm。试件表面与圆锥加热器之间的距离为 25 mm，热通量为 50 kW·m⁻²。

红外测试：采用 Nicolet 6700 光谱仪进行红外测试，检测范围为 500~3 500 cm⁻¹，扫描次数为 32 次，采样分辨率为 4 cm⁻¹。

SEM 测试：采用日立 SU8000 冷场发射扫描电子显微镜 (加速电压为 15 kV) 进行扫描电子显微镜测试。

UL-94 测试：UL-94 垂直燃烧试验基于 PX-03-001 仪器 (苏州菲尼克斯公司)。样品尺寸为 125 mm×13 mm×3 mm。UL-94 测试按照 ISO 1210 标准 [19] 进行。

力学测试：拉伸性能试验使用的是 3010 测试机 (深圳瑞格仪器有限公司)，试验速度为 20 mm/min，符合 GB/T 1040.2—2006 的要求 [20]。采用 1A 型试样。冲击强度的测试采用北京航天伟创公司的多功能组合冲击试验机 (XXJJUD-50Q) 进行

无缺口冲击试验，冲击能量为 10 J，试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm，符合 GB/T 1043—1993 标准 [21]。

拉曼光谱测试：采用美国 SPEX 公司的 SPEX-1403 型激光拉曼光谱仪，测试范围为 500~2 000 cm⁻¹。

动态热机械性能测试：采用美国 TA 公司的 Q800 动态热机械性能测试仪，试样尺寸为 35 mm×12.8 mm×3 mm，以 10℃/min 的速率从 -20℃ 升至 180℃，在 N₂ 气氛下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PMMA 复合材料的阻燃性

极限氧指数 (LOI) 测试是评价复合材料阻燃防火性能的一种常用而又高效的方法。因此通过测定不同添加量或者不用比例的 DMMP/EG 的 PMMA 复合材料的 LOI 值，来研究 DMMP/EG 对 PMMA 阻燃耐火性能的影响。

LOI 测试的结果如图 1 所示，10wt% DMMP 的加入，可以使 PMMA 的 LOI 值由 18.1% 提升到 22.1%，而后改变膨胀石墨与膦酸酯的比例，不断

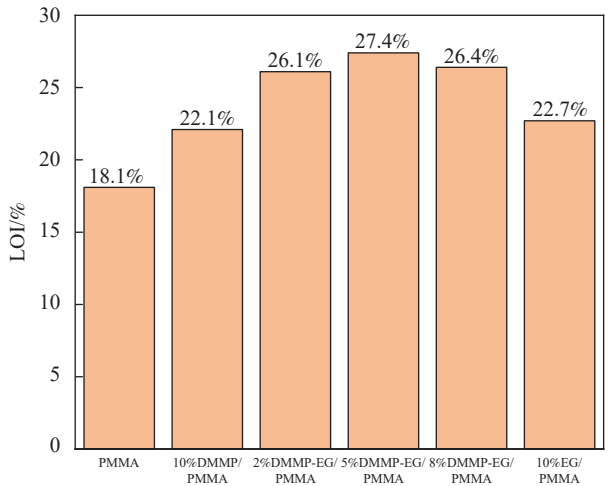


图 1 PMMA 复合材料的极限氧指数 (LOI)

Fig. 1 Limiting oxygen index (LOI) of PMMA composite materials

增加膨胀石墨含量, 复合材料的 LOI 值先增大后减小, 其中 5%DMMP-EG/PMMA 的 LOI 值高达 27.4%, 相较纯样提升了 51.4%。于是可以确定 DMMP 与 EG 之间存在协同效应, 并且最优比例为质量比 DMMP : EG = 1 : 1。

根据 PMMA 复合材料的 LOI, 选取具有代表性的 PMMA、10%DMMP/PMMA、5%DMMP-EG/PMMA 和 10%EG/PMMA 进行锥形量热仪测试和垂直燃烧测试。

在锥形量热仪上测试了 PMMA、10%DMMP/PMMA、5%DMMP-EG/PMMA 和 10%EG/PMMA 的燃烧行为。锥形量热仪测试通常给出几个用于火灾安全评估的燃烧参数, 包括热释放速率 (HRR)、总热释放率 (THR)、总排烟率 (TSR) 和点火时间 (TTI) 等^[22]。锥形量热仪测试曲线见图 2, 相应数据见表 2。

可以看出 EG 与 DMMP 共同加入会使复合材料的 pHRR 由 1 039 kW/m² 显著降低至 136 kW/m², 降低了 86.91%, 而 10wt% DMMP 的加入反而会提高 pHRR, EG 与 DMMP 的加入都会使 THR 降低, 由 110 MJ/m² 分别降低至 82 MJ/m² 和 86 MJ/m², 这是由于 DMMP 在燃烧初期温度较低时便会分解挥发, 产生磷氧自由基, 起到淬灭气相中产生的

可燃烷基自由基和羟基自由基的作用, DMMP 在一定程度上抑制了气相中剧烈的燃烧强度, 除此之外, 温度升高后 EG 开始膨胀, 体积急剧增加。当复合材料开始燃烧后, EG 膨胀后产生的疏松多孔的蠕虫状炭不仅能起到良好的隔热作用, 还能抑制基体分解产生可燃气体, 从而有效控制 PMMA 的进一步氧化分解^[23]。将 EG 与 DMMP 同时加入 PMMA 中 pHRR 和 THR 则会进一步降低, 与纯 PMMA 相比, 5%DMMP-EG/PMMA 的 pHRR 和 THR 降低至 136 kW/m² 和 75 MJ/m², 分别降低了 86.92% 和 32.55%。这可能是由于 DMMP 的气相阻燃效应和 EG 的凝聚相阻燃效应组成的协同效应所致。

烟雾是火灾中造成人员伤亡的主要隐患之一^[24], 10%DMMP/PMMA 的总烟释放量和有害气体的释放速率比纯 PMMA 还要高, 而 5%DMMP-EG/PMMA 的总烟释放量 (TSP) 则仅为 1.45 m², 并且几乎没有有害气体的释放, 这主要是由于 DMMP 燃烧时还会生成玻璃状的磷的含氧酸, 覆盖在燃烧表面, 形成不挥发性的黏稠状液态保护膜, 由于磷元素的存在可以促进较大的分解碎片的炭化, 同时, 膨胀石墨形成的蓬松残渣可以过滤或吸收烧焦的碎片, 从而大幅度降低 TSR, 大幅度减少有害气

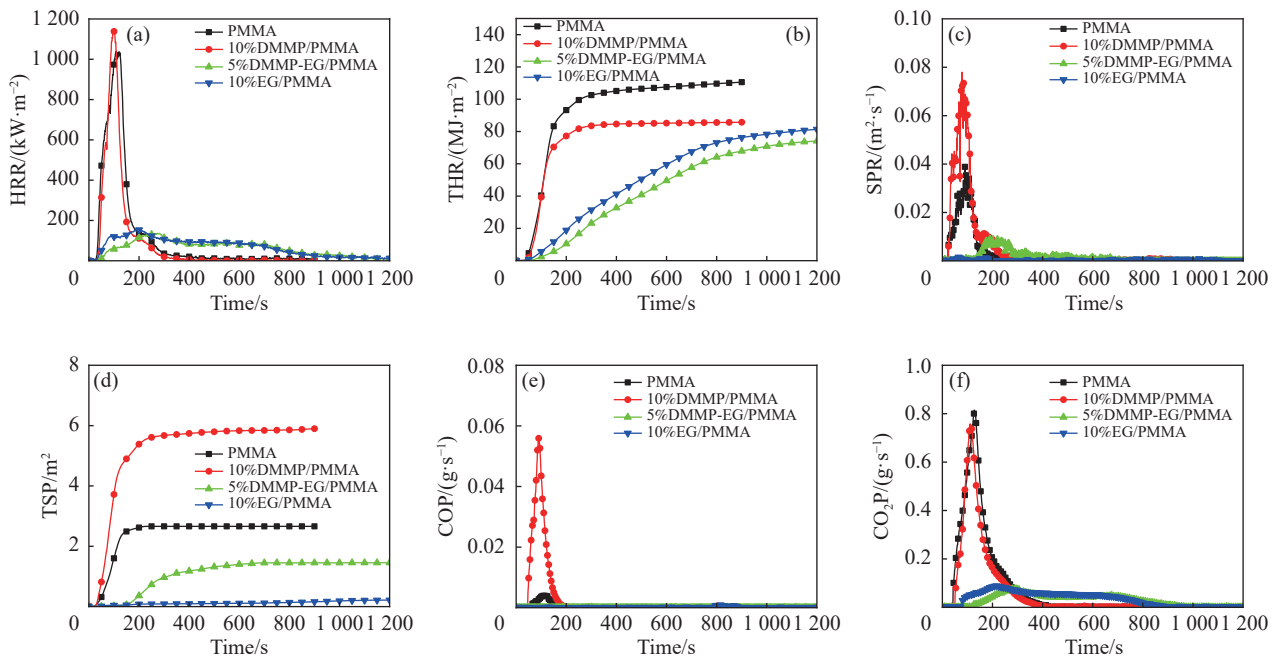


图2 PMMA 复合材料的锥形量热测试: (a) 热释放速率 (HRR); (b) 总热释放率 (THR); (c) 烟雾释放速率 (SPR); (d) 总烟释放量 (TSP); (e) 一氧化碳释放速率 (COP); (f) 二氧化碳释放速率 (CO₂P)

Fig. 2 Cone calorimetric analysis of PMMA composite materials: (a) Heat release rate (HRR); (b) Total heat release rate (THR); (c) Smoke release rate (SPR); (d) Total smoke production (TSP); (e) CO release rate (COP); (f) CO₂ release rate (CO₂P)

表 2 PMMA 复合材料的锥型量热测试结果

Table 2 Cone calorimeter test results of PMMA composites

Sample	pHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	pSPR/ (m ² ·s ⁻¹)	TSP/ m ²	pCOPR/ (g·s ⁻¹)	TTI/s	Av-EHC/ (MJ·kg ⁻¹)	FPI/ (m ² ·s·kW ⁻¹)	FGI/ (kW·m ⁻² ·s ⁻¹)
PMMA	1 039	110	0.036	2.66	0.0043	20	31.8	0.019	9.62
10%DMMP/PMMA	1 144	86	0.075	5.91	0.0554	24	23.4	0.021	11.32
5%DMMP-EG/PMMA	136	75	0.010	1.45	0.0002	28	26.6	0.206	0.49
10%EG/PMMA	1 561	82	0.002	0.22	0.0002	20	27.8	0.128	0.77

Notes: pHRR—Peak value of HRR; pSPR—Peak value of SPR; pCOPR—Peak value of CO produced rate (COPR); TTI—Time to ignition; Av-EHC—Average effective heat of combustion; FPI—Fire performance index; FGI—Fire growth index.

体释放。但是，当 DMMP 含量过高时，这种黏稠态液态膜会产生不完全燃烧，从而使复合材料产生更多的烟雾。

纯 PMMA 的点火时间仅为 20 s，而 5%DMMP-EG/PMMA 的点火时间延长到了 28 s。气相阻燃效果可以用平均有效燃烧热 (Av-EHC) 来体现，凝聚相阻燃效果则可以用残炭含量来体现，纯 PMMA 的 Av-EHC 为 31.8 MJ/kg，而 10%DMMP/PMMA 的 Av-EHC 仅为 23.4 MJ/kg，下降了 26.4%，5%DMMP-EG/PMMA 的 Av-EHC 也下降了 16.3%，结合质量损失分析进一步体现了 DMMP 的气相阻燃和 EG 的凝聚相阻燃。火灾性能指数 (FPI) 和火灾增长指数 (FGI) 分别为点火时间与热释放速率峰值之比和热释放速率峰值与达到热释放速率峰值所需时间之比，它们是评价材料防火安全性的两个常用参数。FPI 与 FGI 的有机结合，可以更真实、客观地评价材料的防火安全性。一般来说，FPI 值越高，材料的阻燃性越高，FGI 值越低，材料的火灾危险性越低。纯 PMMA 的 FPI 为 0.019(m²·s)/kW，FGI 为 9.62 kW/(m²·s)，而 5%DMMP-EG/PMMA 的 FPI 高达 0.206 (m²·s)/kW，FGI 仅为 0.49 kW/(m²·s)，具有最佳的消防安全性^[25-27]。

采用 UL-94 试验对制备的 PMMA、10%DMMP/PMMA、5%DMMP-EG/PMMA 和 10%EG/PMMA 的阻燃性能进行了评价，测试结果见表 3，测试视频截图如图 3 所示。

表 3 PMMA 复合材料的 UL-94 测试等级
Table 3 UL-94 test grade of PMMA composites

Sample	Dripping	Rating
PMMA	No	NR
10%DMMP/PMMA	No	NR
5%DMMP-EG/PMMA	No	V-0
10%EG/PMMA	No	NR

Note: NR—No rating.

UL-94 测试表明所有样品在燃烧过程中均不会产生熔滴，但 PMMA、10%DMMP/PMMA、

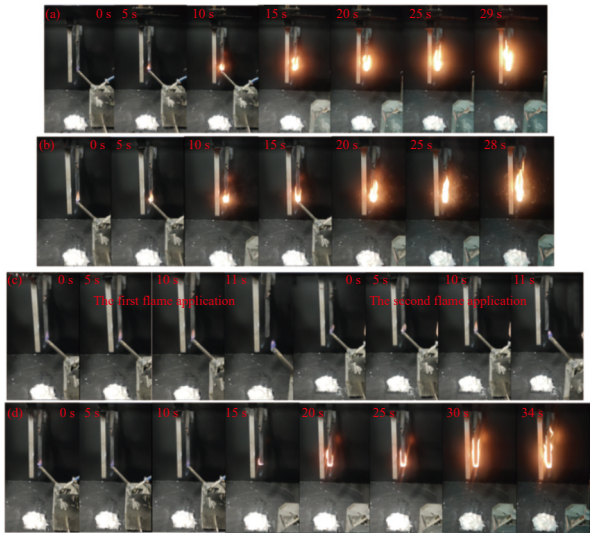


图 3 PMMA 复合材料在垂直燃烧测试中的视频截图：(a) PMMA；(b) 10%DMMP/PMMA；(c) 5%DMMP-EG/PMMA；(d) 10%EG/PMMA

Fig. 3 Video screenshots of PMMA composites during the vertical combustion test: (a) PMMA; (b) 10%DMMP/PMMA; (c) 5%DMMP-EG/PMMA; (d) 10%EG/PMMA

10%EG/PMMA 在第一次点火后便会剧烈燃烧，火焰触碰到夹具，而 5%DMMP-EG/PMMA 在两次点火后都会迅速熄灭，UL-94 测试等级达到了 V-0 级别。

2.2 复合材料导热性能测试

对纯 PMMA、10%DMMP/PMMA、5%DMMP-EG/PMMA 和 10%EG/PMMA 的导热性能进行了测试，结果如图 4 所示。PMMA 常被用作灯箱或者广告牌的外壳，高的导热率可以加快热量的消散，防止热量的积累，从而减小发生火灾危害的隐患。纯 PMMA 的导热率仅为 0.2406 W/(m·K)，10%DMMP/PMMA 的导热率为 0.2373 W/(m·K)，较纯样几乎没有变化，而 5%DMMP-EG/PMMA 和 10%EG/PMMA 的导热率则分别达到了 0.6972 W/(m·K) 和 0.6001 W/(m·K)，这是由于可膨胀石墨是一种优异的导热填料，在 PMMA 基体中加入 EG 便可以形成导热通路，有效地提高复合材料的导热性能，从而大大提高了 PMMA 复合材料的使用寿命和使

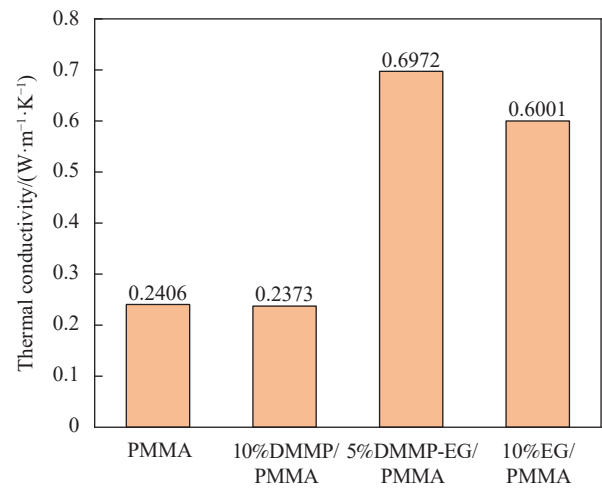


图4 PMMA 复合材料的导热率

Fig. 4 Thermal conductivity of PMMA composites

用安全性。10%EG/PMMA 的导热率反而低于 5%DMMP-EG/PMMA，可能是由于添加过量的导热填料会导致团聚，影响导热性能。

2.3 复合材料力学性能测试

对 PMMA 复合材料的拉伸强度和冲击强度进行了测试，测试结果见图 5 和图 6，详细数据见表 4，与纯 PMMA 相比，10%DMMP/PMMA 的冲击强度提升至 15.93 MPa，拉伸强度下降至 43.04 MPa，而断裂伸长率则提升了数倍，这表明引入 DMMP 后，PMMA 复合材料变软，硬度大幅下降。而再向 PMMA 中引入 EG，PMMA 的硬度则会得到一定提升，材料的断裂伸长率也会逐渐变低。但随着 EG 含量的提升，材料的拉伸强度与冲击强度也会越来越低。材料变得硬而脆，当 EG 含量过高时，PMMA 复合材料也无法正常使用。

随后对 PMMA、10%DMMP/PMMA、5%DMMP-EG/PMMA 和 10% EG/PMMA 进行了动态热机械分析测试 (DMA)，图 7 为 DMA 测试中复合材料的储能模量、损耗模量和损耗因子 (tanδ) 随温度变化

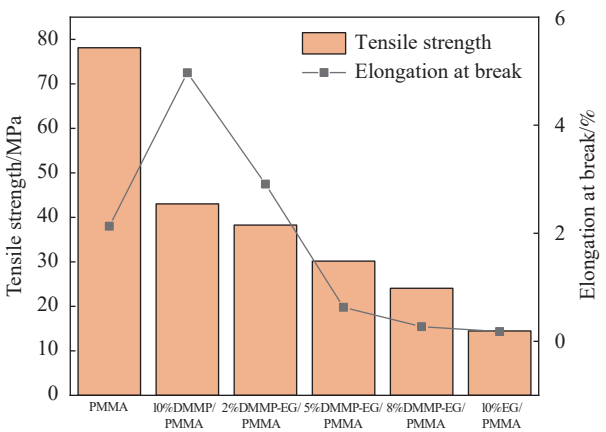


图5 PMMA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 5 Tensile strength and elongation at break of PMMA composites

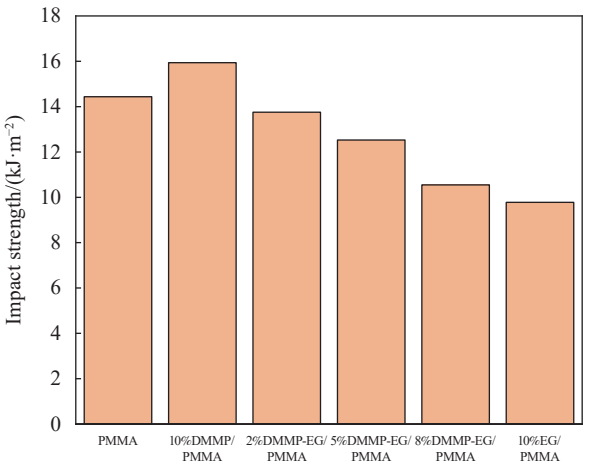


图6 PMMA 复合材料的冲击强度

Fig. 6 Impact strength of PMMA composites

的曲线。储能模量反映了聚合物的刚度。刚度越大，线段运动难度越大，线段运动难度受温度影响^[28]。纯 PMMA 与 10%EG/PMMA 的储能模量相似，具有较高的刚度，而 10%DMMP/PMMA 的储能模量远低于纯 PMMA，这主要是由于体系中 DMMP 的塑化作用，使分子链之间的作用力减弱，使链段在受热时更容易移动。5%DMMP-EG/PMMA 中 EG 的加入减弱了 DMMP 的塑化作用，

表 4 PMMA 复合材料力学测试的具体数据

Table 4 Results of PMMA composite material mechanics test

Sample	Impact strength/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Hardness/HD	$T_g(\text{DMA})/^{\circ}\text{C}$
PMMA	14.43	51.24	2.71	90	136.3
10%DMMP/PMMA	15.93	43.04	8.42	80	78.6
2%DMMP-EG/PMMA	13.75	38.26	2.91	84	
5%DMMP-EG/PMMA	12.52	30.17	0.63	87	136.0
8%DMMP-EG/PMMA	10.55	24.07	0.27	87	
10%EG/PMMA	9.78	14.48	0.18	88	136.0

Note: T_g —Glass transition temperature; DMA—Dynamic mechanical analysis.

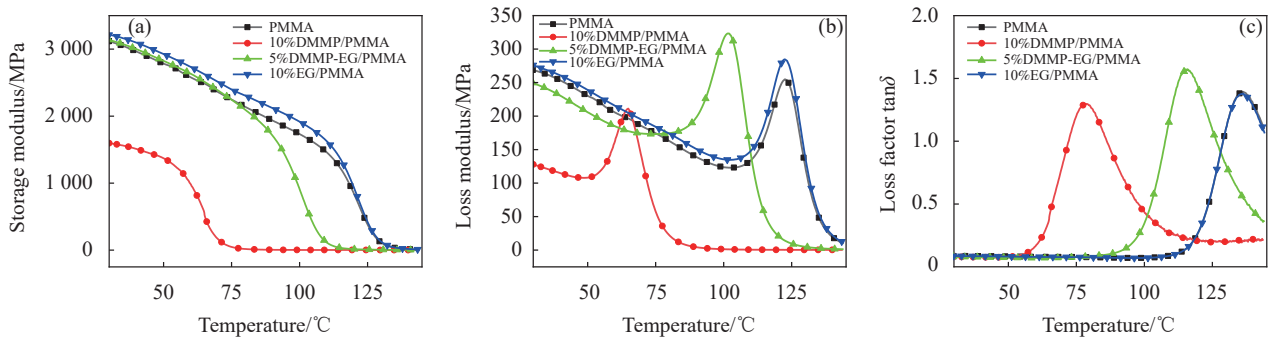


图7 PMMA 复合材料: (a) 储能模量曲线; (b) 损耗模量曲线; (c) $\tan\delta$ 曲线

Fig. 7 PMMA composite materials: (a) Curves of storage modulus; (b) Curves of loss modulus; (c) Curves of $\tan\delta$

使复合材料的储能模量恢复至较高的水平。 $\tan\delta$ 是损耗模量与储存模量之比, 通常用它峰值处的温度来描述材料的玻璃化转变温度 (T_g)。5%DMMP-EG/PMMA 的玻璃化转变温度较纯样变化不大, 并且远高于 10%DMMP/PMMA。

综合阻燃性能与力学性能考量, 5%DMMP-EG/PMMA 的综合性能最佳。

2.4 PMMA 复合材料的热重测试

采用热重分析研究了复合材料在 N_2 气氛下的热性能。图 8 为复合材料的 TGA 和 DTG 曲线。详细数据见表 5。以往的研究表明, 纯 PMMA 的分解主要可以分为两个过程。第一个过程是弱键断裂, 也就是侧键的断裂; 第二个过程是 PMMA 的分解的主要过程, 主链的解聚^[29-30]。

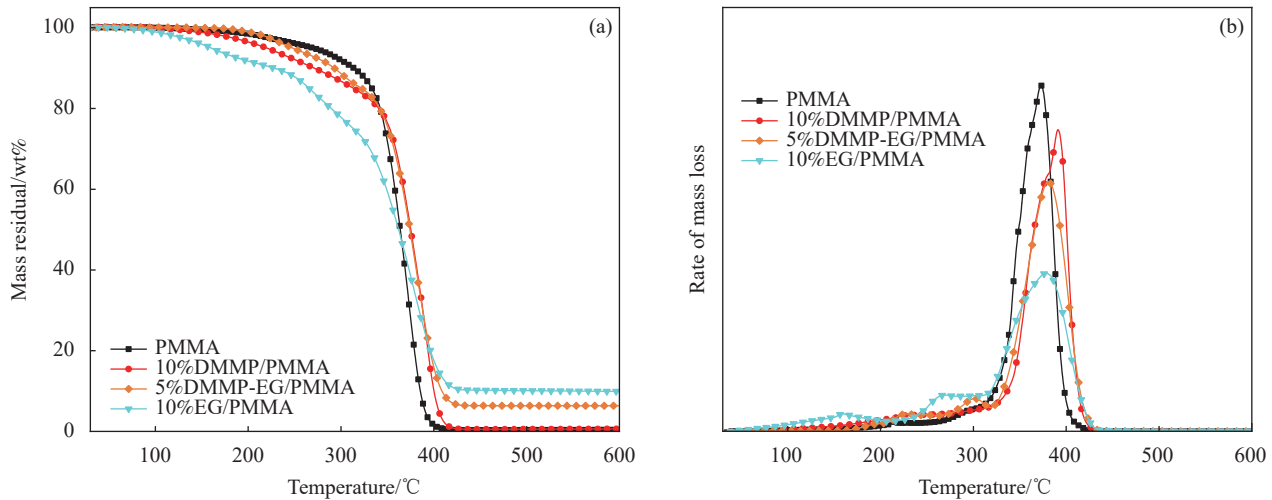


图8 PMMA 复合材料: (a) TGA 曲线; (b) DTG 曲线

Fig. 8 PMMA composites: (a) TGA curves; (b) DTG curves

表 5 PMMA 复合材料的热重数据

Table 5 TGA data of the PMMA composites

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Char residue/%
PMMA	272	373	0.5
10%DMMP/PMMA	219	391	0.7
5%DMMP-EG/PMMA	248	382	6.3
10%EG/PMMA	161	379	9.1

Notes: $T_{5\%}$ —5wt% mass loss temperature; T_{max} —Maximum mass loss temperature.

样品失重 5wt% 的温度 ($T_{5\%}$) 被称为初始热分解温度, 样品热分解率达到最大的温度 (T_{max}) 被

称为最大分解温度。纯 PMMA 的 $T_{5\%}$ 为 272℃, 加入阻燃剂后复合材料 $T_{5\%}$ 均低于纯 PMMA, 但 5%DMMP-EG/PMMA 的 $T_{5\%}$ 则高于 10%DMMP/PMMA 和 10%EG/PMMA, 这是由于 DMMP 在燃烧初期便会汽化分解起到阻燃作用, EG 在燃烧初期也会迅速膨胀形成蠕虫状多孔蓬松的炭层, 隔绝热量传递从而起到阻燃作用。而 EG 与 DMMP 的协效则会提高 5%DMMP-EG/PMMA 的热稳定性, 提高 $T_{5\%}$ 。纯 PMMA 的 T_{max} 为 373℃, 各个样品的 T_{max} 均高于 373℃, T_{max} 均被延后, 其中 5%DMMP-

EG/PMMA 的 $T_{\max}$ 达到了 382℃。

PMMA 纯样在 400℃ 时几乎完全分解，而 DMMP 的加入仅仅略微提高了些许残炭，复合材料中 EG 含量的增加才是导致残炭产率增加的主要原因，10wt% EG 的加入可以将残炭显著提升至 9.1%，5%DMMP-EG/PMMA 的残炭量也达到了 6.3%。高的残炭量是凝聚相阻燃的基础。

2.5 PMMA 复合材料的维卡软化温度测试

维卡软化温度是指材料在受热和一定载荷下，试样被针头压入 1 mm 时的温度，其是工业上评价材料耐热性能的一个指标，对纯 PMMA、10%DMMP/PMMA、5%DMMP-EG/PMMA 和 10% EG/PMMA 进行了维卡软化温度测试，结果如图 9 所示，可以看出纯 PMMA 的维卡软化温度为 108℃，而膦酸酯的加入使 10%DMMP/PMMA 的维卡软化温度大幅度降低至 66℃，这严重影响了 PMMA 材料的正常使用。10%EG/PMMA 的维卡软化温度为 112℃，这说明加入可膨胀石墨后可使复合材料的维卡软化温度升高，5%DMMP-EG/PMMA 的维卡软化温度为 92℃，这远远高于 PMMA 的日常使用温度，能够满足材料的实际应用需求。

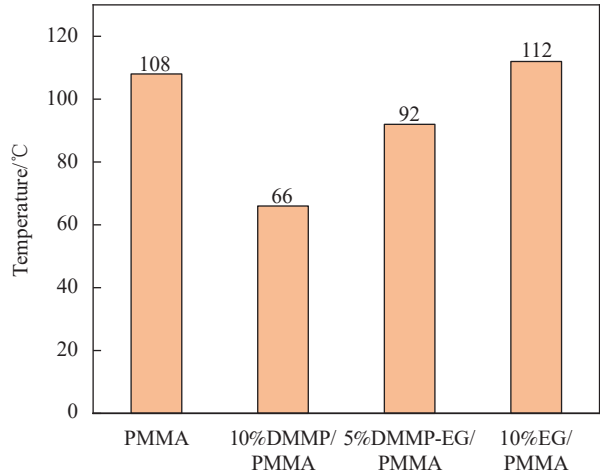


图 9 PMMA 复合材料的维卡软化温度
Fig. 9 Vicat softening temperature of PMMA composites

2.6 PMMA 复合材料的阻燃机制分析

拍摄了锥形量热测试后样品残炭的数码照片和 SEM 测试图像。由残炭数码照片 (图 10) 可以看出：纯 PMMA 与 10%DMMP/PMMA 几乎没有残炭，样品充分燃烧。10%EG/PMMA 与 5%DMMP-EG/PMMA 则由于 EG 的引入存在大量残炭。对 5%DMMP-EG/PMMA 和 10%EG/PMMA 的残炭进行了 SEM 测试 (图 11)。在仅含 EG 的样品 10%EG/

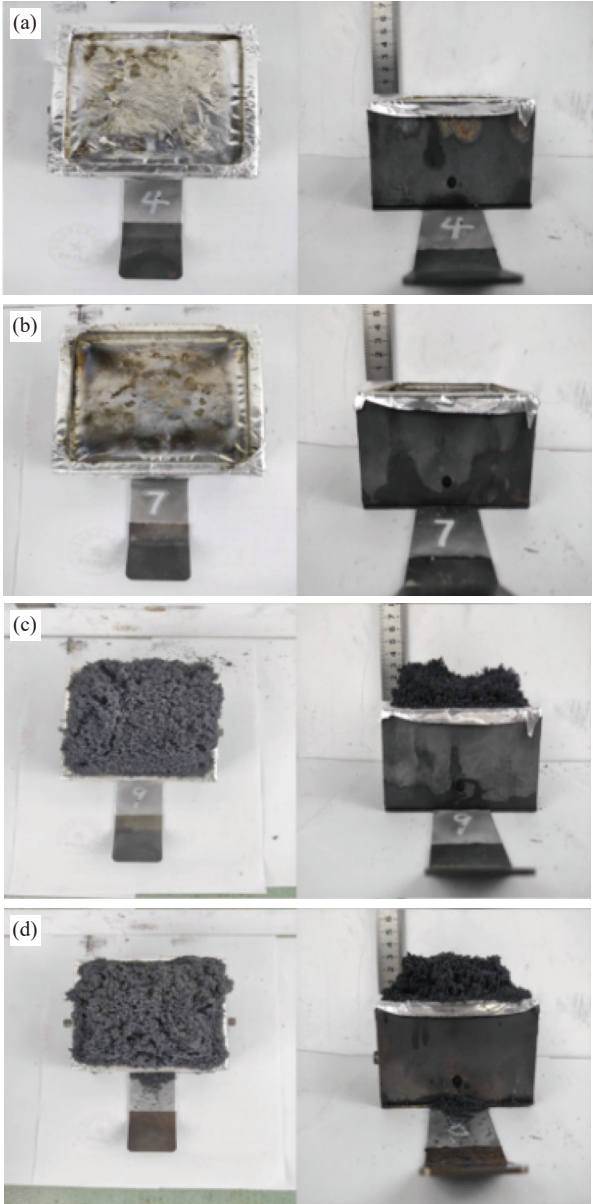


图 10 锥形量热测试后的残炭数码照片：(a) PMMA；(b) 10%DMMP/PMMA；(c) 5%DMMP-EG/PMMA；(d) 10%EG/PMMA
Fig. 10 Digital pictures of residues after the cone calorimeter test:
(a) PMMA; (b) 10%DMMP/PMMA; (c) 5%DMMP-EG/PMMA;
(d) 10%EG/PMMA

PMMA 中，可以明显地发现蠕虫状可膨胀石墨的缝隙中填充了大量不完整的、片状的残炭，而 5%DMMP-EG/PMMA 中由于膦酸酯 DMMP 的存在蠕虫状的碳层更加厚而致密，从而在一定程度上可以起到保温屏障、隔绝可燃气体的作用^[31]，这解释了 5%DMMP-EG/PMMA 阻燃性能为何比 10% EG/PMMA 更为优异。

随后利用拉曼光谱分析了 5%DMMP-EG/PMMA 和 10%EG/PMMA 在锥形量热测试后的焦

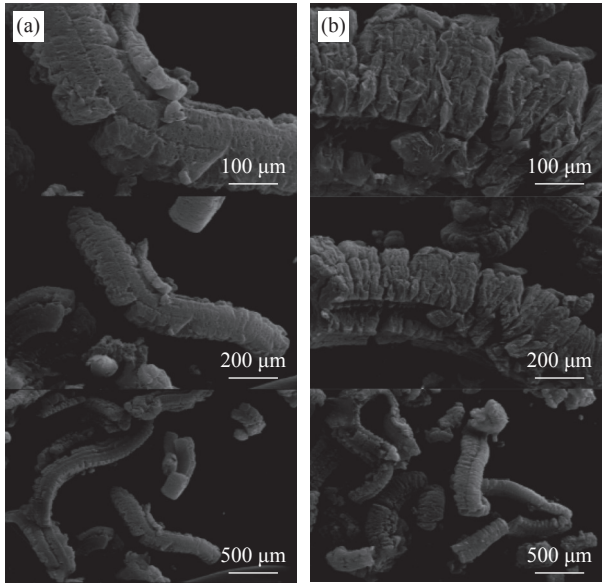


图 11 锥形量热测试后的残炭 SEM 图像: (a) 5%DMMP-EG/PMMA; (b) 10%EG/PMMA

Fig. 11 SEM images of char residue after calorimeter: (a) 5%DMMP-EG/PMMA; (b) 10%EG/PMMA

渣的结构, 拉曼测试曲线如图 12 所示。拉曼光谱有两个峰, 一个峰在 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 左右 (D 波段), 另一个峰在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 左右 (G 波段)。D 峰被认为是非晶态炭的峰, G 峰属于石墨化炭的峰, 二者面积比值 (I_D/I_G) 常被用于评价焦渣质量^[32-33]。一般来说, I_D/I_G 值越低, 炭层就越致密, 炭层的隔热隔氧效果就越好, 炭渣越稳定。5%DMMP-EG/PMMA 的 I_D/I_G 值为 0.05, 远远低于 10%EG/PMMA 的 0.31, 这一结果表明, 在燃烧过程中, 少量的

磷元素可以促进形成更加稳定和高度石墨化的炭层。

为了分析膨胀石墨协效甲基膦酸二甲酯阻燃体系的阻燃机制, 对纯 PMMA 和 5%DMMP-EG/PMMA 进行了不同温度下的红外测试 (图 13)。在纯 PMMA 的红外图谱中, 在 $2\,993\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, $2\,950\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $1\,448\sim 1\,483\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰, 而 $1\,149\sim 1\,269\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由于 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的伸缩振动引起的。随着温度不断升高, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 的峰强逐渐变弱, 在 400°C 时基本消失, 这是由于复合材料在 400°C 时基本完成分解, 而在引入了 EG 与 DMMP 后, 在 $1\,315\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{P}-\text{C}$ 键的特征吸收峰。发现纯 PMMA 中于 450°C 便消失的 $\text{C}=\text{O}$ 键在 5%DMMP-EG/PMMA 中 450°C 时依旧存在微弱的峰, 这表明了 EG 与 DMMP 的引入使 5%DMMP-EG/PMMA 的热稳定性要大大优于纯 PMMA, 这也与 TG 的结果相吻合^[34-36]。

为了进一步分析阻燃机制, 对纯 PMMA 和 5%DMMP-EG/PMMA 进行了 TG-FTIR 测试, 结果如图 14 所示。图 14(a) 和图 14(b) 分别是 PMMA 和 5%DMMP-EG/PMMA 复合材料的 3D TG-FTIR 光谱图, 图 14(c) 为最大分解速率下的热解产物的 FTIR 图谱。PMMA 热解产生的气体主要包括: 碳氢化合物 ($2\,980\text{ cm}^{-1}$)、 CO_2 ($2\,360\text{ cm}^{-1}$) 和芳香族化合物 ($1\,500\text{ cm}^{-1}$)^[37], 与纯 PMMA 相比, 5%DMMP-

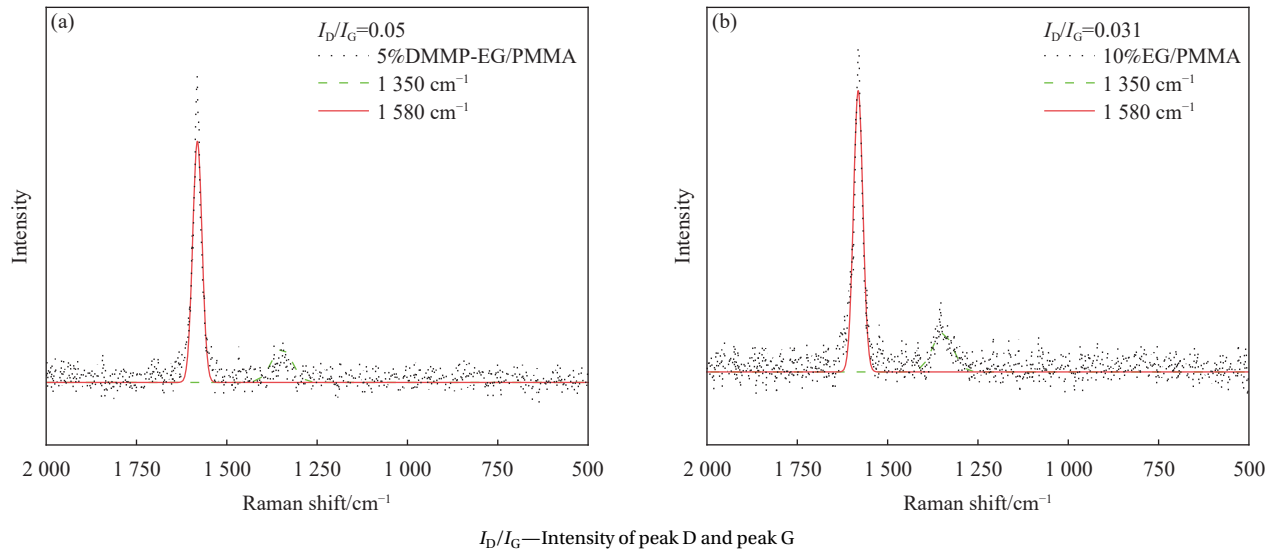


图 12 锥形量热测试后焦渣的拉曼曲线: (a) 5%DMMP-EG/PMMA; (b) 10%EG/PMMA

Fig. 12 Raman curves of char residue after cone calorimeter test: (a) 5%DMMP-EG/PMMA; (b) 10%EG/PMMA

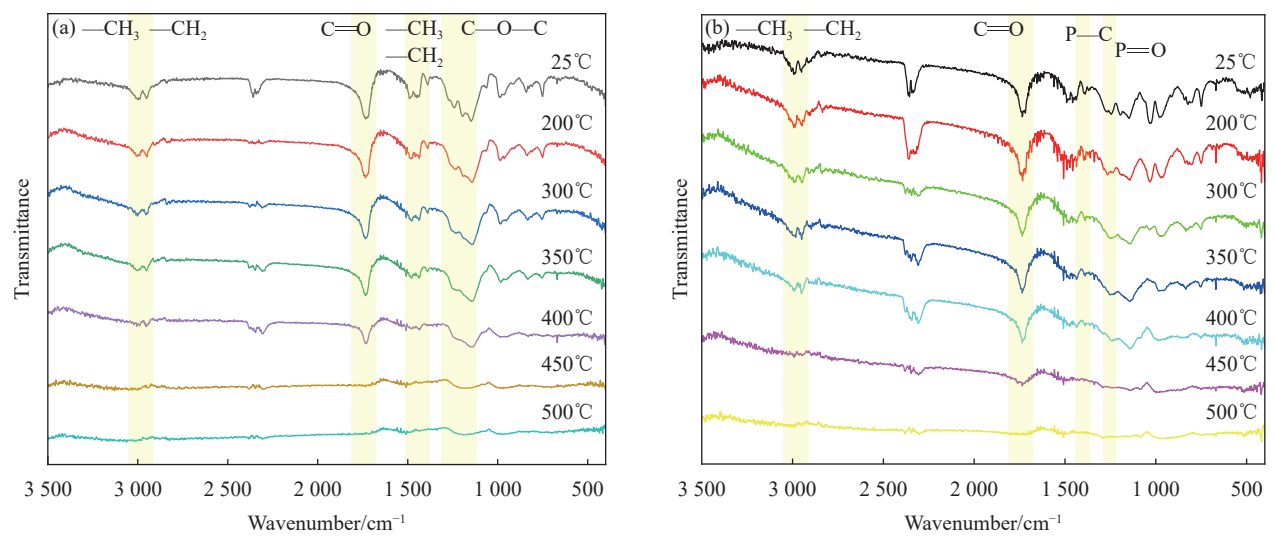


图 13 PMMA 复合材料的变温红外测试: (a) 纯 PMMA; (b) 5%DMMP-EG/PMMA

Fig. 13 Infrared curves at different temperatures of PMMA composite: (a) PMMA; (b) 5%DMMP-EG/PMMA

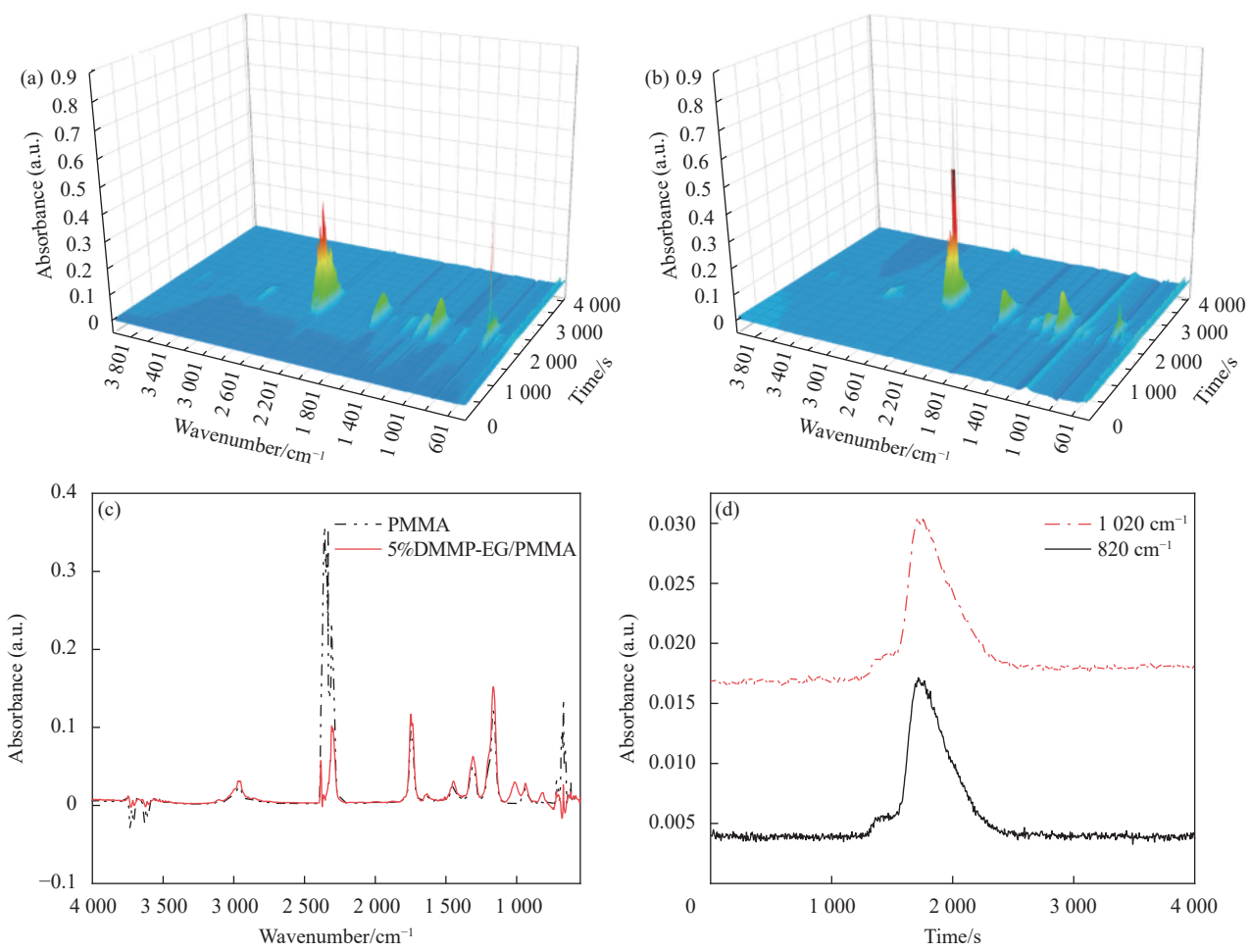


图 14 纯 PMMA (a) 和 5%DMMP-EG/PMMA (b) 的 3D 光谱图; (c) 最大分解速率下纯 PMMA 和 5%DMMP-EG/PMMA 的热产物 FTIR 图谱; (d) 5%DMMP-EG/PMMA 在 820 cm⁻¹ 和 1020 cm⁻¹ 处的吸收曲线

Fig. 14 3D images of PMMA (a) and 5%DMMP-EG/PMMA (b); (c) FTIR spectra of gaseous pyrolysis products for PMMA and 5%DMMP-EG/PMMA at the maximum evolution rate; (d) Absorbance curves of 5%DMMP-EG/PMMA at 820 cm⁻¹ and 1020 cm⁻¹

EG/PMMA 的 CO_2 峰强度明显较弱,这是由于 EG 显著的抑烟效果,这也与锥形量热数据相符合。在 820 cm^{-1} 处与 $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ 处, P—O—P 与 P—O—C 键的出现,证明磷酸酯基团热分解产生了 $\text{PO}\cdot$ 自由基。 $\text{PO}\cdot$ 自由基可以捕获自由基 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 起到猝灭火焰阻止复合材料持续燃烧的作用。

分析了膨胀石墨协效甲基磷酸二甲酯阻燃 PMMA 可能的阻燃机制(图 15),当 PMMA 在高温下燃烧时,气相中 DMMP 会挥发并分解形成 PO 型自由基,在燃烧过程中作为自由基清除剂捕获 H 和 OH 自由基。与此同时,在凝聚相中,磷的存在能促进 PMMA 的炭化,少量的磷与膨胀石墨协同作用,使本来松散膨胀的焦炭层变得致密、稳定、石墨化程度高,从而具有优良的隔热性能,有效抑制了热传导,可以在火灾中保护底层未燃烧的基质。石墨程度高的炭还具有过滤或吸收较大碎片的能力^[34],从而减少可燃物质的数量,并进一步降低燃烧强度。

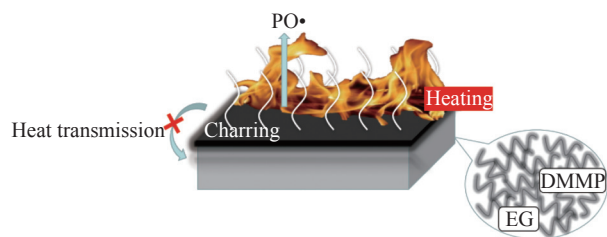


图 15 EG/DMMP 阻燃体系的阻燃机制

Fig. 15 Flame retardant mechanism of EG/DMMP flame retardant system

3 结论

研究了基于甲基磷酸二甲酯(DMMP)/可膨胀石墨(EG)体系的高效无卤阻燃聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。结果表明:

(1) DMMP 单独使用时阻燃效率较低,极限氧指数(LOI)提升不明显,UL-94 测试没有等级,而 DMMP/EG 体系可将纯 PMMA 的 LOI 值从 18.1% 提高到 27.4%,UL-94 等级达到 V-0 级;并且,显著降低了热释放速率峰值(pHRR)、总热释放率(THR)、总烟释放量(TSR)和 CO 释放速率(COP);

(2) 复合材料的高阻燃性能归因于 EG 与 DMMP 的协同作用。阻燃剂 DMMP 主要分解为气态 PO_2 碎片,可抑制分解基质中可燃烷基自由基的自由基链式反应。因此 DMMP 在气相中具有

较好的阻燃效果。阻燃剂 EG 在初燃过程中迅速膨胀,形成蠕虫状炭层,减弱了热量向基体内部传导,降低基体分解速度,EG 在冷凝相中表现出优异的阻燃效果。DMMP/EG 体系具有气相和凝聚相两相协同作用;

(3) DMMP 作为阻燃剂使用会降低 PMMA 复合材料的硬度与储能模量,使材料变软。而与 EG 复配后,复合材料的硬度有所提升,玻璃化转变温度也提高至纯样的水准,缓解了 DMMP 对材料力学性能的影响,保证了材料的正常使用。

参考文献:

- [1] KAUSAR A. Poly(methyl methacrylate) nanocomposite reinforced with graphene, graphene oxide, and graphite: A review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2019, 58(8): 821-842.
- [2] HARB S V, TRENTIN A, UVIDA M C, et al. A comparative study on PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ protective coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105477.
- [3] LI X, ZHITOMIRSKY I. Deposition of poly(methyl methacrylate) and composites containing bioceramics and bioglass by dip coating using isopropanol-water co-solvent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105883.
- [4] AGUILERA-CAMACHO L D, HERNANDEZ-NAVARRO C, MORENO K J, et al. Improvement effects of CaO nanoparticles on tribological and microhardness properties of PMMA coating[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2015, 12(2): 347-355.
- [5] ALI U, KARIM K J B A, BUANG N A. A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA)[J]. *Polymer Reviews*, 2015, 55(4): 678-705.
- [6] MENG D, MA Z, LENG Q, et al. A flame-retardant DOPO-MgAl-LDH was prepared and applied in poly(methyl methacrylate) resin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 31(1): 73-85.
- [7] XU L, JIANG J, JIA X, et al. Preparation and study on the flame-retardant properties of CNTs/PMMA microspheres[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(1): 1347-1356.
- [8] XIE W, GUO S, LIU Y, et al. Organic-inorganic hybrid strategy based on ternary copolymerization to prepare flame retardant poly(methyl methacrylate) with high performance[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 203: 108437.
- [9] YANG B, WANG L, GUO Y, et al. Synthesis of a novel phosphate-containing highly transparent PMMA copolymer

- with enhanced thermal and flame retardant properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(3): 472-481.
- [10] JIANG S, CHEN G, HU Y, et al. A new strategy for simultaneously improved flame retardancy, thermal properties, and scratch resistance of transparent poly(methyl methacrylate)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(17): 4737-4747.
- [11] CHEN S, WU D, XU C, et al. The preparation and mechanism of permanently flame retardancy, antistatic, good toughness and high transparent poly(methyl methacrylate)[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(3): 1230-1238.
- [12] LI L, CHEN Y, WU X, et al. Bi-phase flame-retardant effect of dimethyl methylphosphonate and modified ammonium polyphosphate on rigid polyurethane foam[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(11): 2721-2728.
- [13] WANG Z, LI X. Mechanical properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams containing SiO₂ nanospheres/graphene oxide hybrid and dimethyl methylphosphonate[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(9): 884-892.
- [14] FLORIAN F, RATHBERGER A. Expandable graphite for flame retardant PA6 applications[J]. *Polymers*, 2021, 13(16): 2733.
- [15] WANG Y, ZHAO J, MENG X. Effect of expandable graphite on polyester resin-based intumescent flame retardant coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 178-183.
- [16] BARTLOMIEJ B, BATISTA A, GRZESKOWIAK W. Expandable graphite as a fire retardant for cellulosic materials—A review[J]. *Forests*, 2020, 11(7): 755.
- [17] VAHABI H, LIN Q, VAGNER C, et al. Investigation of thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate) composites by combination of APP with ZrO₂, sepiolite or MMT[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 124: 60-67.
- [18] FRIEDERICH B, LAACHACHI A, SONNIER R, et al. Comparison of alumina and boehmite in (APP/MPP/metal oxide) ternary systems on the thermal and fire behavior of PMMA[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(10): 1369-1380.
- [19] International Organization for Standardization. Plastics—Determination of the burning behaviour of horizontal and vertical specimens in contact with a small-flame ignition source: ISO 1210[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 1992.
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 塑料拉伸性能的测定 第2部分: 模塑和挤塑塑料的实验条件: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of tensile properties—Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006(in Chinese).
- [21] 中国国家标准化管理委员会. 塑料简支梁冲击性能的测定: GB/T 1043—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of charpy impact strength of rigid materials: GB/T 1043—1993[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993(in Chinese).
- [22] KIRSTEN L, WILKE A, GREISER S, et al. Halogen-free fire retardant styrene-ethylene-butylene-styrene-based thermoplastic elastomers using synergistic aluminum diethylphosphinate-based combinations[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2015, 33(2): 157-177.
- [23] FENG F, QIAN L. The flame retardant behaviors and synergistic effect of expandable graphite and dimethyl methylphosphonate in rigid polyurethane foams[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(2): 301-309.
- [24] HUANG Y, JIANG S, LIANG P, et al. Thermal-triggered insulating fireproof layers: A novel fire-extinguishing MXene composites coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123621.
- [25] HOSSEIN V, LOONGUET C, FERRU G, et al. Effect of aminobisphosphonated copolymer on the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)[J]. *Polymer International*, 2012, 61(1): 129-134.
- [26] JIANG S, ZHU Y, HUB Y, et al. In situ synthesis of a novel transparent poly (methyl methacrylate) resin with markedly enhanced flame retardancy[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(2): 266-272.
- [27] LIAN Y, GONG K, ZHOU K, et al. Flame-retardant activity of ternary integrated modified boron nitride nanosheets to epoxy resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 853-863.
- [28] CHEN Y, XU C, SUN N, et al. Flame-retardant and transparent poly(methyl methacrylate) composites based on phosphorus-nitrogen flame retardants[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(1): 846-855.
- [29] ZENG W, LI S, CHOW W, et al. Review on chemical reactions of burning poly(methyl methacrylate) PMMA[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2002, 20(5): 401-433.
- [30] COCHEZ M, FERRIOL M, WEBER J V, et al. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules I. TGA/FT-IR experiments on polymers with the monomeric formula CH₂C-

- (CH₃)C(O)OCHRP(O)(OC₂H₅)₂ (R H, (CH₂)₄CH₃, C₆H₅Br, C₁₀H₇) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 7(30): 455-462.
- [31] ZHANG J, KONG Q, WANG D. Simultaneously improving the fire safety and mechanical properties of epoxy resin with Fe-CNTs via large-scale preparation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6376-6386.
- [32] 杨建国, 吴承佩. 膨胀石墨的 Raman 光谱研究 [J]. 光散射学报, 2005(4): 341-346.
YANG Jianguo, WU Chengpei. Raman spectra study on expanded graphite[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2005(4): 341-346(in Chinese).
- [33] ZHOU Y, CHU F, QIU S, et al. Construction of graphite oxide modified black phosphorus through covalent linkage: An efficient strategy for smoke toxicity and fire hazard suppression of epoxy resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123015.
- [34] XIE W, WANG B, LIU Y, et al. Flame retardancy of a novel high transparent poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compound[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2020, 153: 104631.
- [35] XIE W, LIU Y, YU M, et al. Ternary structure design based on hydrogen bonding for transparent and flame retardant PMMA with good mechanical properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(2): 549-558.
- [36] YANG Q, YU S, ZHONG H, et al. Gas products generation mechanism during co-pyrolysis of styrene-butadiene rubber and natural rubber[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123302.
- [37] YANG F, ZHAO H, WANG Y, et al. Flame-retardant AlOOH/graphene oxide composite coating with temperature-responsive resistance for efficient early-warning fire sensors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129326.