

Ngày nhận bài: 22/8/2024; Ngày thẩm định: 02/6/2025; Ngày duyệt đăng: 13/6/2025.

ĐÁNH GIÁ CƠ CHẾ VÀ HIỆU QUẢ CHỐNG CHÁY CỦA CHẤT PHỤ GIA CHỐNG CHÁY RESORCINOL BIS(DIPHENYL) PHOSPHATE SỬ DỤNG TRÊN VẬT LIỆU POLYMER PC/ABS TRONG PHA KHÍ

Đại úy, ThS NGUYỄN HỮU HIỆU – Thiếu tá, ThS ĐỖ NGỌC BÍCH

Khoa Khoa học cơ bản và Ngoại ngữ, Trường Đại học PCCC

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Hữu Hiệu (E-mail: hpchemc@gmail.com)

Tóm tắt: Resorcinol Bis(Diphenyl) Phosphate còn được gọi là RDP, là một hợp chất được sử dụng làm chất phụ gia chống cháy cho nhựa kỹ thuật PC/ABS. RDP có hoạt động chống cháy trong cả hai pha khí và pha ngưng tụ. Tuy nhiên, RDP hoạt động chủ yếu ở pha khí. Bài viết này tổng hợp và đánh giá về cơ chế trong pha khí và hiệu quả chống cháy của RDP từ các nghiên cứu thực nghiệm trước đây, khi nó được sử dụng chống cháy cho nhựa PC/ABS. Bên cạnh đó, bài viết cũng đưa ra các đề xuất nhằm tăng khả năng chống cháy của RDP trong pha khí bằng phương pháp sử dụng thêm các chất chống cháy có khả năng hiệp đồng với RDP.

Từ khóa: chất chống cháy, phụ gia chống cháy, RDP, Resorcinol Bis(Diphenyl) Phosphate, PC/ABS, cơ chế chống cháy, hiệu quả chống cháy.

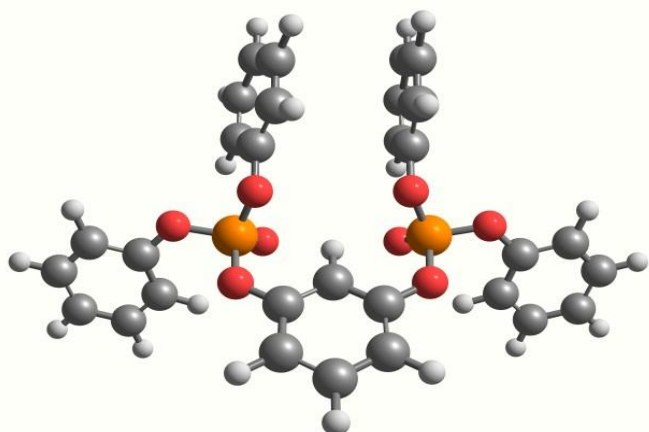
Abstract: Resorcinol Bis(Diphenyl) Phosphate, also known as RDP, is a compound used as a flame retardant additive for PC/ABS engineering plastics. RDP exhibits flame retardant capacity in both the gas phase and the condensed phase, with its primary mode of action in the gas phase. This article discusses the gas-phase flame retardant mechanism and effectiveness of RDP as used for PC/ABS plastics, based on findings from previous experimental studies. Additionally, the article makes recommendations to enhance the flame retardant capability of RDP in the gas phase by using additional flame retardants that can synergize with RDP.

Keywords: flame retardant, flame retardant additive, RDP, Resorcinol Bis(Diphenyl) Phosphate, PC/ABS, flame retardant mechanism, flame retardant effectiveness.

1. Chất chống cháy chứa Phosphorus (PFRs) đang dần thay thế các chất chống cháy chứa Halogen (Hal-FRs) do độ thân thiện với môi trường hơn mà vẫn giữ được các hiệu quả chống cháy như mong đợi [1]. Ngày nay, các chất chống cháy chứa photpho là một trong những sản phẩm chủ lực trong lĩnh vực chống cháy và nghiên cứu đang được tiến hành với tốc độ nhanh chóng trong lĩnh vực này do các yêu cầu

ngày càng khắt khe đối với chất chống cháy. Các chất chống cháy phải đảm bảo khả năng chống cháy tốt cho các vật liệu cần được bảo vệ như nhựa, gỗ và vải, mà không làm mất đi các tính chất cơ học, vật lý và hóa học, đồng thời phải đảm bảo các yếu tố môi trường trong quá trình sử dụng và xử lý. Đối với nhựa kỹ thuật, chẳng hạn như: PC/ABS (hỗn hợp Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer), các

Oligome Phosphate Aryl, đặc biệt Là Resorcinol Bis (Diphenyl Phosphate) đã được sử dụng rộng rãi vì tính ổn định nhiệt, hiệu quả chống cháy cao và độ bay hơi thấp [2]. Resorcinol Bis(Diphenyl Phosphate) có tên viết tắt là RDP với mã định danh quốc tế CAS 57583-54-7, là một chất phụ gia chống cháy được sử dụng nhiều trong việc chống cháy cho các loại polymer như: PC/ABS, PPO/HIPS.... RDP có khối lượng mol phân tử là 574,5g/mol, ở điều kiện phòng nó có dạng lỏng, trong suốt không màu hoặc màu vàng nhạt, ít tan trong nước, tan tốt trong dung môi hữu cơ không phân cực như: Xylene, Ethyl Ether và Acetone. RDP là chất có độ bền nhiệt tốt, có nhiệt độ sôi ở 760 mmHg là $587.1 \pm 33.0^\circ\text{C}$, điểm chớp cháy là $321.7 \pm 45.7^\circ\text{C}$. RDP có công thức phân tử là $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$, trong phân tử có 5 vòng Benzene. Cấu trúc phân tử RDP được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Cấu trúc phân tử RDP.

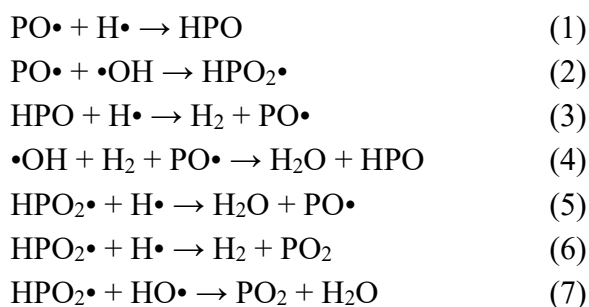
(Quy ước màu: Xám: C; Đỏ: O; Trắng: H; Cam: P).

Với cấu trúc phân tử như trên, RDP có thể phân hủy tạo thành các gốc tự do dưới tác dụng của nhiệt độ. Nếu RDP được sử dụng trong nhựa để chống cháy, khi chịu tác động của nguồn nhiệt (ngọn lửa hoặc bức xạ nhiệt), các gốc tự do sẽ thoát ra khỏi vật liệu và đi vào pha khí để làm bất hoạt các gốc hoạt động duy trì phản ứng cháy, tạo tiền đề để dập tắt ngọn lửa ở pha khí, nhằm bảo vệ vật liệu nhựa. Để làm rõ hơn cơ chế này, bài viết sẽ tổng hợp các kết quả nghiên cứu trước đây đã được công bố, để làm rõ hơn cơ chế chống cháy trong pha khí của RDP khi được sử dụng với nhựa PC/ABS, đồng thời bài viết cũng đánh giá hiệu quả chống cháy của RDP dựa trên các kết quả nghiên cứu đó và đề xuất việc sử dụng kết hợp RDP với các

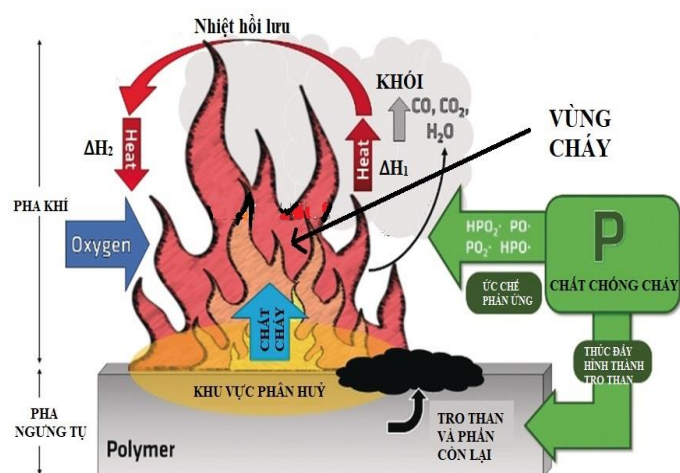
chất chống cháy khác có khả năng hiệp đồng chống cháy với RDP để nâng cao hiệu quả chống cháy của RDP trong nhựa PC/ABS.

2. Nhìn chung, quá trình cháy của bất kỳ loại Polymer nào cũng diễn ra qua nhiều giai đoạn. Ban đầu, dưới tác động của nhiệt từ nguồn nhiệt (chẳng hạn như: ngọn lửa hoặc bức xạ nhiệt), Polymer phân hủy tạo ra các khí dễ cháy. Sau đó, các khí dễ cháy này phản ứng với Oxygen trong không khí tạo ra một lượng lớn nhiệt, được gọi là nhiệt cháy. Một phần nhiệt cháy này phản hồi lại pha ngưng tụ để duy trì quá trình cháy của Polymer, lượng nhiệt này được gọi là nhiệt hồi lưu, trong khi phần còn lại được giải phóng ra môi trường [3]. Do đó, để giảm tính dễ cháy của Polymer, các chất chống cháy được thêm vào Polymer. Các chất chống cháy can thiệp vào pha khí để ngăn chặn sự cháy của các khí dễ cháy phân hủy từ Polymer. Quá trình các chất chống cháy can thiệp vào pha khí được gọi là cơ chế chống cháy của các chất chống cháy ở pha khí.

Nghiên cứu đầu tiên về cơ chế chống cháy của RDP trong pha khí được thực hiện bởi Pawlowski và cộng sự bằng cách sử dụng các phương pháp thực nghiệm [4]. Các phương pháp thực nghiệm được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: (a) phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) sử dụng thiết bị TGA/SDTA 851 (Mettler Toledo, Đức) để nghiên cứu sự phân hủy nhiệt của các mẫu vật liệu; (b) phân tích nhiệt trọng lượng kết hợp với quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier sử dụng thiết bị TG-FTIR (Nexus 470, Nicolet, Đức) để phân tích khí thải ra. Các thí nghiệm này đều được thực hiện trong điều kiện Nitrogen với tốc độ gia nhiệt $10 \text{ K} \times \text{phút}^{-1}$. Kết quả xác nhận rằng RDP hoạt động thông qua cơ chế làm ức chế ngọn lửa trong pha khí. Dưới tác dụng của nhiệt độ, các liên kết trong RDP bị phá vỡ và tạo thành các gốc tự do bao gồm: $\text{PO}^\bullet$, $\text{PO}_2^\bullet$, $\text{HPO}^\bullet$ và $\text{OHPO}^\bullet$. Ngoài ra, các gốc $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ và $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ cũng được hình thành. Tuy nhiên, các gốc hoạt động ức chế chính là các gốc chứa Phosphorus, Quá trình ức chế ngọn lửa của các gốc chứa Phosphorus đã được Salmeia và các cộng sự xác định và công bố trong nghiên cứu của họ [5]. Cơ chế này được trình bày như sau:



Trong đó, các gốc thúc đẩy sự phát triển của ngọn lửa bao gồm $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$. Các gốc này được hình thành từ sự phân huỷ của vật liệu PC/ABS dưới tác động của nhiệt độ. Khi các gốc $\text{PO}\cdot$, $\text{PO}_2\cdot$, $\text{HPO}\cdot$ và $\text{OHPO}\cdot$ đi vào pha khí từ sự phân huỷ của RDP, do khối lượng phân tử của các gốc chứa Phosphorus lớn hơn các gốc $\text{H}\cdot$ và $\text{OH}\cdot$, các gốc chứa Phosphorus sẽ làm bất hoạt các gốc $\text{H}\cdot$ và $\text{OH}\cdot$ ở ngay gần bề mặt vật liệu. Kết quả của sự ức chế gốc này là làm tắt ngọn lửa ở vùng gần bề mặt vật liệu. Điều này không chỉ làm tắt ngọn lửa ở vùng gần bề mặt vật liệu mà còn ngăn cản sự bổ sung thêm các gốc $\text{H}\cdot$ và $\text{OH}\cdot$ vào vùng cháy và tạo rào cản nhiệt không cho nhiệt cung cấp ngược trở lại bề mặt vật liệu để duy trì sự phân huỷ của vật liệu. Mặt khác, khi đi vào pha khí, các gốc tự do ở dạng khí cũng có tác dụng làm phồng nở các cấu trúc chứa tro than ở pha ngưng tụ để tạo thành lớp cách nhiệt và ngăn cản Oxygen xâm nhập vào bề mặt vật liệu [6]. Sơ đồ cơ chế chống cháy này được cụ thể hoá ở hình 2.



Hình 2: Cơ chế chống cháy ở pha khí của RDP.

Tóm lại, cơ chế chống cháy ở pha khí của RDP trong nhựa PC/ABS là cơ chế phân huỷ tạo thành các gốc tự do có tác dụng bất hoạt các gốc hoạt động sinh ra từ sự phân huỷ của vật liệu nhựa PC/ABS. Đồng

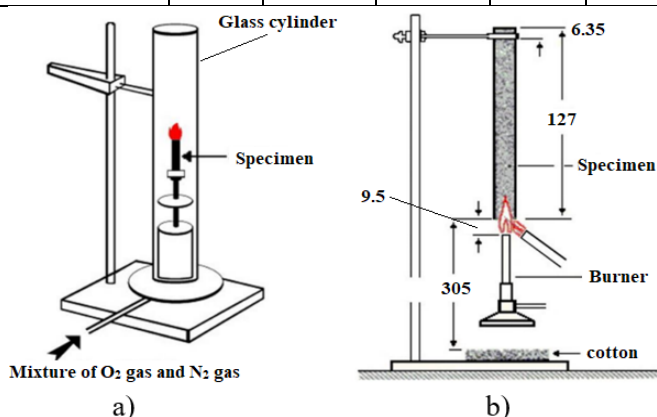
thời, các gốc tự do ở dạng khí cũng tham gia quá trình làm phồng nở lớp tro than ở pha ngưng tụ để ngăn cản luồng nhiệt và Oxygen quay trở lại và tiếp xúc với bề mặt vật liệu cháy, nhằm phá vỡ tam giác cháy, ngăn cản sự cháy tiếp diễn.

3. Để xác định hiệu quả chống cháy của một chất chống cháy được sử dụng cho một vật liệu nhất định, có một số phương pháp thực nghiệm được sử dụng để kiểm tra và cung cấp dữ liệu định lượng rõ ràng. Hai trong số các phương pháp thử nghiệm thường được sử dụng là thử nghiệm chỉ số Oxygen giới hạn (LOI) và thử nghiệm UL94. Trong đó, chỉ số oxygen giới hạn (LOI) là nồng độ Oxygen tối thiểu (được biểu thị dưới dạng phần trăm theo thể tích) cần thiết để duy trì sự cháy của một vật liệu trong hỗn hợp khí nitrogen và khí Oxygen. Fenimore và Martin là những người đầu tiên đề xuất phương pháp thử nghiệm này [7,8]. Hiện nay, phương pháp này được đề cập trong các tiêu chuẩn ASTM D2863 và ISO 4589. Nó bao gồm việc đặt một mẫu vật liệu theo chiều dọc bên trong một ống thủy tinh với dòng chảy hỗn hợp khí Nitrogen và khí Oxygen đi lên (Hình 3a). Nồng độ Oxy tại điểm ngừng cháy xác định giá trị LOI. Giá trị LOI cao hơn cho thấy lượng oxygen cần thiết để duy trì ngọn lửa cao hơn, do đó vật liệu có tính dễ cháy thấp hơn và khả năng chống cháy tốt hơn. Ưu điểm cụ thể của thử nghiệm LOI là nó cung cấp kết quả số và thường cho thấy mối quan hệ tuyến tính với mức độ chống cháy, trong khi các thử nghiệm đánh giá khác thì không [8]. UL 94 là một tiêu chuẩn an toàn để xác định tính dễ cháy của các vật liệu nhựa. Thử nghiệm này được công bố bởi Underwriters Laboratories tại Hoa Kỳ từ năm 1972. Thử nghiệm này đo khả năng của một bộ phận nhựa để dập tắt hoặc lan truyền ngọn lửa sau khi bắt lửa và hành vi nhỏ giọt của nó khi tiếp xúc với ngọn lửa nhỏ hoặc nguồn nhiệt bức xạ trong điều kiện phòng thí nghiệm được kiểm soát. Thử nghiệm này là một chỉ số sơ bộ để kiểm tra tính dễ cháy của nhựa được sử dụng trong bất kỳ ứng dụng nào. Ví dụ, các bộ phận nhựa được sử dụng trong các thiết bị điện tử và gia dụng. Tùy thuộc vào vị trí mẫu vật trong quá trình thử nghiệm, thử nghiệm tính dễ cháy UL 94 có thể được phân loại thành thử

thử nghiệm UL 94 theo chiều dọc và thử nghiệm UL 94 theo chiều ngang. Đối với thử nghiệm UL 94 theo chiều dọc, nó có các yêu cầu nghiêm ngặt hơn so với thử nghiệm UL 94 theo chiều ngang [9]. Ngày nay, thử nghiệm UL 94 theo chiều dọc được sử dụng thường xuyên hơn vì nó đánh giá tác động của việc nhỏ giọt lên quá trình tự dập tắt của vật liệu (Hình 3b) [9]. Trong thử nghiệm cháy theo chiều dọc UL 94, xếp hạng cháy được phân loại thành 5 cấp độ, bao gồm V-0, V-1, V-2, 5VB và 5VA, và các tiêu chí chi tiết được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1: Phân loại đánh giá trong thử nghiệm UL 94 theo chiều dọc (theo tiêu chuẩn quốc tế IEC 60695-11-10 hoặc ISO 9772 và ISO 9773).

Loại	Điều kiện	Thời gian đốt cho phép	Cho phép nhỏ giọt		Lỗ mẫn bám
			có ngọn lửa	không có ngọn lửa	
UL 94 V-2	Ngừng cháy	30 giây	có	có	N/I
UL 94 V-1	Ngừng cháy	10 giây	không	có	N/I
UL 94 V-0	Ngừng cháy	10 giây	không	có	N/I
UL 94 5VB	Ngừng cháy	60 giây	không	không	có
UL 94 5VA	Ngừng cháy	60 giây	không	không	không

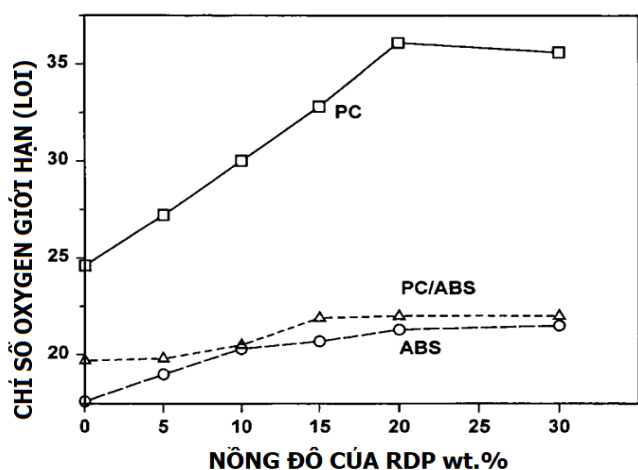


Hình 3: Sơ đồ thiết bị thử nghiệm LOI (a) và thiết bị thử nghiệm UL 94 theo chiều dọc (b) [9].

Hiệu quả chống cháy của RDP trong nhựa PC/ABS được Murashko và cộng sự xác định bằng thử nghiệm LOI và thử nghiệm UL 94 [10]. Các mẫu được chuẩn bị ở dạng thanh có kích thước $3 \times 6 \times 120$ mm đã được nghiền cứu bằng thử nghiệm LOI theo ASTM D2863 sử dụng thiết bị Rheometric Scientific

FTA. Bên cạnh đó, các mẫu $1/16 \times 1/4 \times 5$ inch đã được thử nghiệm theo tiêu chuẩn thẳng đứng UL94. Hành vi phân hủy nhiệt của Polymer tinh khiết, phụ gia và công thức đã được kiểm tra bằng phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA) với máy phân tích nhiệt Mettler TA 3000. Các thí nghiệm được tiến hành trong môi trường khí trơ Argon hoặc trong luồng không khí, cả hai đều ở tốc độ $60 \text{ cm}^3/\text{phút}^{-1}$ và tốc độ gia nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}^{-1}$. Kết quả thu được cho thấy thông số kỹ thuật UL 94 không áp dụng cho PC nguyên chất, ABS nguyên chất hoặc hỗn hợp PC/ABS. RDP được thêm vào ở mức 5 - 30wt.% (wt.%: phần trăm về khối lượng) không làm thay đổi tính dễ cháy của ABS, vì RDP nói riêng và các hợp chất chứa Phosphorus nói chung không hoạt động tốt trong các Polymer không Oxy hóa [11]. Tuy nhiên, với RDP 5wt.%, PC cho kết quả chống cháy tốt hơn và đạt được phân loại V-2 trong UL94. Ở mức 15wt.%, RDP cung cấp phân loại V-0 với các giọt không cháy và nhỏ giọt được ngăn chặn hoàn toàn ở mức 20wt.%. Ở mức 15wt.% RDP, PC đạt được phân loại V-0 với các giọt không cháy và nhỏ giọt được ngăn chặn hoàn toàn ở mức 20 wt.%. RDP. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ RDP trong PC (lên đến 30wt.%) thì RDP có xu hướng làm giảm các đặc tính chống cháy của Polyme. Khi RDP được thêm vào PC/ABS, RDP thể hiện khả năng chống cháy với kết quả nằm giữa PC (có thêm RDP) và ABS (có thêm RDP). Ở mức 15wt. % RDP, vật liệu đạt V-2. Nồng độ RDP tăng (lên đến 30wt.%) dẫn đến thời gian cháy trung bình ngắn hơn mà không loại bỏ hoàn toàn hiện tượng nhỏ giọt ngọn lửa. Các công thức chứa 20 đến 30wt.% RDP cho kết quả phân loại từ V-0 đến V-2. PC nguyên chất ít bắt lửa hơn ABS nguyên chất. Hiệu suất chống cháy của hỗn hợp PC/ABS nằm giữa ABS và PC (Hình 4). Khi thêm RDP vào ABS, chỉ quan sát thấy LOI tăng nhẹ (ví dụ: tăng 4 đơn vị ở tải trọng 30wt.%). RDP có tác dụng đáng chú ý khi thêm vào PC, với LOI tăng tuyến tính từ 25 đến 36 khi thêm 0-20wt.% RDP. Thêm 30wt.% RDP không làm tăng thêm LOI, có thể là do ức chế hiện tượng nhỏ giọt và dòng chảy của nhựa nóng chảy. Các công thức PC/ABS/RDP cho ra các giá trị LOI gần với giá trị của ABS/RDP, điều này cho thấy xu

hướng tương tự về sự phụ thuộc của LOI vào nồng độ RDP. Khả năng chống cháy của RDP khi được thêm vào PC, ABS và PC/ABS sẽ được cải thiện hơn nữa nếu sử dụng các chất phụ gia khác (như: Polytetrafluorethylene (Ptfе); Zinc Borate...) do sự hiệp đồng tương tác giữa RDP và các chất phụ gia đó [10].



Hình 4: Mối quan hệ giữa Chỉ số Oxy Giới hạn và nồng độ RDP trong ABS, PC và các hỗn hợp PC/ABS [10].

4. Việc sử dụng thêm các chất hiệp đồng chống cháy cùng với RDP để tăng hiệu quả chống cháy không phải là một vấn đề mới. Một số nhà nghiên cứu trước đây đã sử dụng một số chất hiệp đồng như: Zinc Borate, Polytetrafluorethylene để tăng khả năng chống cháy cho RDP [12,13,14]. Kết quả thu được rất khả quan, các chất hiệp đồng đều phát huy khả năng hiệp đồng chống cháy, làm tăng hiệu quả chống cháy rõ rệt với mức nồng độ RDP tương đương, thậm chí ít hơn so với việc sử dụng đơn lẻ RDP. Có hai phương pháp sử dụng chất hiệp đồng chống cháy với RDP. Phương pháp đầu tiên là sử dụng các chất hiệp đồng hoạt động ở pha khí. Phương pháp thứ hai là sử dụng chất hiệp đồng hoạt động ở pha ngưng tụ.

Do RDP là một chất hoạt động chống cháy tốt ở pha khí hơn pha ngưng tụ, nên việc sử dụng thêm các chất hiệp đồng ở pha khí có thể không làm tăng nhiều hiệu quả chống cháy, mặt khác, với khả năng phản ứng rất phức tạp của các gốc tự do ở pha khí, việc sử dụng thêm các chất hiệp đồng ở pha khí có thể làm giảm hiệu quả chống cháy do các tương tác

hoá học giữa các gốc có vai trò ức chế gốc hoạt động $H\bullet$ và $\bullet OH$. Điều này mới dừng lại ở mức độ phỏng đoán do chưa có bất cứ nghiên cứu lý thuyết hay thực nghiệm nào xác nhận vấn đề này. Do vậy, phương pháp an toàn hơn là sử dụng các chất hiệp đồng hoạt động ở pha ngưng tụ. Các chất hiệp đồng ở pha ngưng tụ thường xuyên được sử dụng là Aluminium Hydroxide, Zinc Hydroxide hoặc các muối của chúng. Cơ chế chống cháy của các chất chống cháy hiệp đồng này là thúc đẩy sự hình thành tro than hoặc tạo một lớp thủy tinh phi Silicon hoá không cháy, với tác dụng ngăn cản dòng nhiệt hồi lưu và Oxygen tiếp xúc với bề mặt vật liệu cháy. Sự hình thành lớp thủy tinh phi Silicon này được coi là ưu điểm của các chất hiệp đồng chống cháy này, tuy nhiên, việc sử dụng quá mức sẽ gây ra việc ngăn cản sự khuếch tán các gốc phân huỷ từ RDP, làm giảm khả năng chống cháy của RDP trong pha khí. Do vậy, cần có những nghiên cứu tiếp theo trong tương lai để xác định tỉ lệ nồng độ giữa chất hiệp đồng nói trên với RDP để tối ưu hoá khả năng hiệp đồng chống cháy của chúng với RDP.

5. Bài viết này đã tổng kết các nghiên cứu về cơ chế chống cháy và hiệu quả chống cháy của RDP trong pha khí. RDP là chất chống cháy hoạt động chủ yếu ở pha khí với khả năng phân huỷ tạo ra các gốc tự do chứa phosphorus có tác dụng ức chế sự hoạt động của các gốc gây nên sự cháy là gốc hoạt động $H\bullet$ và $\bullet OH$. Bên cạnh đó chúng cũng có những hoạt động ở pha ngưng tụ khi làm phồng nở lớp tro than. Với cơ chế chống cháy này, RDP tỏ ra là một chất hiệu quả khi sử dụng chống cháy cho nhựa PC/ABS. Các nghiên cứu trước đây cũng đã xác nhận vấn đề này bằng các phương pháp thử nghiệm LOI và UL 94.

Mặt khác, để nâng cao hiệu quả chống cháy của RDP và giảm lượng RDP sử dụng trong vật liệu, các chất có khả năng hiệp đồng chống cháy ở pha ngưng tụ được đề xuất, chúng bao gồm các Hydroxide hoặc muối của Aluminium và Zinc. Sự hiệu quả và nồng độ các chất chống cháy được sử dụng tối ưu của phương pháp này cần được tiếp tục nghiên cứu trong tương lai. ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Van der Veen, I., & de Boer, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 2012. 88(10), 1119–1153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.
2. Aaronson, A.M. New FRs from Akzo, Proc. Conf. Recent Adv. *Flame Retardancy Polym. Mater.*, Business Communications Corp., Stamford, CT, 1996.
3. Baby, Aloshy; Tretsiakova-McNally, Svetlana; Arun, Malavika; Joseph, Paul; Zhang, Jianping. Reactive and Additive Modifications of Styrenic Polymers with Phosphorus-Containing Compounds and Their Effects on Fire Retardance. *Molecules*, 2020. 25(17), 3779–. DOI: 10.3390/molecules25173779.
4. Kristin H Pawlowski; Bernhard Scharrel. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Polymer International*, 2007. 56(11), 1404–1414. DOI: 10.1002/pi.2290.
5. Salmeia, Khalifah; Fage, Julien; Liang, Shuyu; Gaan, Sabyasachi. An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants. *Polymers*, 2015, 7(3), 504–526. DOI: 10.3390/polym7030504.
6. Scharrel, Bernhard. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?. *Materials* 3, 2010. no. 10: 4710–4745. DOI: 10.3390/ma3104710
7. Gustavo Schinazi, Erik J. Price, David A. Schiraldi. Chapter 3 - Fire testing methods of bio-based flame-retardant polymeric materials. Editor(s): Yuan Hu, Hafezeh Nabipour, Xin Wang, Bio-Based Flame-retardant Technology for Polymeric Materials. *Elsevier*, 2022. Pages 61-95. ISBN 9780323907712. DOI: 10.1016/B978-0-323-90771-2.00009-2.
8. D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis. Chapter 26 - Product Properties (II): Environmental Behaviour and Failure. Editor(s): D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis. *Properties of Polymers (Fourth Edition)*. Elsevier, 2009. Pages 847-873. ISBN 9780080548197. DOI: 10.1016/B978-0-08-054819-7.00026-1.
9. Wan, Le; Deng, Cong; Zhao, Ze-Yong; Chen, Hong; Wang, Yu-Zhong. Flame Retardation of Natural Rubber: Strategy and Recent Progress. *Polymers*, 2020. 12(2), 429–. DOI: 10.3390/polym12020429.
10. Murashko EA, Levchik GF, Levchik SV, Bright DA, Dashevsky S. Fire Retardant Action of Resorcinol Bis(Diphenyl Phosphate) in a PC/ABS Blend. I. Combustion Performance and Thermal Decomposition Behavior. *Journal of Fire Sciences*, 1998. 16(4):278-296. DOI: 10.1177/073490419801600403
11. Brauman, S. K. Phosphorus fire retardance in polymers. ii. retardant-polymer substrate interactions. *J. Fire Retard. Chem*, 1977. 4:38–58.
12. Marie-Claire Despinasse; Bernhard Scharrel. Influence of the structure of aryl phosphates on the flame retardancy of polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene. *Polymer Degradation and Stability*, 2012. 97(12), –. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.005
13. Kristin H Pawlowski; Bernhard Scharrel. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Polymer International*, 2007. 56(11), 1404–1414. DOI: 10.1002/pi.2290.
14. Kristin H. Pawlowski; Bernhard Scharrel; Mario A. Fichera; Christian Jäger. Flame retardancy mechanisms of bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in combination with zinc borate in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Thermochimica Acta*, 2010. 498(1-2), 92–99. DOI: 10.1016/j.tca.2009.10.007.