

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.001

磷掺杂改性 PBAT/碱性木质素复合材料的制备及性能

王世豪, 吴磊, 张芃尧, 刘旭东, 朱艳, 张瑶瑶, 徐峰, 贾仕奎

(陕西理工大学材料科学与工程学院, 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 陕西汉中 723001)

摘要: 针对聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)固有的易燃缺陷,旨在开发兼具良好阻燃性能的生物可降解复合材料。通过碱木质素(AL)与二苯基次膦酰氯(DPPC)发生亲核取代反应,成功制备了生物基磷掺杂阻燃剂(AL-DPPC),并采用熔融共混法将 AL-DPPC 添加到 PBAT 基体中,制备出生物可降解阻燃 PBAT 复合材料(PBAT/AL-DPPC)。接着,系统研究了 AL-DPPC 含量对复合材料结晶性能、力学性能、热稳定性以及阻燃性能的影响,并分析其阻燃机理。极限氧指数(LOI)结果表明,当 AL-DPPC 添加质量分数为 5% 和 7% 时, PBAT/AL-DPPC 复合材料相较于纯 PBAT 20.1% 的 LOI 值分别提高至 28.5% 和 29.5%;锥形量热仪测试结果表明,与纯 PBAT 相比,质量分数 7% AL-DPPC 改性的 PBAT 复合材料的最大热释放速率与总热释放量分别降低了 33.5% 和 15.7%,火灾性能指数提高了 44.4%,火灾风险显著降低。结晶性能测试结果表明, PBAT 复合材料的结晶度随着 AL-DPPC 添加量增多呈现先增加后减小的趋势;残炭形貌观察表明, PBAT 复合材料燃烧后形成的炭层相较于纯 PBAT 更加致密,可以有效提高材料的阻燃性能。综上所述, AL-DPPC 可以在较低的添加量下赋予 PBAT 优异的阻燃性能,为制备高性能阻燃 PBAT 提供了一种有效途径。

关键词: 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯;碱性木质素;二苯基次膦酰氯;结晶;阻燃性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0001-11

Preparation and properties of phosphorus-doped modified alkaline lignin/PBAT composites

WANG Shihao, WU Lei, ZHANG Pengyao, LIU Xudong, ZHU Yan, ZHANG Yaoyao, XU Feng, JIA Shikui

(National & Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract : To address the inherent flammability of poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), the development of biodegradable composites with desirable flame-retardant properties is aimed. A bio-based phosphorus-doped flame retardancy (AL-DPPC) was successfully prepared by nucleophilic substitution reactions between alkaline lignin (AL) and diphenylhypophosphonyl chloride (DPPC). AL-DPPC was then incorporated into PBAT matrix by melt blending to obtain biodegradable flame-retardant PBAT composites (PBAT/AL-DPPC). Subsequently, the effects of AL-DPPC content on the crystallization behavior, mechanical properties, thermal stability and flame retardancy of the composites were systematically investigated, and the flame-retardant mechanism was analyzed. The limiting oxygen index(LOI) results show that when AL-DPPC loadings are 5 wt% and 7 wt%, the LOI values of PBAT/AL-DPPC composites are increased from 20.1% (neat PBAT) to 28.5% and 29.5%, respectively. Cone calorimeter tests indicate that for 7 wt% of AL-DPPC modified PBAT composite, its peak heat release rate and total heat release are decreased by 33.5% and 15.7%, respectively, compared to neat PBAT, while the fire performance index is increased by 44.4%, indicating a significantly reduced fire risk. Crystallization test results reveals that the crystallinity of PBAT composites first increase and then decrease with increasing AL-DPPC content. Observations of the residual char morphology shows that after combustion, PBAT composites formed a denser char layer than neat PBAT, effectively enhancing the flame retardancy of the material. In summary, AL-DPPC can endow PBAT with excellent flame retardancy at a low addition level, providing an effective route for the preparation of high-performance flame-retardant PBAT.

Keywords : poly(butylene adipate-co-terephthalate) ; alkaline lignin ; diphenylphosphinic chloride ; crystallization ; flame retardancy

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2025JC-YBMS-469, 2025JC-YBMS-595), 陕西省教育厅服务地方专项计划项目(24JC027)

通信作者: 贾仕奎, 博士, 教授, 主要从事生物基高分子复合材料的先进制备、微观结构及功能化研究

收稿日期: 2026-05-05

引用格式: 王世豪, 吴磊, 张芃尧, 等. 磷掺杂改性 PBAT/碱性木质素复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 1-11.

WANG Shihao, WU Lei, ZHANG Pengyao, et al. Preparation and properties of phosphorus-doped modified alkaline lignin/PBAT composites [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 1-11.

对可持续发展与环境能源问题的重视,正驱动着具有生物来源和可生物降解特性的高分子材料成为当前的研究热点与重要方向^[1-2]。聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)作为典型的石油基生物可降解塑料,具有力学性能优异、热稳定性高等特点,被广泛应用于制造薄膜、包装袋等^[3]。目前,关于PBAT复合材料的研究多聚焦于生物可降解性能^[4],而针对其阻燃改性的探讨相对较少^[5]。因此,提高PBAT材料的阻燃性能具有重要意义。

众所周知,传统卤素基阻燃剂在聚合物中有高效的阻燃效果,但是弊端也十分明显^[6]。它在燃烧及使用过程中释放的挥发性有机物(VOC)与有毒副产物,对生态安全和人体健康构成了持续威胁^[7]。在此背景下,无卤阻燃体系受到了广泛关注,主要包括磷系阻燃剂^[8]、层状硅酸盐^[9]、金属氢氧化物^[10]以及部分生物基衍生物^[11]等,它们被视为环境友好型替代方案。考虑到PBAT的环保性和降解性,生物基阻燃剂由于其可再生性、可持续性和生态友好性已经成为阻燃材料研发的重要研究热点和前沿功能添加剂^[12]。碱性木质素(AL)作为制浆造纸工业的主要副产物,产量巨大、价格低廉,分子结构中含有大量的芳香环、羟基、羧基等活性基团。这些官能团可以作为大量氢键和离子相互作用点位,与其他基团产生化学键合。木质素本身具备一定阻燃能力,例如成炭能力^[13]和自由基清除活性^[14],但其自身热稳定性较差,燃烧形成的炭层疏松多孔、防护作用薄弱,单独添加难以有效改善复合材料阻燃性能,且热解过程不稳定,反而会降低体系阻燃效率。

磷(P)系衍生物作为一类重要的阻燃剂备受关注,已被广泛证实能有效提升环氧树脂、聚乳酸、棉织物及聚氨酯等多种材料的综合性能,包括阻燃性、导电性以及力学性能等^[15]。二苯基次膦酰氯(DPPC)作为一种高效的有机磷阻燃剂,理论磷含量高达13.09%,但是由于DPPC在空气暴露下极易发生水解,限制了其直接应用。因此本研究利用DPPC分子结构中存在活性较高的磷酰氯基团[—P(=O)—Cl]与AL中的羟基(—OH)发生亲核取代反应,将阻燃基团引入木质素分子骨架中,接枝后产物的磷含量为2%~3%。

基于此,本文将DPPC接枝到AL分子链上,合

成了一种新型的基于AL的无卤衍生物(AL-DPPC),旨在借助DPPC的高效磷系阻燃作用提升材料的阻燃性能。通过哈克密炼机将AL-DPPC与PBAT进行熔融共混,用以增强PBAT的阻燃性。该PBAT/AL-DPPC体系旨在为开发新型PBAT阻燃材料提供实验依据和理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBAT:重均分子量(M_w)=120 000 g/mol,上海麦克林生化科技有限公司;

AL:纯度≥98%,上海麦克林生化科技有限公司;

DPPC:纯度≥98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

三氯甲烷(TCM):分析纯,成都市科隆化学有限公司;

抗氧剂:2246,纯度≥99%,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

哈克密炼机:HAAKE PolyLab OS,德国HAAKE公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet6700,美国Agilent Technologies公司;

X射线光电能谱(XPS)仪:K-Alpha,美国Thermo Scientific公司;

热重(TG)分析仪:TG209F1,德国耐驰公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-670,日本JEOL公司;

X射线衍射(XRD)仪:Rigaku X,日本理学株式会社;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-1/500,瑞士Mettler toledo公司;

偏光显微镜(POM):SCOPRe A1,德国Carl Zeiss公司;

万能力学试验机:AI-7000-MU2,高铁检测有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪:OI,莫帝斯燃烧技术有限公司;

锥形量热(CCT)仪:VOUCH 6810,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

激光拉曼光谱仪:LabRam HR Evolution,法国

HORIBA公司。

1.3 试样制备

AL-DPPC的制备流程图如图1所示,首先将4.0 g AL溶于适量去离子水中,加入2.4 g无水碳酸钾作为缚酸剂,室温搅拌30 min使其充分溶解。随后,将上述溶液转移至300 mL三口烧瓶中。另取18.0 g的DPPC溶于适量TCM中,搅拌10 min至完

全溶解。在氮气氛围保护下,将DPPC溶液缓慢加至三口烧瓶中,通过界面反应使DPPC中的P—Cl键与AL中的羟基(—OH)发生亲核取代反应完成接枝。滴加完毕后,将反应体系升温至80℃,继续搅拌反应8 h。反应结束后,将反应液过滤,所得固体产物用去离子水反复洗涤以除去未反应的原料及副产物,干燥后得到产物AL-DPPC。

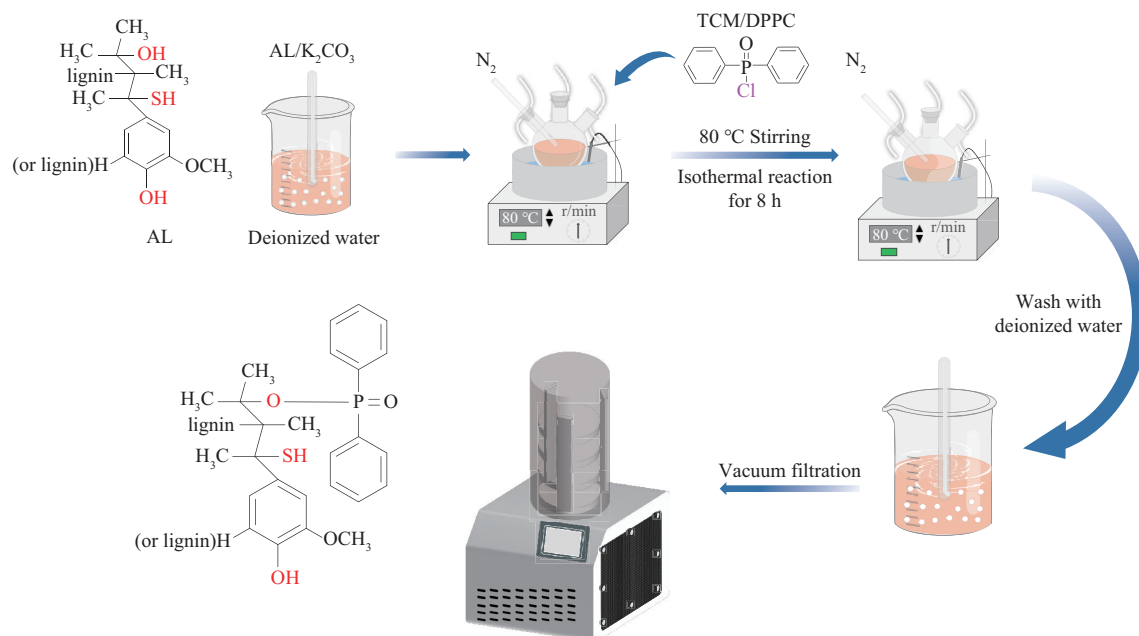


图1 AL-DPPC的制备流程

Fig. 1 Preparation process of AL-DPPC

采用熔融共混法制备PBAT基复合材料。首先,将PBAT、自制的AL-DPPC在60℃真空干燥箱中干燥12 h以除去水分。随后,按照预设质量分数进行配料。AL-DPPC的添加量分别为总质量的3%、5%和7%,其余为PBAT基体。将各组分物料初步手动混合后,加入哈克密炼机中进行熔融共混。

炼时间为8 min,使各组分充分熔融混合均匀。密炼温度设置为150℃,转子转速为40 r/min。表1列出了纯PBAT及4种改性PBAT复合材料的组分质量分数,以纯PBAT为空白对照组,PA3组添加

3%AL, PAD3、PAD5、PAD7组分别添加3%、5%、7%的AL-DPPC,各组PBAT质量分数随阻燃剂(AL或AL-DPPC)添加量相应调整。最后,将哈克密炼混合后的块体进行剪碎,再进行热压,制备力学、氧指数和锥形量热仪测试试样,热压参数为170℃、10 MPa、10 min,空冷至室温备用。

1.4 测试与表征

(1) FTIR测试:采用FTIR仪,在透射模式下测试AL-DPPC的化学结构,扫描范围为4 000~400 cm^{-1} 。

(2) XPS测试:采用XPS仪对样品的元素组成及化学键位进行表征。

(3) TG测试:采用TG分析仪对试样进行热分解温度测定,氮气保护,升温速率10℃/min,从室温升温到600℃和800℃。

(4) SEM测试:将样品进行喷金处理,在15 kV加速电压下观察微观形貌。

(5) XRD测试:采用XRD仪对试样的结晶形态

表1 改性PBAT复合材料的组成成分(质量分数)

Tab. 1 Formula of modified PBAT composites(mass fraction)

Samples	PBAT	AL	AL-DPPC	Antioxidant 2246
Pure PBAT	99	0	0	1
PA3	96	3	0	1
PAD3	96	0	3	1
PAD5	94	0	5	1
PAD7	92	0	7	1

进行观察, Cu K α , 加速电压 15 kV, 扫描范围 5°~90°, 步进 5°/min。

(6) DSC 测试: 在氮气氛围下, 以 10 °C/min 的升温速率将样品从 20 °C 升温到 180 °C, 等温 3 min, 再以 10 °C/min 的降温速率从 180 °C 降温到 20 °C, 等温 3 min, 再以 10 °C/min 的升温速率从 20 °C 升温到 180 °C。

(7) POM 测试: 将样品在 100 °C 下退火处理 30 min, 对样品的结晶形貌进行观察。

(8) 拉伸性能测试: 按照 GB/T 1040.2-2022 进行测试, 哑铃形试样标距为 50 mm, 宽度为 10 mm, 厚度为 4 mm, 拉伸速率为 20 mm/min。

(9) LOI 测试: 按照 GB/T 2406-2024 进行测试, 样品尺寸为 100 mm×4 mm×2 mm。

(10) CCT 测试: 根据 GB/T 16172-2007 进行测试, 样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm, 辐射强度为 35 kW/m²。

(11) 拉曼光谱测试: 激发波长为 532 nm, 扫描范围为 2 000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 AL-DPPC 化学结构分析

图2为AL和AL-DPPC的FTIR谱图。由图2可见, 与AL相比, AL-DPPC在1 184、970 cm⁻¹处分别出现了P=O和P—O的伸缩振动吸收峰, 表明DPPC的成功引入。与此同时, 引入DPPC后AL在3 500~3 200 cm⁻¹处的—OH伸缩振动峰强度显著降低, 表明AL中的—OH与DPPC发生了接枝反应。DPPC接枝后引入的磷酸基改变了AL芳香环的电子云分布与氢键网络, 从而使芳香环C=C及C—H特征峰的相对强度发生明显变化。

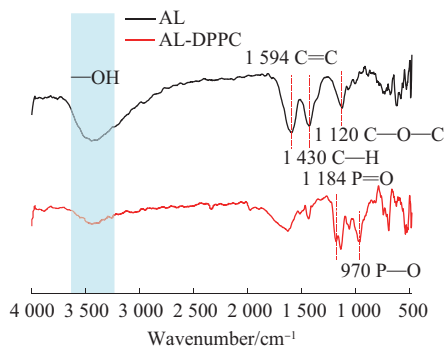


图2 AL和AL-DPPC的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of AL and AL-DPPC

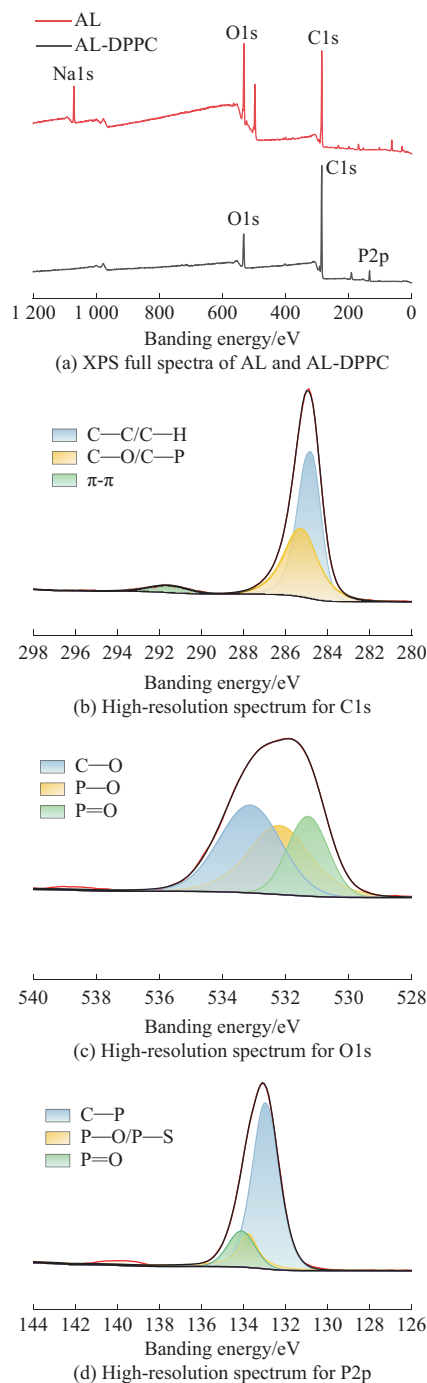


图3 AL和AL-DPPC的XPS全谱图和C1s、O1s和P2p的精细谱图

Fig. 3 XPS full spectra of AL and AL-DPPC and high-resolution spectra for C1s, O1s and P2p

AL和AL-DPPC的XPS谱图如图3所示。AL有3个特征峰(分别与O1s、C1s和Na1s有关)。Na1s是因为AL制备过程中通常采用氢氧化钠碱溶工艺, 体系中残留大量钠离子并吸附、络合在AL分子结构及表面、经DPPC接枝改性后, 一方面, DPPC与AL表面羟基发生取代反应, 消耗AL表面极性羟基位点, 大幅减弱对钠离子的吸附与络合作用; 另一

方面,接枝改性及后处理洗涤过程可脱除体系中残留的游离钠离子,同时DPPC大分子链包覆在AL表面,对内部钠元素产生屏蔽效应,最终导致AL-DPPC中Na1s特征峰消失。与AL相比,在AL-DPPC(图3a)中出现了一个新的归属于P2p的峰。图3b显示了C1s的高分辨率XPS谱图,可分为与C—C/C—H、C—O/C—P和 π - π 基团相关的三个子峰。图3c显示了与O—C、O—P和P=O相关的O1s的分峰拟合光谱。如图3d所示,在AL-DPPC中,P2p的基团(包含P—C、P—O/P—S和P=O键),进一步证实了AL的成功接枝。

2.2 AL-DPPC热稳定分析

图4为氮气气氛下AL与AL-DPPC的TG和DTG曲线。接枝DPPC后,材料的热分解行为发生了显著变化,AL的初始热稳定性明显低于AL-DPPC,其质量损失5%对应的温度($T_{5\%}$)仅为60 °C,而AL-DPPC的 $T_{5\%}$ 提升至295 °C。AL的低温失重主要归因于AL中吸附水、结合水的脱除及少量小分子挥发物的释放。与此同时,AL的残炭率在800 °C时可达40%,而AL-DPPC的残炭率仅为5%。这一变化主要源于AL-DPPC中接枝的含磷基团在热降解过程中生成的酸性物质,加速了AL主链的断

裂与分解。

2.3 AL-DPPC对PBAT复合材料结晶性能的影响

图5至图6分别展示了PBAT基复合材料的DSC、XRD和POM测试结果,以分析其结晶性能、晶型及晶体形貌。表2为纯PBAT及改性PBAT复合材料的DSC热性能参数。从表2和图5可以得出,AL及其接枝产物AL-DPPC对PBAT的结晶与熔融行为具有调控作用。纯PBAT的结晶温度(T_c)为47 °C,结晶度(X_c)为10.8%。添加3%质量分数的AL(PA3)后, T_c 升至88 °C而 X_c 降至7.3%,添加AL后,AL表面羟基可与PBAT分子链的酯基形成分子间氢键,同时AL颗粒可充当异相成核点,有效降低PBAT成核活化能,使复合材料结晶温度显著提升。但强氢键作用与AL的刚性位阻效应会限制PBAT链段的运动与规整排列,抑制晶体生长与完善,最终导致共混体系 X_c 有所下降。经DPPC改性的AL-DPPC在低添加量(3%、5%)下(PAD3、PAD5)仍具备优异的异相成核能力, T_c 分别为82 °C和81 °C,且结晶焓(ΔH_c)与熔融焓(ΔH_m)显著提升,其中PAD5的 X_c 达到16.0%。然而,当AL-DPPC质量分数增至7%(PAD7)时,团聚现象限制了分子链扩散,导致 T_c 回升至99 °C, X_c 回落至9.6%。

为进一步探究阻燃剂对PBAT晶体结构与微观

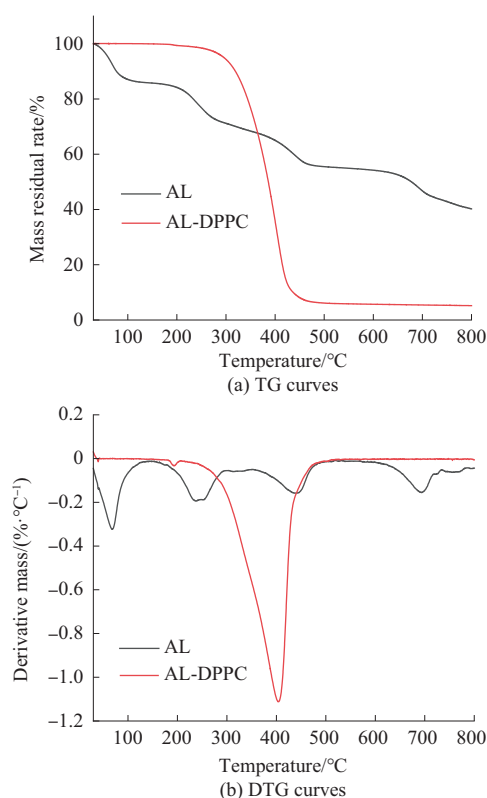


图4 AL和AL-DPPC的TG和DTG曲线
Fig. 4 TG and DTG curves of AL and AL-DPPC

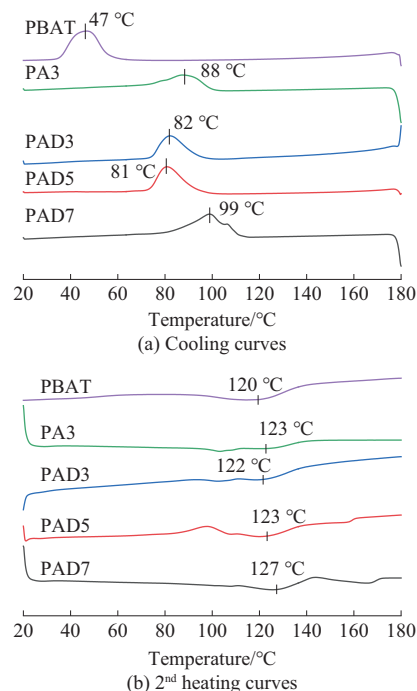


图5 纯PBAT、AL和AL-DPPC改性PBAT复合材料的DSC曲线
Fig. 5 DSC curves of pure PBAT, AL and AL-DPPC modified PBAT composites

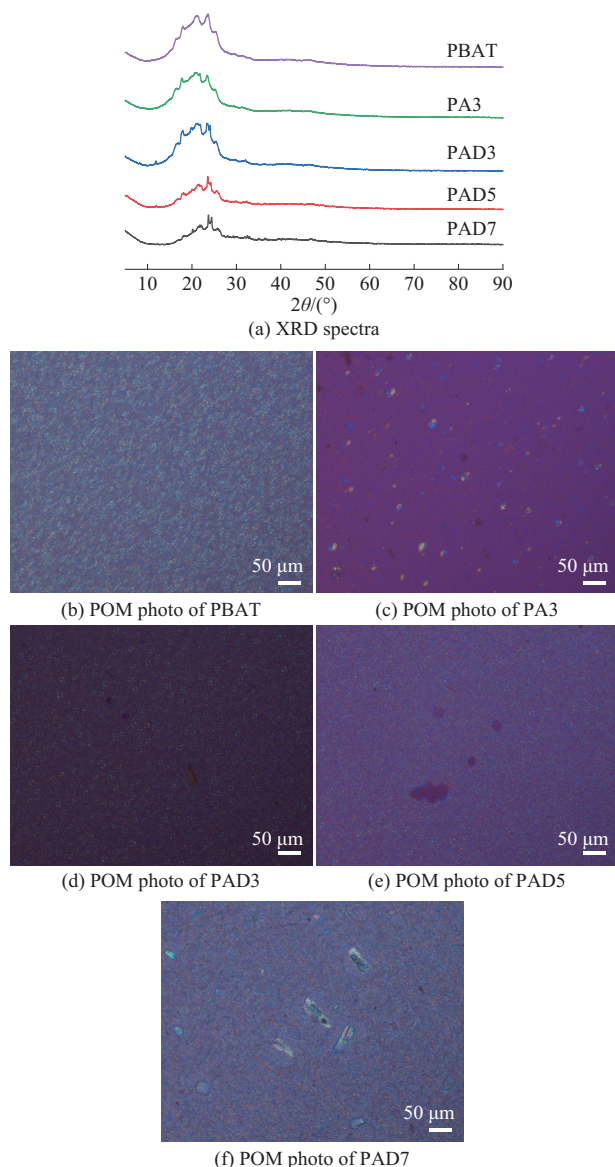


图6 纯PBAT和改性PBAT的XRD谱图及POM照片

Fig. 6 XRD patterns and POM photos of pure PBAT and modified PBAT

表2 纯PBAT及改性PBAT复合材料的DSC热性能参数

Tab. 2 DSC thermal parameters of pure PBAT and modified PBAT composites

Samples	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
Pure PBAT	47	120	22.0	12.3	10.8
PA3	88	123	10.2	8.3	7.3
PAD3	82	122	15.5	9.6	8.4
PAD5	81	123	16.0	18.2	16.0
PAD7	99	127	8.6	11	9.6

Notes: T_{cc} is cold crystallization temperature; T_m is melting temperature; ΔH_c is enthalpy of cold crystallization; ΔH_m is enthalpy of melting; X_c is the degree of crystallinity, calculated as the net melting enthalpy (ΔH_m) divided by the melting enthalpy of a perfectly crystalline sample (ΔH_m^0).

形貌的影响,采用XRD和POM对纯PBAT及其改性复合材料进行了表征。从图6a可以得出,AL和AL-DPPC对PBAT的结晶完善度均有一定影响,其相应的衍射峰强度有轻微降低。添加3%质量分数的AL后,复合材料衍射峰强度略有下降,说明AL对PBAT晶体生长的抑制作用较弱;而随着AL-DPPC含量增加,PAD3、PAD5、PAD7样品的衍射峰强度逐级递减,结晶规整度持续降低,表明AL-DPPC抑制了PBAT分子链的有序排列,难以形成完整的晶体,这与POM的结果一致。图6b至图6f分别是纯PBAT、PA3、PAD3、PAD5和PAD7的POM照片。纯PBAT呈现大量细小、密集未成形的球晶,这是快速冷却过程中晶核大量形成但生长受限的典型特征。掺入3%的AL后,PA3样品出现部分成型球晶,大部分显示出未定型的状态,这是因为AL可以提供成核点位。相比之下,PAD3样品球晶显著细化、数量增多且分布均匀,同样是因为AL-DPPC提供了异相成核点位。当AL-DPPC质量分数增至5%时,PAD5中球晶数量减少且开始出现AL-DPPC团聚现象。当AL-DPPC质量分数进一步增至7%时,PAD7中出现明显大尺寸深色团聚体,基本无球晶,表明过量AL-DPPC团聚阻碍了分子链扩散与重排,导致结晶受限。结果表明AL和AL-DPPC的引入可以增加PBAT的成核位点,降低其结晶表面自由能垒,球晶数明显增加,起到了细化晶粒的作用;另一方面也抑制了晶体的长大,难以形成完整的晶体。

2.4 AL-DPPC对PBAT复合材料力学性能的影响

图7为纯PBAT和改性PBAT的应力-应变曲线以及脆断SEM图。从图7可以发现,纯PBAT呈现典型半结晶聚酯的韧性拉伸行为,具有明显屈服特征,断裂伸长率约780%,拉伸强度约15 MPa,图7b显示其脆断截面相对平整,仅伴随少量浅犁沟状塑性变形痕迹。掺入3%质量分数的AL后,PA3样品力学性能最优,断裂伸长率提升至约1700%,拉伸强度达23 MPa,且无明显屈服点,归因于AL中羟基与PBAT中酯基及羰基形成的氢键相互作用,如图7c所示,其脆断截面呈现粗糙、多重撕裂的网状结构,大量塑性变形耗散了断裂能,实现强度与韧性的协同提升。相比之下,加入AL-DPPC后的复合材料力学性能随阻燃剂含量增加持续劣化,这是由于AL经DPPC接枝改性后,表面大量活性羟基被消耗,大幅度削弱了与PBAT基体的界面结合作用力。图7d

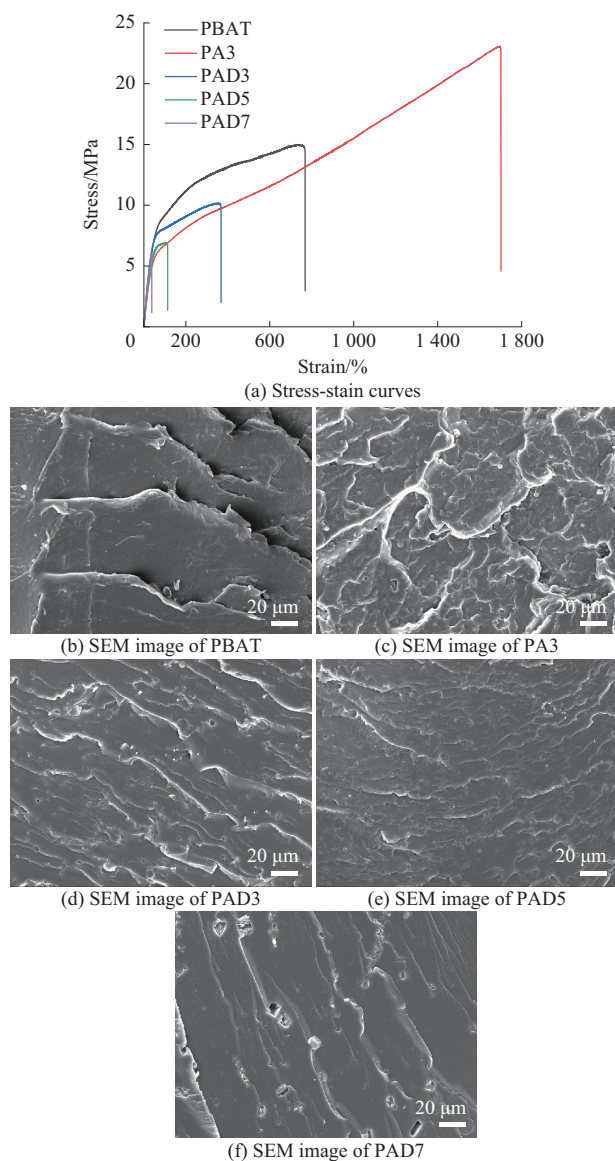


图7 纯PBAT和改性PBAT的应力-应变曲线及脆断面SEM图
Fig. 7 Stress-strain curves and SEM images of brittle fracture surface of pure PBAT and modified PBAT

中PAD3样品脆断截面犁沟变浅、孔洞增多,此时材料的断裂伸长率降至约390%,拉伸强度约10 MPa。如图7e所示,PAD5的脆断截面进一步趋于平整,塑性变形痕迹几近消失,此时材料的断裂伸长率与拉伸强度分别降至约120%和7 MPa;从图7f可看出,PAD7的脆断截面中可观察到明显的填料团聚体及伴随微孔洞,引发严重应力集中,材料在低应变下即发生脆性断裂,断裂伸长率与拉伸强度分别降至约60%和6 MPa。综上,低含量AL通过氢键相互作用实现力学性能优化,而AL经DPPC接枝后,不仅因表面羟基损耗弱化了界面作用力,其刚性侧基还会束缚分子链柔顺性,加之高添加量下易出现填料

团聚与内部孔洞缺陷,即便AL-DPPC具有一定异相成核作用,也难以抵消界面弱化、链段受限及结构缺陷带来的负面效应,最终造成复合材料强度与韧性随阻燃剂掺量增加持续衰减。

2.5 AL-DPPC对PBAT复合材料热稳定性的影响

图8为纯PBAT及PA3、PAD3、PAD5和PAD7材料在氮气气氛下的TG和DTG曲线。纯PBAT的热降解主要呈现单一快速失重阶段,起始分解温度约为350 °C,在380~420 °C区间发生剧烈主链断裂与解聚,600 °C时燃烧后残炭率极低,仅约5%,且无连续致密炭层。添加AL后,在400 °C之后的高温阶段,PA3的热失重速率显著低于纯PBAT,600 °C残炭率提升至约7%,这归因于AL作为芳香族生物质碳源,在高温下发生缩合芳构化反应,促进了残炭的生成。引入改性AL(AL-DPPC)后,PBAT复合材料的热降解行为发生显著改变。在380~450 °C的主降解区间,热失重速率明显加快,且600 °C残炭率随AL-DPPC含量增加而持续降低。当AL-DPPC添加质量分数为7%时,残炭率降至约2%,已低于纯PBAT。这可能是AL-DPPC中接枝的含磷基团在热解过程中产生的酸性物质,加速了PBAT分子链的断裂与挥发,导致基体降解更为彻底。

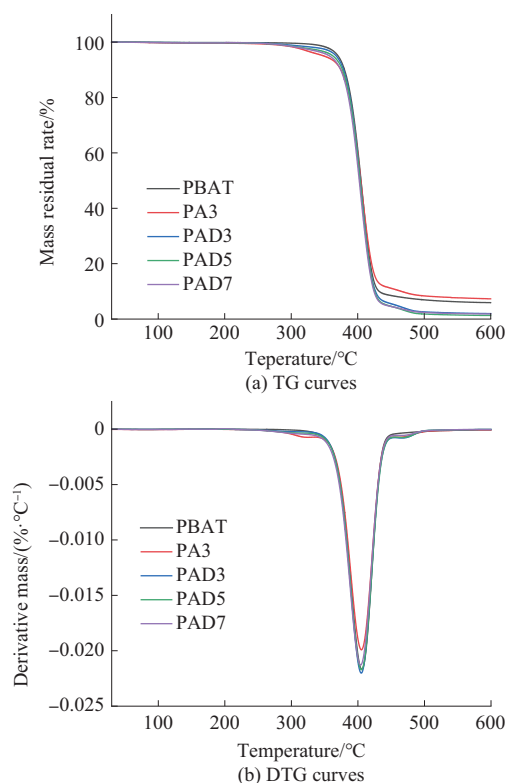


图8 纯PBAT和改性PBAT的TG和DTG曲线
Fig. 8 TG and DTG curves of pure PBAT and modified PBAT

2.6 AL-DPPC对PBAT复合材料阻燃性能的影响

LOI是指材料维持燃烧所需的最低氧气浓度,数值越高代表材料越难燃烧、阻燃性能越好,测试的纯PBAT和改性PBAT的LOI如图9所示。从图9可以看到,纯PBAT的LOI值为20.1%,这是由于PBAT属于易燃高分子材料,在添加3%的AL后,LOI值反而降至18.6%。这是因为在该体系下,AL燃烧时形成的炭层致密性较差,无法有效阻隔氧气,并且其热稳定性不足,难以维持一个具有保护功能的物理屏障,且自身的燃烧或热分解行为甚至可能促进基体的早期降解,从而加剧了材料的可燃性^[16]。相比之下,引入接枝含磷基团的AL-DPPC后,材料的阻燃性能显著改善。PAD3样品的LOI值达到26.5%,PAD5样品达到28.5%,而PAD7进一步增至29.5%,成功实现了从易燃到难燃的转变。这是因为接枝上的DPPC含磷基团发挥了关键作用:其在气相中释放含磷自由基淬灭燃烧链反应,同时在凝聚相中催化PBAT及AL脱水成炭。随着AL-DPPC含量增加,阻燃元素的累积效应进一步强化了阻燃性能,使得PAD7展现出最优的阻燃性能。

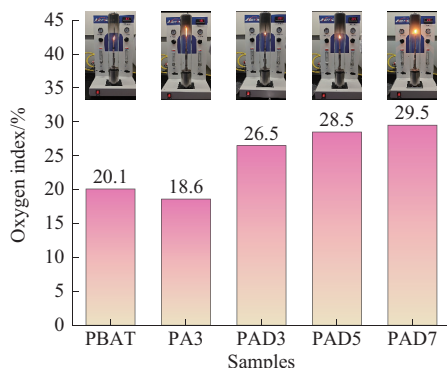


图9 纯PBAT和改性PBAT的LOI

Fig. 9 LOI of pure PBAT and modified PBAT

CCT测试能够高度模拟材料在真实火灾场景下的燃烧表现^[17]。图10为PBAT和改性PBAT复合材料的热释放率(HRR)和总释放热量(THR),表3为相应测试数据。从图10和表3可知,纯PBAT的点燃时间(TTI)为91 s,纯PBAT被点燃后释放大量热量,最大热释放速率(PHRR)和THR分别为1 022.6 kW/m²和137.4 MJ/m²,PA3样品的TTI为44 s,这是由于AL自身热稳定性较差且在受热过程中优先分解释放酚类、醛类等可燃小分子组分,降低了材料的点燃阈值,同时AL在高温下释放的小分子挥发物,导致材料燃烧时无法构筑有效的致密炭层以阻隔氧气,

从而进一步促进材料的热解与早期点燃。PAD7样品的TTI也为91 s,是因为PAD7样品中AL-DPPC的分解温度与PBAT基体相匹配,避免了AL的早期分解和可燃气体释放,使得复合材料的点燃时间与纯PBAT保持在同一水平。同时,PAD7样品的PHRR和THR相较于纯PBAT分别降低了33.5%和15.7%,表现出较好的阻燃效率。火灾性能指数(FPI)是TTI与PHRR的比值,FPI越低表明火灾越容易发生^[18]。相较于纯PBAT,PAD7样品的FPI提高

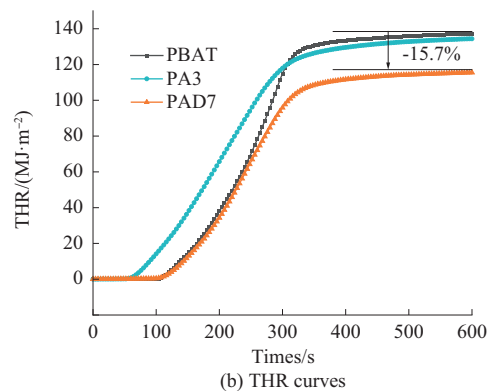
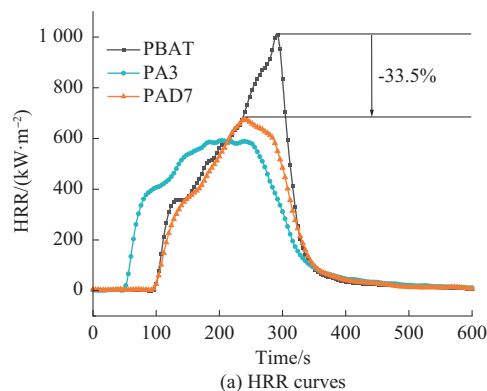


图10 纯PBAT和改性PBAT的HRR和THR曲线

Fig. 10 HRR and THR curves of pure PBAT and modified PBAT

了约44.4%。

表3 纯PBAT及改性PBAT复合材料的CCT数据

Tab. 3 CCT data of pure PBAT and modified PBAT composites

Samples	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	<i>t</i> _{PHRR} /s	THR/(MJ·m ⁻²)	FPI/(s·m ² ·kW ⁻¹)
PBAT	91	1 022.6	292	137.4	0.09
PA3	44	599.9	206	134.7	0.07
PAD7	91	679.8	241	115.8	0.13

Notes: TTI is ignite time; PHRR is the mximum heat release rate; *t*_{PHRR} is the time for the mximum heat release rate; THR is total heat release; FPI is fire propagation index.

图11a和图11b分别展示了纯PBAT、PA3以及PAD7材料在燃烧过程中CO和CO₂的生成速率(COPR和CO₂PR)随时间的变化规律。由图11可

知,PA3样品的CO和CO₂生成曲线在300 s之前高于纯PBAT,这可能是因为AL在此阶段提前热解,释放出部分小分子所导致的,在300 s之后PA3样品的释放曲线基本与纯PBAT重合,这表明单纯物理共混AL并未从本质上改变PBAT基体的燃烧,其作用更多体现在凝聚相成炭,而对气相燃烧产物的生成规律影响有限。相比之下,PAD7样品则表现出显著不同的燃烧行为,其CO生成量在燃烧200 s后迅速上升,至600 s时达到约6 g,明显高于PBAT和PA3;同时,CO₂生成量在600 s时仅约为80 g,远低于其他对照组。PAD7样品表现出CO生成增多、CO₂生成减少的趋势,说明阻燃剂的引入有效干扰了燃烧过程中的氧化反应,抑制了完全燃烧产物CO₂的生成,同时促进不完全燃烧产物CO的释放。

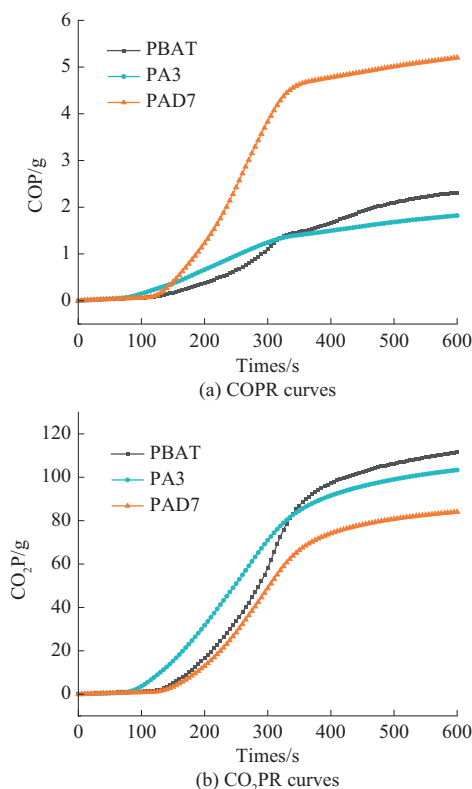


图11 纯PBAT和改性PBAT的COPR和CO₂PR曲线

Fig. 11 COPR and CO₂PR curves of pure PBAT and modified PBAT

2.7 PBAT/AL-DPPC复合材料的阻燃残炭分析

图12展示了不同样品在锥形量热仪测试后的残炭数码照片及对应的SEM微观形貌。如图12所示,纯PBAT燃烧后几乎无残留物,其SEM图像呈现出大量贯穿性裂纹和孔洞,这是由于纯PBAT主链在高温下剧烈分解,几乎不具备成炭能力,无法形成有效的物理屏障。相比之下,添加3%的AL的

PBAT复合材料开始形成残炭,但炭层呈灰白色无定形态,且微观结构极为松散不连续。这表明AL虽然具有一定的成炭能力,但其形成的碳是无定形碳,难以构建连续的保护层。当添加质量分数7%的AL-DPPC后,PAD7样品(图12e、图12f)的炭层形貌得到一定改善,燃烧后表面形成一层残炭,残炭结构趋于连续。这是因为DPPC引入的膦酰基团在燃烧过程中促进了成炭反应,增强了炭层的致密性。这一结果说明,AL-DPPC的引入在一定程度上改善了纯PBAT的炭层。

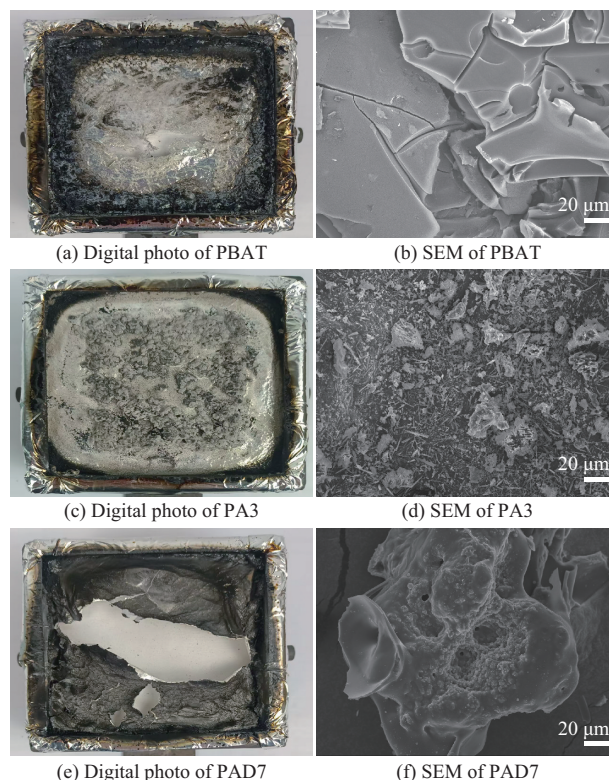


图12 纯PBAT和改性PBAT残炭的数码照片和SEM图

Fig. 12 Digital photos and SEM images of char residue of pure PBAT and modified PBAT

R 值为 I_D/I_G ,反映了石墨化程度, I_D/I_G 值越低,石墨化程度越高^[19-21]。虽然纯PBAT的 I_D/I_G 值为0.21,但是其本身极易熔滴,结合图13a可以推测出这可能是由于纯PBAT燃烧后的少量残余物中存在有序石墨碳,而并非真正意义的连续炭层。改性后 R 值升高,恰好印证了AL的成炭机制,在燃烧过程中,AL形成大量无定形碳在炭层中沉积下来。这些无定形碳的引入,相当于在原有微量有序碳的基础上增加了大量结构相对松散、缺陷较多的无定形碳组分,使得拉曼光谱探测到的D峰面积增加,缺陷水平上升(即 R 值升高)。与此同时,DPPC引入的膦酰

基团在燃烧过程中促进了成炭反应,增强了炭层的

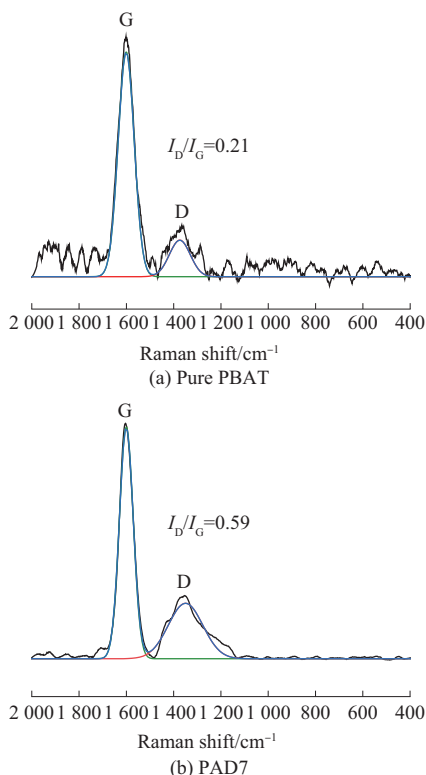


图13 纯PBAT和PAD7样品残炭的拉曼光谱图

Fig. 13 Roman spectra of char residues of pure PBAT and PAD7

致密性^[22-23],使PAD7残炭结构趋于连续。然而,PAD7样品的部分区域依然存在裂纹和孔隙。这一结果说明,AL-DPPC中磷元素的引入在一定程度上改善了炭层的致密化程度,但受限于AL本身燃烧后的无定形碳,炭层不足以形成高度致密的阻隔屏障。

2.8 PBAT/AL-DPPC复合材料的阻燃机理

由上述分析可知,PBAT/AL-DPPC复合材料在燃烧过程中的气相和凝聚相都发挥了阻燃作用,如图14所示。首先,PBAT是高度易燃的,燃烧时会产生剧烈火焰,并释放 CO_2 以及含氧或含羟基的气体,这些气体能够加速燃烧过程,促进了PBAT的完全燃烧,同时释放大量热量。AL-DPPC在热解和燃烧过程中发挥双重作用。一方面它释放 $\text{P}-\text{O}$ 和 $\text{HPO}\cdot$ 自由基,可以有效清除气相中的氧和羟基自由基,从而抑制燃烧反应,另一方面,AL-DPPC分解产生的中间产物会促进PBAT的脱水和炭化,可以在一定程度上阻止氧气和热量的传播,从而中断燃烧过程,同时还可以减少气体交换和对流^[24]。在这双重作用下,PBAT/AL-DPPC复合材料发挥了更好

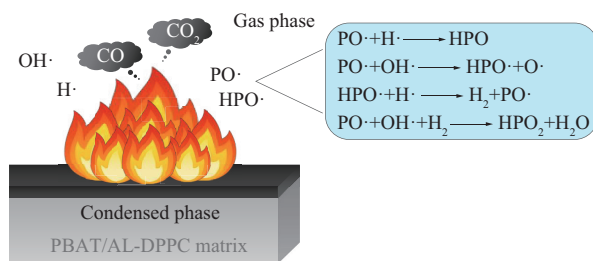


图14 改性PBAT的燃烧机理图

Fig. 14 Flame retardancy mechanism diagram of modified PBAT

的阻燃性能。

3 结论

(1) FTIR与XPS分析证实,成功制备了生物基阻燃剂AL-DPPC,并将其与PBAT熔融共混,构建了新型生物可降解阻燃复合材料PBAT/AL-DPPC,实现了AL的磷系功能化改性。

(2) AL-DPPC对PBAT结晶行为具有调控作用:低添加量(5%)时作为有效的异相成核剂促进结晶,使 X_c 提升至16.0%;高添加量(7%)时因团聚抑制分子链运动,导致 X_c 降低。力学性能方面,AL改性PBAT复合材料的断裂伸长率为1700%,拉伸强度为23 MPa;而AL-DPPC的添加导致材料脆化,使复合材料拉伸强度和断裂伸长率随添加量增加持续下降。

(3)阻燃性能测试表明,随着AL-DPPC添加量的增加,复合材料的LOI值呈上升趋势,当添加量为7%时,LOI值达到29.5%;CCT仪测试结果显示,PAD7的PHRR和THR分别较纯PBAT降低33.5%和15.7%,表现出优异的阻燃效能。

(4)结合CCT仪、残炭形貌分析和拉曼光谱,揭示了AL-DPPC的阻燃机理。纯PBAT燃烧后几乎无残炭生成,而PAD7可以形成有效的炭层。

参考文献

- [1] KONG M R, QIN Z, ZHANG P, et al. Study on modified poplar wood powder/poly(lactic acid) high toughness green 3D printing composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 228:311-322.
- [2] YI Z W, YANG J, LIU X C, et al. Enhanced mechanical properties of poly(lactic acid) composites with ultrathin nanosheets of MXene modified by stearic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(17). DOI:10.1002/app.48621.
- [3] 农彦彦,冯才敏,姜佳丽,等.基于白酒糟粕的膨胀型阻燃剂在PBAT复合材料中的应用[J].工程塑料应用,2022,50(12):136-141.

NONG Yanyan, FENG Caimin, JIANG Jiali, et al. Application of intumescent flame retardant based on distillers dried grains with

- PBAT composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50 (12):136–141.
- [4] 周怡凯. PBAT 基生物可降解复合材料的增容改性及表征[D]. 泰安:山东农业大学, 2021.
- ZHOU Yikai. Compatibility modification and characterization of PBAT-based biodegradable composites[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2021.
- [5] 何伟,王义燃,林伟,等. 磷掺杂改性石墨相氮化碳的制备及其对 PBAT 阻燃性能研究[J]. *塑料科技*, 2021, 49(9):33–38.
- HE Wei, WANG Yiran, LIN Wei, et al. Study on preparation of phosphorus doped modified graphite carbon nitride and its flame retardant property on PBAT[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(9):33–38.
- [6] 王良民,任庆龙,李利强,等. 一种新型含磷氮阻燃剂的合成及工艺优化[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(2):161–165.
- WANG Liangmin, REN Qinglong, LI Liqiang, et al. Synthesis and process optimization of a new flame retardant containing phosphorus and nitrogen[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(2): 161–165.
- [7] FENG J B, SUN Y Q, SONG P G, et al. Fire-resistant, strong, and green polymer nanocomposites based on poly(lactic acid) and core-shell nanofibrous flame retardants[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9):7 894–7 904.
- [8] WANG J Y, XU B, WANG X D, et al. A phosphorous-based bi-functional flame retardant for rigid polyurethane foam[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 186. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109516.
- [9] THIRUMAL M, KHASTGIR D, SINGHA N K, et al. Effect of a nanoclay on the mechanical, thermal and flame retardant properties of rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2009, 46(7):704–712.
- [10] XIAO J C, HOBSON J, GHOSH A, et al. Flame retardant properties of metal hydroxide-based polymer composites: A machine learning approach[J]. *Composites Communications*, 2023, 40. DOI:10.1016/j.coco.2023.10159.
- [11] ZHANG T C, PAN Z, TIAN L F, et al. High-performance flame-retardant polyurethane foam driven by bio-based benzoxazine functional units: A full-link exploration from material design to chemical recycling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525. DOI:10.1016/j.cej.2025.170483.
- [12] CHEN M, GUO Q H, YUAN Y, et al. Recent advancements of bio-derived flame retardants for polymeric materials[J]. *Polymers*, 2025, 17(2):249–256.
- [13] YANG H T, YU B, XU X D, et al. Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(7):2 129–2 161.
- [14] GARCÍA A, GONZÁLEZ ALRIOLS M, SPIGNO G, et al. Lignin as natural radical scavenger. Effect of the obtaining and purification processes on the antioxidant behaviour of lignin[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 67:173–185.
- [15] WEN X, LIU Z Q, LI Z, et al. Constructing multifunctional nanofiller with reactive interface in PLA/CB-g-DOPO composites for simultaneously improving flame retardancy, electrical conductivity and mechanical properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 188. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.107988.
- [16] 罗力源,王玉栋,姬长春. 生物质阻燃剂的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(9):216–226.
- LUO Liyuan, WANG Yudong, JI Changchun. Research progress of bio-based flame retardants[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(9):216–226.
- [17] BI X, SONG K P, ZHANG Z Q, et al. Joint exfoliation of MXene by dimensional mismatched SiC/ZIF-67 toward multifunctional flame retardant thermoplastic polyurethane[J]. *Small*, 2024, 20 (43). DOI:10.1002/sml.202403375.
- [18] 宋艳,林肯,周宇彤,等. 含硅-氮木质素协同聚磷酸铵阻燃聚乳酸[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(7):3 544–3 556.
- SONG Yan, LIN Ken, ZHOU Yutong, et al. Synergistic flame retardant effect of lignin containing silicon-nitrogen with ammonium polyphosphate on polylactic acid[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(7):3 544–3 556.
- [19] XU P F, LUO Y F, ZHANG P K. Interfacial architecting of organic – inorganic hybrid toward mechanically reinforced, fire-resistant and smoke-suppressed polyurethane composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 621:385–397.
- [20] YANG L, XU J, WANG P, et al. High performance polydicyclopentadiene engineering materials with intrinsic flame retardancy: Flexible copolymerization of flame-retardant elements and multiple interactions within aggregated structures[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 242. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab.2025.111695.
- [21] SHAO Z B, YUE W Z, PIAO M J, et al. An excellent intrinsic transparent epoxy resin with high flame retardancy: Synthesis, characterization, and properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(10). DOI:10.1002/mame.201900254.
- [22] YANG X, WANG W X, FANG D. A review on Raman spectroscopy for carbon materials[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2026, 34(6):692–716.
- [23] LAI D W, NAN M Y, WU H, et al. Phytic acid and melamine self-assembled macromolecule-coated montmorillonite for flame-retardant polyvinyl alcohol film[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(47). DOI:10.1002/app.57857.
- [24] 陈福明. 含磷咪唑类衍生物固化剂的合成及阻燃环氧树脂的性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2022.
- CHEN Fuming. Synthesis of curing agent containing phosphorus imidazole derivatives and properties of flame-retardant epoxy resin[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.