

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.003

生物基磷酸盐的制备及其高效阻燃聚乳酸

齐高赞, 罗钟琳, 王标兵

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 聚乳酸(PLA)作为一种生物可降解高分子材料,因其易燃、成炭能力差及燃烧时严重熔滴等问题,限制了其在高端领域的应用。以二乙烯三胺五甲叉磷酸(DTPMPA)和天然氨基酸精氨酸(Arg)为原料,在水溶液中合成了一种新型生物基阻燃剂D5Arg。通过熔融共混法制备了PLA/D5Arg复合材料,考察了PLA/D5Arg复合材料的燃烧行为、阻燃性能及机理。傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱测试证实了D5Arg的成功合成。阻燃性能测试表明,添加4.8% D5Arg后,PLA/D5Arg-5复合材料的极限氧指数达25.7%,垂直燃烧测试达V-0级,有效抑制了熔滴引燃。热重分析显示,D5Arg降低了PLA复合材料的热分解速率,使其在800℃下的残炭率从纯PLA的0.09%提升至1.12%,提高了11.4倍。锥形量热测试结果表明,与纯PLA相比,PLA/D5Arg-5材料的总热释放量降低约9.54%,总烟释放量降低约26.9%,平均有效燃烧热降低约16.1%,表现出良好的抑烟和阻燃效果。热重-红外分析表明,D5Arg受热时产生含磷挥发物、NH₃和CO₂等,在气相中淬灭活性自由基,并稀释可燃性气体和热量。残炭形貌与X射线光电子能谱分析表明,D5Arg催化PLA形成表层致密且富含磷、氮元素的残炭层,有效阻隔热量与氧气传递,从而发挥凝聚相阻燃作用。添加阻燃剂后的PLA复合材料拉伸强度下降,冲击强度略有提升。本研究为开发高性能、环境友好的阻燃PLA材料提供了一种简便高效的制备策略。

关键词: 聚乳酸;二乙烯三胺五甲叉磷酸;精氨酸;生物基阻燃剂;阻燃性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0023-08

Preparation of bio-based phosphate for highly efficient flame-retardant poly(lactic acid)

QI Gaoyun, LUO Zhonglin, WANG Biaobing

(Department of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Poly (lactic acid)(PLA), as a biodegradable polymer, is limited in high-end applications due to its inherent flammability, poor char-forming ability, and severe melt-dripping during combustion. By using diethylenetriamine penta (methylene phosphonic acid)(DTPMPA) and the natural amino acid arginine (Arg) as raw materials, a bio-based flame retardant, D5Arg, was synthesized in aqueous solution. PLA/D5Arg composites were prepared via melt blending, and the combustion behaviors, flame retardancy and flame mechanism of PLA/D5Arg composites were investigated. The successful synthesis of D5Arg was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance. Flame retardant tests show that with 4.8 wt% D5Arg, the prepared PLA/D5Arg-5 composite achieves a limiting oxygen index of 25.7% and a V-0 rating in vertical burning test, effectively inhibiting melt-drip ignition. Thermogravimetric analysis reveals that D5Arg reduces the thermal decomposition rate of PLA composites, and the char residue at 800 °C increases from 0.09% of neat PLA to 1.12% of composite, an increase of 11.4-fold. Cone calorimeter test results indicate that, compared with neat PLA, PLA/D5Arg-5 reduces total heat release by about 9.54% , total smoke production by about 26.9% and average effective combustion heat by about 16.1%, demonstrating good smoke suppression and flame retardant effects. Thermogravimetric-infrared analysis shows that D5Arg decomposes to produce phosphorus-containing volatiles, NH₃ and CO₂ when heated, quenching active free radicals and diluting combustible gases and heat in the gas phase. Morphological and X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the residual char confirm that D5Arg catalyzes the formation of a dense surface char layer rich in phosphorus and nitrogen during PLA combustion, effectively acting as a barrier to heat and oxygen

通信作者: 罗钟琳, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料高性能化改性

收稿日期: 2026-05-03

引用格式: 齐高赞, 罗钟琳, 王标兵. 生物基磷酸盐的制备及其高效阻燃聚乳酸[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 23-30.

QI Gaoyun, LUO Zhonglin, WANG Biaobing. Preparation of bio-based phosphate for highly efficient flame-retardant poly(lactic acid)[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 23-30.

transfer, thereby exerting the flame retardant effect of condensed phase. The tensile strength of PLA composites decreases after adding flame retardants, while the impact strength slightly increases. This study provides a simple and efficient preparation strategy for the development of high-performance, environmentally friendly flame-retardant PLA materials.

Keywords : poly(lactic acid) ; diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid) ; arginine ; bio-based flame retardant ; flame retardancy

聚乳酸(PLA)作为代表性可生物降解塑料,因其可再生来源(如玉米、木薯或甘蔗)、优异的生物相容性及良好的加工性能而广受关注,其在包装、医疗器械及其他领域展现出替代石油基聚合物的巨大潜力^[1]。然而,PLA固有的易燃性使其难以拓展至电子、汽车和建筑等高要求领域。纯PLA的极限氧指数(LOI)仅为19%~21%,成炭能力差,燃烧时伴有剧烈熔滴现象,无法达到UL-94垂直燃烧测试的任何等级^[2]。因此,开发优异阻燃PLA复合材料已成为当前研究的核心焦点。

卤素阻燃剂虽阻燃效果优异,然而,由于其燃烧过程中易释放有毒有害气体,对生态环境和人体健康构成长期危害,不符合当前绿色可持续发展理念和环保法规要求。无卤的磷/氮系阻燃剂通过凝聚相成炭、气相自由基淬灭及惰性气体稀释等多重机制,成为实现PLA绿色阻燃的有效策略^[3]。但传统的阻燃体系仍存在生物相容性差及环境负担问题,生物基阻燃剂的研究应运而生。壳聚糖、木质素、纤维素、环糊精、单宁酸等天然材料具有丰富的炭源,能提高PLA的成炭性。然而,这些生物大分子与PLA的相容性一般,且往往需要化学改性并采用有机/无机杂化策略提高阻燃性能^[4-6]。

近年来,采用高磷含量的有机酸与有机胺制备的生物基磷酸盐类体现出优异的阻燃性能。精氨酸(Arg)作为一种天然碱性氨基酸,具有良好的可再生性和环境相容性,广泛存在于生物体内。由于其分子结构中同时存在碳链与高活性的胍基和氨基官能团,可同时作为膨胀型阻燃剂的炭源和气源。基于Arg的磷酸盐类用于环氧树脂、纤维、聚酯、复合织物等聚合物材料中均具有阻燃性能^[7-8]。其中尤以Arg与植酸(PA)形成的全生物基体系的研究备受关注^[9-10]。Wang等^[11]以生物质植酸和碱性氨基酸(Arg、赖氨酸和组氨酸)为原料,制备了碱性氨基酸阻燃剂[植酸-精氨酸盐(PALA)、植酸-赖氨酸盐、植酸-组氨酸盐],当添加质量分数为16.0%时,PALA和莱赛尔复合织物(PALA-Lyocell)的LOI值达到47.1%,有良好的阻燃效果。Kong等^[12]用羟基化纳

米蒙脱土(DK2)作为协效剂,与植酸精氨酸盐(PaArg)复配使用。添加23.5%的PaArg和1.5%的DK2可使复合材料LOI值提升至31.4%,并达到UL 94 V-0级。Xu等^[13]报道Arg的植酸盐(PA-AR)在添加量为1%时,可实现PLA的超高效阻燃,LOI值达到26.8%,并通过UL 94 V-0等级。Xu等^[14]将Arg与PA结合,然后引入淀粉作为炭源,得到产物植酸-精氨酸-淀粉三元复合物(APS)。当APS添加质量分数为7%时,LOI值提高到26%。然而,植酸盐类具有高吸湿性,制备过程中采用乙醇作沉淀剂,残余的结晶水很难去除,将导致PLA的高温降解,也是其不可忽视的问题^[15]。二乙烯三胺五甲叉磷酸(DTPMPA)分子结构中含有五个磷酸基团,具有强大的金属螯合能力,被广泛应用于水处理领域,DTPMPA磷含量高,为构建高效、绿色且与PLA兼容的新型阻燃体系提供了理想平台。DTPMPA的高效阻燃体系往往需要金属离子的参与^[15-16]。Yao等^[17]采用DTPMPA与赖氨酸反应,并采用冷冻干燥法制备了阻燃剂DL。当添加10%质量分数的DL后,PLA/DL-10材料的LOI值为28.8%,达到UL 94 V-0等级;当6%的DL与4%的聚乙二醇(PEG)复配时,可达到UL 94 V-0等级。

本文利用DTPMPA和Arg为原料,仅以去离子水为溶剂,在常温下通过酸碱中和反应合成一种高磷和高氮含量的阻燃剂(D5Arg),并采用旋转蒸发得到阻燃剂粉末。制备过程中不使用任何有机溶剂,反应条件温和、工艺简单、绿色环保且易于规模化。阻燃剂的热稳定性高,初始分解温度($T_{5\%}$)为255 °C。仅添加4.8%质量分数的D5Arg即可使PLA的LOI值提高到25.7%,并达到UL 94 V-0阻燃等级。利用密炼机熔融共混制备了PLA/D5Arg复合材料,并分析了复合材料的阻燃性能、燃烧行为、热稳定性和阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:2003D,工业级,美国Nature Work公司;

DTPMPA:质量分数50%水溶液,上海阿拉丁

生化科技股份有限公司;

Arg: 纯度 98%, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

密炼机: SU-70C, 常州苏研科技有限公司;

平板硫化机: XH-406B, 锡华检测仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Spectrum II, 美国 Perkin Elmer 股份有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: Bruker Avance NEO, 德国布鲁克公司;

热重(TG)分析仪: TGA 4000, 美国 Perkin Elmer 股份有限公司;

垂直燃烧测试仪: MIT-UL94, 常州三丰仪器科技有限公司;

LOI 测试仪: HC-2, 南京江宁分析测试有限公司;

锥形量热(CCT)仪: FTT-0242, 英国 Fire Testing Technology 公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪: ESCALAB 250XI, 英国 Oxford 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-IT100, 日本电子公司。

1.3 试样制备

称取 0.01 mol 的 DTPMPA (8.49 mL) 溶于装有 10 mL 去离子水的烧杯中, 再称取 0.05 mol Arg (8.718 g) 倒入烧杯中, 常温反应 30 min, 得到明黄色溶液。将获得的明黄色溶液旋转蒸发, 获得明黄色黏稠液体, 放入 90 °C 的真空烘箱中烘干至恒重, 命名为 D5Arg, 其合成路线如图 1 所示, 由于磷酸的酸性强于羧酸, Arg 的氨基和胍基都与 DTPMPA 的磷酸基团反应。

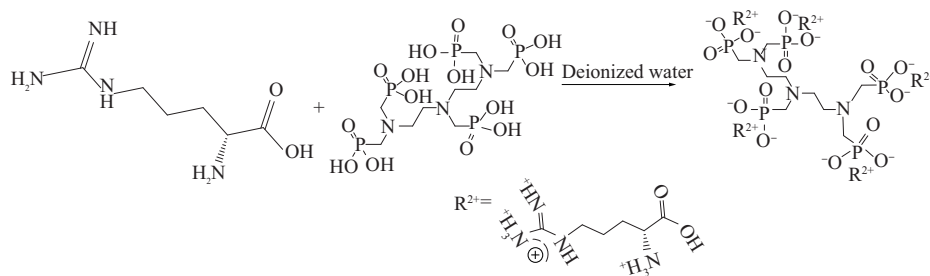


图 1 D5Arg 的合成路线图

Fig. 1 Synthetic route of D5Arg

将 PLA 和 D5Arg 置于真空烘箱中, 80 °C 干燥 12 h 以上。所有复合材料均在双辊密炼机中制备, 固定 PLA 的质量为 100 g, 温度为 175 °C, 转速为 60 r/min, 共混 5 min 后取出。共混物在平板硫化机中进行热压成型, 压板温度 180 °C, 热压压力为 10 MPa, 热压时间 3 min, 将其制成 3 mm 板材, 用于制备不同的测试样条。PLA 阻燃复合材料配方及复合材料中 P、N 质量分数见表 1。

表 1 PLA/D5Arg 复合材料配方

Samples	PLA mass/g	D5Arg mass/g	P mass fraction/%	N mass fraction/%
PLA	100	0	0	0
PLA/D5Arg-2	100	2.0	0.21	0.44
PLA/D5Arg-3	100	3.1	0.32	0.67
PLA/D5Arg-4	100	4.2	0.43	0.89
PLA/D5Arg-5	100	5.3	0.54	1.12

1.4 测试与表征

FTIR 测试: 对 DTPMPA、Arg 和 D5Arg 进行

FTIR 测试。采用 KBr 压片透射模式, 数据采集范围为 450~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

NMR 测试: 将 8 mg D5Arg 溶解于 D₂O 溶剂中, 采用 NMR 仪进行测试。

TG 测试: 将约 10 mg 样品置于小坩埚中, 在氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率进行加热, 氮气流速为 20 mL/min。

垂直燃烧性能测试: 将样品裁成尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm 的样条, 根据 GB/T 2048-2021 测定。

LOI 测试: 将样品裁制成尺寸为 130 mm×6.5 mm×3 mm 的样条, 根据 GB/T 2406.1-2008 测定。

CCT 测试: 热辐射通量为 35 kW/m², 样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm。

XPS 测试: 取适量待测样品制成薄片, 置于超高真空分析室中(气压<10⁻⁷ Pa), 采用单色化 Al Kα 光源(光子能量为 1 486.6 eV)对样品进行检测, 并对

其元素组成进行分析;

SEM测试:样品烘干喷金处理后,将试样固定于SEM样品台,抽真空至设备工作压强,调节焦距、对比度与亮度,观测样品微观形貌,采集不同倍率下表面形貌图像完成表征。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 D5Arg 的结构表征

DTPMPA、Arg 和 D5Arg 的 FTIR 谱图如图 2 所示。DTPMPA 在 1 198、1 027、936 cm^{-1} 处显示出特征峰,分别对应 P=O、P—O 和 P—OH 的振动。对于 Arg, 3 356 cm^{-1} 和 3 302 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于—NH₂ 的伸缩振动。1 625 cm^{-1} 处的典型谱带分别对应 Arg 的胍基特征峰,1 417 cm^{-1} 对应—COO—的吸收峰。相比之下, D5Arg 谱图中新增的 3 140 cm^{-1} 和 1 498 cm^{-1} 峰证实 NH₃⁺ 盐的存在。由于 PO₃²⁻ 结构的形成, DTPMPA 基团的特征峰向低波数位移至 1 171 cm^{-1} 和 913 cm^{-1} 。

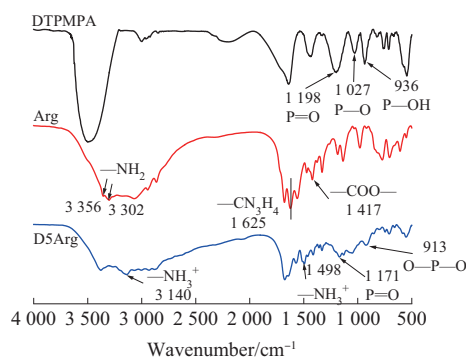


图2 DTPMPA、Arg 和 D5Arg 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of DTPMPA, Arg and D5Arg

图 3 为 D5Arg 的 ¹H NMR 谱图。2.94~3.66 的化学位移(δ)对应 DTPMPA 中的多个质子峰, Arg 上与 α-碳相连的质子(α-H)位于 3.75, 其碳链上的亚甲基质子因处于烷基环境, 化学位移相对低场, 分别在

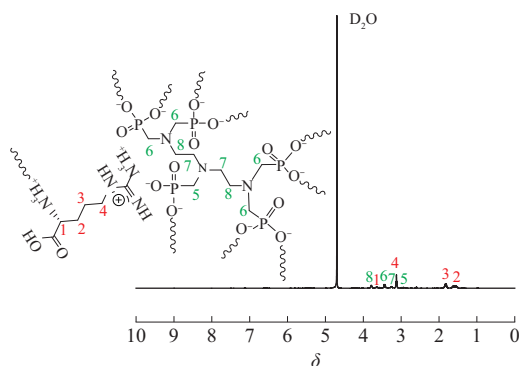


图3 D5Arg 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of D5Arg

1.64 和 1.93 附近。FTIR 与 ¹H NMR 的结果表明目标产物 D5Arg 的成功合成。

2.2 阻燃性能分析

表 2 为 D5Arg 添加量对 PLA 阻燃及熔融滴落性能的影响。当添加 D5Arg-2 时, 两次点燃的总燃烧时间(t_1+t_2)近 10 s, 熔滴滴落引燃脱脂棉, 为 V-2 阻燃等级; 此时 LOI 值仅为 21.1%。当 D5Arg 的质量分数提升至 3% 时, t_1/t_2 为 5.87 s/2.14 s, LOI 值为 24.1%。PLA/D5Arg-4 的 t_1/t_2 缩短至 4.22 s/1.38 s, LOI 值提升至 24.5%, 但滴落仍引燃棉花, 阻燃等级为 V-2 级。随着阻燃剂含量的增加, 阻燃效果增强。PLA/D5Arg-5 样品的 t_1/t_2 为 3.78 s/1.14 s, 阻燃等级 V-0 级, LOI 值达 25.7%, 在低添加量下实现了理想的阻燃效果。

表2 PLA 及其阻燃样品的阻燃性能
Tab. 2 Flame retardancy data of PLA and its flame-retardant samples

Samples	t_1 /s	t_2 /s	Rating	LOI/%
PLA	8.01±1.74	20.17±2.37	No	19.5±0.1
PLA/D5Arg-2	8.05±1.51	2.21±0.31	V-2	21.2±0.2
PLA/D5Arg-3	5.87±1.29	2.14±0.65	V-2	24.1±0.1
PLA/D5Arg-4	4.22±2.48	1.38±1.12	V-2	24.5±0.1
PLA/D5Arg-5	3.78±0.86	1.14±0.67	V-0	25.7±0.4

Notes: t_1 is the first afterflame time; t_2 is the second afterflame time.

2.3 热稳定性分析

D5Arg 的 TG 与 DTG 曲线如图 4a 所示。D5Arg 的 5% 失重温度($T_{5\%}$)为 255 $^{\circ}\text{C}$, 说明其在 255 $^{\circ}\text{C}$ 前热稳定性较好, 仅发生少量失重。最大失重温度(T_{max})为 324 $^{\circ}\text{C}$, 此温度下 D5Arg 发生剧烈热分解, 失重速率达到峰值, 此时质量保持率仍有 73% 左右。当温度升至 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, D5Arg 的 800 $^{\circ}\text{C}$ 的残炭率(C_{800})可达 35.5%。纯 PLA 的 $T_{5\%}$ 约为 350 $^{\circ}\text{C}$, 并在 350~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间快速分解(见图 5 与表 3)。在此温度区间内, D5Arg 的质量保持率从 63.3% 降至 50.7%。因此, D5Arg 比纯 PLA 提前分解, 但分解速率缓慢, D5Arg 的提前分解能够形成炭层, 起到保护屏障的作用, 减缓质量和热量的传递, 对其在 PLA 阻燃中发挥凝聚相成炭作用具有积极意义。

图 4b 为 D5Arg 在 N₂ 氛围下热裂解时释放气体的 FTIR 谱图。D5Arg 在 243 $^{\circ}\text{C}$ (1% 失重温度 $T_{1\%}$) 时开始裂解, 在 1 270 cm^{-1} 与 1 081 cm^{-1} 处分别出现 P=O 及 PO₂/PO₃ 基团的特征吸收峰, 这表明该阶段产生了含磷挥发性物质, 能够淬灭活性·H 与·OH 自由基, 阻断燃烧链式反应。即便温度超过 660 $^{\circ}\text{C}$, 这些

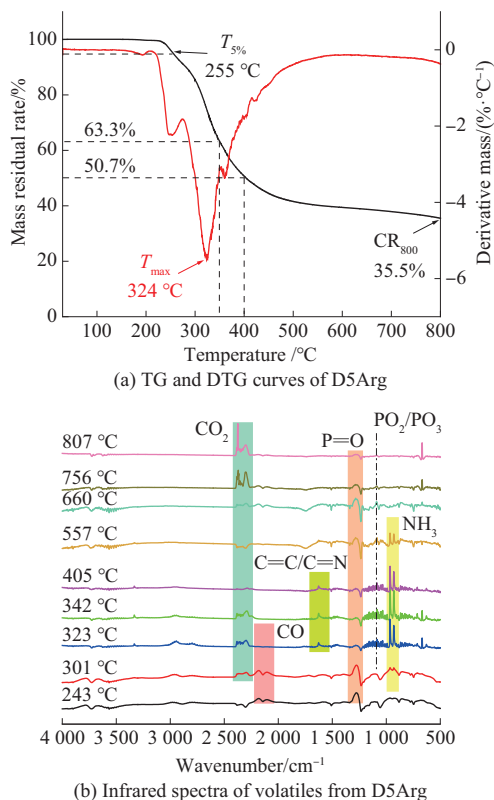


图4 D5Arg的TG-FTIR分析

Fig. 4 TG-FTIR analysis of D5Arg

特征吸收峰仍然存在,表明含磷物质参与了残炭的构建过程。当温度升高到301 °C后,在965 cm^{-1} 和931 cm^{-1} 处有明显的 NH_3 特征峰出现,同时在1625 cm^{-1} 处观察到 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰,这表明Arg基团已经开始分解并释放出大量的 NH_3 。此外,在2370 cm^{-1} 以及2300 cm^{-1} 处探测到 CO_2 的特征峰,在2164 cm^{-1} 和2086 cm^{-1} 处检测到CO的特征峰;表明D5Arg的羧酸根基团在301 °C时开始裂解。当温度高于660 °C后, CO_2 气体剧烈生成,表明D5Arg在脱水碳化过程中产生大量气体。这些气体的产生对可燃性挥发物以及氧气的浓度起到稀释作用,能有效降低燃烧程度。因此,D5Arg受热后一方面释放含磷自由基去捕获燃烧链式反应中的活性基团;另一方面持续释放惰性的 NH_3 和 CO_2 等气体来稀释可燃物质,进而在气相中抑制燃烧反应。

N_2 下纯PLA和PLA/D5Arg样品的TG和DTG曲线及分析结果见图5和表3。纯PLA及其复合材料样品均为一步分解,说明D5Arg的加入不会影响PLA的基本分解过程。加入阻燃剂后,PLA/D5Arg-4和PLA/D5Arg-5样品 $T_{5\%}$ 分别降至336 °C和334 °C。PLA/D5Arg-4和PLA/D5Arg-5的 T_{max} 分别为386 °C和382 °C,与纯PLA相比几乎维持不变;但

是 R_{max} 从纯PLA的32.0%/min分别降至22.2%/min和22.9%/min。同时,两种复合材料的 C_{800} 均高于纯PLA,PLA/D5Arg-4的 C_{800} 为0.65%,而PLA/D5Arg-5的 C_{800} 升高至1.12%,比纯PLA提高了约11.4倍。因此,D5Arg能有效抑制PLA的热解速率,提高PLA的成炭能力。

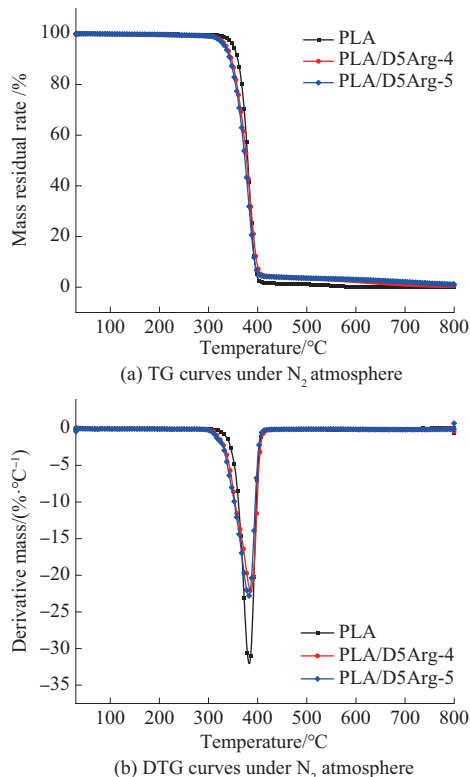


图5 纯PLA及其复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of neat PLA and its composites

表3 纯PLA及其复合材料的TG和DTG分析结果汇总

Tab. 3 Summary of TG and DTG analysis results of neat PLA and its composites

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$C_{800}/\%$
PLA	350	383	32.0	0.09
PLA/D5Arg-4	336	386	22.2	0.65
PLA/D5Arg-5	334	382	22.9	1.12

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% weight loss; T_{max} is temperature at maximum decomposition rate; R_{max} is maximum weight loss rate; C_{800} is char residue at 800 °C.

2.4 燃烧行为分析

对纯PLA与PLA/D5Arg-5材料进行了CCT分析,图6为材料的热释放速率(HRR)、总热释放(THR)、烟生成速率(SPR)与总烟生成量(TSP)与时间的关系曲线,详细数据见表4。PLA与PLA/D5Arg-5的点火时间(TTI)分别为34 s和27 s,说明D5Arg的加入促进了PLA的提前分解。PLA/D5Arg-5材料的热

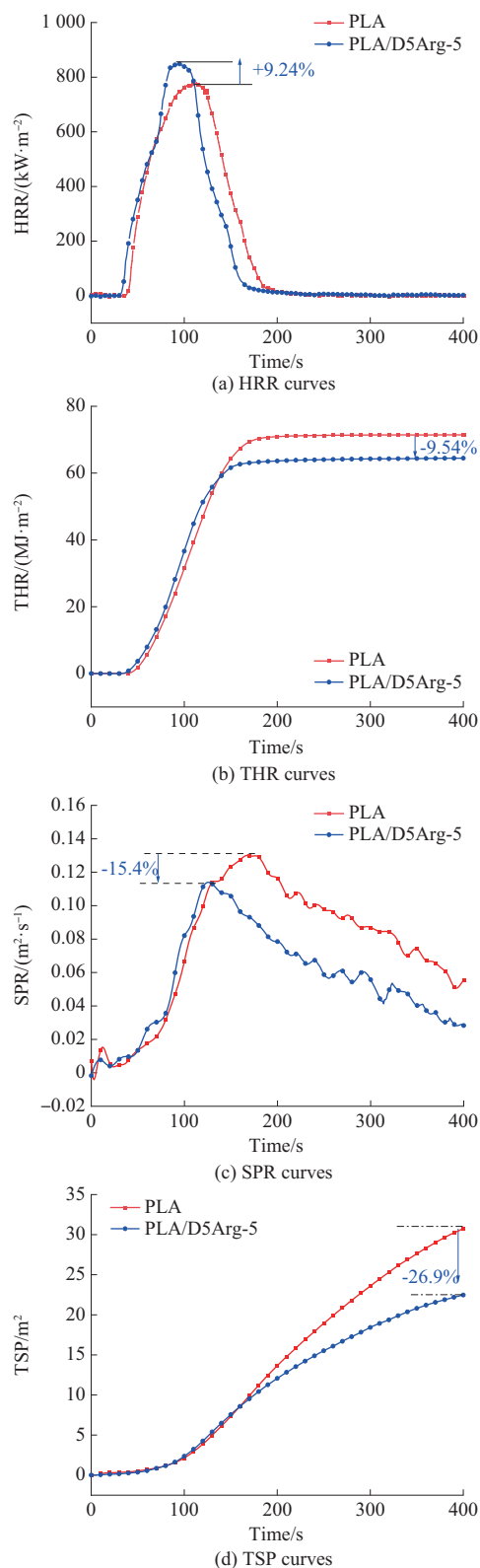


图6 PLA及PLA/D5Arg-5材料的HRR、THR、SPR和TSP曲线

Fig. 6 HRR, THR, SPR and TSP curves of PLA and PLA/D5Arg-5

释放速率峰值(pHRR)为 851 kW/m², 比纯 PLA 的 pHRR 升高 9.24%, 这可能是阻燃剂的加入促进 PLA

的提前分解与阻燃剂本身的遇热分解的叠加效应所导致的。此外, PLA/D5Arg-5 材料的热释放峰宽更窄, 其 THR 由纯 PLA 的 71.3 MJ/m² 降低至 64.5 MJ/m², 下降 9.54%, 说明 D5Arg 的加入能够有效减少 PLA 燃烧过程中热量的释放。PLA/D5Arg-5 材料的烟生成速率峰值(pSPR)由纯 PLA 的 0.13 m²/s 降低至 0.11 m²/s, 降幅为 15.4%; TSP 由纯 PLA 的 30.8 m² 降至 22.5 m², 降低约 26.9%, 表明 D5Arg 具有优异的抑烟效果。此外, av-EHC 由 24.8 MJ/kg 降至 20.8 MJ/kg, 降幅为 16.1%, 变化趋势与 THR 结果一致, 表明 D5Arg 对燃烧放热有抑制作用。同时, 平均 CO₂ 产率(av-CO₂Y)从纯 PLA 的 0.006 kg/kg 提升至 0.008 kg/kg, 增幅达 33.3%。这表明 D5Arg 的加入促进生成更多惰性 CO₂ 气体, 能发挥稀释可燃气体的作用。CO₂ 一方面来自 D5Arg 自身的热裂解, 另一方面磷酸盐的加入促进 PLA 脱水碳化, 导致更多 CO₂ 的生成。综上所述, D5Arg 的加入降低了 THR、TSP 与平均有效燃烧热(av-EHC), 并生成更多 CO₂, 能有效抑制烟释放与热释放, 并产生不可燃气体稀释可燃物与氧气浓度, 因而具有优异的阻燃性能。

表4 锥形量热测试的相关参数

Tab. 4 Relevant parameters from cone calorimeter testing

Item	PLA	PLA/D5Arg-5
TTI/s	34	27
PHRR/(kW·m ⁻²)	779	851
THR/(MJ·m ⁻²)	71.3	64.5
TSP/m ²	30.8	22.5
av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	24.8	20.8
av-CO ₂ Y/(kg·kg ⁻¹)	0.006	0.008

Notes: TTI is time to ignition; PHRR is peak heat release rate; THR is total heat release; TSP is total smoke production; av-EHC is average effective heat of combustion; av-CO₂Y is average CO₂ yield.

2.5 残炭分析

纯 PLA 和 PLA/D5Arg-5 残炭的光学照片和 SEM 图如图 7 所示。PLA 燃烧后仅在锡箔纸表面可见一层极薄的残留层, 该残留层由微量石墨状物质沉积而成, 残留层过薄, 无法取样做进一步的 SEM 观察(图 7a)。PLA/D5Arg-5 材料的残炭量显著提升, 炭层表面更为致密, 仅观察到少量孔洞, 表明燃烧后形成了更优质的炭层结构(图 7b 至图 7d)。炭层的形成可有效阻隔热量和氧气的传递, 大幅提升 PLA 的阻燃性能。综上, 残炭率与残炭的致密性直接决定 PLA 的阻燃效果, D5Arg 的引入可促进 PLA 成炭, 为 PLA 阻燃性能提升提供了凝聚相层面的支撑。纯 PLA 的炭残余量过少, 因此仅对 PLA/

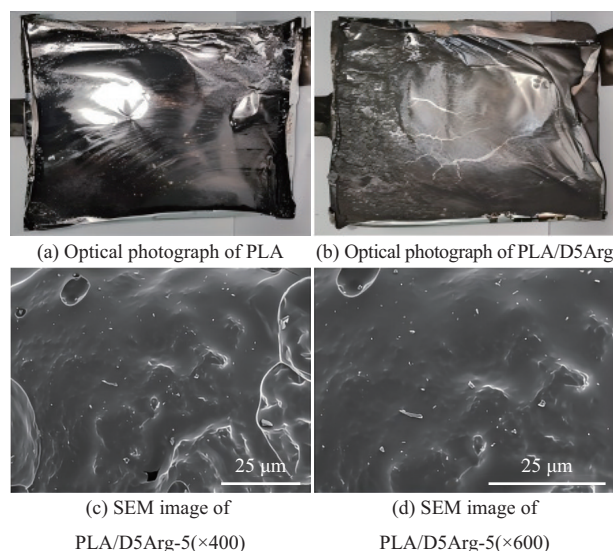


图7 PLA和PLA/D5Arg-5残炭的光学照片和SEM图

Fig. 7 Optical photographs and SEM images of the residual char of PLA and PLA/D5Arg-5

D5Arg-5样品CCT测试后的残炭进行了XPS元素组成分析。PLA/D5Arg-5的XPS全谱图清晰地显示

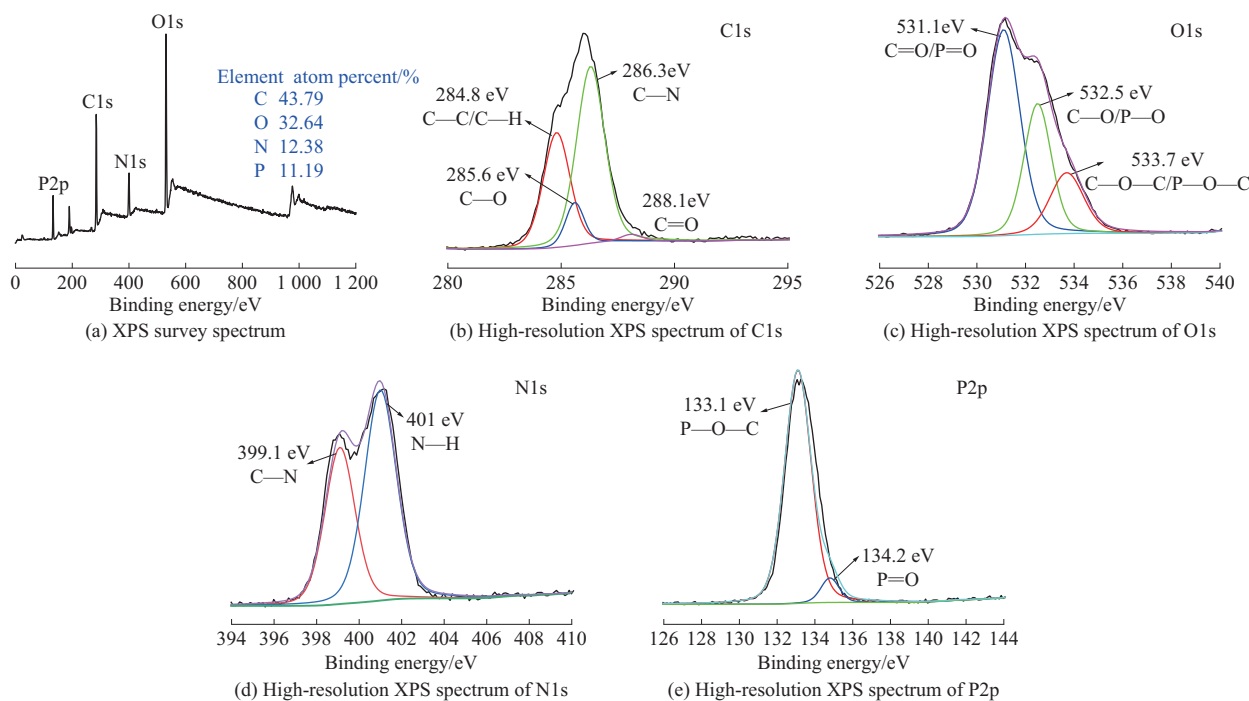


图8 残炭的XPS光谱

Fig. 8 XPS spectra of the char residue

2.6 力学分析

纯PLA和PLA/D5Arg复合材料的力学性能数据见表5。由表5可知,与纯PLA相比,PLA/D5Arg-4材料的拉伸强度、拉伸弹性模量,断裂伸长率均出现轻微下降,这可能是由于胺盐的存在导致了PLA分子的轻微降解。PLA/D5Arg-4材料的冲击强度上

了C、O、P、N元素的存在,如图8a所示。值得注意的是,P元素和N元素的原子百分比分别达到了11.19 at%和12.38 at%。这有力地证实了D5Arg在凝聚相中起到了有效的阻燃作用。图8b至图8e为PLA/D5Arg残炭中C、O、N、P元素的高分辨XPS谱图。在C1s谱图中,位于284.8 eV的特征峰对应于C—C和C—H键,285.6 eV处的峰归属于C—O基团,286.3 eV处的峰归属于C—N基团,而288.1 eV处的峰则归属于C=O官能团。在O1s谱图中,531.1 eV处的峰归属于C=O/P=O键,532.5 eV处的峰对应于C—O/P—O键,533.7 eV处的峰则对应P—O—C和C—O—C基团。在N1s谱图中,位于399.1 eV和401 eV的信号峰分别对应于C—N和N—H键,证明了含氮结构的存在。在P2p谱图中,位于133.1 eV和134.2 eV的特征峰分别归属于P—O—C和P=O,表明生成了磷酸盐和焦磷酸盐类物质。这些物质能够催化PLA脱水碳化,形成较为致密的炭层。

升,表现出明显的增韧效果。这意味着阻燃剂D5Arg与PLA之间存在相互作用,阻燃剂粒子的加入能够有效耗散冲击能量。随着D5Arg含量的进一步增加,PLA/D5Arg-5材料的拉伸弹性模量和断裂伸长率提高,但冲击强度下降,表明阻燃剂粒子出现轻微团聚,形成局部应力集中点。总体而言,阻燃剂

表5 纯PLA与PLA/D5Arg复合材料的力学性能
Tab. 5 Mechanical properties of neat PLA and PLA/D5Arg composites

Samples	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa	Elongation at break/%	Impact strength/(kJ·m ⁻²)
PLA	63.1±1.45	3248±171	2.8±0.2	4.44±0.51
PLA/D5Arg-4	58.6±3.0	2738±103	2.4±0.2	5.82±0.46
PLA/D5Arg-5	57.0±2.9	3434±379	3.0±0.9	4.92±0.77

的加入并未显著改变PLA的力学性能,三者的断裂伸长率无显著差异。

3 结论

(1)以DTPMPA和Arg为原料合成了生物基阻燃剂D5Arg。FTIR和¹H NMR表征结果证实了目标产物的成功制备。

(2)仅添加D5Arg-5后,PLA复合物的LOI值达到25.7%,垂直燃烧等级达到V-0级。锥形量热测试结果表明,与纯PLA相比,PLA/D5Arg-5的THR、TSP和av-EHC分别下降约9.54%、26.9%和16.1%,表现出良好的抑烟和阻燃效果。

(3)阻燃机理表明,D5Arg提前PLA分解,由于其高磷含量,在裂解过程中持续生成含磷自由基,捕获燃烧链式反应中的活性基团,并持续释放惰性的NH₃和CO₂等气体,稀释可燃物质,进而在气相中高效抑制燃烧反应。同时,在燃烧过程中催化PLA形成致密且富含磷、氮元素的残炭层,有效阻隔热量和氧气的传递,发挥凝聚相阻燃作用。生物基磷酸盐的制备为开发高性能、环境友好的阻燃PLA材料提供了简便策略。

参考文献

[1] 胡旭,李娟,李星. 生物基阻燃剂在聚乳酸中的应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(3):150–155,160.
HU Xu, LI Juan, LI Xing. Progress in research of bio-based flame retardants and its application in polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):150–155, 160.

[2] 陈荣源,张刘博,师金磊,等. 无机纳米阻燃剂改性聚乳酸研究进展[J]. 工程塑料应用,2026,54(1):200–206.
CHEN Rongyuan, ZHANG Liubo, SHI Jinlei, et al. Research progress in modification of polylactic acid with inorganic nano-flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 200–206.

[3] 潘若宸,刘新龙,殷茂峰,等. 聚乳酸无卤阻燃技术研究进展[J]. 工程塑料应用,2025,53(2):180–186.
PAN Ruochen, LIU Xinlong, YIN Maofeng, et al. Research progress of polylactic acid flame retardant technology[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2):180–186.

[4] 李岩,严明,钟昱尧,等. 壳聚糖在膨胀型阻燃剂中的应用进展[J]. 工程塑料应用,2025,53(8):243–254.
LI Yan, YAN Ming, ZHONG Yuyao, et al. Application progress of chitosan in intumescent flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8):243–254.

[5] YU Yueming, ZHANG Yan, XI Liangdong, et al. Interface nanoengineering of a core-shell structured biobased fire retardant for fire-retarding polylactide with enhanced toughness and UV protection [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 336. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022. 130372.

[6] 陈小明,梁国祺,张峻豪,等. 壳聚糖/植酸钠包覆聚磷酸铵复合物对聚乳酸复合材料阻燃性能的影响[J]. 中国塑料,2023,37(5): 62–68.
CHEN Xiaoming, LIANG Guoqi, ZHANG Junhao, et al. Effect of chitosan/sodium phytate-coated ammonium polyphosphate on flame retardancy of poly(lactic acid)[J]. China Plastics, 2023, 37(5): 62–68.

[7] HE Xin, GUAN Jie, CHEN Zhengpeng, et al. Preparation of a novel intrinsic flame retardant epoxy resin based on L-arginine functionalized magnesium hydroxide[J]. European Polymer Journal, 2023, 200. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.112519.

[8] ZHU Jinghang, FANG Yiqun, YANG Ruofan, et al. A fully bio-based intumescent flame retardant for enhancing the flame retardancy and smoke suppression properties of wood flour polypropylene composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 231. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111072.

[9] WANG Baohong, SONG Wanmeng, SUN Yu, et al. A higher durability flame retardant for regenerated cellulose fabrics based on fully bio-based phytic acid and L-arginine[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 308. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.142377.

[10] WANG Xuehui, WANG Quanquan, MIN Jie, et al. Bio-based self-adhesive intumescent flame-retardant system for polyester[J]. Progress in Organic Coatings, 2026, 214. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2026.110008.

[11] WANG Baohong, ZHANG Liyao, SONG Wanmeng, et al. Alkaline amino acid modification based on biological phytic acid for preparing flame-retardant and antibacterial cellulose-based fabrics [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 276. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.134002.

(下转第 50 页)