

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.004

苯基次磷酸锌与 MCA 协效阻燃 PLA 的性能

张咪¹, 丁晓庆², 王克智¹, 王新龙²

[1. 山西省化工研究所(有限公司), 太原 030006; 2. 南京理工大学, 南京 210094]

摘要: 利用多元素协同阻燃的理念, 将自制的苯基次磷酸锌(BPA-Zn)与氰脲酸三聚氰胺(MCA)复配得到 BPA-Zn/MCA 复合阻燃体系, 然后利用熔融共混的方式将阻燃体系与聚乳酸(PLA)基体共混得到 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料, 研究了 BPA-Zn/MCA 阻燃体系对 PLA 力学、热稳定和阻燃等性能的影响。研究发现, BPA-Zn 可以改善 MCA 与 PLA 基体两相间的界面相容性, 而 MCA 起到一定的促进结晶的效果。同时, MCA 与 BPA-Zn 之间均存在良好的协同效果, PLA 复合材料阻燃性能优异。当 BPA-Zn 和 MCA 总质量分数为 30%, 质量比为 1:1 时, 复合材料极限氧指数达到 28.0%, 垂直燃烧阻燃等级达到 V-0 级, 无熔滴产生。

关键词: 聚乳酸; 阻燃; 苯基次磷酸锌; 氰脲酸三聚氰胺

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0019-06

Performance of Synergistic Flame Retardant PLA with Zinc Phenyl Hypophosphite and MCA

Zhang Mi¹, Ding Xiaoqing², Wang Kezhi¹, Wang Xinlong²

(1. Shanxi Chemical Research Institute Co., Ltd., Taiyuan 030006, China; 2. Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The synergistic flame retardant system was prepared by compounding the self-made zinc phenyl hypophosphite (BPA-Zn) with melamine cyanurate (MCA) based on the concept of multi-element synergistic flame retardance. Polylactic acid (PLA)/BPA-Zn/MCA composites were prepared by melt-blending with BPA-Zn/MCA and PLA matrix. The effects of BPA-Zn/MCA flame retardant system on the mechanical properties, thermal stability and flame retardancy of PLA were studied. The experimental results show that BPA-Zn can improve the compatibility between MCA and PLA matrix, and MCA has an effect of promoting crystallization to some extent. Additionally, there are good synergistic effects between MCA and BPA-Zn, and the prepared PLA composites possess excellent flame retardancy. When the total mass fraction of BPA-Zn and MCA is 30% (mass ratio of BPA-Zn:MCA=1:1), the limit oxygen index of the composite is 28.0%, the vertical combustion flame retardant grade reaches V-0 grade and no droplets generate.

Keywords: polylactic acid; flame retardant; zinc phenyl hypophosphite; melamine cyanurate

聚乳酸(PLA)因其优异的综合性能,其生产量和消费量逐年提高,预计 2021 年 PLA 的全球生产能力将快速增长到大约每年 80 万 t^[1]。PLA 的优异性能决定了其生产及应用的快速增长,目前 PLA 的主要应用领域仍是包装材料(接近 70%),如食品包装袋、塑料购物袋等。然而 PLA 存在一些缺点,例如易燃,其极限氧指数(LOI)只有 19.5% 左右,且燃烧过程中熔滴现象严重。这极大地限制了其在汽车工业、电子电器和建筑行业中的应用。

氰脲酸三聚氰胺(MCA)是一种商用氮系阻燃

剂,具有成本低、氮含量高、无腐蚀性和无毒害的显著优势^[2-3]。齐家鹏等^[4]通过熔融共混法将 MCA 引入 PLA 基体中,发现 MCA 的存在明显提高了 PLA 的阻燃性能,同时 PLA 的成炭能力也得到明显的改善。苯基次磷酸锌(BPA-Zn)是以 Zn²⁺ 为中心配位离子,苯基次磷酸为配体,利用离子键和配位键在温和条件下达到分子水平上的结合而得到的有机-无机杂化材料。在 BPA-Zn 分子中, P 元素能在气相阻燃中发挥效果并形成稳定含 P 炭层, Zn 元素具有催化成炭效果,两者赋予 BPA-Zn 良

通信作者: 王新龙, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子的改性加工

收稿日期: 2021-06-02

引用格式: 张咪, 丁晓庆, 王克智, 等. 苯基次磷酸锌与 MCA 协效阻燃 PLA 的性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 19-24.

Zhang Mi, Ding Xiaoqing, Wang Kezhi, et al. Performance of synergistic flame retardant PLA with zinc phenyl hypophosphite and MCA[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 19-24.

好的阻燃效果^[5-6]。吴胜华等^[7]采用共沉淀法合成了 BPA-Zn 并对其表征,在此基础上通过熔融共混技术制备了一系列 PLA/BPA-Zn 复合材料。阻燃结果表明, BPA-Zn 的加入可以提高复合材料的成炭性,当添加 30% 的 BPA 时 PLA/BPA-Zn 的 LOI 值达到 24.0%,热释放速率峰值相对于 PLA 降低了 24.9%,有效提高了复合材料的火灾安全性。若是将 BPA-Zn 和 MCA 复配使用,构成 P, N, Zn 协同阻燃体系,可以在达到理想阻燃效果的同时降低阻燃剂的添加量。基于此,笔者采用共沉淀法合成了 BPA-Zn,然后通过熔融共混的方式将 PLA 与 BPA-Zn, MCA 共混,保持阻燃剂总质量分数为 30%,调整 BPA-Zn 与 MCA 的比例,得到不同 BPA-Zn 与 MCA 配比的 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料。研究了 BPA-Zn 和 MCA 在 PLA 基体中的分散性、复合材料的热稳定性能、阻燃性能和力学性能等,并对复合材料燃烧后的残炭进行了分析,讨论了协同阻燃体系中阻燃剂比例对于复合材料阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA:工业级,浙江海正生物材料股份有限公司;

苯基次磷酸(BPA):分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

MCA、甲醇、七水合硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

微型双螺杆挤出机:JAS-10型,武汉市瑞鸣塑料机械制造有限公司;

微型注塑机:SZS-15型,武汉市瑞鸣塑料机械制造有限公司;

造粒机:DQ型,泰州鑫力橡塑机械有限公司;

万能试验机:CMT型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Joel-6380LV型,日本日立公司;

热重(TG)分析仪:DTG-60型,日本 Shimadzu 公司;

LOI仪:JF-3型,南京江宁仪器分析厂公司;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京江宁仪器分析厂公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q80型,美国 TA 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FT-IR-8400S型,日本 shimadzu 公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 ADVANCE型,德国 Bruker 公司。

1.3 试样制备

(1) BPA-Zn 阻燃剂的合成。

通过共沉淀法合成 BPA-Zn 阻燃剂。具体实验步骤如下:称取 2.84 g BPA 和 2.87 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 100 mL 甲醇中,搅拌使其完全溶解,然后将 BPA 溶液和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合,并在室温下搅拌反应 1 h,有白色固体产生,之后静置沉淀,转移其中的产物到离心管中进行离心,然后用甲醇洗涤 2~3 次,最后在 50℃ 真空烘箱中烘干,获得目标产物 BPA-Zn。

(2) PLA/BPA-Zn/MCA 协同阻燃复合材料的制备。

利用微型双螺杆挤出机将干燥的 BPA-Zn, MCA 以及 PLA 进行两次熔融共混挤出造粒,使 PLA 与 BPA-Zn, MCA 混合均匀,得到 PLA/BPA-Zn/MCA 粒料,挤出机四区温度分别为 172, 180, 180℃ 和 172℃,螺杆转速为 100 r/min。利用微型注塑机将干燥的 PLA/BPA-Zn/MCA 粒料注塑成标准试样,注塑温度 200℃,模具温度 50℃。PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料具体配方如表 1 所示。

表 1 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料各组份质量分数 %

组 分	配方编号					
	PLA0	PLA1	PLA2	PLA3	PLA4	PLA5
PLA	100	70	70	70	70	70
BPA-Zn	0	30	20	15	10	0
MCA	0	0	10	15	20	30

1.4 性能测试与结构表征

微观形貌表征:取少量 BPA-Zn 粉末用双面胶粘贴于样品台上,进行喷金,通过 SEM 进行观察并拍照;将 PLA 基阻燃复合材料样品在液氮中折断,对断面进行喷金,通过 SEM 进行观察并拍照。

拉伸性能依照 GB/T 1040.1-2006 测试,样条为哑铃状(20 mm×3 mm×2 mm),拉伸速率为 10 mm/min。

TG 分析:采用 TG 分析仪在 N_2 气氛中测试,样品质量 3~5 mg,气体流量为 20 mL/min,从 20℃ 升温至 800℃,升温速率 20℃/min。

阻燃性能测试:依照 GB/T 10707-2008 测试样品的 LOI 和垂直燃烧阻燃等级,样条为长条形(100 mm×8 mm×3 mm)。

结晶性能测试:采用DSC仪在 N_2 气氛下进行测试。在测试之前,先将样品加热至 190°C 并在 190°C 下保温5 min以清除样品的热历史。之后将样品从 190°C 冷却至 35°C ,冷却速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 35°C 再加热至 190°C 进行测试。

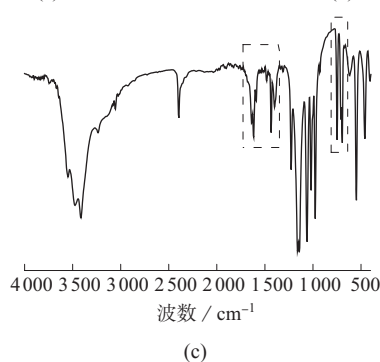
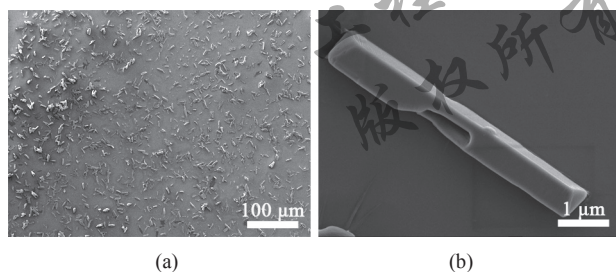
FTIR测试:采用溴化钾压片法(样品与溴化钾的质量比为1:100),扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

XRD测试:采用XRD仪测试样品的晶体结构,扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$,电压40 kV,电流40 mA。

2 结果与讨论

2.1 BPA-Zn的SEM和FTIR表征分析

图1a和图1b是BPA-Zn的SEM照片,可以看出BPA-Zn呈均匀棒状形貌。图1c是BPA-Zn的FTIR谱图。图1c中, 2390 cm^{-1} 处的峰对应于P—H的伸缩振动, 1615 cm^{-1} 和 1433 cm^{-1} 处的峰是苯环的特征峰, 1226 cm^{-1} 处的峰是P=O伸缩振动峰,而 1150 cm^{-1} 和 1076 cm^{-1} 处的峰是P—O的特征峰。另外, 483 cm^{-1} 处的峰归因于Zn—O伸缩振动^[8-9]。SEM和FTIR结果表明已成功制备了BPA-Zn。



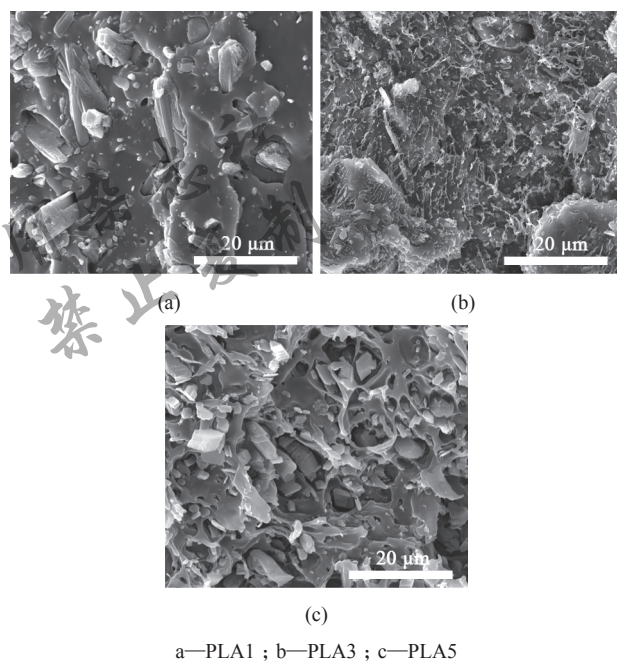
a—放大100倍SEM照片; b—放大5500倍SEM照片; c—FTIR谱图

图1 BPA-Zn的SEM照片和FTIR谱图

2.2 PLA/BPA-Zn/MCA复合材料断面的分析

图2展示了PLA/BPA-Zn/MCA复合材料断面的SEM照片。从图2a看出,样品PLA1断面中BPA-Zn与PLA具有较好的相容性,其质量分数为30%时,复合材料断面存在少量的拔出现象,整体较

为平整洁净。图2c展示了MCA质量分数为30%的样品PLA5的断面,可以发现断面缺陷较多,有团聚、拔出等现象。这归因于MCA中含有大量的一OH和—NH₂等亲水基团,使其与疏水的PLA相容性较差^[10]。同时含有质量分数15%的BPA-Zn和MCA的样品PLA3断面中拔出和孔洞现象较PLA5有所改善,说明BPA-Zn的存在改善了MCA与PLA基体的相容性。这是因为BPA-Zn中含有大量的Zn²⁺活性位点,不仅能够与PLA的端基及分子链中的酯基相互作用,同时还可以与MCA中大量的一OH、—NH₂络合,从而改善了MCA与PLA基体两相间的界面相互作用^[11]。



a—PLA1; b—PLA3; c—PLA5

图2 PLA/BPA-Zn/MCA复合材料断面SEM照片

2.3 PLA/BPA-Zn/MCA复合材料的TG分析

图3是PLA/BPA-Zn/MCA复合材料的TG曲线。由图3可以看出,PLA/BPA-Zn/MCA复合材料的热失重行为与纯PLA类似,在 $320\sim 400^\circ\text{C}$ 温度范围内有一个明显的热失重行为,这归因于PLA基体的热分解。纯PLA在 400°C 时质量保持率接近0%,所有复合材料的质量保持率较纯PLA均有明显提高,这是因为MCA在受热后会分解为三聚氰胺(ME)和氰尿酸(CA)类三嗪类物质,这类三嗪类物质在受热释放含氮气体后会生成残炭,因此具有良好的成炭效果^[12];同时BPA-Zn的热分解产物ZnO、Zn₂P₂O₇等还具有催化效果,能够促进PLA基体及三嗪物质的成炭,从而提高复合材料的质量保持率。可以发现在 $330\sim 400^\circ\text{C}$ 温度范

围内所有复合材料较纯 PLA 分解温度略有降低。BPA-Zn 含量越高时,该现象越明显,只含质量分数 30% 的 BPA-Zn 的样品 PLA1 最大分解速率对应的温度约为 350℃,较纯 PLA 降低了约 25℃,这是因为 BPA-Zn 的热分解产物 ZnO 等物质具有一定的催化效果,能够降低 PLA 基体热分解温度,加速其热分解。

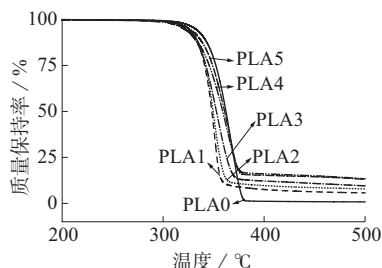
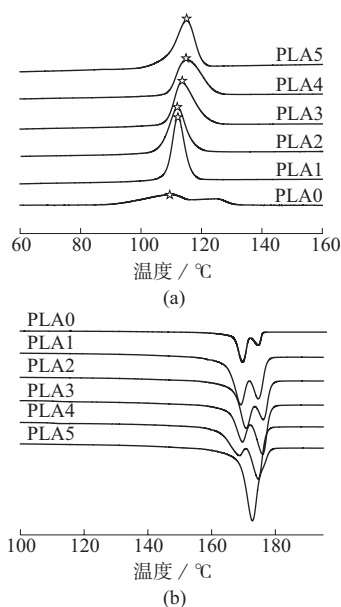


图3 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料 TG 曲线

2.4 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料结晶性能分析

图4是 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料的 DSC 降温 and 升温曲线。由图4可以看出,阻燃剂 BPA-Zn/MCA 的加入使 PLA 的结晶温度和熔融温度均有提高,样品 PLA5 的结晶温度和熔融温度较纯 PLA 分别提高 4.22℃ 和 0.97℃。同时复合材料的结晶峰面积较纯 PLA 均有提高。以上结果表明 BPA-Zn/MCA 可以使 PLA 在冷却结晶过程中更早开始结晶,从而加快其结晶。另外,如图4b所示,所有 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料升温过程中在 165~185℃ 温度区间内均存在熔融双峰,其中较低温度的熔融峰归因于结晶不完全 PLA,较高温



a—降温曲线; b—升温曲线

图4 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料 DSC 曲线

度的熔融峰归因于完全结晶的 PLA。可以发现,随着 MCA 含量的提高,复合材料较低温度的熔融峰逐渐减弱而较高温度的熔融峰逐渐增强。这是因为随着 MCA 的引入,PLA 结晶程度提高,不完全结晶现象减少甚至消失,对应的低温结晶峰随之减弱至消失,这说明 MCA 的存在起到了完善 PLA 结晶的作用^[13]。

2.5 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料力学性能分析

图5是 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料的力学性能。图5显示,纯 PLA 的拉伸强度为 56.0 MPa,随着不同配比 BPA-Zn/MCA 的引入,复合材料的拉伸强度有不同程度的降低。当 MCA 质量分数为 30% 时,样品 PLA5 拉伸强度明显下降,较纯 PLA 约下降 8 MPa,这是因为 MCA 与 PLA 基体相容性较差,导致其在 PLA 基体中分散不均^[9]。值得注意的是,同时含有 BPA-Zn 和 MCA 复合材料的拉伸强度较 PLA5 均有所提高,这是因为 BPA-Zn 可以起到增容剂的作用,改善了 PLA 与 MCA 两相间的相容性。此外,所有复合材料的拉伸强度均在 48.0 MPa 以上,这说明制备的复合材料力学性能良好,具有应用于汽车、电子电器行业的潜力。另外,纯 PLA 断裂伸长率为 15.8%,而复合材料的断裂伸长率较 PLA 均有小幅下降,这可能是因为 BPA-Zn 中 Zn^{2+} 与 PLA 分子链之间的相互作用导致 PLA 分子链发生一定程度的交联,降低了分子链的柔性,导致了其断裂伸长率的下降。

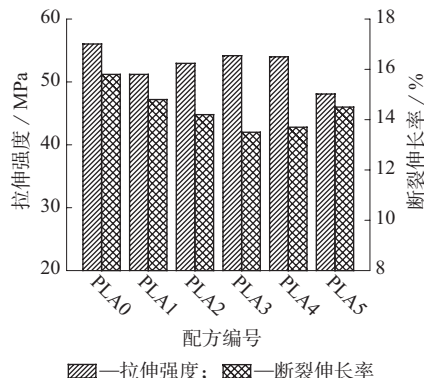


图5 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料力学性能

2.6 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料阻燃性能分析

复合材料 LOI 和垂直燃烧实验结果见表2。由表2可以看出,与纯 PLA 相比,加入协同阻燃剂 BPA-Zn/MCA 后,复合材料的 LOI 和垂直燃烧阻燃等级均有明显的提高。单独添加 BPA-Zn 和 MCA 的样品 PLA1 和 PLA5 的 LOI 分别达到 25.5% 和 26.0%,熔滴现象得到明显改善,阻燃等

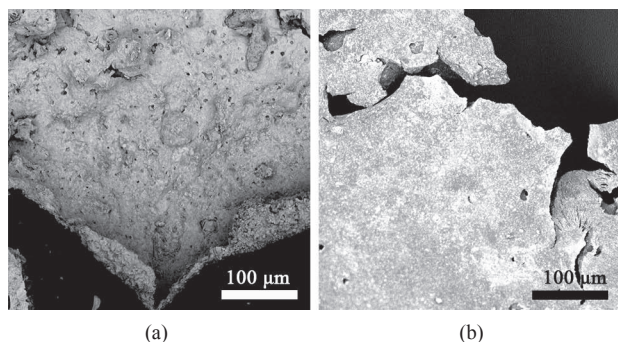
级分别达到 V-1 和 V-2 级。当 BPA-Zn 和 MCA 质量比分别为 1:2, 1:1 和 2:1 时, 样品 PLA2, PLA3 和 PLA4 的 LOI 分别达到 27.2%, 28.0% 和 27.0%, 达到了一定的阻燃要求, 自熄时间均在 5 s 左右, PLA3 和 PLA4 燃烧过程中无熔滴产生, 阻燃等级达到 V-0 级。可见在阻燃剂总质量分数均为 30% 的情况下, 同时含有 BPA-Zn 和 MCA 的 PLA 复合材料在 LOI 和垂直燃烧两方面的阻燃性能都要优于只含两者之一的样品, 这说明两阻燃剂之间存在协同效果。

表 2 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料的阻燃性能测试结果

项 目	配方编号					
	PLA0	PLA1	PLA2	PLA3	PLA4	PLA5
LOI/%	19.5	25.5	27.2	28.0	27.0	26.0
阻燃等级	NR	V-1	V-1	V-0	V-0	V-2

2.7 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料残炭分析

为了进一步研究 BPA-Zn 和 MCA 的存在及其配比对 PLA 阻燃性能的影响, 对样品 PLA1, PLA3 和 PLA5 阻燃实验得到的残炭进行了详细地研究。图 6 是三个样品残炭的 SEM 照片。可以发现, 单独添加 BPA-Zn 和 MCA 的 PLA1 和 PLA5 残炭虽然较连续, 但是存在较多裂缝和孔洞, 会影响炭层的隔热隔氧效果, 从而降低其阻燃性能。而同时含有 BPA-Zn 和 MCA 的样品 PLA3, 残炭的裂缝和孔洞等缺陷明显减少, 炭层整体连续而致密, 在样品燃烧过程中能够起到良好的阻燃效果。



(a) (b) (c)
a—PLA1; b—PLA3; c—PLA5

图 6 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料残炭 SEM 照片

残炭的 FTIR 谱图如图 7a 所示。图 7a 中, 3410 cm^{-1} 处的峰归因于 —OH 和 —NH 的伸缩振动。 1624 cm^{-1} 处的峰对应于聚芳烃结构 $\text{C}=\text{C}$ 结构的振动, 是炭层的特征峰。在含有 BPA-Zn 的样品 PLA1 和 PLA3 残炭的 FTIR 谱图中, 1302 , 1055 , 534 cm^{-1} 还分别出现 P—O—P , P—O—C 和 Zn—O 键的伸缩振动峰。以上结果说明 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料在燃烧过程中生成了芳环结构和 P—O 类化合物。图 7b 是残炭的 XRD 谱图。图 7b 中, 所有残炭在 $2\theta=25.3^\circ$ 处存在一个弱宽峰, 该衍射峰归属于石墨的 (002) 晶面, 说明复合材料残炭为石墨化结构。对比单独添加 BPA-Zn 的样品 PLA1 和单独添加 MCA 的样品 PLA5 的残炭 XRD 曲线可以发现, PLA1 残炭在 $2\theta=29.8^\circ$ 处出现一处新峰, 归属于 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的 (021) 晶面衍射, 这说明 BPA-Zn 在样品燃烧过程中会生成 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

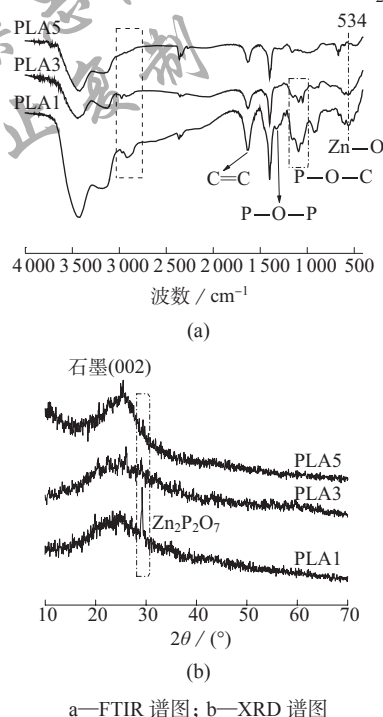


图 7 PLA/BPA-Zn/MCA 复合材料残炭 FTIR 和 XRD 谱图

以上分析结果表明, BPA-Zn/MCA 协同阻燃体系能改善 PLA 的阻燃性能, 其阻燃机理分析如下: 在气相阻燃中, 一方面 BPA-Zn 受热释放出 $\text{PO} \cdot$ 自由基, 终止燃烧链式反应, 另一方面 MCA 受热分解释放 N_2 , NH_3 等不燃性气体, 不仅降低了周围环境中可燃气体的浓度, 还有利于膨胀炭层的形成; 在凝聚相中, MCA 受热分解为 ME 和 CA 等三嗪类物质, 具有良好的成炭效果, 而 BPA-Zn 会分解生成多磷酸、焦磷酸盐等物质, 这些物质具有强烈的脱水

性,可以促进三嗪类物质的脱水炭化,从而形成含有 P—O—P 和 P—O—C 交联结构的磷碳炭层^[15];此外 BPA—Zn 的分解产物(如 ZnO)还可以催化复合材料在燃烧过程中成炭。以上多种物质之间的相互作用使复合材料在燃烧过程中形成了连续致密的稳定炭层,发挥了良好的阻隔效果。

3 结论

(1) MCA 与 PLA 基体相容性较差,而 BPA—Zn 能够起到一定的增容作用,通过 Zn^{2+} 与 PLA 链、MCA 之间的相互作用改善界面,从而提高两相间的相容性。

(2) 加入 BPA—Zn 和 MCA 后,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率较纯 PLA 均略有降低。这是因为较高的添加量使阻燃体系中两种阻燃剂不能良好地分散在 PLA 基体中,对 PLA 基体力学性能造成了一定的负面影响。相对于 MCA, BPA—Zn 和 MCA 复配使用可以提高复合材料的拉伸强度。

(3) PLA/BPA—Zn/MCA 复合材料的阻燃性能及残炭分析表明,BPA—Zn 和 MCA 复配使用显著地改善了 PLA 的阻燃性能,且两者间具有良好的协同效果,BPA—Zn 和 MCA 的最佳质量比为 1:1。此时,复合材料 LOI 达到 28.0%,垂直燃烧阻燃等级达到 V-0 级,自熄时间小于 10 s,熔滴现象明显改善;残炭均匀致密,孔洞、裂缝等缺陷与其它 BPA—Zn 和 MCA 质量比的复合材料相比明显减少。

参考文献

- [1] Murariu M, Dubois P. PLA composites: From production to properties[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:17–46.
- [2] Perdigao L M, Champness N R, Beton P H. Surface self-assembly of the cyanuric acid-melamine hydrogen bonded network[J]. *Chemical Communications*, 2006, 5:538–540.
- [3] Liu Yuan, Wang Qi. Melamine cyanurate-microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2006, 91(12):3 103–3 109.
- [4] 齐家鹏, 许肖丽, 胡爽. 三嗪成炭剂的合成及在阻燃聚乳酸中的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(9):13–17.
Qi Jiapeng, Xu Xiaoli, Hu Shuang. Synthesis of a triazine charring agent and its application in flame retardant of polylactide[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(9):13–17.
- [5] 任业鑫, 王福生, 谭宁, 等. 有机磷系阻燃剂对煤自燃阻化特性的研究[J]. *山西科技*, 2020, 35(1):41–43, 47.
Ren Yexin, Wang Fusheng, Tan Ning, et al. Study on the resistance characteristic of organophosphorus flame retardants to coal spontaneous combustion[J]. *Shanxi Science Technology*, 2020, 35(1):41–43, 47.
- [6] 彭建文, 彭中朝, 宋强, 等. 聚乳酸/苯基次膦酸铈复合材料的制备及性能[J]. *塑料*, 2020, 49(2):37–40, 44.
Peng Jianwen, Peng Zhongchao, Song Qiang, et al. Preparation and properties of polylactide / cerium phenylphosphinate composite[J]. *Plastics*, 2020, 49(2):37–40, 44.
- [7] 吴胜华, 唐刚. 苯基次膦酸锌阻燃改性聚乳酸材料[J]. *中国塑料*, 2019, 33(2):47–51.
Wu Shenghua, Tang Gang. Study on flame retardant modification of polylactide with zinc phenylphosphinate[J]. *China Plastics*, 2019, 33(2):47–51.
- [8] Payne J, Mckeown P, Mahon M F, et al. Mono-and dimeric zinc (II) complexes for PLA production and degradation into methyl lactate—a chemical recycling method[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(13):2 381–2 389.
- [9] Xu Yonghang, Lin Limiao, Zeng Songshan, et al. Synthesis of polylactide nanocomposites using an α -zirconium phosphate nanosheet-supported zinc catalyst via in situ polymerization[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(6):1 382–1 389.
- [10] 李小荣, 鲍秋如, 李江. 改性三聚氰胺脲尿酸盐与不同无机氢氧化物复配阻燃含磷环氧树脂研究[J]. *塑料工业*, 2019, 47(10):61–64.
Li Xiaorong, Bao Qiuru, Li Jiang. Study on modified melamine cyanurate and different inorganic hydroxide flame retardant phosphorus-containing epoxy resin[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(10):61–64.
- [11] 罗典, 范敬辉, 黄浩, 等. 三聚氰胺脲尿酸阻燃尼龙 66 热降解行为及动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(6):35–39.
Luo Dian, Fan Jinghui, Huang Hao, et al. Thermal degradation dynamic model of melamine cyanurate flame retardant nylon 66[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(6):35–39.
- [12] 樊明帅, 冯钠, 曲敏杰, 等. 三嗪成炭剂和聚磷酸铵协同阻燃动态硫化热塑性弹性体阻燃性能及成炭机制[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(10):77–83.
Fan Mingshuai, Feng Na, Qu Minjie, et al. Flame retardant properties and char-forming mechanism of synergistic flame retardant thermoplastic vulcanizates between the triazine charring agent and ammonium polyphosphate[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(10):77–83.
- [13] Kiliaris P, Papaspyrides C D, Pfaendner R. Polyamide 6 filled with melamine cyanurate and layered silicates: Evaluation of flame retardancy and physical properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, 293(9):740–751.
- [14] Cheng Yanbo, Li Jiang, He Yueshan, et al. Acidic buffer mechanism of cyclotriphosphazene and melamine cyanurate synergism system flame retardant epoxy resin[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(5):1 046–1 051.
- [15] Chen G G, Hu Y J, Peng F, et al. Fabrication of strong nanocomposite films with renewable forestry waste / montmorillonite / reduction of graphene oxide for fire retardant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 337:436–445.