

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.023

DOPO-肉桂酰胺阻燃剂制备及其在 PLA 中应用

冯旺龙^{1,2,3,4,5}, 王定坤^{1,2,3,4,5}, 金立维^{1,2,3,4}

- (1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院生物质化学利用国家工程实验室, 南京 210042; 3. 中国林业科学研究院国家林业和草原局林产化学工程重点实验室, 南京 210042; 4. 中国林业科学研究院江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 5. 南京林业大学江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 南京 210037)

摘要:以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)、肉桂酰胺为原料合成了一种氮磷复合型阻燃剂 (DOPO-CDE), 通过傅立叶变换红外光谱、核磁共振氢谱对合成产物结构进行了鉴定, 显示 DOPO-CDE 成功制备。研究了原料配比、反应温度、反应时间对阻燃剂产率的影响, 发现在 DOPO : 肉桂酰胺物质的量之比为 1.5 : 1, 反应温度 140℃, 反应时间 10 h 时, 产率可达 38.13%。此外, 通过热重表征, 发现合成阻燃剂比 DOPO 热稳定性有了明显提高。在聚乳酸 (PLA) 中添加质量分数 5% 的 DOPO 和质量分数 5% 的 DOPO-CDE 得到两种阻燃复合材料, 并分别测试其极限氧指数 (LOI) 和拉伸性能。结果表明, 添加 DOPO 和 DOPO-CDE 的 PLA 阻燃复合材料的 LOI 由 PLA 的 20.1% 分别提高到 26.4% 和 27.4%; 添加 DOPO-CDE 的 PLA 阻燃复合材料拉伸强度和断裂伸长率分别达到 55.1 MPa 和 8.7%, 比添加 DOPO 的复合材料分别提高了 13.6% 和 123.1%。

关键词: 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物; 肉桂酰胺; 阻燃剂; 聚乳酸

中图分类号: TQ351 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0135-05

Preparation of DOPO - Cinnamamide Flame Retardant and Its Application in PLA

Feng Wanglong^{1,2,3,4,5}, Wang Dingkun^{1,2,3,4,5}, Jin Liwei^{1,2,3,4}

- (1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China; 2. National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization, CAF, Nanjing 210042, China; 3. Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration, CAF, Nanjing 210042, China; 4. Key Lab. of Biomass Energy and Material, CAF, Nanjing 210042, China; 5. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract : 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and cinnamamide were used as raw materials to synthesize a nitrogen-phosphorus complex flame retardant (DOPO-CDE) belonging to DOPO derivative. The structure of the compound was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy, indicating that the fire retardant DOPO-CDE was successfully prepared. Effects of amount of substance ratio of raw materials, reaction temperature and reaction time on the yield of the synthetic flame retardant were studied. It is found that when the amount of substance ratio of DOPO : cinnamamide is 1.5 : 1, reaction temperature is 140 °C and reaction time is 10 h, the highest yield of the synthetic flame retardant reaches 38.13%. In addition, the thermal stability of DOPO-CDE is significantly improved than that of DOPO by thermogravimetric characterization. Two kinds of polylactic acid (PLA) flame retardant composites were prepared by adding 5% (mass fraction) DOPO and 5% (mass fraction) DOPO-CDE to PLA, the limiting oxygen index (LOI) and tensile properties were tested respectively. The results show that the LOI of the PLA composite with DOPO is increased from 20.1% of pure PLA to 26.4%, and that of the PLA composite with DOPO-CDE is increased to 27.4%. In addition, the tensile strength and elongation at break of the PLA composite with DOPO-CDE reach 55.1 MPa and 8.7% respectively, which are improved by 13.6% and 123.1% respectively compared with those of the PLA composite with DOPO.

Keywords : 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide ; cinnamamide ; flame retardant ; polylactic acid

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项基金 (CAFYBB2020GA001)

通信作者: 金立维, 副研究员, 博士, 硕士生导师, 主要从事生物质材料与水性胶粘剂的研究

收稿日期: 2021-05-26

引用格式: 冯旺龙, 王定坤, 金立维. DOPO-肉桂酰胺阻燃剂制备及其在 PLA 中应用 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8) : 135-139, 156.

Feng Wanglong, Wang Dingkun, Jin Liwei. Preparation of DOPO - cinnamamide flame retardant and its application in PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8) : 135-139, 156.

使用无卤阻燃剂代替传统卤素阻燃剂^[1-2]已经成为当今发展的必然趋势。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)系无卤阻燃剂相比于传统添加型阻燃剂,如聚磷酸铵等,具有更高的阻燃效率及良好的环保特性,被认为是最有可能代替含卤阻燃剂的体系^[3-5]。DOPO属于一种含磷菲类结构的环状化合物,具有优异的气相阻燃机理^[6],在燃烧过程当中,DOPO会产生磷自由基捕捉燃烧反应的活性中间体^[4,7],抑制自由基连锁反应,使燃烧速度降低直至火焰熄灭。此外,DOPO在燃烧分解时会反应生成磷酸,促进成炭,阻止氧气扩散,从而减缓燃烧过程。

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性和相对较好的力学性能,目前在汽车零部件、电器工业等领域^[8-9]的应用呈快速增长趋势。但PLA的极限氧指数(LOI)仅为20%^[10-11],属于可燃材料,且燃烧时会伴随着大量熔滴滴落,其制品在使用时存在安全隐患,限制着其广泛生产应用,因而,对PLA进行阻燃改性研究具有重要意义^[12]。通常,对PLA进行阻燃改性是采用熔融共混的方式来实现,磷系和氮系阻燃剂是目前改善PLA阻燃性能的主要采用方式。Shan Xueyin等^[13]将掺杂锌的镍铝双氢氧化物与阻燃剂六苯氧三磷腈混合,并将质量分数10%的该混合物加入到PLA中,阻燃等级可达到UL 94 V-0级,但通过扫描电子显微镜观察,该PLA复合材料有大量团聚颗粒出现,相容性差。Long Lijuan等^[14]合成了3种含有磷杂菲结构的双DOPO衍生物,并将其分别与PLA共混制备复合材料,发现当三种双DOPO衍生物质量分数为10%时,三种复合材料的初始分解温度相比纯PLA提高的幅度均在20℃以上。Yu Tao等^[15]用DOPO和马来酸酐(MAH)合成了一种含磷的二酸衍生物(DOPO-MAH),并将其添加到PLA/黄麻复合材料中,研究DOPO和DOPO-MAH对PLA复合材料性能的影响,发现DOPO-MAH的初始分解温度比DOPO提升了95℃,但PLA/DOPO-MAH复合材料的拉伸强度有明显下降。Wei Lianlian等^[16]制备一种含磷阻燃剂聚[9-氧杂-10-(2,5-二氢-二苯基)]磷杂菲-10氧化物(WLA-3),并将其添加到PLA中,结果显示,添加质量分数7%的WLA-3时,PLA材料的LOI仅提升到25%,改善程度并不明显。张通等^[17]通过甲醛与DOPO反应合成了含羟基的DOPO衍生物ODOPM,并研究了ODOPM对PLA阻燃性能和热

性能的影响,同时将其与10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10氧化物(DOPO-HQ)进行比较,结果显示,当在PLA中添加质量分数15%的ODOPM时,LOI达到34.4%,而添加质量分数15%的DOPO-HQ时,LOI为28.8%。

为了获得阻燃效率高和与阻燃剂相容性好的PLA阻燃复合材料,笔者采用DOPO与肉桂酰胺制备一种DOPO衍生类阻燃剂DOPO-CDE。选用肉桂酰胺作为DOPO阻燃剂的改性成分,是因为肉桂酰胺分子结构中含有芳杂环,同时分子中带有与PLA具有良好相容性的酰胺基团。这种合成阻燃剂具有较高的含碳量,在PLA中能形成一定范围的致密炭层,阻止燃烧进一步进行,且DOPO-CDE含有磷-氮两种阻燃元素,能相互促进实现协同阻燃效果。此外,合成阻燃剂DOPO-CDE分子末端的酰胺基可以在阻燃剂和PLA之间形成氢键,能有效弥补部分DOPO衍生类阻燃剂与PLA相容性差的缺陷,实现PLA复合材料力学性能的补强。在制备DOPO-CDE过程中,研究反应温度、原料配比和反应时间对合成产物产率的影响,并通过热重(TG)试验对比分析了DOPO和DOPO-CDE的热稳定性,然后将质量分数5%的DOPO和DOPO-CDE添加到PLA中,探究其对PLA LOI和拉伸性能的影响,以获得DOPO-CDE对PLA的阻燃效果,为DOPO衍生类阻燃剂在PLA中的应用研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DOPO:纯度97%,上海麦克林生化科技有限公司;

肉桂酰胺:主要为反式,纯度97%,上海麦克林生物化学股份有限公司;

甲苯、甲醇:分析纯,南京化学试剂有限公司;

PLA:3051D,优利(苏州)科技材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子天平:PL2002型,梅特勒托利多仪器有限公司;

高速粉碎机:FW100型,天津泰斯特仪器有限公司;

鼓风干燥箱:WGLL-65BE型,天津泰斯特仪器有限公司;

磁力搅拌器:IKA型,广州艾卡仪器设备有限公司;

循环水式真空泵:SHZ-D型,上海予申仪器有

限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet IS10 型, 美国 Nicolet 公司;

核磁共振波谱仪: Avance-400 型, 德国布鲁克公司;

TG 分析仪: NETZSCH STA409 型, 德国 Netzsch 公司;

MiniJet 微型注塑机: SZS-20 型, 美国 Thermo Scientific 公司;

Polylab QC 模块化转矩流变仪: HAAKE MARS II 型, 美国 Thermo Scientific 公司;

LOI 测定仪: HC-2 型, 南京江宁仪器分析厂;

万能拉伸试验机: CMT400 型, 深圳新三思计量技术有限公司。

1.3 试样制备

(1) 氮磷复合型阻燃剂 DOPO-CDE 的制备。

在 250 mL 单口圆底烧瓶中, 加入不同用量的 DOPO, 在油浴中升温至适宜温度, 直至 DOPO 完全融化成液态, 打开磁力搅拌并控制转速为 650 r/min, 称取 14.7 g 肉桂酰胺加入到其中, 加入时使肉桂酰胺均匀分散。控制反应时间, 待反应结束后, 在降温过程中加入 40 mL 甲苯, 并保持在 650 r/min 的转速下搅拌 0.5 h 以上, 再加入 150 mL 甲醇, 继续搅拌 0.5 h, 对混合物进行抽滤, 然后将所得样品放置于 60℃ 真空干燥箱中干燥至恒重, 称量所得样品质量。DOPO-CDE 合成路线如图 1 所示。

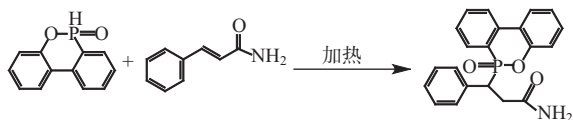


图 1 DOPO-CDE 的合成路线

(2) PLA 阻燃复合材料的制备。

将质量分数 5% 的 DOPO 和质量分数 5% 的 DOPO-CDE 分别与 PLA 混合后加入到 Polylab QC 模块化转矩流变仪中制备 PLA/5%DOPO 阻燃复合材料和 PLA/5%DOPO-CDE 阻燃复合材料。具体实验步骤如下: 首先将 PLA, DOPO 和 DOPO-CDE 放入真空干燥箱中, 保持 80℃ 干燥 2 h 以上, 然后将 PLA 分别与 DOPO 和 DOPO-CDE 混合均匀, 加入到 Polylab QC 模块化转矩流变仪中, 设置温度为 170℃, 机械混合搅拌时间为 10 min, 转速设置为 60 r/min; 共混结束后分别将两种 PLA 复合原料收集, 并用高速粉碎机粉碎, 再使用 MiniJet 微型注塑机注塑成测试所需样条, 注塑工艺参数设

置为料筒温度 170℃, 模具温度 55℃, 注塑压力为 65 MPa, 保压压力 45 MPa, 注塑时间 8 s, 保压时间 4 s。

1.4 性能测试与结构表征

(1) DOPO-CDE 的化学结构表征。

利用 FTIR 仪, 采用衰减全反射 (ATR) 对样品进行测试;

利用核磁共振波谱仪对样品进行核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 分析, 取 1 mg 样品溶于氘代氯仿 (CDCl_3) 中, 以二甲基亚砜 (DMSO) 作内标, 浓度为 5%, 温度为室温。

(2) DOPO 和 DOPO-CDE 的热稳定性测试。

采用 TG 分析仪测定样品的热稳定性, 测试条件为氮气流速 60 mL/min, 升温速率 10℃/min, 升温范围 25~800℃。

(3) PLA 阻燃复合材料的 LOI 测试。

参考 GB/T 2406-2009 测试复合材料试样的 LOI, 每组至少取 3 根样条, 取平均值, 试样尺寸为 80 mm×10 mm×3 mm。

(4) PLA 阻燃复合材料的拉伸强度测试。

拉伸性能测试的速率为 1 mm/min, 试样拉伸段尺寸为宽度 3.18 mm, 厚度 3.18 mm, 标距 7.62 mm。

2 结果与讨论

2.1 DOPO-CDE 的结构表征

图 2 为 DOPO 和 DOPO-CDE 的 FTIR 谱图。从图 2 可知, 1470 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 处为目标产物新生成的 P—C 单键的伸缩振动吸收峰, 而原本位于 1653 cm^{-1} 和 2439 cm^{-1} 处的 C=C 双键峰、P—H 键的特征吸收峰消失, 结果显示 DOPO 与肉桂酰胺发生了反应, 此外, DOPO-CDE 谱图中存在位于 3351, 3158 cm^{-1} 处的 NH_2 特征吸收双峰和 1672 cm^{-1} 处的 C=O 双键特征吸收峰, 说明以上合成路线不会对肉桂酰胺的酰胺基团产生影响。

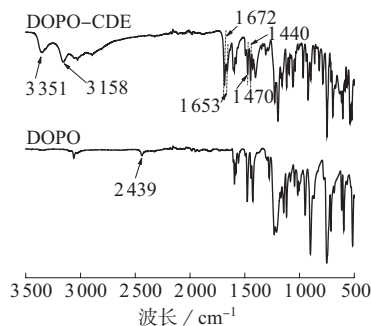


图 2 DOPO-CDE 的 FTIR 谱图

图3为DOPO-CDE的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图3可以得知,化学位移 $\delta=7.26\sim 8.0$ 处对应的是合成物上的芳环结构,在 $\delta=3.32$ 处的特征峰对应于肉桂酰胺与DOPO相键接的叔碳原子,由于只存在一个氢而出现单峰,此处原本的双键结构位于 $\delta=7.37$ 处,由于双键打开并引入芳杂环而使其由低场向高场发生了较大偏移。同时发生较大偏移的还有与叔碳原子相邻的仲碳原子上的两个质子峰,从 $\delta=6.89$ 变为 $\delta=2.71$,而其出现多重峰是由于邻近碳上羰基的吸电子作用所造成的化学裂分。 $\delta=7.2$ 附近处对应酰胺基团上的质子峰,由于邻近羰基的存在而对酰胺基团上的峰造成化学裂分。

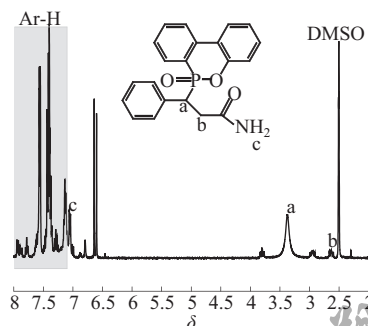


图3 DOPO-CDE的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 DOPO-CDE的合成产率

产率定义为反应后实际得到的产物的质量与理论上能得到的最大产物质量之比,由于DOPO过量,最大产物质量为肉桂酰胺完全反应时所得目标产物的质量。图4~图6为产率与反应温度、DOPO

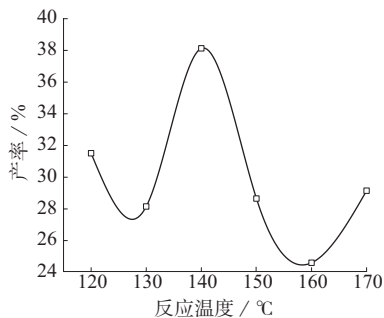


图4 产率与反应温度关系图

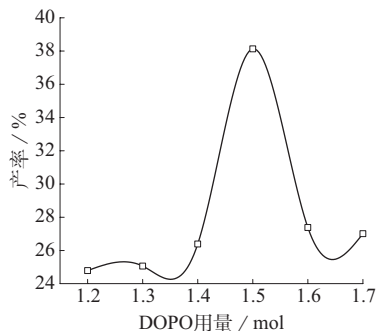


图5 产率与DOPO用量关系图

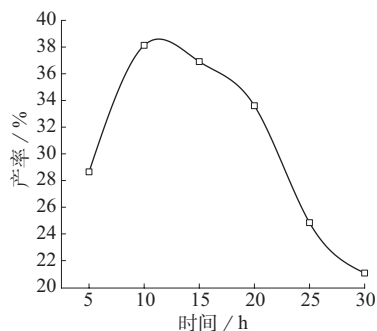


图6 产率与反应时间关系图

用量(以1 mol 肉桂酰胺为基准)和反应时间的关系图。由图4~图6可知,随反应温度、DOPO用量和反应时间的增加,产率总体上呈先升高后降低的趋势,因此在实验所选范围内,可以选择一个较为适宜的反应条件:反应温度为 140°C ,DOPO与肉桂酰胺物质的量之比为 $1.5:1$,反应时间为10 h。根据实验结果,此条件下产率最高为38.13%。

2.3 DOPO及DOPO-CDE的热稳定性

图7和图8为DOPO和合成产物DOPO-CDE的TG和DTG曲线。从图7和图8可知,DOPO的初始分解温度(质量损失5%的温度)为 242°C ,而DOPO-CDE的初始分解温度上升至 310°C ,比DOPO提高了 68°C 。对于DOPO,最大失重速率温度为 298°C ,而DOPO-CDE达到 378°C ,比DOPO提高了 80°C 。DOPO-CDE的热降解过程可以用氨基的去除或磷化合物的挥发以及炭层的进一步热降解来解释。考虑 600°C 下焦炭残余物的剩余情况,DOPO的残炭率几乎为0%,而DOPO-CDE的残炭

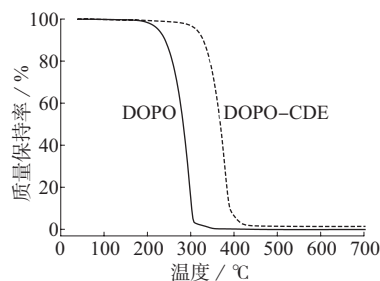


图7 DOPO和DOPO-CDE的TG曲线

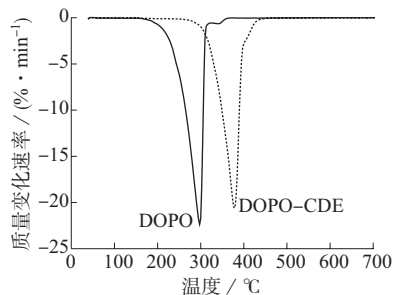


图8 DOPO和DOPO-CDE的DTG曲线

率为 1.34%。可见,与 DOPO 相比, DOPO-CDE 热稳定性有明显提高。

2.4 PLA 阻燃复合材料的 LOI

表 1 为三种 PLA 材料的 LOI。在 PLA 中选择添加质量分数 5% 的阻燃剂,是因为在该阻燃剂用量下, LOI 有较明显的提高,拉伸性能则不会发生显著恶化。由表 1 可以看出,在 PLA 中添加质量分数 5% 的 DOPO 或者质量分数 5% 的 DOPO-CDE 均能使 LOI 提高, LOI 分别较纯 PLA 提高了 31.3% 和 36.3%,且后者形成的 PLA 阻燃复合材料的 LOI 比前者高,达到 27.4%,可以满足一定的阻燃要求。

表 1 纯 PLA 及添加 DOPO 与 DOPO-CDE 的 PLA 的 LOI %

材 料	LOI
纯 PLA	20.1
PLA / 5%DOPO	26.4
PLA / 5%DOPO-CDE	27.4

2.5 PLA 阻燃复合材料的拉伸性能

两种 PLA 阻燃复合材料的拉伸应力-应变曲线如图 9 所示。PLA 的拉伸强度为 70.4 MPa,断裂伸长率为 5.1%^[18],从图 9 测试结果可知, PLA / 5%DOPO 阻燃复合材料的拉伸强度为 48.5 MPa, PLA / 5%DOPO-CDE 阻燃复合材料的拉伸强度值为 55.1 MPa,后者的拉伸强度比前者提高了 13.6%。由于阻燃剂的加入会造成材料均一性有所降低,导致两者拉伸强度均比纯 PLA 材料低,但由于合成阻燃剂 DOPO-CDE 的酰胺基团与 PLA 长链分子之间能够形成氢键,使复合材料的拉伸强度降低的程度比添加 DOPO 的低。而断裂伸长率前者为 3.9%,后者为 8.7%,提高了 123.1%,也可以看出 PLA / 5%DOPO-CDE 阻燃复合材料的断裂伸长率高于纯 PLA,这是因为 DOPO-CDE 分子中具有内旋转的碳链,同时酰胺基团又赋予了分子间亲和作用,从而对断裂伸长率的提高作出贡献。

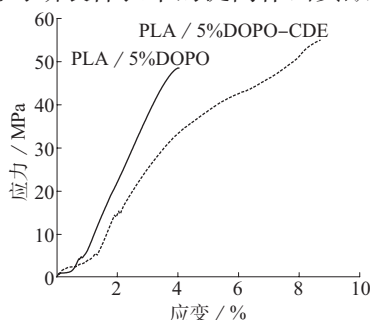


图 9 PLA / 5%DOPO 和 PLA / 5%DOPO-CDE 阻燃复合材料拉伸应力-应变曲线

3 结论

(1) 将肉桂酰胺上的碳碳双键和 DOPO 上

的 P-H 键反应, FTIR 测试结果显示反应产物在 1470 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 处出现 P-C 键的伸缩振动吸收峰, ^1H NMR 测试结果显示在 $\delta=3.32$ 处出现肉桂酰胺与 DOPO 相键接的叔碳原子的质子特征峰,表明成功合成了一种含有 DOPO 结构的磷氮复合型阻燃剂 DOPO-CDE。

(2) 通过对所得目标产物的产率与反应条件的关系进行研究,结果表明,产率在实验所选范围内,有一最佳值,此时的反应条件为反应温度 140 $^{\circ}\text{C}$,反 DOPO 与肉桂酰胺物质的量之比 1.5 : 1,反应时间 10 h。

(3) 通过 DOPO 和 DOPO-CDE 的热解分析进行对比,发现 DOPO-CDE 的初始分解温度达到 378 $^{\circ}\text{C}$,比 DOPO 提高了 68 $^{\circ}\text{C}$ 。PLA 阻燃复合材料 LOI 测试结果显示,在 PLA 中添加质量分数 5% 的 DOPO 或质量分数 5% 的 DOPO-CDE, LOI 分别提高了 31.3% 和 36.3%,且后者的 LOI 达到了 27.4%。

(4) 通过对 PLA 阻燃复合材料拉伸性能测试可知,添加质量分数 5% 的 DOPO-CDE 的 PLA 阻燃复合材料拉伸强度和断裂伸长率相比添加质量分数 5% 的 DOPO 的复合材料分别提高了 13.6% 和 123.1%。

参考文献

- [1] Wang Xin, Kalali E N, Tao Wanjin, et al. Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials[J]. Progress in Polymer Science, 2017, 69:22-46.
- [2] Wang Xinxin, He Wentao, Long Lijuan, et al. A phosphorus- and nitrogen-containing DOPO derivative as flame retardant for polylactic acid (PLA)[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2021, 145(2):331-343.
- [3] Xie Weiqi, Huang Shiwen, Tang Dongli, et al. Synthesis of a furfural-based DOPO-containing co-curing agent for fire-safe epoxy resins[J]. RSC Adv, 2020, 10(4):1 956-1 965.
- [4] Zeng Birong, Zhou Ruirui, Zheng Xianghong, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane hybridized with DOPO and phenylboronic acid for flame-retarded epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(6):2 339-2 351.
- [5] Wang Yuhai, Liu Cong, Shi Xiaohua, et al. Synergistic effect of halloysite nanotubes on flame resistance of intumescent flame retardant poly(butylene succinate) composites[J]. Polymer Composites, 2019, 40(1):202-209.
- [6] Jin Shanglin, Qian Lijuan, Qiu Yong, et al. High-efficiency flame retardant behavior of bi-DOPO compound with hydroxyl group on epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 166(2):344-352.

(下转第 156 页)

- of unsaturated polyester resin modified by dicyclopentadiene[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):83–86.
- [10] 陈旭, 张虎, 刘燕峰, 等. 苧麻纤维 / 玻璃纤维混杂增强不饱和聚酯复合材料的力学性能研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2015(11):47–52.
Chen Xu, Zhang Hu, Liu Yanfeng, et al. Mechanical properties of ramie fiber and glass fiber reinforced unsaturated polyester composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(11):47–52.
- [11] 王刚, 王鉴, 王立娟, 等. 抗氧化剂作用机理及研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(2):38–42.
Wang Gang, Wang Jian, Wang Lijuan, et al. Mechanism and research on antioxidant[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006, 35(2):38–42.
- [12] Akay M. Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites[J]. Composites Science & Technology, 1993, 47(4):419–423.
- [13] Zhao Yao, Barrera E V. Asymmetric diamino functionalization of nanotubes assisted by boc protection and their epoxy nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(18):3 039–3 044.
- [14] 马昱吉, 方梅, 李贵勋, 等. 石墨增强 TPU 材料耐磨性能及热稳定性研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(1):1–3.
Ma Yuji, Fang Mei, Li Guixun, et al. Study on wear resistance and thermal stability of graphite reinforced TPU materials[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021, 33(1):1–3.
-
- (上接第 139 页)
- [7] Wang Yong, Kang Wendong, Zhang Xiaoyu, et al. Chemical modification of alkyd resin by a DOPO derivative and its flame retardancy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(1). doi:10.1002/app.45643.
- [8] Sdergrd A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(6):1 123–1 163.
- [9] Chen Xilei, Zhuo Jinlong, Jiao Chuanmei. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG–IR[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(11):2 143–2 147.
- [10] Cesarino I, Dias O A T, Negrão D R, et al. Deterioration of wood plastics composites by the white-rot fungus *Pycnoporus sanguineus*[J]. Journal of Composites Science, 2019, 3(1). doi:10.3390/jcs3010024.
- [11] Jiménez-López L, Martín-Sampedro R, Eugenio M E, et al. Co-production of soluble sugars and lignin from short rotation white poplar and black locust crops[J]. Wood Ence & Technology, 2020, 54(6):1 617–1 643.
- [12] Pellis A, Comerford J W, Weinberger S, et al. Enzymatic synthesis of lignin derivable pyridine based polyesters for the substitution of petroleum derived plastics[J]. Nature Communications, 2019, 10(1).doi:10.1038/s41467-019-09817-3.
- [13] Shan Xueyin, Jiang Kuanyu, Song Yan, et al. Flame resistance of polylactic acid with cyclophosphazene derivative and NiAl layered double hydroxide doped Zn[J]. Polymer Composites, 2018, 39(11):3 994–3 999.
- [14] Long Lijuan, Chang Qifeng, He Wentao, et al. Effects of bridged DOPO derivatives on the thermal stability and flame retardant properties of poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139:55–66.
- [15] Yu Tao, Tuerhongjiang T, Sheng Cong, et al. Phosphorus-containing diacid and its application in jute / poly(lactic acid) composites: Mechanical, thermal and flammability properties [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 97:60–66.
- [16] Wei Lianlian, Wang Deyi, Chen Hongbing, et al. Effect of a phosphorus-containing flame retardant on the thermal properties and ease of ignition of poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(9):1 557–1 561.
- [17] 张通, 龙丽娟, 何文涛, 等. 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物阻燃聚乳酸的性能研究 [J]. 高分子学报, 2019, 50(1):71–81.
Zhang Tong, Long Lijuan, He Wentao, et al. Flame-retardant properties of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide derivatives in poly(lactic acid)[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(1):71–81.
- [18] 覃康培, 庞永艳, 刘引烽, 等. DOPO 改性环氧化聚丁二烯的制备及其在 PLA 阻燃改性中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5):129–136.
Qin Kangpei, Pang Yongyan, Liu Yinfeng, et al. Preparation of epoxidized polybutadiene modified by DOPO and its application in flame retardant modification of PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5):129–136.