

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.024

DOPO- 肉桂酰胺阻燃剂对聚乳酸性能影响

冯旺龙,金立维

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,生物质化学利用国家工程实验室,国家林业和草原局林产化学工程重点实验室,
江苏省生物质能源与材料重点实验室,南京 210042)

摘要:将 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与肉桂酰胺(CNM)的加成物 DOPO-CNM 与聚乳酸(PLA)以不同比例熔融共混制备复合材料,并制备了 PLA/DOPO 复合材料与之进行性能对比。通过极限氧指数与拉伸强度数值确定 DOPO-CNM 最佳的添加比例,DOPO-CNM 在 PLA 复合材料中发挥出氮-磷协效作用的同时还具有拉伸补强的效果。以差示扫描量热仪对 PLA 共混材料熔融行为进行表征,发现在 DOPO-CNM 15% 比例下 PLA 材料具有最大的熔融焓。以座滴法测量 PLA/DOPO-CNM 材料与水及二碘甲烷的不同接触角,从而计算得到材料表面自由能,通过比较可以发现,在 DOPO-CNM 10% 添加比例下其表面自由能接近 PLA。以动态热机械仪对体系的黏弹性行为进行比较,DOPO-CNM 的加入没有影响到 PLA 链段的玻璃化转变过程。以扫描电镜对不同比例的 DOPO 及 DOPO-CNM 的 PLA 复合材料进行微观形貌表征,显示 DOPO-CNM 与 PLA 分子链间存在较强的相互作用。

关键词:聚乳酸;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物;极限氧指数;拉伸强度;相容性

中图分类号:TQ351 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2022)02-0138-06

Effect of DOPO-cinnamamide Flame Retardant on Properties of Polylactic Acid

Feng Wanglong, Jin Liwei

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China)

Abstract: A compound of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphophenanthrene-10-oxide (DOPO) and cinnamamide(CNM) (DOPO-CNM), was extruded with polylactic acid (PLA) in different proportions. PLA/DOPO composite was also prepared for performance comparison. The optimum addition ratio of DOPO-CNM was determined by limiting oxygen index and tensile strength value. DOPO-CNM not only play synergistic flame retardancy effect, but also has a tensile reinforcing effect. The melting behavior of PLA blends was characterized by differential scanning calorimeter, and the maximum melting enthalpy was found at the ratio of 15% DOPO-CNM. The surface free energy of the material was calculated by measuring the different contact angles of the material with water and diiodomethane by the block drop method. By comparison, it was found that the surface free energy of the material was close to PLA at the addition ratio of 10% DOPO-CNM. The viscoelastic behavior of PLA composite system was compared by dynamic thermomechanical instrument. The addition of DOPO-CNM has no effect on the glass-transition process of PLA chain. The microstructures of composites with different DOPO-CNM proportions were characterized by scanning electron microscopy. The results show that there is strong interaction between DOPO-CNM and PLA.

Keywords: polylactic acid; 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphophenanthrene 10-oxide; limit oxygen index; tensile strength; compatibility

聚乳酸(PLA)作为一种可再生材料,由于其生物可降解性、良好的加工性能和优异的力学性能,在电器和汽车领域得到了广泛的应用^[1-2]。然而,PLA

的易燃性和燃烧过程中会产生严重的熔滴特性限制了其在电子设备和汽车内饰等现代行业中的应用。因此,如何获得环保高效的 PLA 阻燃材料一直是人

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务专项基金项目(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黏剂的研究

收稿日期:2021-12-05

引用格式:冯旺龙,金立维. DOPO- 肉桂酰胺阻燃剂对聚乳酸性能影响[J]. 工程塑料应用,2022,50(2):138-143.

Feng Wanglong, Jin Liwei. Effect of DOPO-cinnamamide flame retardant on properties of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):138-143.

们追求的目标之一^[3-6]。

在 PLA 基体中直接添加阻燃剂成分是目前最方便、最经济的选择方式之一,在近几年报道的 PLA 阻燃添加剂中,含磷化合物由于阻燃效果好成为较受青睐的添加助剂之一^[7-8]。人们已经开发了多种用于 PLA 阻燃的含磷阻燃剂,如已经商业化的产品聚磷酸铵基膨胀体系、次磷酸铝或二乙基磷酸铝和一些低聚化合物。Liao 等^[9]用 1,3-双(4-氨基苯甲酰氧基)丙烷和苯基二氯磷酸盐反应合成阻燃剂,并将其添加到 PLA 当中,当添加比例 5% 时,极限氧指数 (LOI) 最高达到 33.0%,随着添加比例增加 LOI 反而下降,达到 15% 比例时,LOI 甚至降低到 30% 以下。Wu 等^[10]使用苯膦酸二氯化物和对苯二胺反应制得长链磷氮阻燃剂—聚苯基磷酰苯二胺,从绿色环保角度来看,在合成过程中有氯化物产生,合成方式亟需改善,而且在 PLA 中添加最高 5% 比例时,LOI 仅为 30.5%。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 作为常用阻燃剂,分子含有苯环,含碳量高,在促进表面炭化方面具有优势,分子内含有磷,在燃烧时会产生磷酸、偏磷酸等使材料表面脱水进一步提高炭化程度,Liu 等^[11]用 DOPO 与 4,4'-二羟基二苯甲酮和 4,4'-二氨基苯甲酮 (DABP) 的合成物经环氧化、开环聚合后得到含磷固化剂 DOPO-E2,在改善环氧树脂的热稳定性和阻燃性能方面表现出很好的应用前景,质量减少 5% 时的分解温度 ($T_{5\%}$) 超过 316℃,LOI 在含磷量为 8% 时达到了 46%。

PLA 初始降解温度低,直接将 DOPO 与 PLA 复配会导致其热稳定性差、力学性能下降,针对这一缺陷,有学者在 DOPO 改性方面做了一些研究。Jia 等^[12]将多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 引入到 DOPO 结构中,合成的 DOPO-POSS 虽然可以提高 PLA 复合材料的热稳定性,但对 LOI 的提升效果差,添加 5% DOPO-POSS 至 PLA 中,LOI 为 21.7%,甚至远低于 PLA/5%DOPO (LOI 为 26.5%),直接将复合材料作冷成型加工拉伸强度为 62.5 MPa,经热处理后可提高至 65.1 MPa。Sheng 等^[13]曾用 DOPO 与马来酸 (MA) 反应合成了一种含磷二酸衍生物 (DOPO-MA),将其添加到 PLA/黄麻 (Jute) 复合材料中,制备的 DOPO-MA 虽然对 PLA/Jute (LOI 值为 21.6%) 复合材料在阻燃性能方面较 DOPO 有所改善,在添加 7% 的质量分数下,LOI 最高提高到了 29.3%,但含 DOPO-MA 的 PLA 复合材料的

力学性能却造成了较大损失,拉伸强度甚至降低到 25 MPa 左右。Wang 等^[14]将 DOPO 与 DABP 反应合成阻燃剂 DOPO-NH₂,与 PLA 复配组成共混材料,在加入 10% 时,共混材料 LOI 达到最高,为 36.0%,而此时的拉伸强度降低 20 MPa 左右,降低了 28.1%。笔者利用类似方法^[15]合成一种磷-氮共存的 DOPO 酰胺类阻燃剂。相比于其它 DOPO 衍生类阻燃剂,合成的 DOPO-肉桂酰胺 (DOPO-CNM) 阻燃剂,原料肉桂酰胺 (CNM) 来源于植物,具有生物环保特性,且在其较低含量下,能有效提高材料的 LOI。将其改性 PLA,并制备了 PLA/DOPO 复合材料与之进行对比。结果表明,DOPO-CNM 阻燃剂在 PLA 复合材料燃烧过程中表现出磷-氮协效阻燃作用,其末端酰胺基团可与 PLA 形成氢键,增强共混组分之间的相容性,改善其力学性能。

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;

DOPO-CNM: 自制;

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;

模块化转矩流变仪: PolyLab QC 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

微型注塑机: SZS-20 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

LOI 测定仪: HC-2 型, 南京江宁仪器分析厂;

万能拉伸试验机: CMT4000 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: PE Diamond 型, 美国 PerkinElmer 公司;

动态热机械分析仪: Q800 型, 美国 TA 公司;

接触角测量仪: DSA100 型, 德国 Kruss 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): 3400-I 型, 日本日立公司。

1.3 样品制备

(1) 共混材料的制备。

将 DOPO 和自制的 DOPO-CNM 分别以不同比例添加到 PLA 中, 具体方法如下: 称取总质量为 60

g 的物料, DOPO 及 DOPO-CNM 分别按质量分数 5%, 10%, 15%, 20% (添加 DOPO 分别标记为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 添加 DOPO-CNM 分别标记为 5[#], 6[#], 7[#], 8[#], 纯 PLA 标记为 0[#]) 进行添加, 在转矩流变仪中进行捏炼, 共混时控制内部温度 170℃, 时间 10 min。共混结束后, 分别收集样品后以高速粉碎机进行粉碎, 得到相应比例下的共混物料, 并将其置于 60℃ 的鼓风干燥烘箱中干燥 12 h, 置于干燥器待用。

(2) 注塑样条制备。

取上述共混后粒料, 用微型注塑机注塑成测试所需样条, 工艺参数设置为料筒温度 170℃, 模具温度 55℃, 注塑压力 65 MPa, 保压压力 45 MPa, 注塑时间 8 s, 保压时间 4 s。样条的形状为哑铃条、长条和圆片, 分别用于后续的测试。

1.4 性能测试

(1) LOI 表征。

试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 3 mm, LOI 测试前进行校准。按照 GB/T 2406-2009 进行测试。

(2) 力学性能表征。

力学性能测试: 按 GB/T 1040.1-2006 测定材料的拉伸强度, 注塑模腔拉伸段宽度 3.18 mm, 厚度 3.18 mm, 标距 7.62 mm, 测试条件为室温, 拉伸速度为 5 mm/min, 每个比例测试 5 个试样。

(3) 动态热机械性能表征。

样条尺寸为 80 mm × 4 mm × 10 mm, 利用动态热机械仪进行测试, 实验在空气氛围下选择双悬臂模式进行, 升温速率为 3℃/min, 频率为 1 Hz。在 30~100℃ 范围内测试复合材料的储能模量以及损耗因子 Tanδ。

(4) 接触角性能表征。

选用水为测试液对共混材料进行接触角测量, 测试所用圆片为直径 25 mm、厚度 1.6 mm, 测试前使用乙醇对样品表面进行擦拭处理并晾干。本研究采用的是座滴法, 以气-液-固三相夹角 θ 的大小作为判断润湿性好坏的依据。

(5) DSC 分析。

所有测定均在氮气保护下, 氮气流速为 30 mL/min, 升温速率为 10℃/min, 样品量为 5~10 mg, 先匀速升温到 180℃ 并保持 10 min 以消除样品的热历史, 冷却至室温后再次以相同速率升温扫描至 180℃, 取第二次升温过程曲线。

(6) SEM 分析。

将 PLA 复合材料样品的拉伸断面经真空喷金后, 在扫描电镜下放大 300 倍、700 倍及 1000 倍下视觉表征复合材料的微观形貌。

2 结果与分析

2.1 PLA 复合材料的 LOI 分析

图 1 为 DOPO 和 DOPO-CNM 不同添加量下 PLA 复合材料的 LOI。

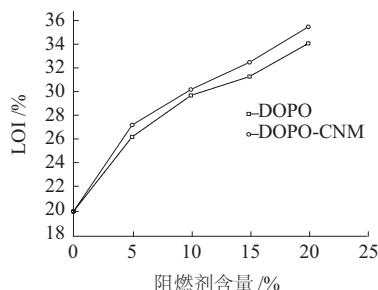


图 1 不同阻燃剂添加量下 PLA 复合材料的 LOI

由图 1 可知, PLA 复合材料的 LOI 随着阻燃成分添加比例的增加而逐步增加, 在 PLA 中保持质量分数 10% 以上的添加比例能使其 LOI 超过 30%, 且 DOPO-CNM 对 PLA 复合材料的阻燃效果优于 DOPO。这是由于 DOPO-CNM 不但类似于 DOPO, 在燃烧过程中会生成偏磷酸等促进复合材料表面炭化, 形成稳定的炭化层, 阻止可燃气体的进入和热量的传递, 而且接枝侧链中含有的氮会生成一氧化氮、二氧化氮等不燃气体, 起到了较为明显的协同阻燃效应。在 10%, 15% 和 20% 的添加比例下, 添加 DOPO-CNM 的 PLA 材料的 LOI 较添加 DOPO 的分别提高了 1.67%, 3.81% 和 4.08%, 可以看出 DOPO-CNM 产生的磷-氮协同效应随添加比例增加也在逐渐放大。

2.2 PLA 复合材料的拉伸性能分析

图 2 为不同阻燃剂添加比例下 PLA 复合材料拉伸强度。从图 2 可知, 在 PLA 中直接添加 DOPO 会大幅度降低其拉伸强度, 相对于 PLA 拉伸强度

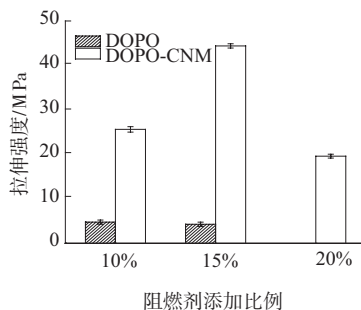


图 2 不同阻燃剂添加量下 PLA 复合材料的拉伸强度

60.5 MPa,添加 10% DOPO 以上时拉伸强度均低于 5.0 MPa,比例达到 20% 时,材料性能已经相当劣化而无法得到完整样条。而添加 DOPO-CNM 时对 PLA 的拉伸强度则表现出明显补强作用,在 DOPO-CNM 添加 15% 的比例下,复合材料具有 44.4 MPa 的拉伸强度,综合考量阻燃与拉伸性能,这一添加比例显然是最优选择。而 Wang 等^[14]在 PLA 体系的类似工作中,没有获得阻燃性和拉伸性较好的平衡。这可能是由于其采用的 DOPO-NH₂ 分子中含有大量苯环,影响了其分子链端的胺基与 PLA 长链间氢键的形成,进而使拉伸强度大幅度降低。而笔者合成的 DOPO-CNM 酰胺端分子链为直链,空间体积小,更有利于与 PLA 长链间氢键的形成。

2.3 PLA 复合材料的 DSC 分析

图 3 为不同 DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料的 DSC 图,表 1 为其 DSC 参数。

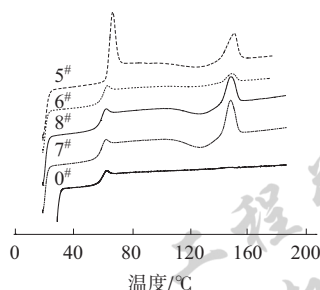


图 3 不同 DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料的 DSC 图

表 1 不同 DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料 DSC 参数

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
0 [#]	60.60	—	—
5 [#]	62.59	146.01	2.197 1
6 [#]	60.95	151.93	1.851 1
7 [#]	60.04	150.73	6.189 8
8 [#]	60.01	151.06	4.534 7

注: T_g , T_m 分别为玻璃化转变温度、熔点, ΔH 为熔融焓。

结合图 2 和表 1 可知, PLA 及 PLA/DOPO-CNM 复合材料在 60℃ 附近都出现了显著的玻璃化转变过程,对应于 PLA 相的玻璃化转变温度 T_g 。添加 DOPO-CNM 后,复合材料在 150℃ 处出现一个较为明显的热焓峰,添加比例为 10% 时,由于添加量较少,在 DOPO-CNM 在 PLA 分子链间形成的氢键的量不足,分子链发生相对位移更容易。在 15% DOPO-CNM 添加比例下 (7[#] 试样), PLA 复合材料 ΔH 出现极大值,为 6.189 8 J/g。此时, DOPO-CNM 与 PLA 分子间的分散性最佳。这可能是由于在此比例下, DOPO-CNM 与 PLA 的分散程度相对均匀, DOPO-CNM 分子与 PLA 长链之间形成更

多较为稳定的相互作用,因此,要使其熔融需要提供更多的能量来破坏这种相互作用力,使 PLA 分子链与分子链之间发生较为明显的位移,而 20% 的 DOPO-CNM 添加比例下, PLA 复合材料 ΔH 有部分降低,这是由于 DOPO-CNM 添加过多,会造成部分 DOPO-CNM 分子间作用力增加,形成少量团聚,使 PLA 分子链间作用力部分减弱。

2.4 PLA 复合材料的动态热机械性能分析

图 4 和图 5 分别是 DOPO-CNM 不同添加比例下 PLA 复合材料的储能模量和 $\text{Tan}\delta$ 随温度的变化。

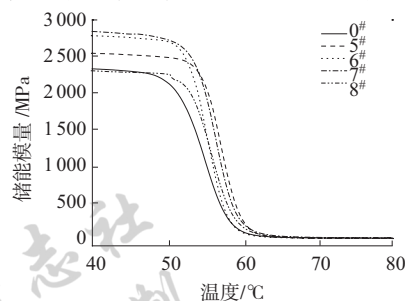


图 4 不同 DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料的储能模量

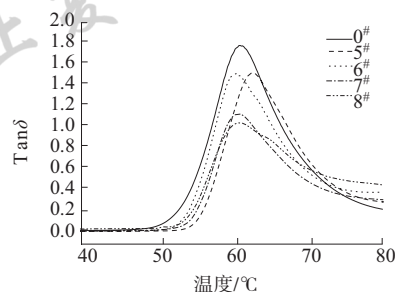
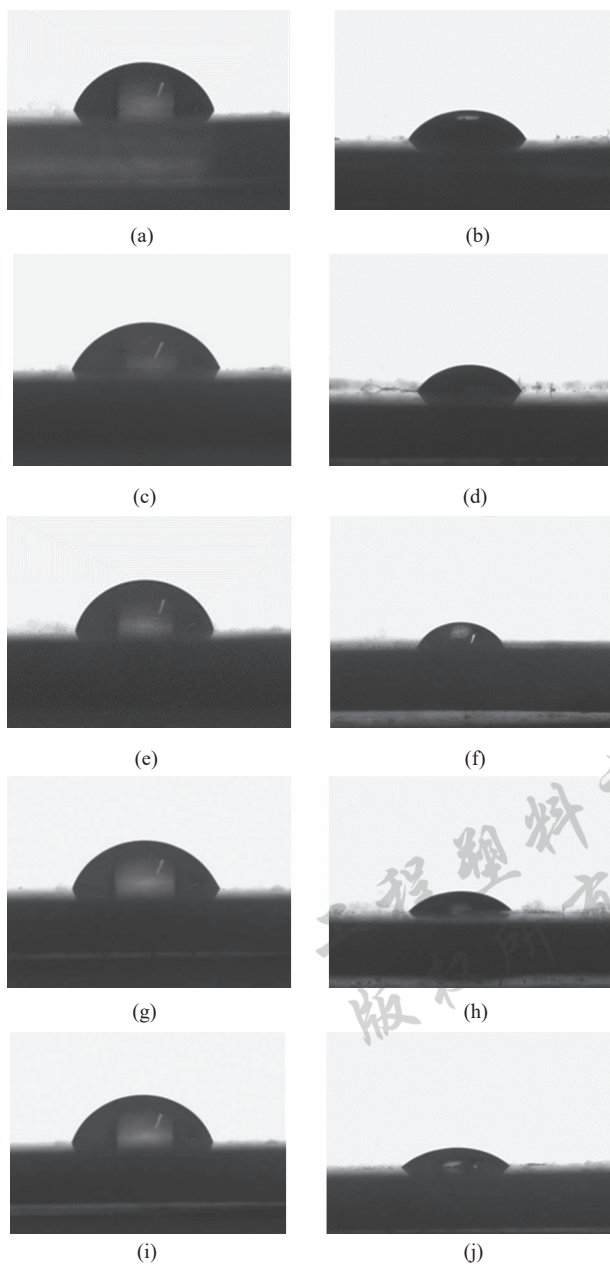


图 5 不同 DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料的 $\text{Tan}\delta$

从图 4 可以看出,10% 和 15% DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料 (6[#] 和 7[#] 试样) 的储能模量较 PLA 有所增强,基本上保持在 2 750 MPa 以上,添加到 20% 比例时 PLA 复合材料的储能模量却没有明显的变化。在玻璃态时,分子链完全处于被冻结的状态,而在 10% 和 15% 的复合比例下, DOPO-CNM 均可达到一个较为均匀的分散程度,与 PLA 构成了相对稳定的体系,表现为整个材料的刚性较强。随着温度的升高,分子链由冻结开始缓慢运动,当达到 T_g 附近时,储能模量急剧下降。从图 5 可以看出, PLA 复合材料的 $\text{Tan}\delta$ 峰顶温度在 60℃ 附近,表明此时的链段运动模式遵循 PLA 自身规律 (纯 PLA 的 T_g 为 60.5℃)。

2.5 PLA 复合材料的接触角分析

图 6 为不同 DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料与水及二碘甲烷的接触角。



a, b—0[#](测试液分别为:水、二碘甲烷); c, d—5[#](测试液分别为:水、二碘甲烷); e, f—6[#](测试液分别为:水、二碘甲烷); g, h—7[#](测试液分别为:水、二碘甲烷); i, j—8[#](测试液分别为:水、二碘甲烷)

图 6 不同 DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料与测试液接触角

由图 6 可知,随着 DOPO-CNM 添加比例的增加,PLA 复合材料的接触角大体呈现降低趋势,这是由于 DOPO-CNM 的添加在材料中引入极性的酰胺基团,增强对测试液小分子的吸引力,从而提升液滴在 PLA 复合材料表面的铺展性。当混合比例增加到 15% 以上时,侧链上酰胺基团极性作用更为明显地表现出来,PLA 复合材料的润湿性也随之增强,使液滴接触角发生显著降低。

表 2 为 PLA/DOPO-CNM 复合材料与水和二碘

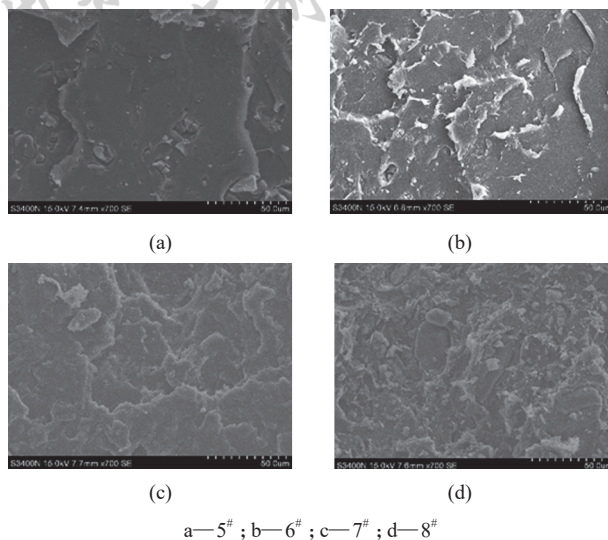
甲烷的接触角及计算得出的表面自由能。由表 2 结果可见,10% DOPO-CNM 比例下 PLA 复合材料的表面自由能基本保持了与 PLA 相似的低表面自由能,体现了 DOPO-CNM 添加比例与 PLA 共混材料表面自由能的非线性特点,在对复合材料进行涂饰等对表面性质有要求的加工过程中,可根据具体工艺选择合适添加比例。

表 2 PLA 复合材料与水和二碘甲烷的接触角及表面自由能

样品	接触角/ $^{\circ}$ (水)	接触角/ $^{\circ}$ (二碘甲烷)	表面自由能/ $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
0 [#]	74.06	54.04	31.99
5 [#]	71.17	51.30	33.55
6 [#]	75.05	54.24	31.88
7 [#]	70.79	49.94	34.31
8 [#]	65.25	45.20	36.90

2.6 PLA 复合材料的 SEM 分析

利用 SEM 对 PLA 复合材料的拉伸断面进行观察,可以分析其断面的微观形貌。图 7 为 DOPO-CNM 添加比例分别为 5%,10%,15% 和 20% 时,PLA 复合材料放大 700 倍下的 SEM 图。



a—5[#]; b—6[#]; c—7[#]; d—8[#]

图 7 不同 DOPO-CNM 添加比例下 PLA 复合材料 SEM 图

由图 7 可知,添加 5% DOPO-CNM 时 PLA 复合材料断面表面较为平坦整齐,而添加 10% DOPO-CNM 时,PLA 复合材料断面部分区域分散着少量褶皱或凸起,说明 DOPO-CNM 与 PLA 间的相容性在不断提高。随着 DOPO-CNM 在 PLA 中比例增加到 15% 时,拉伸断裂面呈现大量块状结构,阶梯层次加深,表明 PLA 和 DOPO-CNM 分子之间的扩散程度进一步改善。当 DOPO-CNM 用量为 20% 时,PLA 材料断面表面除了大量阶梯状小块外,部分区域分布着孔洞和大块凸起,甚至出现了裂纹,说明此时过多的 DOPO-CNM 破坏了相区间的联系,大幅

度降低了相容性,解释了拉伸强度在这一比例下出现急剧降低的宏观现象。

3 结论

(1) 通过 LOI 仪进行测试,添加 10% 以上 DOPO 或 DOPO-CNM 均能使 PLA 复合材料 LOI 保持在 30.0% 以上,而且 DOPO-CNM 对 LOI 提升效果优于 DOPO。

(2) 对各阻燃剂不同比例下 PLA 复合材料进行拉伸测试,添加 DOPO 的 PLA 复合材料拉伸强度均在 5.0 MPa 以下。在 15% 添加比例下, PLA/DOPO-CNM 复合材料仍能保持至 44.4 MPa。

(3) 通过对 PLA 复合材料进行熔融测试, DOPO-CNM 在 15% 添加量下复合材料的 ΔH 达到最大,为 6.1898 J/g,此比例下 DOPO-CNM 与 PLA 分子链间的分散性最佳。

(4) 采用动态热机械分析仪对 PLA 复合材料进行分析,在 10% 和 15% DOPO-CNM 添加比例下, PLA 复合材料储能模量基本上保持在 2750 MPa 以上,而 $\tan\delta$ 取得最大值时峰顶温度基本能保持在 60℃。

(5) 通过对接角进行分析, PLA 复合材料的接触角随 DOPO-CNM 的增加而降低, DOPO-CNM 超过 15% 添加量时,酰胺基团的极性作用也随之显现,接触角大幅度降低。

(6) 对 PLA 复合材料拉伸断面进行观察, DOPO-CNM 在 10% 添加量下,断面分布着部分褶皱,随着添加比例的增加,断面阶梯状加深,有大量块状区域出现,在 20% DOPO-CNM 添加量下, PLA 断面甚至出现孔洞和裂纹,复合材料劣化严重。

参考文献

- [1] Castro-Aguirre E, Iniguez-Franco F, Samsudin H, et al. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107(15):333–366.
- [2] Durante M, Formisano A, Boccarusso L, et al. Creep behaviour of polylactic acid reinforced by woven hemp fabric[J]. *Composites Part B Engineering*, 2017, 124(1):16–22.
- [3] Benjamin T, Bin Y, Bin F. Advances in flame retardant poly(lactic acid)[J]. *Polymers*, 2018. DOI:10.3390/polym10080876.
- [4] Maqsood M, Langensiepen F, Seide G. Investigation of melt spinnability of plasticized polylactic acid biocomposites-containing intumescent flame retardant[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139(1):305–318.
- [5] Tang Gang, Deng Deng, Chen Jun, et al. The influence of organo-modified sepiolite on the flame-retardant and thermal properties of intumescent flame-retardant polylactide composites[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 130(11):763–772.
- [6] Akar A O, Hacıaloglu J. Preparation and characterization of poly(lactic acid)composites involving aromatic diboronic acid and organically modified montmorillonite[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143(4):2 117–3 126.
- [7] Luo Hang, Zhou Feng, Yang Yunyun, et al. Synergistic flame-retardant behavior and mechanism of tris(3-nitrophenyl)phosphine DOPO in epoxy resins[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2018, 130:173–181.
- [8] Huo Siqu, Liu Zhitian, Wang Jun. Thermal properties and flame retardancy of an intumescent flame-retarded epoxy system containing phosphaphenanthrene, triazine-trione and piperidine[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 139:1 099–1 110.
- [9] Liao Fenghui, Ju Yaqing, Xiu Dai, et al. A novel efficient polymeric flame retardant for poly (lactic acid)(PLA): Synthesis and its effects on flame retardancy and crystallization of PLA[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120:251–261.
- [10] Wu Ningjing, Fu Guoliang, Yang Yue, et al. Fire safety enhancement of a highly efficient flame retardant poly(phenylphosphoryl phenylenediamine)in biodegradable poly(lactic acid)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 363(2):1–9.
- [11] Liu Yingling. Epoxy resins from novel monomers with a bis-(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-yl)-substituent[J]. *Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry*, 2010. DOI:10.1002/pola.10125.
- [12] Jia Lin, Zhang Wenchao, Tong Bin, et al. Crystallization, Mechanical and Flame-retardant Properties of Poly(lactic acid) Composites with DOPO and DOPO-POSS[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(7):871–879.
- [13] Sheng Cong, Tao Yu, Yan Li, 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, 60:1 716–1 723.
- [14] 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 and Calorimetry*, 2020, 145(2):331–343.
- [15] 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.
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.