

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.023

DOPO 基聚磷酰胺的合成及阻燃 PLA 性能

黄绍文^{1,3}, 龙丽娟¹, 王彦文¹, 胡继粗¹, 罗珊珊¹, 单春燕¹, 张凯¹, 何文涛²

(1. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014; 2. 黄冈师范学院化学化工学院, 湖北黄冈 438000; 3. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014)

摘要:以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 衍生物和螺环磷酸酯二酰氯 (SPDPC) 为单体, 聚合得到 DOPO 基聚磷酰胺 (PPPA) 阻燃剂。通过傅立叶变换红外光谱、核磁共振进行表征, 确定产物结构。将 PPPA 与聚乳酸 (PLA) 共混, 通过热重分析 (TG)、极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧、微型量热等测试方法, 考察其对 PLA 的热稳定性和阻燃性能的影响。TG 分析表明, 随着 PPPA 质量分数的增加, 复合材料的热稳定性略有降低, 固体残留量增多。在 PPPA 质量分数为 5% 时, 即可使复合材料垂直燃烧级别达到 V-0 级, LOI 由纯 PLA 的 20% 提高到 32.3%。微型量热表明, 当 PPPA 质量分数为 2.5% 时, 复合材料总热释放量为 23.0 kJ/g, 较纯 PLA 的 29.1 kJ/g 降低了 20.9%。

关键词:聚乳酸; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物; 聚磷酰胺; 阻燃剂

中图分类号: TQ569 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0124-07

Synthesis of DOPO based Polyphosphamide and Its Flame Retardant Properties of PLA

Huang Shaowen^{1,3}, Long Lijuan¹, Wang Yanwen¹, Hu Jicu¹, Luo Shanshan¹, Shan Chunyan¹, Zhang Kai¹, He Wentao²

(1. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China; 3. Guizhou Material technology Innovation Base, Guiyang 550014, China)

Abstract: A polyphosphamide (PPPA) flame retardant was prepared by the polymerization of a 9,10-dihydro-9-oxa-10-phospho-10-oxide (DOPO) derivative and spiro phosphate diacyl chloride (SPDPC) as monomers. The structure of the products was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, electrospray ionization-mass spectrometry and nuclear magnetic resonance. PPPA was blended with polylactic acid (PLA), and the thermal stability and flame retardancy properties of PLA composites were investigated by thermo gravimetric analysis (TGA), limited oxygen index (LOI), vertical combustion and micro calorimetry (MCC). The TGA shows that with the increase of the content of PPPA, the thermal stability of the composites decreases slightly while the residues increase. When the content of PPPA is 5%, the vertical flame retardant level of the composite can reach V-0, and the LOI is increased from 20% of pure PLA to 32.3%. The MCC shows that when the content of PPPA is 2.5%, the total heat release (THR) of the composite is 23.0 kJ/g, which decreases by 20.9% compared with 29.1 kJ/g of pure PLA.

Keywords: polylactic acid; 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-xide derivative; polyphosphamide; flame retardant

随着不可再生的石油资源日益消耗,以五大工程塑料为代表的石油基聚合物发展形势日趋严峻。并且,这类废弃塑料难以降解,通常采取焚烧、填埋的处理方法,对环境造成了严重的污染。因此,可再生、可降解材料成为了重要的研究发展方向。聚乳酸 (PLA) 是一种环境友好型的聚合物材料,以植物资源如玉米、工业木薯等所提取的淀粉为原料制成,

淀粉经水解、微生物发酵得到乳酸,再通过聚合反应合成不同分子量的 PLA,使用废弃后能被自然界中微生物完全降解,最终生成二氧化碳和水。此外,PLA 还具有良好的力学、光学和加工性能,在服装面料、包装材料、生物医用材料等诸多领域已经部分替代传统的石油基聚合物产品,具有广阔的发展前景。然而,PLA 作为脂肪族聚酯,极限氧指数 (LOI)

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52063007), 黔科合支撑 [2020]4Y226 号, 黔科合支撑 [2019]2867 号

通信作者: 何文涛, 博士研究生, 研究员, 主要从事磷系阻燃剂研究

收稿日期: 2021-07-22

引用格式: 黄绍文, 龙丽娟, 王彦文, 等. DOPO 基聚磷酰胺的合成及阻燃 PLA 性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 124-130.

Huang Shaowen, Long Lijuan, Wang Yanwen, et al. Synthesis of DOPO based polyphosphamide and its flame retardant properties of PLA [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 124-130.

仅为 20.5%,属于易燃材料,并且在燃烧时熔滴现象严重,极大地限制了其在汽车、家电以及电子电器领域的应用,因此,开发用于 PLA 的高效阻燃剂,提高 PLA 的热稳定性和阻燃性能具有重大的应用价值。

目前,有机磷系阻燃剂因其具有高效且环保的优点,广受业内人士的关注,发展迅速。其中 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)衍生物种类繁多,具有热稳定性好、阻燃效率高等优点,成为了研究热点。A. Buczko 等^[1]报道了在 DOPO 衍生物中引入 P—N 键能产生磷—氮协同作用,使阻燃效率明显提高。Wang Xinxin 等^[2]合成了双胺基作为端基的 DOPO 衍生物并应用于 PLA 中,在其质量分数为 5% 时即可达到 UL94 V-0 阻燃级别。Xie Xuexia 等^[3]合成了含有 DOPO 的磷酸酯聚合物作为阻燃剂,通过热重分析表明其具有较高的热稳定性($T_{10\%}$ 为 450℃)和残炭率(800℃ 残炭率为 37.5%)。笔者设计了主链为聚磷酰胺,侧链含有 DOPO 的聚合物阻燃剂(PPPA),使 DOPO 和磷—氮结构优势互补,发挥协同作用高效阻燃 PLA。

1 实验部分

1.1 主要原料

DOPO,4,4'-二氨基二苯甲酮(DABP),三氯氧磷(POCl_3):分析纯,北京华威锐科化工有限公司;

季戊四醇、三乙胺:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲苯:分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司;

甲醇、二氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃、 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

PLA:4032D,美国 Nature Work 公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:GTE35 型,科倍隆科亚机械制造有限公司;

注塑机:SZS-20 型,武汉瑞鸣仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:NEXUS 670 型,美国尼高力公司;

热重(TG)分析仪:Q50 型,美国沃特世公司;

核磁共振(NMR)仪:Bruker 600MHz 型,德国布鲁克公司;

垂直燃烧测试仪:CZF-5 型,北京卓锐科技有限公司;

LOI 测试仪:JF-3 型,南京市江宁仪器厂;

微量量热仪:MCC-2 型,苏州菲尼克斯有限公司;

司;

万能材料试验机:WDW-10C 型,上海华龙测试仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-5.5 型,承德市金建检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA FEG 250 型,美国 FEI 公司;

旋转流变仪:Mars 60 型,德国 Haake 公司。

1.3 阻燃剂制备

PPPA 合成路线如图 1 所示。

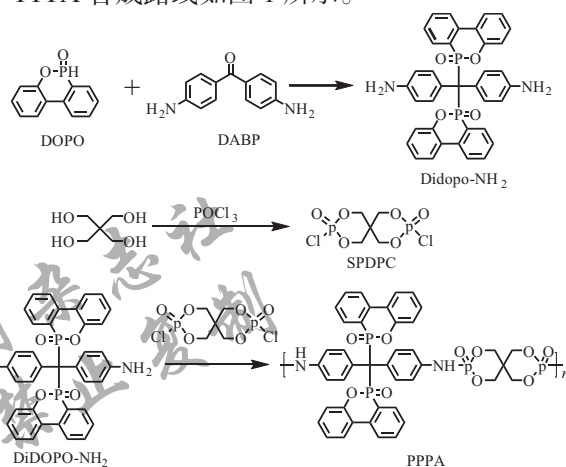


图 1 单体及 PPPA 合成路线

(1) 双-DOPO, 双(4-氨基苯基)甲烷(DiDOPO-NH₂)的合成。

DiDOPO-NH₂的合成参考之前的文献[4-5],取 DOPO 51.88 g (0.24 mol), DABP 8.49 g (0.04 mol) 加入圆底烧瓶中,置换氮气,加热至 180℃ 反应 4 h,加热过程中固体粉末逐渐变为液体。反应结束后降温至 110℃,缓慢滴加甲苯 150 mL,产物析出,得到悬浊液,抽滤得到粗产物,再分别用四氢呋喃、甲醇 200 mL 洗涤,得到淡黄色固体粉末 19.55 g,产率 78%。

(2) 螺环磷酸酯二酰氯(SPDPC)的合成。

SPDPC 的合成参考文献报道[6],取季戊四醇 13.61 g (0.1 mol),三氯氧磷 100 mL 加入单口瓶中,接冷凝管,置换氮气后接酸性尾气接收装置,110℃ 下反应 6 h,产物呈白色粉末析出,HCl 不再生成后,反应结束。过滤,白色粉末先用四氯化碳洗涤,再用无水乙醇洗涤,在真空干燥箱中 80℃ 烘干,得到产物 20.21 g,产率 86%。未反应的三氯氧磷减压蒸馏回收,废液缓慢加入室温水,再用碱中和。

(3) 聚磷酰胺(PPPA)的合成。

取 DiDOPO-NH₂ 6.26 g (0.01 mol), SPDPC 2.35 g (0.01 mol), 三乙胺 4.04 g (0.04 mol), 无水 DMF 50 mL 加入单口瓶中, 置换氮气后, 80℃ 下反应 12 h, 白色粉末产物析出, 过滤, 去离子水洗涤后, 用甲醇/二氯甲烷体积分数之比为 1/3 的混合溶剂 100 mL 洗涤, 烘干后得到产物 7.56 g, 产率 96%。

1.4 PLA 阻燃样品制备

PLA 和 PPPA 在鼓风干燥箱中 90℃ 烘干 4 h; PPPA 以质量分数 2.5%, 5%, 7.5%, 10% 与 PLA 混合, 分别记为 PLAR2.5, PLAR5, PLAR7.5, PLAR10, 通过双螺杆挤出机熔融挤出, 加工温度 130~190℃。PLA 阻燃样品配比数据列于表 1 中, 注塑制备测试样品, 加工温度 110~170℃。

表 1 PLA 阻燃样品配比 (质量分数) %

样品	PPPA	PLA
PLAR2.5	2.5	97.5
PLAR5	5	95
PLAR7.5	7.5	92.5
PLAR10	10	90

1.5 性能测试与表征

NMR 测试: DiDOPO-NH₂ 测试溶剂为氘代 DMF, PPPA 测试溶剂为氘代甲醇与氘代氯仿的体积比为 1:1 的混合溶剂。

FTIR 测试: KBr 压片。

TG 分析: 室温至 700℃, 氮气气氛, 气体流速为 60 mL/min, 升温速率 10℃/min。

垂直燃烧按照 GB/T 2408-2008 测试, 尺寸为 125 mm × 13 mm × 3.2 mm。

LOI 按照 GB/T 2406-2009 测试, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm。

微型量热 (MCC) 测试: 升温速率 1℃/s, 测试温度室温至 800℃, 氧气流量 20 mL/min, 氮气流量 80 mL/min。

SEM: 炭层无需喷金, 将平整面向上, 通过导电胶粘贴于样品盘上即可进样。加速电压 20 kV。

拉伸性能按照 GB/T 1040.1-2006 测试, 试样尺寸 135 mm × 10 mm × 4 mm, 拉伸速率为 50 mm/min, 标距 50 mm。

弯曲性能按照 GB/T 9341-2000 测试, 弯曲速率 2 mm/min, 样品尺寸 80 mm × 10 mm × 4 mm。

流变测试: 夹具直径为 25 mm, 间距为 1 mm, 频率为 0.05~100 Hz, 测试温度为 175℃, 固定应变 1%。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

DOPO, DiDOPO-NH₂, PPPA 的 FTIR 对比图如图 2 所示, 在 DOPO 谱图中 2384 cm⁻¹ 处的峰为 P—H 伸缩振动峰, 在 DiDOPO-NH₂ 谱图中该峰消失, 并且由于胺基上 N—H 伸缩振动的影响, DiDOPO-NH₂ 在 3400 cm⁻¹ 左右的吸收峰相较于 DOPO 也有所变化。PPPA 谱图中, 3400 cm⁻¹ 左右的宽峰变弱说明胺基发生反应, 1710 cm⁻¹ 处为 SPDPC 上 P=O 双键伸缩振动峰, 1349 cm⁻¹ 处为 P—N 键伸缩振动峰, 说明了聚合反应的发生。

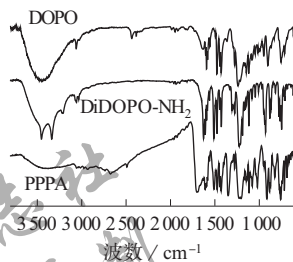


图 2 DOPO, DiDOPO-NH₂, PPPA 的 FTIR 谱图对比

2.2 NMR 分析

DiDOPO-NH₂ 和 PPPA 的 ³¹P-NMR 谱图见图 3。

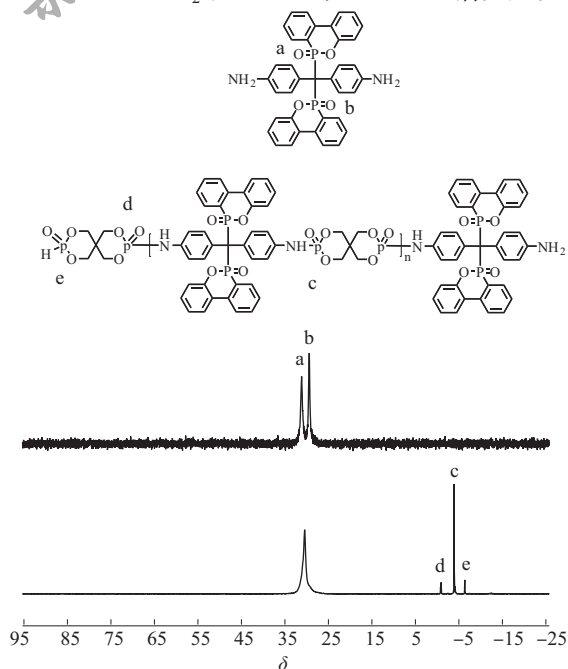


图 3 DiDOPO-NH₂ 和 PPPA 的 ³¹P-NMR 谱图

DiDOPO-NH₂ 的 ³¹P-NMR 图谱中, 有 δ 为 29.40, 31.16 处的两个峰, 对应结构中的两个 P 原子, 这可能是因为分子结构中心的季碳原子连接的 4 个基团刚性强, 空间阻力大, 导致其 σ 键不能自由旋转, 从而存在构象异构体, 使两个 P 原子化学环境不同, 在 NMR 检测中出现了两个峰, Liu Yingling^[5]

在 DOPO 衍生物的研究中有此报道。PPPA 的 ^{31}P -NMR 图谱中, δ 在 30.50 处为 DiDOPO-NH₂ 基团上的 P, δ 在 -3.91 处是聚合物链上的 P, δ 在 -0.92, -6.35 处为聚合物末端的 P。相比较,在 δ 约为 30 这个位置,由 DiDOPO-NH₂ 的两个尖峰变成了 PPPA 的一个宽峰,是因为 DiDOPO-NH₂ 单体聚合后,构象异构更多更复杂,多种结构的信号叠加形成了宽峰。以上表明已经成功得到目标产物 PPPA。

2.3 TG 分析

DOPO, DDOPO-NH₂, PPPA 的热降解行为对比如图 4 所示,相关数据列于表 2 中。 $T_{5\text{wt}\%}$ 为损失质量 5% 时的温度,分析其变化,DiDOPO-NH₂ 比 DOPO 高 98℃,但聚合后 PPPA 比 DiDOPO-NH₂ 低 60℃。根据 N. M. Neisius 等^[7] 实验以及高斯模拟计算的结果,DOPO 与额外的芳香体系的 $\pi-\pi$ 相互作用,能形成挥发性更低、稳定性更高的构型,并且双 DOPO 衍生物分子空间位阻更大,结构刚性更强,而 P—N 键比 P—C 键弱。所以,DOPO 的活泼 P—H 键反应形成稳定的 P—C 键、苯环结构的引入和双 DOPO 结构的形成,多因素叠加使得 DiDOPO-NH₂ 的初始分解温度大幅度提高;在 DiDOPO-NH₂ 与 SPDPC 反应生成 PPPA 后,由于 P—N 键的生成以及螺环结构稳定性不如 DiDOPO-NH₂^[8],导致 PPPA 分解温度有所降低。Liu Chuanchuan 等^[9] 曾报道残炭率的变化, α -胺基能固定 P—C 键裂解产生的 C· 自由基,所以 DiDOPO-NH₂ 在热降解过程中磷氮协同起到促进炭层形成的作用,残炭率由 3.1% 大幅提升至 23%。PPPA 的磷含量比 DiDOPO-NH₂ 高,所以残炭率也较高^[4]。

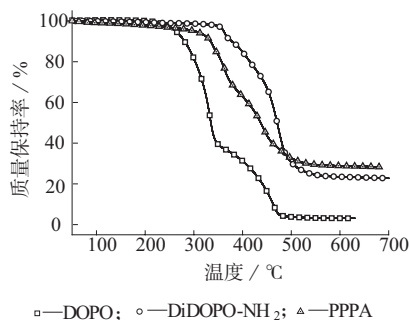


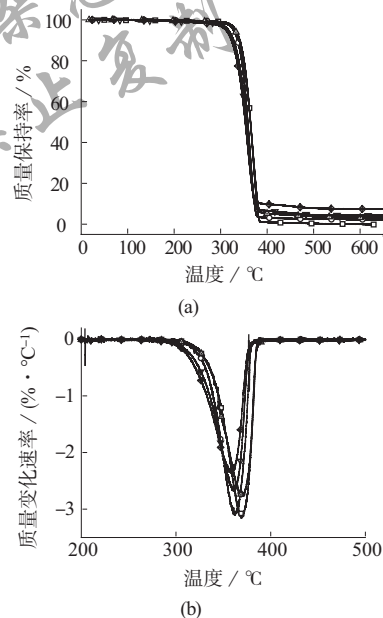
图 4 DOPO, DiDOPO-NH₂, PPPA 的 TG 曲线

表 2 DOPO, DiDOPO-NH₂, PPPA 的 TG 分析数据

样品	$T_{5\text{wt}\%}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%
DOPO	263	3.1
Didopo-NH ₂	361	23.3
PPPA	301	28.8

对纯 PLA 以及阻燃 PLA 复合材料进行 TG 分

析,其 TG, DTG 曲线如图 5 所示,相关数据列于表 3 中, T_{max} 为质量损失最快时的温度,即 DTG 曲线的最低点。对比纯 PLA 以及 PLA 复合材料的 $T_{5\text{wt}\%}$ 和 T_{max} 可知,复合材料的热稳定性呈现随 PPPA 添加量增大而下降的趋势,这可能是因为 PPPA 存在伯胺基,在加热过程中与 PLA 发生了胺酯交换反应,导致 PLA 降解,分子量变小,稳定性降低。在 600℃ 时,纯 PLA 的残炭率仅为 0.1%,复合材料的残炭率如果不考虑 PPPA 与 PLA 的相互作用,按照各自 TG 数据来计算,当 PPPA 质量分数为 2.5% 时,残炭率为 0.82%,其它组分相应为 1.54%, 2.25%, 2.97%。但 PLA 复合材料的残炭率实际上分别为 2.3%, 3.2%, 4.2%, 7.4%。这说明了 PPPA 和 PLA 在热降解过程中发生了反应,使更多物质形成炭层。其机理可能是由于 PPPA 降解产生的含磷自由基能捕获 PLA 降解时产生的 H·、HO· 自由基形成磷酸类物质,并且催化 PLA 基体的炭化^[10]。



□—PLA; ○—PLAR2.5; △—PLAR5; ▽—PLAR7.5; ◆—PLAR10
a—TG 曲线; b—DTG 曲线

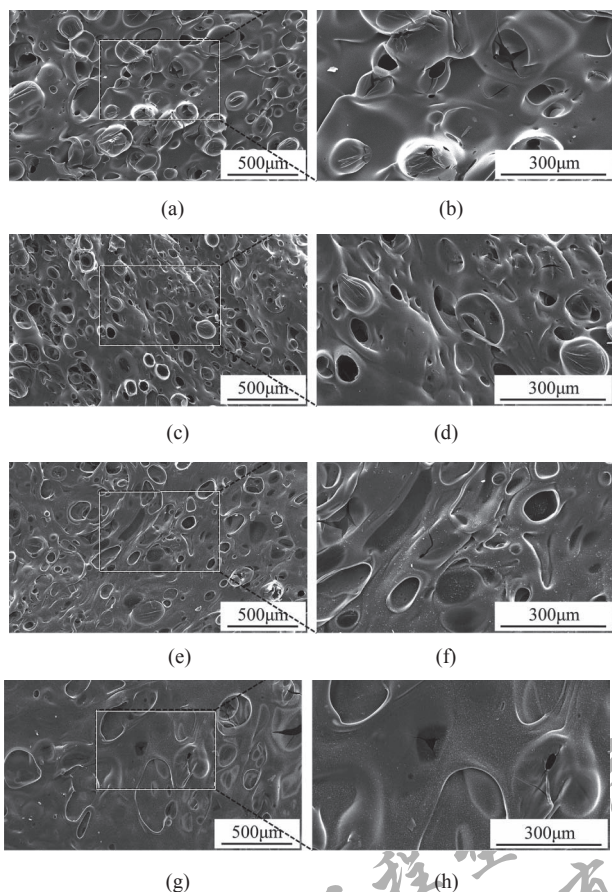
图 5 纯 PLA 和阻燃 PLA 复合材料在氮气下的 TG 及 DTG 曲线

表 3 纯 PLA 和阻燃 PLA 复合材料的 TG 及 DTG 数据

样品	$T_{5\text{wt}\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%
纯 PLA	332	370	0.1
PLAR2.5	327	365	2.3
PLAR5	330	367	3.2
PLAR7.5	316	360	4.2
PLAR10	311	359	7.4

2.4 炭层分析

为了进一步探究复合材料在燃烧过程中 PPPA 对 PLA 的催化成炭能力,将复合材料在马弗炉中



a—PLAR2.5; b—a的局部放大图; c—PLAR5;
d—c的局部放大图; e—PLAR7.5; f—e的局部放大图;
g—PLAR10; h—g的局部放大图
图6 复合材料炭层的SEM照片

700℃加热10 min,用SEM观察其炭层形貌,如图6所示。PLAR2.5燃烧形成的炭层存在大量气泡和少量穿孔,从PLAR2.5到PLAR10,炭层平整度逐渐升高,气泡和穿孔变少,致密度明显上升。结合复合材料TG分析测试,说明PPPA含量的增加能使复合材料燃烧时,形成更多更致密的炭层,这些炭层能有效地阻隔氧气和热源,起到凝聚相阻燃的作用。

2.5 阻燃性能测试

对纯PLA和PLA复合材料进行了UL94垂直燃烧测试和LOI测试,测试数据列于表4。纯PLA第一次点火后,火焰持续蔓延,试样燃烧至夹具,有熔滴且携带火焰点燃脱脂棉,未通过测试,LOI仅为20%,属于易燃材料。PLAR2.5和PLAR5第一次点火后有熔滴且携带火焰,但火焰迅速熄灭,未能点燃脱脂棉。PLAR2.5样条持续燃烧时间(t_1)为12.3 s,达到V-1级,LOI上升至27.1%;PLAR5样条 t_1 为2.0 s,达到V-0级,LOI值上升至32.3%;PLAR7.5和PLAR10熔滴不携带火焰, t_1 均很短,达

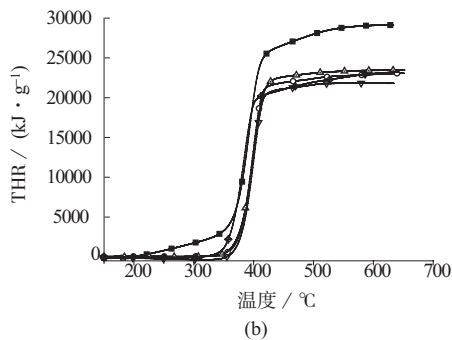
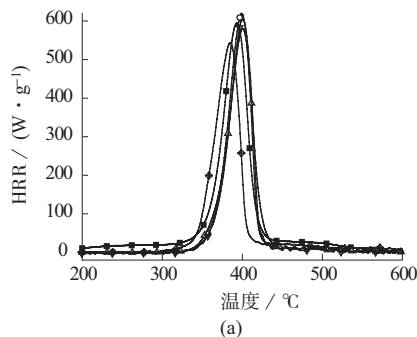
到V-0级,LOI略有上升,分别为33.4%和35.4%。4种阻燃试样第二次点火后熔滴均不携带火焰。垂直燃烧和LOI测试说明合成的PPPA阻燃剂对PLA有明显的阻燃作用。在垂直燃烧测试时,纯PLA是在燃烧过程中才发生熔滴,而PLA复合材料在点火过程就发生了熔滴,并且熔滴比纯PLA更为严重,说明PPPA会加剧PLA的熔滴现象。熔滴能从火焰区带走大量的热量,起到阻燃的作用,这也是PLA复合材料在垂直燃烧测试时,二次点火后,火焰持续燃烧的时间(t_2)比 t_1 短的原因^[11]。

表4 纯PLA和阻燃PLA复合材料的UL94垂直燃烧测试及LOI

样品	垂直燃烧测试				LOI / %
	t_1 / s	t_2 / s	熔滴	引燃脱脂棉	
纯PLA	燃尽	-	有	是	NR
PLAR2.5	12.3	2.2	有	否	V-1
PLAR5	2.0	0.8	有	否	V-0
PLAR7.5	1.2	0	有	否	V-0
PLAR10	0.5	0	有	否	V-0

2.6 MCC分析

MCC测试是毫克级样品,在热解器中以恒定的升温速率加热分解,再由惰性气体带出至燃烧室充分燃烧,通过测量燃烧热来评估样品的燃烧性能。纯PLA和PLA复合材料的热释放速率(HRR)曲线和总热释放量(THR)曲线见图7,数据见表5。从HRR峰值(PHRR)来看,PLAR2.5高于纯PLA,说明阻燃剂主要是气相火焰抑制作用,PPPA在添



■—PLA; ○—PLAR2.5; ▲—PLAR5; ▼—PLAR7.5; ◆—PLAR10
a—HRR; b—THR

图7 纯PLA和阻燃PLA复合材料的HRR及THR曲线

加量少时成炭能力有限,凝聚相阻燃效果不够强;当添加量上升,可观测到 PLAR10 的 PHRR 明显降低。A. Buczek^[1] 和 B. Irina 等^[12] 将 DOPO 衍生物应用于 PA6 中时,也报道了类似现象。从总热释放曲线来看,4 种 PLA 复合材料的总热释放量 (THR) 相较于纯 PLA,分别下降了 20.9%,19.6%,25.1%,20.3%,说明了 PPPA 的加入能有效降低 PLA 燃烧的危险性。

表 5 纯 PLA 和阻燃 PLA 复合材料的 MCC 测试特征数据

样品	PHRR/(W·g ⁻¹)	THR/(kJ·g ⁻¹)	最大热释放温度/℃
纯 PLA	594	29.1	394
PLAR2.5	619	23.0	399
PLAR5	580	23.4	397
PLAR7.5	604	21.8	400
PLAR10	543	23.2	385

2.7 流变行为研究

为研究 PPPA 对 PLA 熔体流动性的影响,解释 PLA 复合材料熔滴加剧的现象,对 PLA 复合材料的流变行为储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和复数黏度 (η^*) 随频率的变化进行表征,相关曲线如图 8 所示。

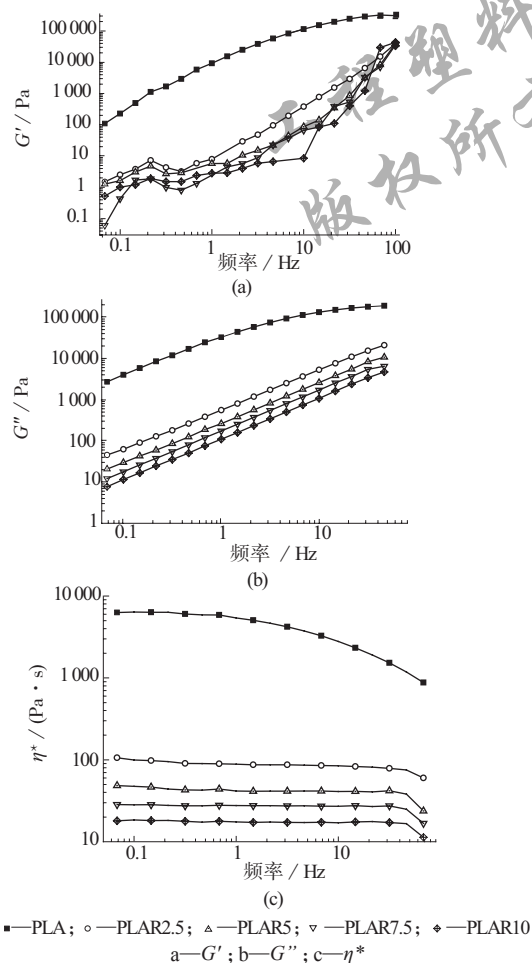


图 8 纯 PLA 和阻燃 PLA 复合材料的流变曲线

由图 8 可知, G' , G'' , η^* 在 PPPA 加入后均下降,并且随着 PPPA 含量的增加, G' , G'' , η^* 越来越低,说明 PPPA 对 PLA 有明显的塑化作用^[13]。

总结结果可对 PPPA 阻燃 PLA 的机理作出分析。从垂直燃烧和流变测试来看, PPPA 对 PLA 的塑化作用使得复合材料在燃烧时会发生更剧烈的熔滴,带走大量的热量。从 TG 分析和 SEM 得知, PPPA 有促进成炭的作用,固定更多的物质形成炭层并隔绝氧气和热源,这一点在 MCC 的 THR 上有明显的体现。另外, PPPA 在分解时可能会生成惰性的 NH_3 , $\text{P}\cdot$, $\text{PO}\cdot$ 等自由基,可以稀释可燃气体、捕获可燃自由基,即可能存在气相火焰抑制作用, Wu Ningjing 等^[14] 在一种聚磷酰胺阻燃剂 (PPDA) 的研究中有此报道。

2.8 力学性能测试

纯 PLA 和阻燃 PLA 复合材料的应力-应变曲线如图 9 所示,相关力学性能列于表 6。由表 6 可知,随着 PPPA 含量的增加,PLA 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率呈现降低的趋势,材料变脆。这可能是因为 PPPA 的塑化作用随含量的增加而变强,以及含量增加后分布不均匀,容易团聚并出现应力集中^[15]。PLAR2.5, PLAR5 和 PLAR7.5 的缺口冲击强度相较于纯 PLA 略有提高。可能是因为加入的 PPPA 有吸收冲击能量的作用^[16]。PLAR10 的缺口冲击强度较低,则可能是前文所述出现了应力集中。

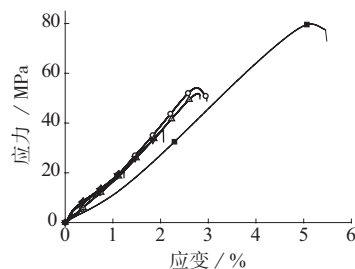


图 9 纯 PLA 和阻燃 PLA 复合材料的应力-应变曲线

表 6 纯 PLA 和阻燃 PLA 复合材料力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
纯 PLA	80.02	5.65	111.35	3.226
PLAR2.5	55.43	2.63	93.38	3.895
PLAR5	53.33	2.48	80.66	3.352
PLAR7.5	40.39	2.04	46.01	3.266
PLAR10	19.65	1.04	23.10	2.579

3 结论

(1) 成功合成了一种 PPPA 阻燃剂,将 PPPA 加入 PLA 制备阻燃 PLA 复合材料,并对其进行分析

表征。

(2) TG 分析表明, PPPA 会使 PLA 的分解温度下降,热稳定性下降。

(3) 炭层 SEM 表明, PPPA 含量的增加,能明显提升复合材料的成炭性。

(4) 阻燃性能测试表明, PPPA 的质量分数为 2.5% 时,阻燃 PLA 复合材料通过达到 V-1 级, LOI 为 27.1%, 当 PPPA 质量分数为 5% 时,阻燃 PLA 复合材料达到 V-0 级, LOI 为 32.3%。

(5) MCC 测试表明, PPPA 的引入能降低 PLA 的 THR 约 20%, 降低 PLA 燃烧的危险性。PPPA 对 PLA 表现出高效良好的阻燃效果。

(6) 流变测试表明, PPPA 对 PLA 有明显的塑化作用。对阻燃机理的分析认为 PPPA 为气相、凝聚相阻燃和熔滴带走热量三个方面协同作用。

(7) 力学性能测试表明, PPPA 的引入会降低 PLA 的拉伸强度、弯曲强度, 在低添加量时, 缺口冲击强度略有提高。

参考文献

- [1] Buczek A, Stelzig T, Bommer L, et al. Bridged DOPO derivatives as flame retardants for PA6[J]. *Polym Degrad Stabil*, 2014, 107:158-165.
- [2] Wang Xinxin, He Wentao, Long Lijuan, et al. A phosphorus-and nitrogen-containing DOPO derivative as flame retardant for polylactic acid (PLA)[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2020. doi. org/10.1007/s10973-020-09688-7.
- [3] Xie Xuexia, Zhou Wang, Zhang Kun, et al. Novel phosphorous-nitrogen containing poly(aryl etherketone)s: Synthesis, characterization, and thermal properties[J]. *Des Monomers Polym*, 2013, 16(1):38-46.
- [4] Wu Chuanshao, Liu Yingling, Chiu Yieshun, et al. Synthesis and characterization of new organosoluble polyaspartimides containing phosphorus[J]. *Polymer*, 2002, 43(6):1 773-1 779.
- [5] Liu Yingling. Epoxy resins from novel monomers with a bis-(9, 10-dihydro-9-oxa-10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-yl-) substituent[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2002, 40:359-368.
- [6] Wu Denghui, Zhao Peihua, Liu Yaqing, et al. Halogen free flame retardant rigid polyurethane foam with a novel phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant[J]. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131:39 581-39 587.
- [7] Neisius N M, Lutz M, et al. Synthesis of DOPO-based phosphonamides and their thermal properties[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53:2 889-2 896.
- [8] Xu Guoyong, Cheng Jinyang, Wu Huiyang, et al. Functionalized carbon nanotubes with oligomeric intumescent flame retardant for reducing the agglomeration and flammability of poly(ethylene vinyl acetate) nanocomposites[J]. *Polym Composite*, 2013, 34(1):109-121.
- [9] Liu Chuanchuan, Yao Qiang. Design and Synthesis of Efficient Phosphorus Flame Retardant for Polycarbonate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(31):8 789-8 796.
- [10] 昌琪峰, 龙丽娟, 何文涛, 等. 一种桥链 DOPO 衍生物的合成及对聚乳酸的阻燃性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(5):30-35.
Chang Qifeng, Long Lijuan, He Wentao, et al. Synthesis of a type of bridged DOPO derivative and its application as flame retardant in poly(lactic acid)[J]. *Polymer Material Science Engineering*, 2017, 33(5):30-35.
- [11] Jing Jian, Zhang Yan, Fang Zhengping. Diphenolic acid based biphenylphosphate on the properties of polylactic acid: Synthesis, fire behavior and flame retardant mechanism[J]. *Polymer*, 2017, 108:29-37.
- [12] Irina B, Maria P F, Czech-Polak J, et al. Effect of meltable triazine-DOPO additive on rheological, mechanical, and flammability properties of PA6[J]. *Polymers*, 2015, 7(9):1 541-1 563.
- [13] Lan Xiaorong, Liu Xiaoting, Hua Sun, et al. Effect of poly (acrylic acid) on the rheological and thermal properties of poly (lactic acid) [J]. *Acta Polym Sin*, 2013, 7:922-927.
- [14] 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]. *J Hazard Mater*, 2019, 363:1-9.
- [15] Ma Xiaobing, Yun Han, Wu Ningjing, et al. Superior water-resistant poly(2-hydroxyethyl methacrylate phosphate) flame retardant and a transparent, flame-retardant, and biodegradable poly(lactide)blend film[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(3):1 314-1 323.
- [16] Xiong Zhengquan, Zhang Yan, Du Xiaoyang, et al. Green and scalable fabrication of core-shell biobased flame retardants for reducing flammability of polylactic acid[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(9):8 954-8 963.