

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.024

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

覃康培^{1,2}, 庞永艳², 刘引烽¹, 郑文革²

(1. 上海大学, 上海 200444; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

摘要: 通过两步反应制备含 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 的大分子阻燃剂: 第一步, 对聚丁二烯的双键进行部分环氧化 (环氧化程度分别为 20% 和 30%), 得到环氧化聚丁二烯 (EPB); 第二步, DOPO 与 EPB 反应得到两种阻燃剂 EPB20%-DOPO 与 EPB30%-DOPO。利用核磁共振氢谱与傅里叶变换红外光谱确定阻燃剂的化学结构, 通过热重分析得到 EPB20%-DOPO 与 EPB30%-DOPO 的初始热分解温度分别为 309.6℃ 和 193.1℃。将两种阻燃剂与 PLA 复合制备 PLA 阻燃复合材料, 测试了其热稳定性、流变行为、阻燃性能以及拉伸性能。结果表明, 与纯 PLA 相比, 复合材料的初始热分解温度有所降低, 但高温热稳定性得到提高, EPB-DOPO 的加入减小了复合材料的黏度。添加质量分数为 10% 和 15% 的 EPB30%-DOPO 后, 复合材料的极限氧指数由纯 PLA 的 21.0% 分别提升至 28.0% 和 28.5%, 垂直燃烧阻燃等级均达到 V-0 级。添加 EPB20%-DOPO 后, 复合材料的断裂伸长较纯 PLA 变大, 而添加 EPB30%-DOPO 时, 断裂伸长率减小, 两种阻燃剂均使复合材料的拉伸强度降低。

关键词: 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物; 大分子阻燃剂; 聚丁二烯; 环氧化; 聚乳酸

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0129-08

Preparation of Epoxidized Polybutadiene Modified by DOPO and Its Application in Flame Retardant Modification of PLA

Qin Kangpei^{1,2}, Pang Yongyan², Liu Yinfeng¹, Zheng Wenge²

(1. Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The macromolecular flame retardants were prepared by two steps: first, the double bonds of polybutadiene were partially epoxidized (the epoxy degree was set to 20% and 30%) to obtain epoxidized polybutadiene (EPB), and second, the 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) was reacted with EPB to obtain two products with different epoxy degrees, EPB20%-DOPO and EPB30%-DOPO. The chemical structure of the product was determined with ¹H-NMR and FTIR. TG test results show that the initial thermal decomposition temperatures of EPB20%-DOPO and EPB30%-DOPO are 309.6℃ and 193.1℃, respectively. Then, the poly(lactic acid) (PLA) flame-retardant composites were prepared by blending PLA with EPB20%-DOPO and EPB30%-DOPO as macromolecular flame retardants, and the thermal stability, rheological behavior, flame retardant properties and tensile properties of the composites were characterized. The results show that, compared with pure PLA, the initial thermal decomposition temperatures of the composites decrease, but the thermal stability at high temperature increases, and the addition of EPB-DOPO reduces the viscosity of the system. When 10 wt% and 15 wt% EPB30%-DOPO were added, the limiting oxygen index of PLA flame retardant composite increases from 21.0% of pure PLA to 28.0% and 28.5% respectively, and V-0 flame retardant level of vertical combustion can be achieved. When EPB20%-DOPO is added, the elongation at break of the composite is larger than that of pure PLA, while when EPB30%-DOPO is added, the elongation at break decreases, and both of them reduce the tensile strength of the PLA flame retardant composite.

Keywords: DOPO; macromolecular flame retardant; polybutadiene; epoxidation; poly(lactic acid)

基金项目: 浙江省公益技术应用研究计划项目 (LGG19E030003), 宁波市科技创新 2025 重大专项 (2018B10015), 宁波市自然科学基金项目 (2018A610033, 2019A610031)

通讯作者: 庞永艳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为聚合物发泡材料及聚合物阻燃 E-mail: yongyan.pang@nimte.ac.cn

收稿日期: 2020-03-05

引用格式: 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.

近年来,因石化资源日益短缺,全球能源形势日趋严峻,同时,难降解的废弃塑料造成全球白色污染,严重影响生态环境。在能源问题和环境问题的双重压力下,聚乳酸(PLA)应运而生。PLA使用可再生植物资源(如玉米、木薯等),经生物发酵获得单体,再经化学合成制备,其使用后在特定条件下完全降解,最终生成二氧化碳和水,不会污染环境。因此,PLA是一种新型的生物基及生物降解高分子材料,兼具资源和环境优势^[1-2]。然而,PLA非常容易燃烧,其极限氧指数(LOI)在20%左右,燃烧时熔滴严重。这制约了PLA在电子电器、汽车等领域的应用。因此,PLA的阻燃改性研究具有重要意义^[3-4]。

通常,PLA的阻燃主要是通过引入添加型阻燃剂实现,包括溴系、磷系、氮系、膨胀型、硅系阻燃剂及无机阻燃剂等^[5-9]。Shan Xueying等^[6]将一步沉淀法得到的掺杂锌的镍铝双氢氧化物与商品阻燃剂六苯氧基环三磷腈混合,并向PLA中添加10%(质量分数,下同)的该类混合物,阻燃等级可达到UL-94 V-0级。Long Lijuan等^[7]将三种桥连的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的衍生物用于PLA阻燃,在添加10% DiDOPO1(乙基桥连DOPO),或添加5% DiDOPO2(苯乙基桥连DOPO)或5% DiDOPO3(2-乙基萘桥连DOPO)时,体系可以达到V-0阻燃级别。Jin Xiaodong等^[8]将20%三聚氰胺和膨胀型石墨按照1:3比例加入到聚酰胺11中,体系可以达到UL-94 V-0级,LOI达32.3%。K. C. Cheng等^[9]通过在PLA中添加45%氢氧化铝和5%有机改性蒙脱土,体系达到V-0级别,LOI为42%。但目前用于PLA的添加型阻燃剂大部分为小分子阻燃剂,并且与PLA相容性差,在使用过程中容易从基体中迁移和渗出,严重影响PLA的阻燃性能及其持久性。

DOPO是一种重要的有机磷阻燃剂中间体,其含有活泼P—H键,很容易与羰基、双键、环氧基等反应,可作为反应型阻燃剂嵌入到聚合物分子链中,不存在迁移和渗出的问题^[10-11]。但若通过将DOPO作为反应阻燃剂合成特定单体,再通过这些特定单体合成含有DOPO基团的聚合物会使得整个过程过于繁杂,成本升高。而若直接将DOPO作为添加型阻燃剂,则因其热稳定性不足,无法承受大部分聚合物加工温度而发生分解。因此,为了解决上述问题,最佳的方法是直接将DOPO作为阻燃基团接枝到大分子链中,作为一种含有DOPO的大分子阻燃

添加剂使用。橡胶大分子主链上含有双键,可以作为官能团进行分子结构设计和调控,同时橡胶可以对PLA进行增韧。

笔者通过对聚丁二烯(PB)分子链上的双键进行部分环氧化制备环氧化PB(EPB),然后通过DOPO的P—H键与EPB的环氧官能团反应制备大分子阻燃剂DOPO改性EPB(EPB-DOPO),再将EPB-DOPO用于PLA的阻燃改性,为含DOPO大分子阻燃添加剂在PLA阻燃中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 2003D, 美国NatureWork公司;

顺式PB: BR9000, 齐鲁石化公司;

DOPO: 分析纯, 江阴市涵丰科技有限公司;

过氧化氢(H₂O₂) (浓度30%), 甲酸(HCOOH) (浓度88%), 甲苯(分析纯)和二甲苯(分析纯): 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

密炼机: M-TNI-55型, 中国POTOP公司;

平板硫化机: XLB 50-D型, 湖州双力自动化科技设备有限公司;

核磁共振仪: AVANCE III 400M Hz型, 瑞士布鲁克公司;

显微傅里叶变换红外光谱(Micro-FTIR)仪: Cary660+620型, 美国Agilent公司;

热重(TG)分析仪: TGA/DSC1型, 梅特勒公司;

混合流变仪: DHR-3型, 美国TA仪器公司;

LOI仪: 5801A型, 苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

垂直水平燃烧仪: 5402型, 苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

万能材料试验机: 5567型, 美国Instron公司。

1.3 试样制备

(1) 大分子阻燃剂EPB-DOPO的制备。

EPB-DOPO的制备包括两步反应: PB双键的部分环氧化和DOPO的P—H键与EPB中的环氧基团反应。其反应过程如图1所示。

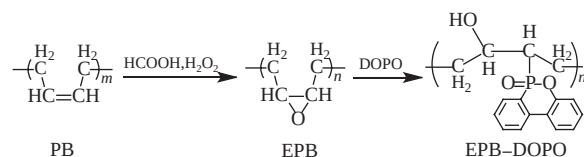


图1 制备EPB-DOPO的两步反应

第一步反应,将 PB 放入配有搅拌棒的三口烧瓶中,并加入 300 mL 甲苯溶剂,升温至 90℃ 恒温溶解,待温度冷却至 40℃ 左右时,加入 HCOOH 水溶液。待温度降至室温后,再加入 H₂O₂ 水溶液,在搅拌器搅拌作用下室温持续反应 12 h,将反应液倒入分液漏斗中,加入蒸馏水分离反应液中未反应的 HCOOH 和 H₂O₂,重复上述过程,直至 pH 值接近 7。再把反应液倾倒入无水乙醇中,分离产物和甲苯溶剂,使产物以白色絮状物的形式析出,充分干燥后得到中间产物 EPB。环氧化程度定义为环氧化的双键的物质的量占 PB 中原有双键物质的量的百分数^[12]。考虑到环氧化程度过低,DOPO 的接枝位点太少,不利于阻燃;环氧化程度过高,DOPO 接入过多,则因其为刚性结构,会使聚合物分子链内摩擦增大,进而使得聚合物的玻璃化转变温度升高,不利于对聚合物进行增韧。所以笔者选用的 EPB 环氧化程度下限值和上限值分别为 20% 和 30%,作为合成大分子阻燃剂的中间产物,记为 EPB20% 和 EPB30%。

第二步反应,将 EPB 放入三口烧瓶,重新溶解在 90℃ 的二甲苯中。溶解完毕后,加入 DOPO 粉末并在三口烧瓶上连接球形冷凝管,升温至 120℃,持续搅拌反应约 12 h 后,通过旋转蒸发仪将 EPB-DOPO 与反应溶剂分离,烘干后得到 EPB-DOPO。制备的含 DOPO 的大分子阻燃剂为 EPB20%-DOPO 与 EPB30%-DOPO,主要原料添加量见表 1。

表 1 制备 EPB-DOPO 的主要原料添加量 g

阻燃剂	第一步反应			第二步反应
	PB	HCOOH	H ₂ O ₂	DOPO
EPB20%-DOPO	10	3.4	4.2	9.6
EPB30%-DOPO	10	3.4	6.3	14.4

(2) PLA 阻燃复合材料的制备。

将自制大分子阻燃剂 EPB-DOPO 与 PLA 通过密炼机制备 PLA 阻燃复合材料。具体步骤为,首先将 PLA 与 EPB-DOPO 放入烘箱中,在 80℃ 干燥约 3 h,然后将两者按照一定比例加入到密炼机中,温度设置为 185℃,密炼时间为 8 min,转速设置为 60 r/min。制备的 PLA 阻燃复合材料配方见表 2,其中 PLA 空白样命名为 PLA00,添加 10% 和 15% 的 EPB20%-DOPO 的 PLA 试样分别命名为 PLA21 和 PLA22,添加 10% 和 15% 的 EPB30%-DOPO 的 PLA 试样分别命名为 PLA31 和 PLA32。将密炼后的共混料放入特定尺寸的模具,在平板硫化机中热压成型,然后裁切成标准试样,热压温度为 185℃,压力为 15 MPa,热压时间 9 min,冷压时间 10 min。

表 2 PLA 阻燃复合材料各组分质量分数 %

试样代号	PLA	EPB20%-DOPO	EPB30%-DOPO
PLA00	100	0	0
PLA21	90	10	0
PLA22	85	15	0
PLA31	90	0	10
PLA32	85	0	15

1.4 测试与表征

(1) EPB-DOPO 的化学结构表征。

将 1 mg 左右的样品溶于氘代氯仿 (CDCl₃) 溶液中 (只能部分溶解),再通过核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 进行结构分析。

采用 Micro-FTIR 仪,通过仪器旋钮按压,将样品压入测试用空洞中进行结构分析,扫描波数范围设置为 400 ~ 4 000 cm⁻¹。

(2) EPB-DOPO 的热稳定性测试。

将 5 ~ 10 mg 样品放入氧化铝陶瓷干锅中,在氮气氛围下进行 TG 测试,测试温度范围 50 ~ 800℃,升温速率为 10℃/min。

(3) PLA 阻燃复合材料的流变行为表征。

流变仪的测试温度设置为 160℃,扫描频率范围为 0.1 ~ 200 rad/s,应变为 2%,试样形态为圆片,直径为 20 mm,厚度为 1 mm。

(4) PLA 阻燃复合材料的阻燃性能测试。

LOI 按 GB/T 2406-2009 测试,试样尺寸为 130 mm × 10 mm × 3 mm (非标样)。

垂直燃烧阻燃等级按 GB/T 2408-2008 测试,试样尺寸为 130 mm × 10 mm × 3 mm (标样)。

(5) PLA 阻燃复合材料的力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率设置为 2 mm/min,试样尺寸为 130 mm × 10 mm × 3 mm (非标样)。

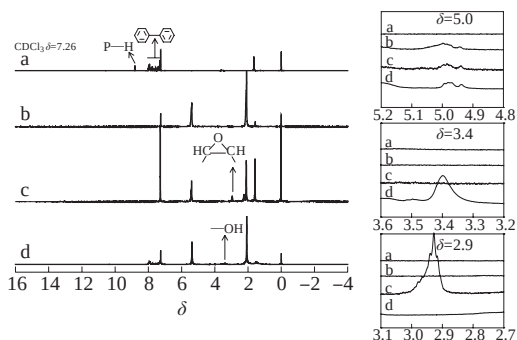
2 结果与讨论

2.1 EPB-DOPO 的化学结构

(1) ¹H-NMR 分析。

自制大分子阻燃剂 EPB-DOPO 的 ¹H-NMR 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,相对于 DOPO 和纯 PB,EPB-DOPO 在化学位移 δ=3.4 附近出现吸收峰,该信号代表羟基中的氢^[13]。中间产物 EPB 中存在环氧环,其对应的氢的化学位移在 δ=2.9 附近^[14]。DOPO 与环氧环的开环加成是通过 DOPO 的 P—H 键断裂,P 与环氧环上的 C 结合形成 P—C 键,而 H 与环氧环上的 O 结合形成—OH 实现的。并且,EPB-DOPO 在 δ=7 ~ 8 处存在群峰,此处代表苯环结构上的氢的信号^[15]。以上结果表明,

DOPO 与 EPB 的环氧结构发生了开环加成反应,侧链上接枝了 DOPO,同时在相邻碳上产生了羟基。另外,DOPO 的 P—H 键的氢在 $\delta=8.9$ 处^[16],但 EPB-DOPO 在该区域没有明显的信号峰,表明产物中不含未反应的 DOPO 单体。



a—DOPO ; b—PB ; c—EPB20% ; d—EPB20%-DOPO

图2 反应原料、中间产物及目标产物的¹H-NMR谱图

由图1中 EPB-DOPO 的化学结构可知,接枝的 DOPO 的物质的量与生成的羟基的物质的量相同。因此,基于前人研究^[17],可以利用¹H-NMR 软件,根据 $\delta=3.4$ 处氢的积分面积,计算大分子阻燃剂中生成的羟基占 PB 原有双键数的百分含量,从而得到 DOPO 的接枝率 G ,相关计算公式如下式所示。

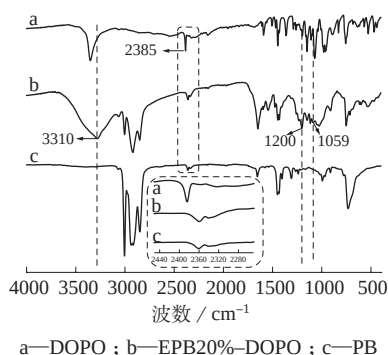
$$G = \frac{2A_{\delta=3.4}}{A_{\delta=2.9} + A_{\delta=5.4} + A_{\delta=5.0} - \frac{1}{2}A_{\delta=5.0} + 2A_{\delta=3.4}} \times 100\%$$

上式中 A 代表某处氢的积分面积, $\delta=5.4$ 代表 PB 中 1,4- 结构 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 双键上的氢,及 1,2- 结构 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 双键上的非末端氢^[14]。 $\delta=5.0$ 代表 PB 中 1,2- 结构 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 双键上的末端氢^[14]。经过计算, EPB20%-DOPO 和 EPB30%-DOPO 中 DOPO 的实际接枝率分别为 19.4% 和 27.8%。

(2) FTIR 分析。

自制大分子阻燃剂 EPB-DOPO 的 FTIR 谱图如图3所示。由图3可以看出, EPB-DOPO 在 1200 cm^{-1} 和 1059 cm^{-1} 存在红外吸收峰。根据文献[18]报道, 1200 cm^{-1} 和 1059 cm^{-1} 对应的特征吸收峰,分别属于 P=O 和 P—O—C。这证明 DOPO 的结构存在于最终产物结构中,说明 DOPO 成功接枝于 PB 主链上。并且, EPB-DOPO 在 3310 cm^{-1} 处存在一个宽峰,对应的是一OH 的特征吸收峰^[19],再次证明了伴随 DOPO 的接入,大分子阻燃剂结构中出现羟基。另外, DOPO 的 P—H 键的特征吸收峰通常出现在 2400 cm^{-1} 附近^[20] (如图3中的 2385 cm^{-1} 处),而 EPB-DOPO 和 PB 在

$2340 \sim 2360\text{ cm}^{-1}$ 附近均存在吸收峰,并且是两个相邻的吸收峰。它们分别对应测试过程中混入的 CO_2 的不对称伸缩振动和面内面外弯曲振动^[21]。基于以上分析判断,产物 EPB-DOPO 中没有未反应的 DOPO 单体残留。

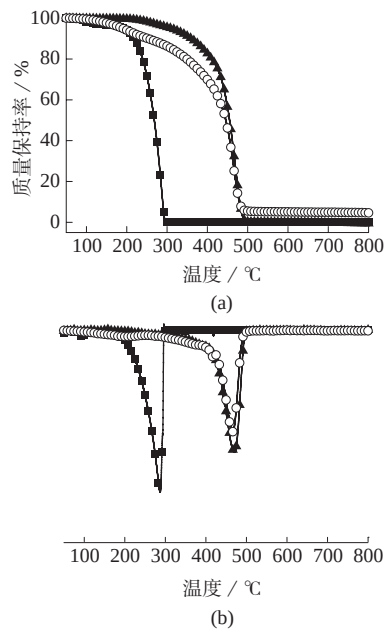


a—DOPO ; b—EPB20%-DOPO ; c—PB

图3 反应原料及目标产物的 FTIR 谱图

2.2 EPB-DOPO 与 PLA 阻燃复合材料的热稳定性

大分子阻燃剂 EPB-DOPO 的热稳定性是一项重要指标,是决定该阻燃剂能否在其它聚合物中应用的关键判据。EPB-DOPO 的 TG 和微商热重 (DTG) 曲线见图4,相关热分解温度见表3。由表3可以看出, DOPO 的初始热分解温度即热分



■—DOPO ; ▲—EPB20%-DOPO ; ○—EPB30%-DOPO
a—TG 曲线 ; b—DTG 曲线

图4 DOPO 与两种 EPB-DOPO 的 TG 及 DTG 曲线

表3 DOPO 与两种 EPB-DOPO 的热分解温度 $^{\circ}\text{C}$

样 品	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	T_{max}
DOPO	189.8	268.3	287.3
EPB20%-DOPO	309.6	455.1	468.8
EPB30%-DOPO	193.1	445.8	466.1

解 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 为 189.8℃, 分解温度较低, 难以满足很多聚合物的加工温度要求。并且, DOPO 在 300℃ 基本完全分解, 低于大多数聚合物的起始分解温度, 难以起到阻燃的作用。相比于 DOPO, EPB20%-DOPO 的热稳定性有较大提高, $T_{5\%}$ 为 309.6℃, 热稳定性较高。然而, 当环氧化程度由 20% 提升至 30% 后, $T_{5\%}$ 下降至 193.1℃。这是由于 DOPO 接枝率增加, 造成大分子阻燃剂热稳定性下降, 该实验结果与文献 [22] 报道一致, 即分子链中引入 DOPO 容易造成热稳定性迅速降低。热分解 50% 时的温度 ($T_{50\%}$) 和热分解速率最大时的温度 ($T_{\max}$) 呈现类似的变化规律。以上实验结果表明, 通过对 PB 双键环氧化再进行接枝 DOPO 制备大分子阻燃剂的方法, 需要控制环氧化程度和 DOPO 接枝率在合适的范围内。另外, 由上述实验结果可知, 由于 DOPO 接枝量增加造成大分子阻燃剂热稳定性降低, 环氧化程度为 30% 时, EPB-DOPO 的 $T_{5\%}$ 已经很接近纯 DOPO 的 $T_{5\%}$, 因此不宜继续提高环氧化程度。

PLA 阻燃复合材料的 TG 曲线和 DTG 曲线见图 5, 相关热分解温度见表 4。由表 4 可以看出,

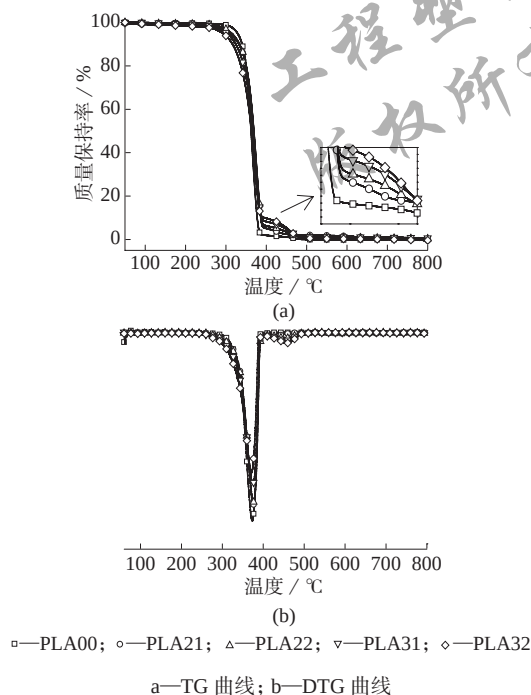


图 5 PLA 阻燃复合材料的 TG 及 DTG 曲线

表 4 PLA 阻燃复合材料的热分解温度

试样代号	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	$T_{\max}$
PLA00	328.4	362.6	373.1
PLA21	308.1	370.5	375.0
PLA22	314.7	369.2	375.9
PLA31	302.5	366.2	374.7
PLA32	293.1	363.8	371.4

相比于纯 PLA, PLA 复合材料的 $T_{5\%}$ 降低, 且加入 EPB30%-DOPO 比加入相同量的 EPB20%-DOPO 降低更明显, 这是因为 EPB-DOPO 比 PLA 的分解温度低, 且 DOPO 接枝量越大, 分解温度越低^[23]。相反, 相比于纯 PLA, PLA 复合材料的 $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 总体上有所提高, 这是由于 EPB-DOPO 的分解温度更宽的原因。由图 5 可以看出, PLA 阻燃复合材料的分解分为两个过程, 第一个热分解区间为 270~400℃, 对应 PLA 和 EPB-DOPO 的分解; 第二个热分解区间为 400~500℃, 对应剩余的 EPB-DOPO 的分解。另外, DTG 曲线可以直观反映出 PLA 阻燃复合材料的热分解速率。相比于纯 PLA, PLA 阻燃复合材料的最大热分解速率明显减小, 说明 EPB-DOPO 提高了 PLA 复合材料的高温热稳定性。

2.3 PLA 阻燃复合材料的流变行为

对于聚合物共混或复合体系, 黏度是判断体系加工性能的重要指标之一。PLA 阻燃复合材料的复数黏度见图 6。由图 6 可以看出, 相比于纯 PLA, 无论是添加 EPB20%-DOPO 还是添加 EPB30%-DOPO, PLA 阻燃复合材料的复数黏度均降低。另外, 添加 EPB-DOPO 后, 体系黏度随剪切频率的增大而变小更明显, 即体系剪切变稀更明显。这些表明使用制备的大分子阻燃剂和常用阻燃剂对 PLA 黏度的影响类似, 均使得体系黏度降低。

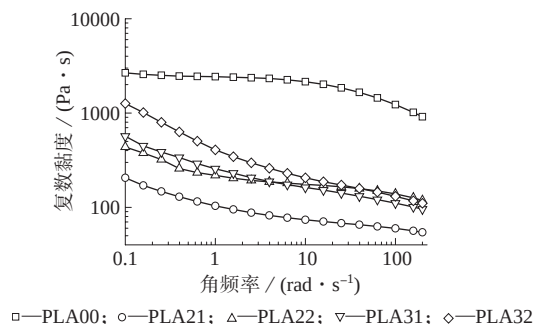


图 6 PLA 阻燃复合材料的复数黏度

2.4 PLA 阻燃复合材料的阻燃性能

表 5 为 PLA 阻燃复合材料的极限氧指数 (LOI) 和 UL-94 垂直燃烧的测试结果。由表 5 可以看出, PLA00, PLA21, PLA22, PLA31 和 PLA32 的 LOI 分别为 21%, 25%, 26%, 28% 和 28.5%, 即随着 EPB-DOPO 含量增加及大分子阻燃剂中 DOPO 的含量增加, PLA 复合材料的 LOI 均增加, 这表明 EPB-DOPO 在气相方面可以提高 PLA 的阻燃性能。该实验结果与文献 [24] 报道 DOPO 具有气相阻燃作用一致。

表5 PLA阻燃复合材料的阻燃性能

试样 代号	LOI/%	垂直燃烧测试结果				
		阻燃等级	是否熔滴	是否点燃棉花	t_1/s	t_2/s
PLA00	21.0		是	是	29	30
PLA21	25.0	V-2	是	是	21	20
PLA22	26.0	V-1	是	否	14	18
PLA31	28.0	V-0	是	否	6	4
PLA32	28.5	V-0	是	否	4	2

注: t_1 , t_2 分别为两次点燃 10 s 后的余焰时间。

垂直燃烧测试结果显示, PLA00, PLA21, PLA22, PLA31 和 PLA32 的阻燃等级分别为无级别, V-2, V-1, V-0 和 V-0, 即 EPB20%-DOPO 的添加量为 10% 和 15% 时, PLA 分别可以达到 V-2 和 V-1 级别, EPB30%-DOPO 的添加量为 10% 和 15% 时, PLA 均可实现 V-0 阻燃级别。这是由于 EPB30%-DOPO 的环氧化程度较高, 分子链中接枝的 DOPO 的含量较高。另外, 五种试样在点燃时均存在熔滴现象, PLA00 和 PLA21 的熔滴能点燃脱脂棉, 而 PLA22, PLA31 和 PLA32 的不能点燃。在垂直燃烧测试过程中, 相对于纯 PLA, 复合材料产生更细小的熔滴。随着体系中 DOPO 侧基含量增加, DOPO 可以在气相消耗更多自由基, 使得熔滴中携带的热量减小, 因此, 虽然依然存在熔滴, 但更不容易点燃脱脂棉。PLA 阻燃复合材料第二次点燃 10 s 后随时间变化的燃烧过程录像截图见图 7, 垂直燃烧测试后的试样照片见图 8。随着

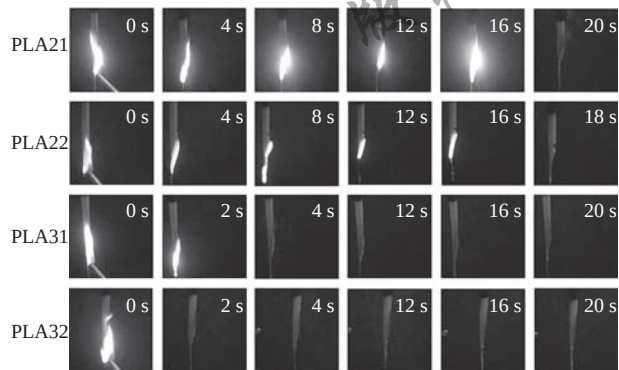


图7 PLA阻燃复合材料垂直燃烧测试中第二次点燃 10 s 后
随时间变化的燃烧过程录像截图

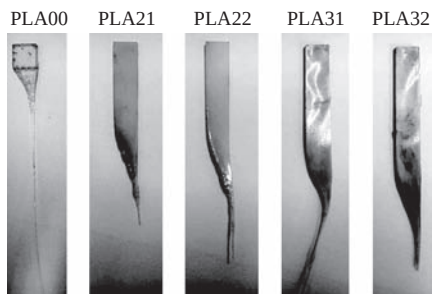
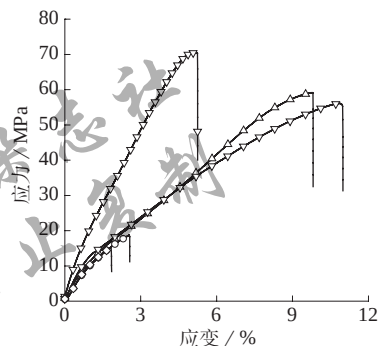


图8 PLA阻燃复合材料试样垂直燃烧测试后的照片

体系中 DOPO 侧基含量增加, 体系熔滴现象减弱可以从图 7 和图 8 中得到证实。添加大分子阻燃剂 EPB-DOPO 后, 对 PLA 体系成炭增加很微弱, 因此推测阻燃机理以气相阻燃机理为主。在未添加成炭剂和协效剂的情况下, 通过使用制备的大分子阻燃剂 EPB30%-DOPO, 在添加量仅为 10% 时, 可以使 PLA 通过 V-0 阻燃级别, 这比文献 [25] 报道使用常用的商业化阻燃剂聚磷酸铵 (APP) 的添加量更少, 且大分子阻燃剂与基体树脂的相容性更好, 可以有效避免在贮存过程中阻燃剂的迁出现象。

2.5 PLA 复合材料的拉伸性能

PLA 阻燃复合材料的拉伸应力-应变曲线见图 9, 拉伸强度和断裂伸长率见表 6。



▽—PLA00; △—PLA21; ▽—PLA22; ○—PLA31; ◇—PLA32

图9 PLA阻燃复合材料的拉伸应力-应变曲线

表6 PLA阻燃复合材料的拉伸强度及断裂伸长率

项 目	PLA00	PLA21	PLA22	PLA31	PLA32
拉伸强度 / MPa	70.4	59.1	55.9	18.8	14.8
断裂伸长率 / %	5.1	9.7	10.9	2.5	1.7

如图 9 所示, PLA 及复合材料均呈现脆性断裂行为。由表 6 看出, 添加 EPB20%-DOPO 时, PLA 复合材料的断裂伸长率升高, 而添加 EPB30%-DOPO 时, 断裂伸长降低。经差示扫描量热测试得到, EPB20%-DOPO 的玻璃化转变温度为 26.3℃, 而 EPB30%-DOPO 为 53.7℃, 这表明随着环氧化程度提高和 DOPO 侧基含量增加, EPB-DOPO 大分子链的刚性增加, 而柔顺性变差, 因此其对 PLA 增韧的效果变差。这与聚烯烃弹性体、热塑性聚氨酯和尼龙弹性体中硬段含量增大, 分子链刚性增加, 增韧效果变差是一致的 [26]。另外, 也可以看出, 添加两种阻燃剂后, 复合材料的拉伸强度均下降, 而添加 EPB30%-DOPO 的复合材料拉伸强度下降更为明显。因此, 结合阻燃性能测试与拉伸性能测试结果可以看出, EPB-DOPO 阻燃剂的环氧化程度为 20% 时, 其对 PLA 的阻燃效果一般, 但可保持 PLA 一定

的强度且对 PLA 有较好的增韧效果;而环氧化程度达到 30% 时,复合材料具有较好的阻燃性能,但复合材料的力学性能受到严重的不良影响。因此,在后续阻燃剂 EPB-DOPO 的制备研究中,环氧化程度应在 20%~30% 的范围中进行调整。

3 结论

选用分子主链上富含双键的顺式 PB 作为起始原料,通过两步反应制备了环氧化程度不同的两种大分子阻燃剂 EPB20%-DOPO 和 EPB30%-DOPO。经过一系列表征测试得到以下结论:

(1) $^1\text{H-NMR}$ 和 FTIR 测试确定了 EPB-DOPO 合成过程的中间及最终产物的化学结构。

(2) TG 分析结果表明, EPB20%-DOPO 的热稳定性明显优于 DOPO,而 EPB30%-DOPO 的初始热分解温度略高于 DOPO。添加 EPB-DOPO 的 PLA 阻燃复合材料的高温热稳定性高于纯 PLA。

(3) 旋转流变仪测试结果表明,添加 EPB-DOPO 使得 PLA 阻燃复合材料的黏度下降。

(4) 阻燃测试结果表明,当添加 10% 的 EPB30%-DOPO 后, PLA 阻燃复合材料的垂直燃烧阻燃等级即可达到 V-0 级别。且当 EPB30%-DOPO 添加量增加至 15% 时,火焰自熄时间进一步缩短, LOI 提升至 28.5%。而当添加 EPB20%-DOPO 时, 15% 的添加量可使 PLA 阻燃复合材料的阻燃等级达到 V-1 级别, LOI 可达 26%。

(5) 拉伸测试结果表明,当 EPB20%-DOPO 的添加量为 10% 和 15% 时, PLA 阻燃复合材料的断裂伸长率由 5.1% 分别提升至 9.7% 和 10.9%,而当添加相同量的 EPB30%-DOPO 时,复合材料的断裂伸长率由 5.1% 分别降低至 2.5% 和 1.7%。两者的添加均导致复合材料的拉伸强度降低。

参考文献

- [1] Shao Jundong, Chen Cong, Wang Yingjun, et al. Early stage structural evolution of PLLA porous scaffolds in thermally induced phase separation process and the corresponding biodegradability and biological property[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(6):955-963.
- [2] Cocca M, Di Lorenzo M L, Malinconico M, et al. Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid)[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(5):1 073-1 080.
- [3] Södergård 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.
- [4] Chen Xilei, Zhuo Jinlong, Jiao Chuanmei. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(11):2 143-2 147.
- [5] 黄朋科, 庞永艳, 张树海, 等. 大分子溴系复合阻燃剂对 PS 和发泡 PS 的阻燃改性[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(11):7-11.
Huang Pengke, Pang Yongyan, Zhang Shuhai, et al. Effect of composited macromolecular brominated flame retardants on flame retardant modification of polystyrene and polystyrene foam[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(11):7-11.
- [6] Shan Xueying, 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.
- [7] 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.
- [8] Jin Xiaodong, Chen Chen, Sun Jun, et al. The synergism between melamine and expandable graphite on improving the flame retardancy of polyamide 11[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29(1):77-86.
- [9] Cheng K C, Yu C B, Guo W, et al. Thermal properties and flammability of polylactide nanocomposites with aluminum trihydrate and organoclay[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2):1 119-1 123.
- [10] Anneli M, Barbro A, Peter H. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(9):1 137-1 146.
- [11] Ingerowski G, Friedle A, Thumulla J. Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment - An inter-laboratory exposure study[J]. *Indoor Air*, 2001, 11(3):145-149.
- [12] Wang Yanshai, Wei Zhiyong, Leng Xuefei, et al. Highly toughened polylactide with epoxidized polybutadiene by in-situ reactive compatibilization[J]. *Polymer*, 2016, 92:74-83.
- [13] Nikje M M A, Hajifatheali H. Nanoclay-mediated epoxidation of HTPB using in-situ-generated dimethyl dioxirane[J]. *Designed Monomers & Polymers*, 2012, 14(2):973-982.
- [14] Gao Qing, Wang Yanshai, Ren Yingying, et al. Facile synthesis of amphiphilic heterografted copolymers with crystalline and amorphous side chains[J]. *Macromolecular Chemistry and*

- Physics, 2013, 214:1 677–1 687.
- [15] 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.
- [16] 钱立军, 佟斌, 支俊格, 等. 磷酸酯类阻燃剂 DOPO 合成工艺的改进[J]. 塑料助剂, 2006(6):16–19.
- Qian Lijun, Tong Bin, Zhi Junge, et al. Improvement on synthetic technology of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide[J]. Plastics Additives, 2006(6):16–19.
- [17] Wang Yanshai, Wei Zhiyong, Li Yang. Highly toughened polylactide / epoxidized poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) blends with excellent tensile performance[J]. European Polymer Journal, 2016, 85:92–104.
- [18] Wang Sheng, Ma Songqi, Li Qiong, et al. Robust, fire-safe, monomer-recovery, highly malleable thermosets from renewable bioresources[J]. Macromolecules, 2018, 51(20):8 001–8 012.
- [19] 王政芳, 刘伟区, 马松琪, 等. 含硅磷杂化物环氧树脂固化物性能研究[J]. 高分子学报, 2010, 41(6):635–639.
- Wang Zhengfang, Liu Wei-qu, Ma Songqi, et al. Properties of cured epoxy resin containing phosphorus and silica-containing hybrids[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 41(6):635–639.
- [20] 陈仕梅, 来方, 李需, 等. 磷杂菲类阻燃剂的合成及其与聚磷酸铵复合膨胀体系对环氧树脂的阻燃性能研究[J]. 高分子学报, 2017, 48(8):1 358–1 365.
- Chen Shimei, Lai Fang, Li Pei, et al. Synthesis of flame retardant based on phosphaphenanthrene and flame retardancy study of epoxy resin modified by intumescent flame retardant system composed of ammonium polyphosphate[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, 48(8):1 358–1 365.
- [21] Torii H, Musso M, Giorgini M G. Time-domain theoretical analysis of the noncoincidence effect, diagonal frequency shift, and the extent of delocalization of the CO stretching mode of acetone / dimethyl sulfoxide binary liquid mixtures[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(34):7 797–7 804.
- [22] Seibold S, Schäfer A, Lohstroh W. Phosphorus-containing terephthalaldehyde adducts—Structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(1):264–271.
- [23] Hamciuc C, Serbezeanu D, Carja I D, et al. Effect of DOPO units and of polydimethylsiloxane segments on the properties of epoxy resins[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48:8 520–8 529.
- [24] Ciesielski M, Diederichs J, Doring M. Materials and concepts for fire retardancy[M]. Washington D. C.:ACS, 2009:74–190.
- [25] Liu Ting, Jing Jian, Zhang Yan, et al. Synthesis of a novel polyphosphate and its application with APP in flame retardant PLA[J]. RSC Advances, 2018, 8:4 483–4 493.
- [26] Jouibari I S, Haddadi A V, Mirhosseini M M. A novel investigation on micro-phase separation of thermoplastic polyurethanes: Simulation, theoretical, and experimental approaches[J]. Iranian Polymer Journal volume, 2019, 28:237–250.

.....

(上接第 122 页)

- [14] 隋晓东, 熊舒, 朱亮, 等. 国产 T800 级碳纤维 / 环氧树脂复合材料湿热性能[J]. 航空材料学报, 2019, 39(3):88–93.
- Sui Xiaodong, Xiong Shu, Zhu Liang, et al. Hygrothermal properties of domestic T800 carbon fiber / epoxy composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(3):88–93.
- [15] Zhao Min, Meng Linghui, Ma Lichun, et al. Stepwise growth of melamine-based dendrimers onto carbon fibers and the effects on interfacial properties of epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2017, 138:144–150.
- [16] Zhang Luman, Wang Jian, Fuentes C, et al. Wettability of carbon nanotube fibers[J]. Carbon, 2017, 122:128–140.