http://pmse.scu.edu.cn

DOPO基阻燃剂的合成及其在阻燃聚乳酸中的应用

范家鑫，江德志，黄吟秋，闫成宇，唐龙祥

(合肥工业大学 化学与化工学院，安徽 合肥 230009)

摘要：以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、马来酸酐(MA)和三聚氰胺(ME)为原料，合成了一种新型的磷氮复合型阻燃剂(DMM)，利用傅里叶变换红外光谱仪和热重分析仪对阻燃剂进行了表征。将DMM和聚乳酸(PLA)进行复配，制备了PLA/DMM阻燃复合材料。极限氧指数、垂直燃烧测试(UL-94)、锥形量热测试等测试结果表明，当DMM质量分数为3%时，复合材料的UL-94测试达到了V0级，LOI由21%提升至30%，其峰值热释放速率(PHRR)由510 kW/m^{2}下降至418 kW/m^2，总热释放量(THR)由87 MJ/m^{2}下降至73 MJ/m^2，总烟释放量(TSR)由211 m^2/m^{2}下降至70 m^2/m^2，CO_2释放量也有所下降。对燃烧后的炭层进行扫描电子显微镜分析，表明添加了3% DMM的PLA复合材料生成了致密多孔的炭层，有效隔绝了氧气与热量的传递。DMM在燃烧过程中释放出大量不可燃气体，故DMM在凝固相和气相均起到了阻燃作用。力学性能测试结果表明，DMM的添加导致PLA力学性能略有下降。

关键词：聚乳酸；磷氮复合型阻燃剂；阻燃；力学性能

中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)10-0066-07

传统的石油基聚合物，如塑料、橡胶和纤维等，虽然给人类生活带来了巨大的便利，但是也消耗了大量的化石资源，还导致了白色污染的产生和环境的破坏。寻找生物可降解材料来替代传统不可降解的石油基聚合物引起了人们的广泛关注[1~3]。聚乳酸(PLA)又称聚丙交酯，是以乳酸为主要原料聚合得到的聚酯类聚合物，是一种新型的生物降解材料，具有安全无毒、优异的可加工性、生物相容性和良好的透明性，广泛应用在包装，医药，电子等领域[4~6]。但是，PLA易燃，这大大限制了其应用。对PLA进行阻燃改性，拓展其应用范围，具有非常重要的意义[7]。

为了提高PLA的阻燃性能，需加入各种阻燃剂，人们为此做了许多相关研究工作。而采用无卤、无污染的方法来提高PLA的阻燃性能也一直是研究热点[8,9]。

由于含卤阻燃剂的毒性和环境问题，含磷阻燃剂作为一种环保型阻燃剂受到了研究者的关注。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物是一种环保型阻燃剂，具有高效、低毒等优点。作为一种典型的具有磷杂菲结构的化合物，DOPO及其衍生物因其分子中存在菲环和O=P—O键而具有较高的热稳定性而受到广泛的关注，其阻燃耐久性强，对聚合物性能影响较小，且因结构中包含活性P—H，可以通过化学反应和合成方法开发出多种基于DOPO的新型磷杂菲结构阻燃衍生物[10~13]。Long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3种双DOPO衍生物的质量分数为10%时，3种复合材料的初始分解温度相比纯PLA均提高了20 ℃以上。

为了获得低阻燃剂添加量的PLA复合材料，本文以DOPO，MA和ME为原料，合成了一种新型的高效含磷阻燃剂DMM。将其添加到PLA中制备成阻燃复合材料，研究了其力学性能、阻燃效果并探究

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0198
收稿日期：2023-03-22
基金项目：国家自然科学基金资助项目(62275072)
通讯联系人：唐龙祥，主要从事高分子材料改性研究，E-mail: tanglx@hfut.edu.cn

了其阻燃机理。

1　实验部分

1.1　原料与设备

PLA：L175，泰国道达尔科碧恩有限公司，熔融指数为3 g/10 min（190 ℃，2.16 kg）；DOPO、马来酸酐(MA)：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；三聚氰胺（ME）、1,4-二氧六环：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

转矩流变仪：XSS-300，上海科创橡塑机械设备公司；平板硫化机：XLB-D/Q 350×350×2，上海轻工机械股份有限公司；万能裁样机：ZHY-25型，河北省承德试验机厂；傅里叶变换红外光谱仪：Nicolet 6700型，美国Thermo Nicolet公司；热重分析仪：TGA800，美国TA公司；氧指数测定仪：HC-2A，南京江宁分析仪器厂；水平垂直燃烧仪：CZF-3，南京江宁分析仪器厂；锥型量热仪：FFT0007，英国Fire testing technology limited公司；高分辨场发射扫描电子显微镜（SEM）：Regulus 8230，日本Hitachi公司；电子拉力机：CMT-4000，深圳新三思材料检测公司；摆锤型冲击试验仪：ZBC1400型，美特斯工业系统（中国有限公司）。

1.2　阻燃剂DMM的合成

称取MA（9.8 g，0.1 mol）和ME（4.2 g，0.03 mol）溶解在1,4-二氧六环中（100 mL），将其加入装有温度计和回流冷凝装置的250 mL三口烧瓶中，通氮气状态下，90 ℃加热回流搅拌反应2 h，生成中间体MM。随后称取DOPO（21.6 g，0.1 mol）分批次15 min内加入三口烧瓶中。通氮气状态下，100 ℃加热回流搅拌反应8 h。生成褐色溶液，溶液经旋蒸得到褐色固体。所得固体用乙醇洗涤3次，80 ℃真空干燥24 h，得到褐色固体产物DMM，产率为93%。DMM的反应式如Fig.1所示。

1.3　阻燃PLA的制备

PLA和DMM在80 ℃干燥，按Tab.1所示的配方在转矩流变仪熔融共混15 min，设定温度为185 ℃，转速为60 r/min。之后，在200 ℃，8 MPa的参数下用平板硫化仪压制成型。用万能裁样机裁剪成需要的尺寸用于后续的测试。

Tab. 1　Formulation for PLA composites

Sample	*m*(PLA)/g	*m*(DMM)/g
PLA1	50	0
PLA2	50	0.5
PLA3	50	1.55
PLA4	50	2.63

1.4　测试和表征

1.4.1　傅里叶变换红外光谱分析：将样品粉末与溴化钾粉末在研钵中混合均匀压片后进行FT-IR分析。设置扫描次数为32，分辨率为4 cm^{-1}，波数范围在400~4000 cm^{-1}。

1.4.2　热失重分析：氮气气氛，升温速率10 ℃/min，测试温度20~800 ℃，样品质量5 mg左右。

1.4.3　极限氧指数测试（LOI）：按照ISO 4589-2测定，试样尺寸为100 mm×6.5 mm×3mm。

1.4.4　垂直燃烧测试（UL-94）：按照GB/T 2048-2008测定，试样尺寸为130 mm×13 mm×3 mm。

1.4.5　锥形量热测试（CCT）：按照ISO 5660-1：2015测定，试样尺寸为100 mm×100 mm×3 mm。

1.4.6　扫描电子显微镜分析：观察炭层形貌，样品表

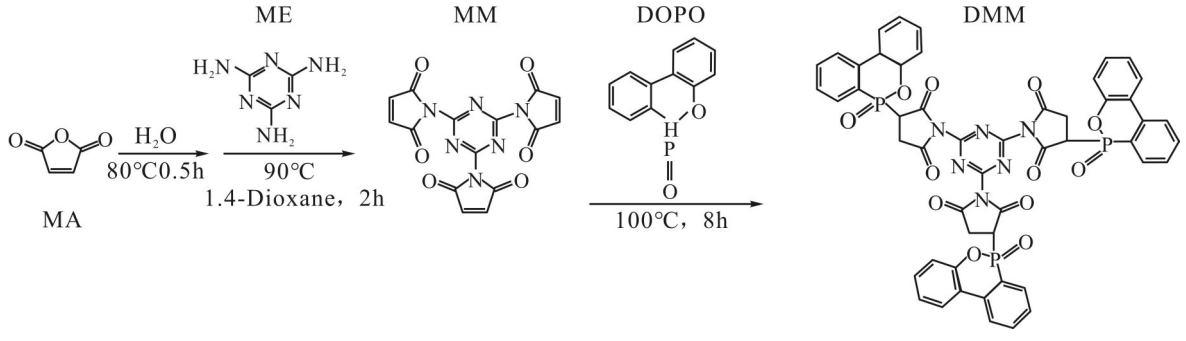


Fig. 1　Synthesis process for DMM

面做喷金处理，检测电压为25 kV。

1.4.7 力学性能测试：拉伸性能测试按照国标GB/T1040-2006测定，拉伸速率为10 mm/min；冲击性能测试按照国标GB/T1848-2008测定，冲击能量为4 J。

2 结果与讨论

2.1 DMM的结构表征

MA，ME，DOPO和DMM的FT-IR谱图如Fig.2所示。其中DOPO的特征峰是位于2440 cm^{-1}的P—H的伸缩振动吸收峰；MA的特征峰是位于1850 cm^{-1}和1876 cm^{-1}的C=O的伸缩振动吸收峰；ME的特征峰是位于3400 cm^{-1}的—NH_2的伸缩振动吸收峰；而在DMM的谱线中，上述特征峰消失，却在1360 cm^{-1}处出现了属于—CN—的特征吸收峰。综上表明，ME，MA和DOPO之间发生反应生成了DMM。

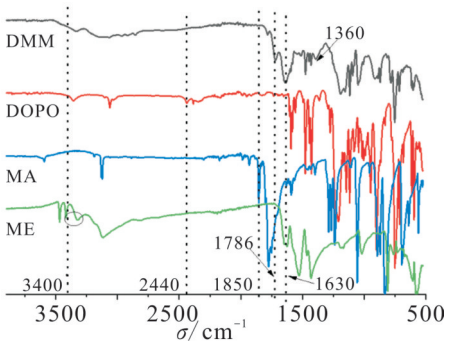


Fig. 2 FT-IR spectra of MA, ME, DOPO and DMM

2.2 DMM的热稳定性

Fig.3为氮气氛围中不同组分的TGA曲线，相应的热分解特征数据列于Tab.2，其中$T_{5\%}$表示初始热失重温度，热失重速率峰值温度用T_{max}来表示，残碳率为800 ℃时的质量保留率。由Fig.3和Tab.2可知，相比于原料MA，ME和DOPO，合成产物DMM的$T_{5\%}$达到247.3 ℃，高于DOPO（224.9 ℃）和MA（87.5 ℃），仅低于ME（275.6 ℃）；T_{max}达到了342.9 ℃，高于DOPO（308.3 ℃），MA（142.2 ℃）和ME（325.3 ℃），可能是由于磷菲基团分解导致的。这表明DMM具有较好的热稳定性。DMM的残碳率为14.3%，远高于DOPO（1.61%），MA(0.33%)和ME（0.65%），表明DMM具有良好的成炭效果。

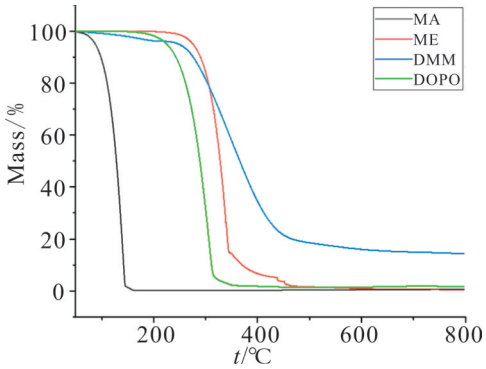


Fig. 3 TGA curves for MA, ME, DOPO and DMM

Tab. 2 Thermal performance for MA, ME, DOPO and DMM

Sample	$T_{5\%}$ /℃	T_{max}/℃	Residual carbon at 800 ℃/%
MA	87.5	142.2	0.33
ME	275.6	325.3	0.65
DOPO	224.9	308.3	1.61
DMM	247.3	342.9	14.3

2.3 PLA复合材料的阻燃性能

Tab.3给出了纯PLA及其复合材料的LOI和UL-94测试结果，PLA1-PLA4的配方列于Tab.1中。由Tab.3可知，纯PLA极易燃烧，LOI仅为21%。随着DMM含量的增加，阻燃性能有所提升。当DMM的质量分数仅为1%时，PLA2的UL94等级就达到V1，LOI达到26%；而当DMM的质量分数仅为3%时，PLA3的UL94等级达到

Tab. 3 Flame retardant properties of PLA composites

Sample	t_1/t_2/(s·s^{-1})	Dripping/3.2 mm	Ignite cotton	UL94/3.2 mm	LOI /%
PLA1		yes	yes	NR	21
PLA2	13.7 /5.62	yes	no	V1	26
PLA3	2.28/2.39	yes	no	V0	30
PLA4	1.91/1.16	yes	no	V0	32

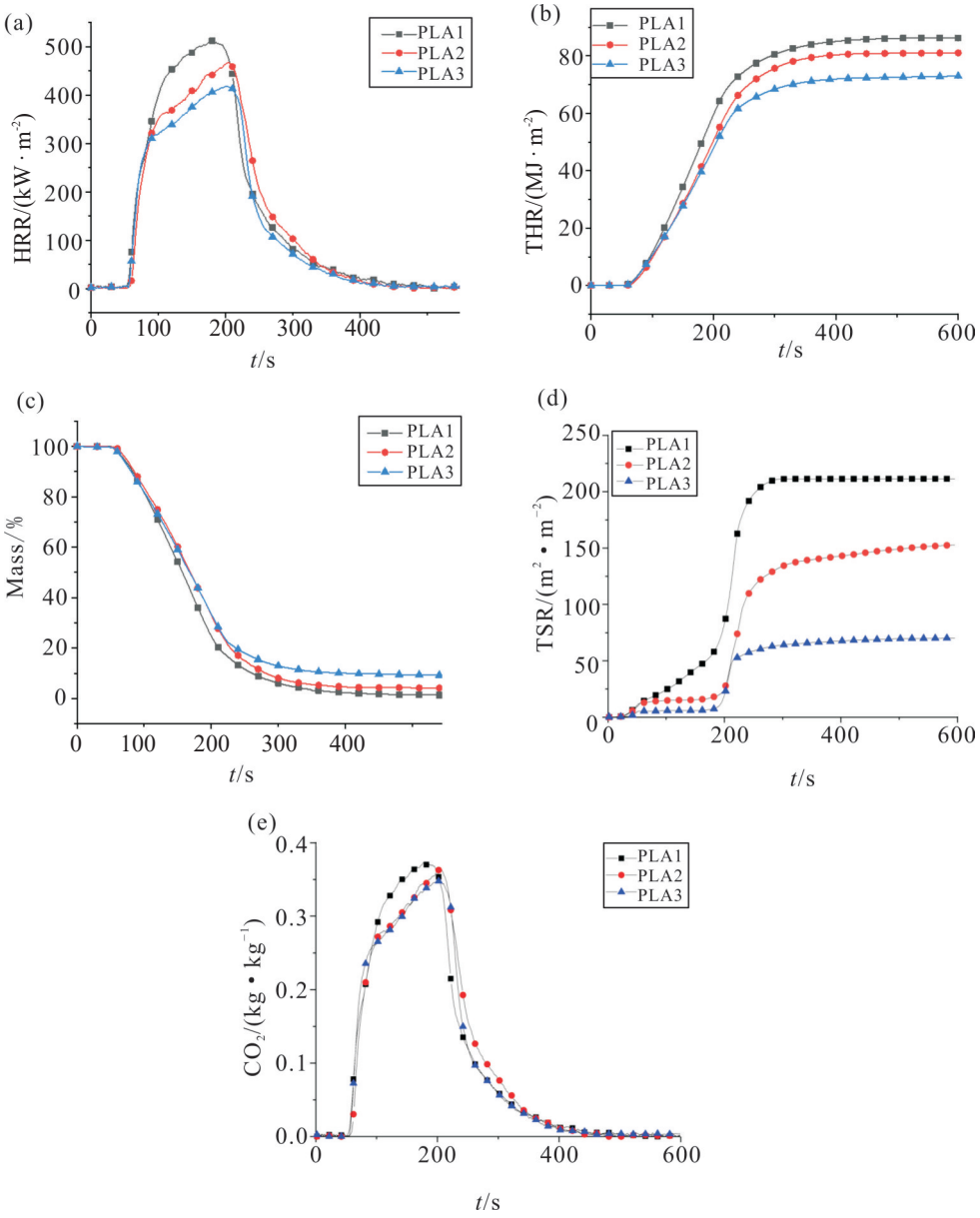


Fig. 4 CCT curves for neat PLA and its composites: (a) HRR; (b) THR; (c) MLR; (d) TSR; (e)CO_2

Tab. 4 CCT data of neat PLA and its composites

Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	TSR/(m^2·m^{-2})	*w*(Residual)/%
PLA1	50	510	87	211	1.38
PLA2	52	462	81	153	4.17
PLA3	61	418	73	70	9.26

HRR: heat release rate; PHRR: peak heat release rate; THR: total heat release; TTI: time to ignition;
TSR: total smoke release; MLR: mass loss rate

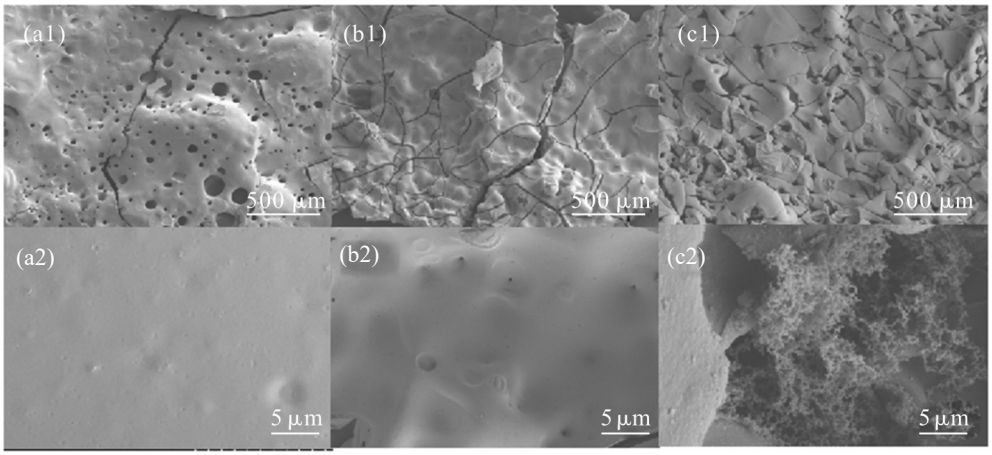


Fig. 5 SEM photographs of carbon residues of PLA composites after CCT testing: (a1, a2) PLA1; (b1, b2) PLA2; (c1, c2) PLA3

V0，且LOI达到30%。表明DMM对PLA有着非常明显的阻燃效果。

2.4 PLA复合材料的CCT结果分析

Fig.4为纯PLA及其复合材料的CCT曲线，相应的数据列于Tab.4。

由Fig.4与Tab.4可知，DMM质量分数为3%时，与纯PLA相比，PLA复合材料的PHRR从510 kW/m^{2}降低至418 kW/m^2；THR从87 MJ/m^{2}降低至73 MJ/m^2；TTI从50 s增加至61 s；TSR从211 m^2/m^{2}降低至70 m^2/m^2；CO_2释放量也有所下降(如Fig.4(e))，均表明DMM的添加明显提高了PLA复合材料的阻燃性能。随着DMM添加量的提升，复合材料燃烧后的残碳量也有所提升，纯PLA的残碳为1.38%，几乎没有残炭，而添加了3%DMM的PLA复合材料的残碳率达到9.26%，这表明，DMM的添加有助于炭层的形成，起到了阻燃隔热的作用。

2.5 PLA复合材料的力学性能

PLA复合材料的力学性能列于Tab.5。

Tab. 5 Mechanical properties of PLA and PLA composites

Sample	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%	Impact strength / (kJ·m^{-2})
PLA1	55.2	12.3	1.55
PLA2	45.3	9.2	1.22
PLA3	38.6	7.8	1.03

由Tab.5可知，随着DMM阻燃剂添加量的增加，PLA复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度逐步下降，可能是由于PLA与DMM之间的相容性较差，后续将在减少阻燃剂添加量和提高阻燃剂与基体间相容性两方面进行进一步的研究。

2.6 PLA复合材料燃烧后残炭分析

为了更好地分析复合材料的阻燃机理，选取复合材料CCT测试后的残炭进行形貌分析，Fig.5是3种PLA复合材料CCT测试后残炭的电镜扫描图，扫描电压为25 kV，放大倍数分别是400倍和1000倍。

由Fig.5可知，随着DMM添加量的增加，PLA复合材料的残炭越发致密。Fig.5(a1，a2)中纯PLA的炭层结构疏松，几乎没有炭层残留，在凝固相上没有阻燃隔热的结构，所以其不耐燃。添加了1% DMM的PLA2复合材料的残炭形貌如Fig.5(b1, b2)所示，与纯PLA相比，PLA2的炭层相对致密，且有少许炭层残留。而添加了3% DMM的PLA3复合材料，如Fig.5(c1, c2)所示，其形成的炭层连续且多孔，这种炭层结构不仅能够隔绝氧气与热量，在凝固相起到阻燃作用；还有助于聚集含磷自由基和不可燃烧的热解气体，在燃烧过程中释放这些热解气体，稀释氧气，且捕捉助燃自由基，起到了气相阻燃的作用。

3 结论

(1)FT-IR分析表明DMM的成功合成；TGA分析结果表明DMM具有较好的热稳定性。

(2)仅添加3% DMM可使PLA复合材料的LOI达到30%，UL94测试达到V0等级。PHRR和THR相比纯PLA明显下降，阻燃效果显著。

(3)DMM的添加使得PLA复合材料形成了连续多孔的炭层，有效隔绝了氧气与热量的传递，起到了凝固态阻燃的作用；而疏松的结构能够存储大量

的磷自由基和不可燃气体，起到了气相阻燃的作用。

（4）DMM是一种对于聚乳酸阻燃有着优良效果的阻燃剂。

（5）DMM的添加导致PLA复合材料的力学性能有所下降。

（6）DMM在阻燃PLA方面有着非常显著的效果，其合成步骤简单，并且无卤无害，为无卤化阻燃PLA材料的研发以及拓展PLA在电子电器、建筑工程等方面的应用提供了思路。

参考文献：

[1] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly (lactic acid) modifications [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35: 338-356.

[2] Anderson K S, Schreck K M, Hillmyer M A. Toughening polylactide[J]. Polymer Reviews, 2008, 48: 85-108.

[3] Imre B, Pukánszky B. Compatibilization in bio- based and biodegradable polymer blends[J]. European Polymer Journal, 2013, 49: 1215-1233.

[4] Bourbigot S, Fontaine G. Flame retardancy of polylactide: an overview[J]. Polymer Chemistry, 2010, 1: 1413-1422.

[5] Chow W, Teoh E, Karger- Kocsis J. Flame retarded poly (lactic acid): a review[J]. Express Polymer Letters, 2018, 12: 396-417.

[6] Dong W, Yang W, Zhang X H. Preferred zinc- modified melamine phytate for the flame retardant polylactide with limited smoke release[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45: 13329-13339.

[7] Yang H, Shi B, Xue Y, *et al*. Molecularly engineered lignin-derived additives enable fire- retardant, UV- shielding and mechanically strong polylactide biocomposites[J]. Biomacromolecules, 2021, 22: 1432-1444.

[8] 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 J P, Xu X L, Hu S. Synthesis of triazine charcoal- forming agents and their application in flame retardant poly(lactic acid)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(9): 13-17.

[9] 李德福, 邓聪, 汪秀丽, 等. 植酸钙/聚磷酸铵膨胀阻燃剂对增韧改性聚乳酸性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36 (3): 23-29.

Li D F, Deng C, Wang X L, *et al*. Effect of calcium phytate/ ammonium polyphosphate intumescent flame retardants on the properties of toughened modified polylactic acid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(3): 23-29.

[10] 徐伟华. POSS/DOPO衍生物阻燃改性有机-无机杂化环氧树脂的制备[J]. 塑料工业, 2022, 50 (1): 79-83.

Xu W H. Preparation of organic- inorganic hybrid epoxy resins modified with POSS/DOPO derivatives for flame retardancy[J]. Plastics Industry, 2022, 50(1): 79-83.

[11] Xie W, Huang S, Tang D, *et al*. Correction: synthesis of a furfural-based DOPO- containing co- curing agent for fire- safe epoxy resins[J]. RSC Advances, 2020, 10: 8054.

[12] Zeng B, Zhou R, Zheng X, *et al*. Polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrided with DOPO and phenylboronic acid for flame - retarded epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32:2339-2351.

[13] Du W, Ge X, Huang H, *et al*. Fabrication of high transparent, mechanical strong, and flame retardant waterborne polyurethane composites by incorporating phosphorus：silicon functionalized cellulose nanocrystals [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 139: 1-10.

[14] Long L, Chang Q, He W, *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.

Synthesis of DOPO-Based Flame Retardant and Its Application in Flame Retardant Polylactic Acid

Jiaxin Fan, Dezhi Jiang, Yinqiu Huang, Chengyu Yan, Longxiang Tang
(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

ABSTRACT: A novel phosphorus-nitrogen composite flame retardant DMM was synthesized using 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphafi-10-oxide (DOPO), maleic anhydride (MA) and melamine (ME) as main raw materials. The structure and thermal stability of DMM were characterized by Fourier infrared spectroscopy (FT- IR) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. DMM and polylactic acid (PLA) were compounded to prepare flame retardant composites. The flame retardant properties of the composites were investigated by limiting oxygen index (LOI), vertical combustion test (UL-94) and cone calorimetric test (CCT) analysis. The results show that the flame retardant performance of the composites reaches UL-94 V0 level and LOI increases from 21% to 30% when the mass fraction of DMM is 3%. The peak heat release rate (PHRR) decreases from 510 kW/m^2 to 418 kW/m^2, the total heat release (THR) decreases from 87 MJ/m^2 to 73 MJ/m^2, the total smoke release (TSR) decreases from 211 m^2/m^2 to 70 m^2/m^2, and the amount of CO_2 released also decreases. Scanning electron microscopy (SEM) analysis of the char layer after combustion reveals that the PLA composite with 3% DMM produces a dense and porous char layer which effectively cut off oxygen and heat transfer. In addition, DMM releases a large amount of non-combustible gas during combustion. Consequently, DMM can play a flame retardant role in the solid and gas phases. However, the mechanical performance test results show that the addition of DMM leads to a slight decrease in the mechanical properties of PLA.

Keywords: polylactic acid; phosphorus- nitrogen composite flame retardant; flame retardation; mechanical properties