

<http://pmse.scu.edu.cn>

石墨烯负载磷-氮复合阻燃剂的合成及其在聚乳酸改性中的应用

马文静, 王瀚文, 徐菲, 安世杰, 朱志国, 王文庆, 王锐

(北京服装学院 材料设计与工程学院, 北京 100029)

摘要:聚乳酸(PLA)是一种典型的生物降解绿色高分子材料,但其极限氧指数(LOI)仅为20%,高的可燃性限制了其应用安全性。文中以2-羧乙基苯基次磷酸、碳酰胺和还原氧化石墨烯(rGO)为原料合成了一种石墨烯负载磷-氮复合高效阻燃剂(CN-rGO),采用熔融共混法制备了PLA/CN-rGO复合物,对其阻燃性能及其作用机理进行了研究分析。极限氧指数、垂直燃烧等级和锥形量热等测试结果表明,CN-rGO是一种高效阻燃剂,其质量分数为1%时,PLA/CN-rGO的LOI明显提升至37%,达到难燃级别;垂直燃烧等级为V-0级,能够离火自熄;最大热释放速率(PHRR)和总热释放量(THR)分别降低了40.2%和23.1%。机理研究表明,CN-rGO在凝聚相和气相均产生阻燃作用,综合提高了阻燃性能。另外,PLA/CN-rGO的表面电阻达到抗静电电级别,说明CN-rGO具有多功能性。

关键词:聚乳酸;还原氧化石墨烯;磷-氮复合阻燃剂;阻燃性能;抗静电性能

中图分类号:TQ314.24⁸ **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2025)01-0043-10

聚乳酸(PLA)是一种典型的生物降解绿色聚合物材料,应用日趋广泛^[1]。然而,PLA的极限氧指数(LOI)仅约为20%,属于易燃材料,燃烧过程中产生的熔体滴落可能导致火焰迅速蔓延^[2]。因此,为了增强PLA材料的火安全性能,很有必要对其进行阻燃改性。

磷、氮、硅等是常用的阻燃元素,尤其是元素复合型阻燃剂往往因协效作用而具有更高的阻燃效率^[3]。其中,磷-氮复合阻燃剂应用最为广泛,此类体系具有成本优势,且能通过阻燃、隔热、隔氧等作用,抑制燃烧热和烟雾释放,减少有毒和腐蚀性气体释放。目前适用于PLA阻燃改性的磷-氮协效阻燃剂以物理添加型为主,包括膨胀型阻燃剂^[4]、磷腈类阻燃剂^[5]、含氮氧杂磷菲类阻燃剂^[6]等。Hu等^[7]以胞嘧啶和二苯基氯化亚磷为原料合成了一种磷-氮复合阻燃剂,添加4%时制得阻燃PLA的LOI可达到30.4%,垂直燃烧等级为V-0级。Jin等^[8]通过三甲胺

和苯基膦酸之间的酸碱中和反应合成了一种新型多功能改性剂三乙胺苯基膦酸酯,添加1%时可将LOI提高至28.6%,垂直燃烧等级为V-0级,热释放速率峰值(PHRR)降低了13.3%。另外,改性剂可以作为成核剂,提高PLA的结晶速率,利于其加工和力学性能的提升。

石墨烯(GO)及其衍生物作为新型纳米材料,在阻燃领域的应用也引起了关注,认为其可通过提高热稳定性、隔热性、气体释放屏障性和增强炭化效果等多种机制发挥阻燃作用^[9]。Jing等^[10]将聚乙烯亚胺修饰的GO(M-GO)和双酚酸基聚磷酸酯(BPPT)进行复配,当2.4%的BPPT和0.6%的M-GO复配时可使PLA的LOI提升到36%,垂直燃烧测试获得V-0级。王明等^[11]以壳聚糖盐(CHP)和沸石咪唑骨架负载氧化石墨烯(ZIF-8@GO)为阻燃剂,添加4.2%的CHP和0.8%的ZIF-8@GO时,可以将PLA的LOI提升到26%,同时,PLA复合材料燃烧后可形成致密且

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0008

收稿日期:2024-01-10

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(2242033);北京学者团队资助(RCQJ20303)

通讯联系人:朱志国,主要从事聚合物功能化改性、聚合物纤维材料、生物降解高分子等的研究,E-mail: clyzzg@bift.edu.cn

连续的炭层,具有很好的隔热隔氧作用。

本文以2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)、碳酰胺和还原氧化石墨烯(rGO)为原料,通过简单的工艺制备了一种石墨烯负载磷-氮复合阻燃剂(CN-rGO),将其与PLA熔融共混得到阻燃改性的PLA。在添加量仅为1%时,阻燃PLA的LOI即可达到37%,表明CN-rGO是一种高效的复合型阻燃剂,对其阻燃机理进行了分析。另外,CN-rGO也具有促进PLA结晶、提高PLA抗静电性能的作用,是一种多功能性的改性剂。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乳酸:BF800,重均分子量(\bar{M}_w)为 $(1.0\sim 1.5)\times 10^5$,熔体流动速率20~30 g/10 min(150 °C),上海同杰良生物材料有限公司;2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA):98%,上海麦克林生化科技有限公司;碳酰胺:分析纯,北京通广精细化工公司;石墨粉: ≥ 325 目,99.9%,青岛华泰润滑密封科技有限公司;浓硫酸(H_2SO_4):分析纯,98%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;无水乙醇(C_2H_6O):分析纯,北京化工厂;盐酸(HCl):分析纯,37%,天津福晨化学试剂厂。

1.2 阻燃剂CN-rGO的制备

1.2.1 磷-氮复合阻燃剂CN的合成:将CEPPA(7.2 g)和碳酰胺(1.0 g)放入密闭反应釜中,在160 °C反应12 h,充分冷却后取出固体物,研磨成粉末状后用无水乙醇在超声震荡作用下洗涤-过滤3次,所得白色粉末烘干待用,CN的合成路线如图1所示,根据2种原料的结构特点,得到的阻燃剂的结构为单端反

应和双端反应的混合。

1.2.2 还原氧化石墨烯的合成:参考Hummers方法制备^[12]。

1.2.3 CN-rGO的合成:将rGO和CN以质量比3:7在无水乙醇中进行高速(1000 r/min)球磨共混7 h,之后将混合液和研磨微球分离,干燥后即得石墨烯负载磷-氮复合阻燃剂CN-rGO。

1.3 阻燃改性PLA的制备

使用PolyOS型密炼挤出机(德国Haake公司)将干燥后的PLA和CN-rGO熔融密炼共混,CN-rGO的质量分数分别为1.0%,2.0%和3.0%,相应的阻燃PLA共混物分别命名为PLA/1%CN-rGO,PLA/2%CN-rGO和PLA/3%CN-rGO。作为对照,CN也以同样方式与PLA熔融共混,制得PLA/1%CN,PLA/2%CN和PLA/3%CN。

1.4 测试与表征

1.4.1 扫描电子显微镜表征:采用JSM-6360型扫描电子显微镜(SEM,日本JEOL公司)观察样品微观形貌。

1.4.2 红外光谱仪表征:采用Nexus670型傅里叶变换红外吸收光谱仪(美国Nicolet公司)对样品进行红外光谱分析。

1.4.3 热失重分析:采用209F1型热重分析仪(TG,德国Netzsch公司)对样品在 N_2 氛围中进行热失重分析。测试温度范围为40~700 °C,升温速率为10 °C/min。

1.4.4 极限氧指数测试:采用Dynisco型极限氧指数分析仪(LOI, Dynisco公司)按照国标GB/T2406.2-2009对样品进行LOI测试。样品尺寸为100.0 mm×

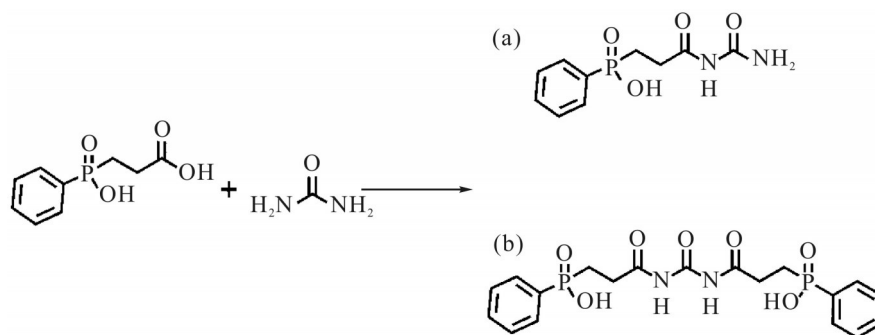


Fig. 1 Synthesis route of the P-N combined flame retardant CN

6.5 mm×3.0 mm。

1.4.5 垂直燃烧试验:采用 CZF-3 型垂直燃烧测试仪(UL-94, 江宁分析仪器公司)根据国标 GB/T2408-2008 进行 UL-94 等级测试。试样尺寸为 100.0 mm×13.0 mm×3.0 mm。

1.4.6 锥形量热测试:采用 iCone²⁺ 型锥形量热仪(CONE, 英国 FTT 公司)根据 ISO 5660-1 标准对样品进行锥形量热测试。热辐射功率为 35.0 kW/m², 试样尺寸为 100.0 mm×100.0 mm×3.0 mm。

1.4.7 表面电阻测试:使用 SURPA385 型表面电阻测试仪(易凡特电子有限公司)进行表面电阻测试。样品尺寸为 20 mm×20 mm×3 mm。

1.4.8 X射线光电子能谱分析:使用 AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 英国 Kratos Analytical Ltd 公司)分析样品的表面化学组成及化学态。

1.4.9 拉曼光谱分析:使用 DXRxi 型显微拉曼成像光谱仪(美国赛默飞士尔公司)对燃烧后的残炭进行拉曼光谱分析。

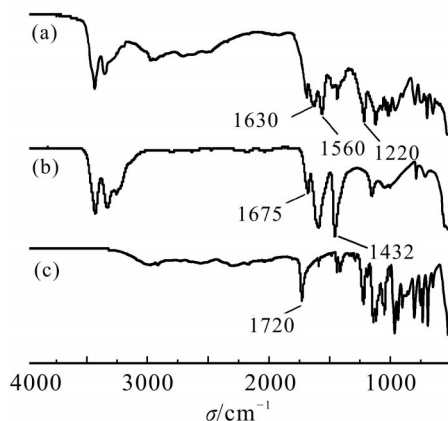


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) CN, (b) carbamide and (c) CEPPA

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的结构分析

Fig.2是CEPPA、碳酰胺及CN的FT-IR谱图。在CEPPA的谱图中,1729 cm⁻¹处的峰为羰基(C=O)伸缩振动峰,碳酰胺谱图中1675 cm⁻¹处为伯酰胺C=O的伸缩振动峰。而在CN的谱图中,1630 cm⁻¹处的峰为仲酰胺C=O的伸缩振动峰。在CN的FT-IR光谱中,1220 cm⁻¹处归属于仲酰胺中C—N的伸缩振动峰,而碳酰胺的C—N伸缩振动峰在1432 cm⁻¹处,二者有明显区别。红外结果证实,CEPPA和碳酰胺之

间发生了酰胺化反应。

Fig.3为CN的XPS图。首先,XPS图证实C,O,N和P是存在于CN中的主要元素。将其进行分峰处理,得到Fig.4所示的C1s,O1s,N1s和P2p特征峰及其化学价态。如图Fig.4(a~c)所示,CN在C,O和N元素光谱中分别出现在288.8 eV,530.4 eV和399.8 eV附近的拟合峰,可以归为N—C=O结构,证明了CN中酰胺结构(—CONH—或—CONH₂)的存在,这表明CEPPA的羧基和碳酰胺的氨基进行了酰胺化反应。

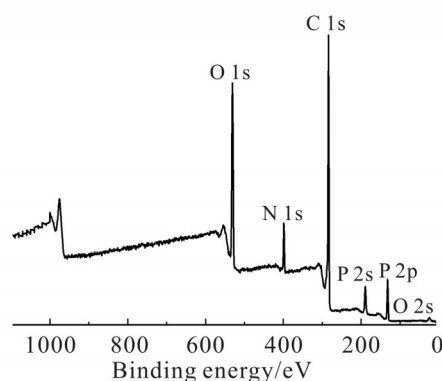


Fig. 3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of CN

将rGO和CN在无水乙醇中进行球磨共混7 h,得到石墨烯负载磷-氮复合阻燃剂CN-rGO。CN,rGO及CN-rGO的微观形态图像如图Fig.5所示。CEPPA和碳酰胺经过反应后,得到的CN为纳米棒状结构,直径约为250 nm,长度300~1000 nm。rGO是由GO还原得到,GO中含氧基团被还原,片层斥力减小,发生片层结构堆积,表面出现褶皱。在Fig.5(c)中,能够明显看到纳米棒状结构的CN附着在rGO的表面,形成石墨烯负载的磷-氮复合型阻燃剂CN-rGO。

通过TGA分析研究了CN,rGO和CN-rGO的热降解过程。测试得到的TG曲线、质量损失速率曲线及热重数据如图Fig.6和Tab.1所示。其中, $T_{5\%}$, T_{max} 和RW分别为起始分解温度、最大失重速率温度和残留质量比。由Fig.6和Tab.1可以观察到,rGO的耐热性较好,初期的30~100 °C的热分解是其中残留的水分损失,当温度超过240.0 °C出现明显失重,在265 °C附近出现最大质量损失速率,其数值在所有样品中最低,700 °C时的残余量最高,为38.4%。CN的初始分解温度为210.7 °C,最大分解速率温度明显突出,

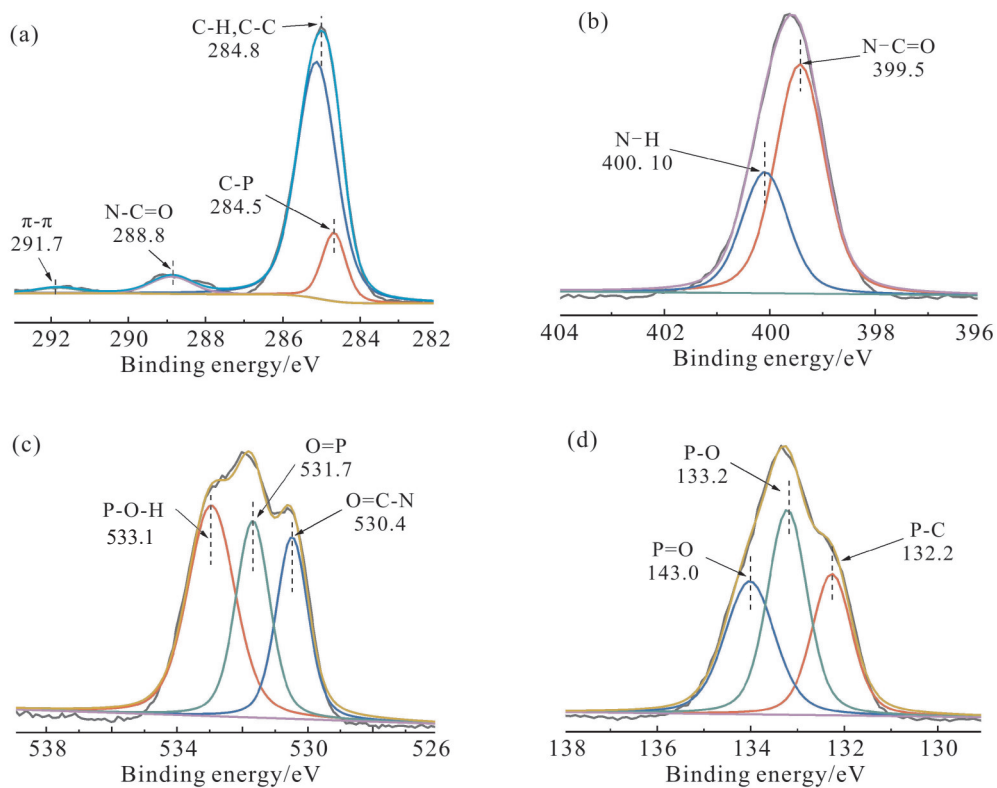


Fig. 4 XPS peak-fitting spectrogram of CN: (a) C1s; (b) O1s; (c) N1s; (d) P2p

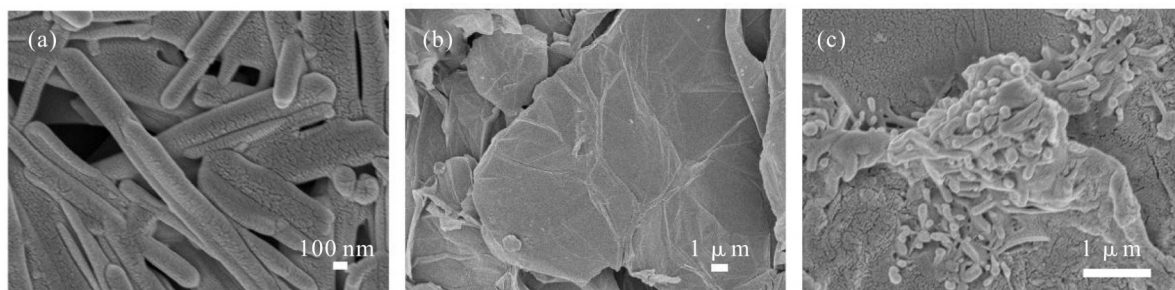


Fig. 5 Scanning electronic microscope images of (a) CN, (b) rGO and (c) CN-rGO

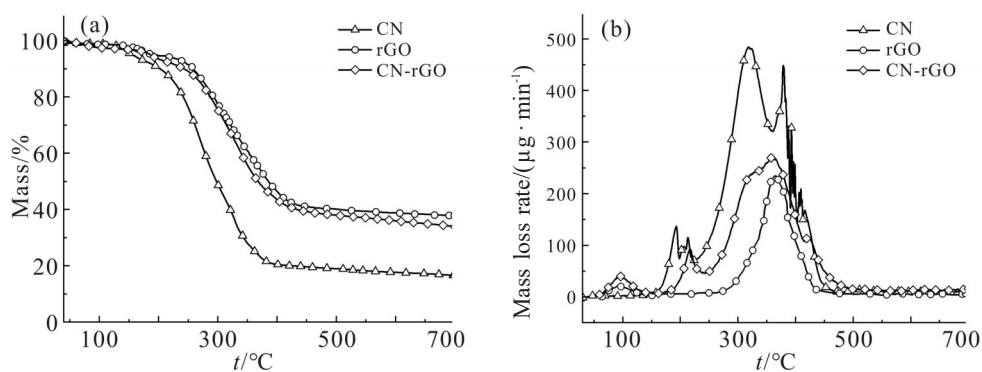


Fig. 6 (a) TG and (b) mass loss rate curves of CN, rGO and CN-rGO

并且700 °C时的残余量最低,为18.8%。与CN相比,CN-rGO中rGO的引入使得CN-rGO的初始分解温度提高,最大分解速率降低,CN-rGO的初始分解温度为233.1 °C,相较于CN提高了22.8 °C。以上分析表明,CN-rGO系列阻燃剂在低温阶段的稳定性较CN有所提升。磷酸基团早期受热分解,在rGO的片层结构协同作用下形成更致密的炭化物,然后CN受热分解释放难燃气体催化炭化物形成膨胀炭层,因此CN-rGO阻燃剂在700 °C时的残余量与CN相比有提升,残余量达37.2%。由上可知,CN-rGO中的CN和rGO在热稳定性和高温时形成残炭的过程中存在一定的协同效应,和CN相比,CN-rGO具有更高的成炭率和热稳定性,更适合用于阻燃改性。

Tab. 1 Thermogravimetric analysis data of CN, rGO and CN-rGO

Sample	$T_5\%/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$\text{RW}_{700^{\circ}\text{C}}/\%$
CN	210.7	321.7	18.8
rGO	240.0	365.5	38.4
CN-rGO	233.1	367.7	35.2

2.2 改性PLA的阻燃性能分析

2.2.1 极限氧指数和垂直燃烧:阻燃PLA样品的LOI和垂直燃烧测试结果见Tab.2。PLA的LOI值仅为20%,属于易燃聚合物,在垂直燃烧测试中出现明显的带焰熔滴,并点燃了脱脂棉,无法获得任何等级(NR),在火灾中,这种燃烧行为很容易引发次生危害。加入CN后,难燃性明显提高,表现为LOI值大大增加,仅添加1%时,即可将LOI数值提升至34%,达到难燃材料级别,阻燃效率明显。垂直燃烧测试中的2次点火过程均达到离火自熄,测试等级达到V-0级别。添加1%的CN-rGO后,LOI值可进一步提升至37%,仍然满足V-0级别。另外,当CN-rGO添加量增加到3%时,PLA/CN-rGO在测试时无熔滴现象,这体现了CN与rGO协同成炭效应,两者的组合提高了PLA燃烧时燃烧面的成炭情况,降低了熔体的流动性,熔体滴落现象消失。

2.2.2 锥形量热分析:锥形量热测试可以得到阻燃PLA在强热辐射持续作用下,样品的引燃时间(TTI)以及引发燃烧后的热释放速率(HRR)、总热释放

Tab. 2 LOI and UL-94 results of PLA and its composites

Sample	LOI/%	Dripping	Cotton ignition	Rating
PLA	20	yes	yes	NR
PLA/1%CN	34	yes	no	V-0
PLA/2%CN	36	yes	no	V-0
PLA/3%CN	38	yes	no	V-0
PLA/1%CN-rGO	37	yes	no	V-0
PLA/2%CN-rGO	38	yes	no	V-0
PLA/3%CN-rGO	38	yes	no	V-0

Tab. 3 Cone calorimetry test results of PLA and its composites

Sample	TTI/s	PHRR /($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Time to PHRR/s	THR /($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	TSR /($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$)	Char yield /%
PLA	59	437	154	65	29.4	0.4
PLA/1%CN	80	315	170	56	133.1	1.1
PLA/2%CN	95	309	184	55	145.3	2.1
PLA/3%CN	85	307	215	54	163.2	3.3
PLA/1%CN-rGO	111	263	221	50	48.1	2.2
PLA/2%CN-rGO	109	270	212	54	53.5	3.5
PLA/3%CN-rGO	110	300	231	58	56.3	4.2

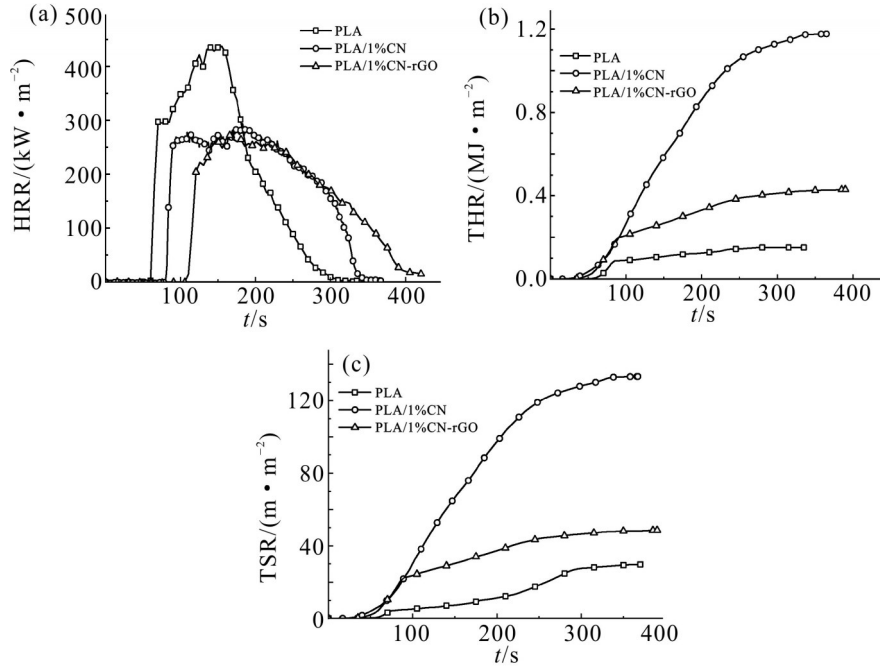


Fig. 7 (a) HRR, (b) THR and (c) TSR curves of PLA and its composites in cone calorimetry test

(THR)和单位样品面积的累积生烟总量(TSR)等燃烧过程参数,其曲线见Fig.7,相关数据见Tab.3。

热释放速率曲线的形状及最高值(PHRR)用于表征样品燃烧热的释放。纯PLA的热释放曲线表现为尖锐峰的形状,说明存在集中放热现象,其PHRR达 437.3 kW/m^2 ,THR为 65 MJ/m^2 ,TSR为 $29.4 \text{ m}^2/\text{m}^2$,燃烧后的残余残炭量仅为0.4%,几乎没有残炭形成。与PLA相比,PLA/CN和PLA/CN-rGO的引燃时间(TTI)均呈现明显延长,分别为80 s和111 s,并且达到PHRR的时间(Time to PHRR)也出现延迟,尤其是PLA/CN-rGO样品延后更加明显。PLA/1%CN的PHRR为 315.93 kW/m^2 ,相较于纯PLA下降了28%,THR为 56 MJ/m^2 ; PLA/1%CN-rGO的PHRR为 263 kW/m^2 ,下降了40.0%,减少热释放的效果更显著,此时THR为 50 MJ/m^2 ,相较于纯PLA下降了23.1%。纯PLA的烟雾释放量和残炭量很低,这主要是因为PLA属于脂肪链聚合物,主链裂解时成炭率极低,可以发生近乎完全燃烧^[13],TSR很小。加入CN或CN-rGO后,PLA的阻燃性提高,同时也增强了其不完全燃烧的程度,造成TSR明显增加和残炭量增加。但也可以发现,CN-rGO能够明显减少烟释放,应该与rGO的纳米片层结构有关^[14]。

以上结果说明,CN与rGO具有一定程度的协同

作用。一方面,CN受热分解,产生少量难燃气体,稀释了样品表面的氧气环境;另一方面,rGO片层结构连同参与炭层共同发挥阻隔作用,有效降低了材料燃烧过程中的能量传递,从而降低了复合材料的热释放量,并且聚合物燃烧所产生的烟雾被炭层吸附或者受到石墨烯炭层的片层影响而延缓释放,表现为抑烟的效果^[15]。

2.3 阻燃机理分析

通过分析锥形量热测试后所得残炭的微观形态、化学结构、致密性等可以对其阻燃机理进行分析说明。阻燃PLA材料在锥形量热测试后的残炭外观形态、微观结构和拉曼光谱如Fig.8和Fig.9所示。PLA在锥形量热测试后,样品全部燃烧完毕,没有任何残炭生成。从Fig.8可以看出,PLA/1%CN样品残炭量均较少,残炭的微观形貌破碎,致密度较差,含有大量空洞的结构,由拉曼光谱得到其 I_D/I_G 值为2.75,石墨化程度较低,而PLA/1%CN-rGO样品的残炭量增多,出现了大面积完整的炭层,微观形态下,孔洞减少,形状更加完整,微观尺度上致密性增强,由拉曼光谱得到 I_D/I_G 值为1.72,石墨化程度较高,热稳定性更好。这说明PLA/CN-rGO燃烧后形成残炭的致密程度更高。在燃烧降解成炭过程中,rGO可以保持结构的稳定性,并且具有一定的炭化特性,可

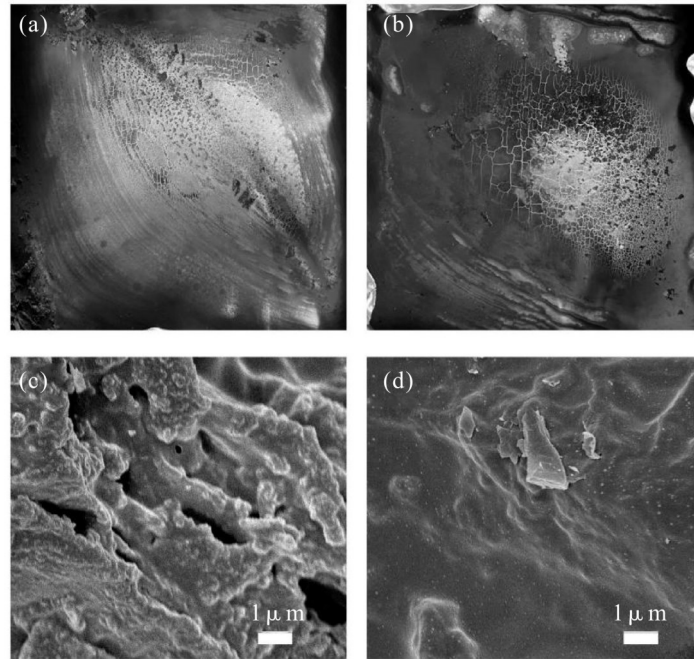


Fig. 8 Photos and scanning electron microscope (SEM) images of carbon residue after cone calorimetry (a, c): PLA/1%CN; (b, d): PLA/1%CN-rGO

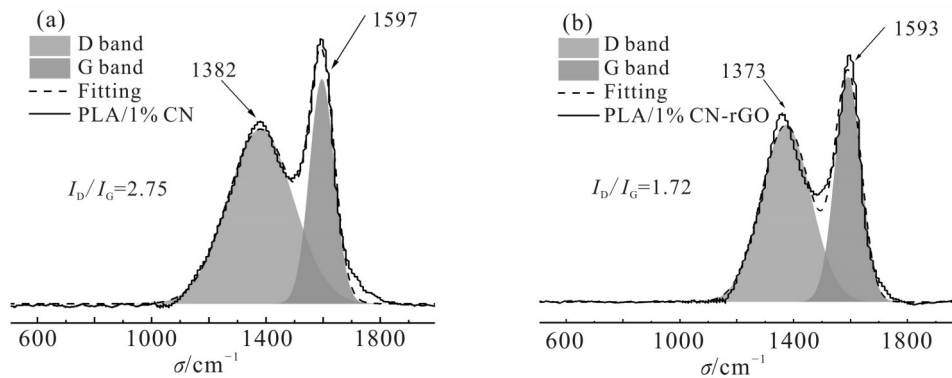


Fig. 9 Raman spectra of carbon residue after cone calorimetry: (a) PLA/1%CN; (b) PLA/1%CN-rGO

以转化为炭质物质,形成炭层覆盖到聚合物表面,起到良好的隔热和隔氧效果^[16]。rGO和CN的协同作用使得PLA燃烧过程中形成较完整的屏蔽层,有效地抑制了燃烧过程中热量的传递。总之,阻燃剂CN-rGO加入PLA基质中有助于固相中炭层的形成,发挥了凝聚相成炭阻隔阻燃作用。

另一方面,通过残余物的组成也可以帮助分析其阻燃作用机理,分峰拟合后的残炭的XPS光谱图如图10所示。可以看到,PLA/1%CN-rGO燃烧后的残炭中仍含有N和P阻燃元素。但在燃烧后也形成了新的化学键,如C—O—P(286.5 eV),C—N(398.98 eV)和NO_x(401.9 eV),这些化学键存在于燃

烧后的凝聚相(即炭层)中,意味着燃烧过程中产生了磷氧基团、偏磷酸、氧化氮化合物和交联结构^[15],这些结构的存在提高了PLA/CN-rGO的成炭能力和炭层阻隔阻燃作用。

基于上述分析结果,提出了CN-rGO对PLA的阻燃机理。在PLA/CN-rGO复合材料燃烧初期,CN-rGO中的碳酰胺组分产生N₂,NO_x等难燃气体,稀释PLA化合物受热分解产生的可燃性气体及聚合物周围的氧气,其中的磷化合物CEPPA分解产生的含磷酸性物质具有促炭作用,并与片层结构的rGO协同作用,形成较为完整、致密且更大面积的阻隔屏蔽层,有效地抑制了燃烧过程中的热量传递和烟雾释

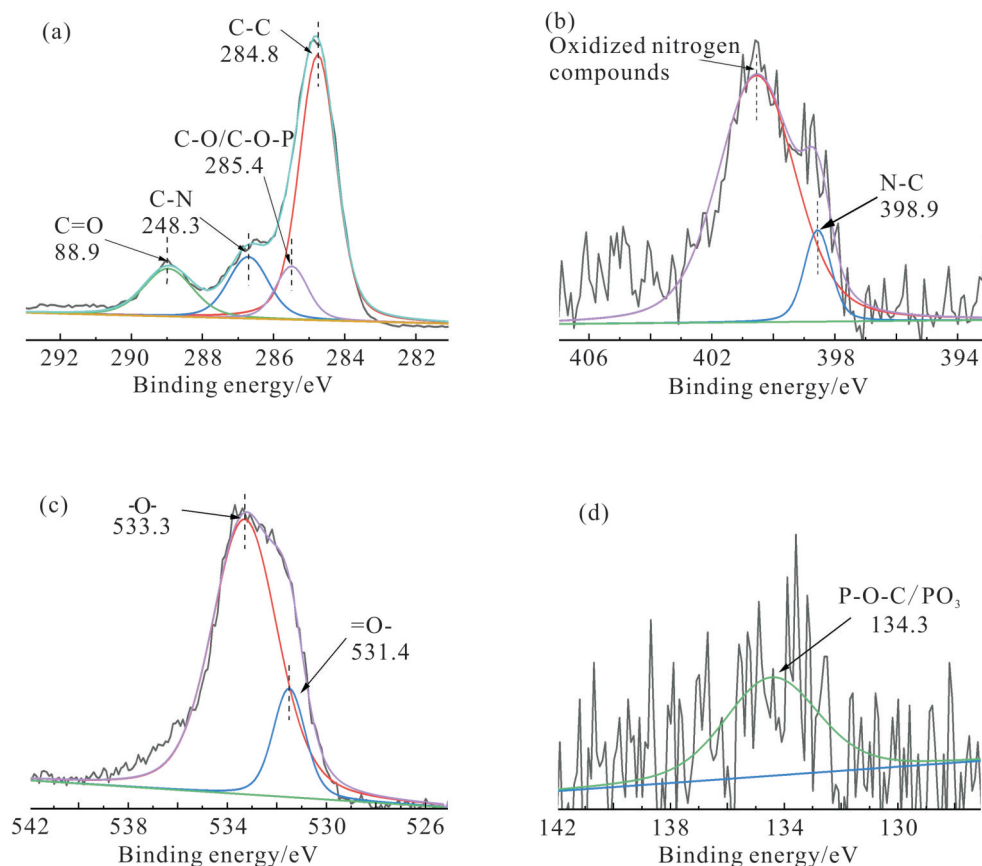


Fig. 10 XPS peak fitting spectrogram of PLA/1%CN-rGO combustion residue: (a) C1s; (b) O1s; (c) N1s; (d) P2p

放,在凝聚相和气相均发挥了阻燃作用。

2.4 改性PLA的抗静电性能分析

对于很多聚合物材料而言,抗静电性能也是其重要指标之一。多数情况下,表面电阻大于 $10^{12} \Omega$ 的材料被判定为绝缘体,表面电阻介于 $10^6 \sim 10^{11} \Omega$ 之间的材料被判定为抗静电级别,而表面电阻小于 $10^6 \Omega$ 的材料被判定为导电级别。Tab.4为PLA及阻燃改性PLA的表面比电阻。

Tab. 4 Surface specific resistance of PLA and its composites

Sample	Surface specific resistance/ Ω	Grade
PLA	10^{13}	Insulation
PLA/1%CN	10^9	Antistatic
PLA/2%CN	10^9	Antistatic
PLA/3%CN	10^9	Antistatic
PLA/1%CN-rGO	10^9	Antistatic
PLA/2%CN-rGO	10^9	Antistatic
PLA/3%CN-rGO	10^8	Antistatic

可知,纯PLA表面比电阻大于 $10^{12} \Omega$,属于绝缘体。添加CN后,表面比电阻降至 $10^9 \Omega$,达到抗静电级别,但与CN的添加量没有相关性。对于PLA/CN-rGO改性样品而言,当CN-rGO添加量为3%时,其表面比电阻可进一步降至 $10^8 \Omega$,抗静电性能增强。

3 结论

本文所制备的石墨烯负载磷-氮复合高效阻燃剂CN-rGO,制备工艺简单,阻燃效率高且能够赋予PLA较好的抗静电性,对制备功能性阻燃PLA材料具有重要的应用价值。

仅添加1%的CN-rGO,就可使PLA的LOI值提高至37%,UL-94测试达到V-0级别,PHRR和THR相比PLA分别降低了40.2%和25.1%,阻燃性能优异。阻燃机理分析表明,CN-rGO能促进PLA基体成炭,形成致密炭化层阻隔热氧的传递,显著提高了PLA的阻燃性能。CN-rGO还可赋予PLA良好的抗静电性能。

参考文献:

- [1] 单梦瑶, 杨操, 张世科, 等. 聚乳酸增强增韧的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 183-190.
Shan M Y, Yang C, Zhang S K, *et al.* Research progress on reinforcement and toughening of polylactic acid[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(3): 183-190
- [2] 林海娟, 方建勇, 董丽松. 聚乳酸阻燃性能的研究进展[J]. 高分子通报, 2012(3): 45-52.
Lin H J, Fang J Y, Dong L S. Research progress on the flame retardancy of polylactic acid[J]. *Polymer Bulletin*, 2012 (3): 45-52
- [3] 胡肖, 颜龙, 黄傲, 等. 磷系阻燃剂在透明防火涂料中的应用研究进展[J]. 消防科学与技术, 2021, 40(7): 1061-1064.
Hu X, Yan L, Huang A, *et al.* Research progress on the application of phosphorus-based flame retardants in transparent fireproof coatings[J]. *Fire Science and Technology*, 2021, 40(7): 1061-1064.
- [4] Yang P, Wu H, Yang F, *et al.* A novel self-assembled graphene-based flame retardant: synthesis and flame retardant performance in PLA[J]. *Polymers*, 2021, 13: 4216.
- [5] Xue Q, Wu Q, Yao Y, *et al.* A bio-safe cyclophosphazene derivative flame retardant for polylactic acid composites: flammability and cytotoxicity[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32: 368-378.
- [6] Zhou Y, Lin Y, Tawiah B, *et al.* DOPO-decorated two-dimensional MXene nanosheets for flame-retardant, ultraviolet-protective, and reinforced polylactide composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 21876-21887.
- [7] Hu X, Sun J, Li X, *et al.* Effect of phosphorus - nitrogen compound on flame retardancy and mechanical properties of polylactic acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: 49829.
- [8] Jin Q, Tian G Q, He R, *et al.* Simultaneously enhancing the crystallization rate and fire retardancy of poly (lactic acid) by using a novel bifunctional additive trimethylamine phenylphosphonate[J]. *RSC Advances*, 2021, 11: 27346-27355.
- [9] Wei Z, Cai C, Huang Y, *et al.* Eco-friendly strategy to a dual-2D graphene-derived complex for poly (lactic acid) with exceptional smoke suppression and low CO₂ production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 280: 124433.
- [10] Jing J, Zhang Y, Tang X L, *et al.* Combination of a bio-based polyphosphonate and modified graphene oxide toward superior flame retardant polylactic acid[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 4304-4313.
- [11] 王明, 张咪, 杨书泉, 等. ZIF-8@GO与壳聚糖盐协效阻燃PLA的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(5): 5-8.
Wang M, Zhang M, Yang S Q, *et al.* Study on the synergistic flame retardancy of ZIF-8@GO and chitosan salts for PLA[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2019, 31(5): 5-8
- [12] Hummers W S Jr, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80: 1339.
- [13] 龚江, 陈学成, 闻新, 等. 聚合物的碳化反应: 基本问题与应用 [J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(8): 829-843.
Jiang G, Chen X C, Wen X, *et al.* Carbonization reaction of polymers: fundamental issues and applications[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, 48(8): 829-843
- [14] Xu W, Zhang B, Wang X, *et al.* The flame retardancy and smoke suppression effect of a hybrid containing dihydrogen phosphate anion modified reduced graphene oxide/layered double hydroxide on epoxy resin[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 19662-19673.
- [15] Fu T, Zhao X, Chen L, *et al.* Bioinspired color changing molecular sensor toward early fire detection based on transformation of phthalonitrile to phthalocyanine[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1806586.
- [16] Yuan B H, Fan A, Yang M, *et al.* The effects of graphene on the flammability and fire behavior of intumescent flame retardant polypropylene composites at different flame scenarios[J]. *Polymer Degradation Stability*, 2017, 143: 42-56.

Synthesis of Graphene-Supported Phosphorus-Nitrogen Combined Flame Retardant and Application in Modification of Polylactic Acid

Wenjing Ma, Hanwen Wang, Fei Xu, Shijie An, Zhiguo Zhu, Wenqing Wang, Rui Wang

(School of Materials Design and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: Biodegradable polylactic acid (PLA) is a typical green polymer material. The high flammability, however, with a low limit oxygen index (LOI) of about 20%, limits its application safety. A graphene-supported phosphorus-nitrogen combined flame retardant (named CN-rGO) was synthesized using 2-carboxyethyl phenyl phosphinic acid, carbamide, and reduced graphene oxide (rGO) as raw materials. The PLA/CN-rGO composites were prepared via melt blending, and the flame retardant properties and mechanism of action were studied and analyzed. The test results based on limiting oxygen index, vertical combustion level, and cone calorimetry indicate that CN-rGO shows a high flame retardant efficiency. The LOI of PLA/CN-rGO, with the addition of only 1% mass fraction, is significantly increased to 37%, reaching difficultly-flammable level. The vertical combustion level achieves V-0, showing self-extinguish phenomenon. Furthermore, the peak heat release rate (PHRR) and total heat release (THR) are decreased by 40.2% and 23.1%, respectively. Mechanism studies reveal that CN-rGO exhibits flame retardancy in condensed and gaseous phase, comprehensively improving flame retardant performance. In addition, the surface specific resistance of PLA/CN-rGO reaches the anti-static level, indicating the multi-functionality of CN-rGO.

Keywords: polylactic acid; reduced graphene oxide; phosphorus-nitrogen combined flame retardant; flame retardant performance; anti-static performance