复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

DOPO衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能

徐文静 龙丽娟 徐国敏 黄绍文 向宇姝 李娟 秦舒浩 何敏 于杰

Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites

XU Wenjing, LONG Lijuan, XU Guomin, HUANG Shaowen, XIANG Yushu, LI Juan, QIN Shuhao, HE Min, YU Jie

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.003

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三聚氰胺聚磷酸盐对竹纤维/聚丙烯复合材料力学及阻燃性能的影响

Effects of melamine pyrophosphate on mechanical and flame retardant properties of bamboo fiber/polypropylene composites

复合材料学报. 2020, 37(3): 553–561 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190611.006

MgO–微胶囊红磷/高抗冲聚苯乙烯复合材料的阻燃性能

Flame retardancy of MgO–microencapsulated red phosphorus/high impact polystyrene composite

复合材料学报. 2018, 35(9): 2424–2433 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180111.003

三聚氰胺聚磷酸盐和次磷酸铝协效阻燃高密度纤维板复合材料

Melamine polyphosphate and aluminium phosphinate synergistic flame retardant high density fiberboard composite

复合材料学报. 2021, 38(1): 84–92 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.004

生物降解聚酯弹性体粒子改性聚乳酸复合材料的制备及性能

Preparation and properties of biodegradable polyester elastomer particle modified poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2527–2537 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.002

纳米$Mg(OH)_2$–微胶囊红磷/乙烯–乙酸乙烯酯共聚物阻燃复合材料的性能

Properties of nano $Mg(OH)_2$–microencapsulated red phosphorus/ethylene–vinyl acetate copolymer flame–retardant composite

复合材料学报. 2019, 36(11): 2530–2540 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190326.002

废印刷电路板非金属粉与埃洛石纳米管对不饱和聚酯热稳定性和阻燃性能的影响

Effects of waste printed circuit boards powders and hallosite nanotubes on the thermal stability and flame retardancy for unsaturated polyester resin

复合材料学报. 2017, 34(10): 2187–2193 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161220.003

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.003

DOPO 衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能

分享本文

徐文静[1,2], 龙丽娟*[2], 徐国敏*[1,2], 黄绍文[2], 向宇姝[2], 李娟[2], 秦舒浩[2], 何敏[1], 于杰[1,2]

（1. 贵州大学 材料与冶金学院，贵阳 550025；2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心，贵阳 550014）

摘 要：研究 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)、10-(2, 5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)、6H-二苯并 [c, e][1, 2] 氧代磷酸甘油酯, 6, 6'-(1, 2-苯乙基) 双-, 66'-二氧化物 (DiDOPO) 三种衍生物的热分解行为，并考察了它们对聚乳酸 (PLA) 材料热降解、阻燃及力学性能的影响。热重分析结果表明，DOPO 阻燃剂初始分解温度 ($T_{5\%}$) 仅为 154℃，DOPO-HQ 的 $T_{5\%}$ 提高到 342℃，DiDOPO 的 $T_{5\%}$ 达到 363℃，明显高于 DOPO 与 DOPO-HQ。对比 DOPO 衍生物/PLA 复合材料的 $T_{5\%}$ 发现，$T_{5\%}$(DOPO/PLA，273.5℃)< $T_{5\%}$(DOPO-HQ/PLA，321.5℃)< $T_{5\%}$(DiDOPO/PLA，333.8℃)，呈现出与阻燃剂热稳定性相一致的递增趋势。另外，热降解动力学结果表明复合材料的热降解活化能提高。通过热重-红外光谱分析 (TG-IR)、裂解-气相色谱/质谱联用 (PY-GC/MS) 探究 DOPO 衍生物/PLA 复合材料的热降解行为，结果表明三种阻燃剂主要通过产生磷氧自由基实现气相阻燃作用，DOPO-HQ 和 DiDOPO 的特征基团可能在凝聚相中发挥作用。在垂直燃烧测试中三种体系均达到 V-0 级，其中 DOPO/PLA 熔滴最严重，DiDOPO/PLA 体系熔滴得以抑制。此外，力学测试结果表明，DOPO/PLA 拉伸强度比纯 PLA 下降 83.1%，而 DOPO-HQ/PLA 和 DiDOPO/PLA 仅分别下降 14.2% 和 15.6%。

关键词：聚乳酸；DOPO 衍生物；热降解；阻燃性能；力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)09-2848-14

Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites

XU Wenjing[1,2], LONG Lijuan*[2], XU Guomin*[1,2], HUANG Shaowen[2], XIANG Yushu[2], LI Juan[2], QIN Shuhao[2], HE Min[1], YU Jie[1,2]

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The thermal decomposition behaviors of three kinds of derivatives, including 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO), 10-(2, 5-dihydroxyphenyl)-10-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO-HQ), 6H-dibenz[c, e][1, 2]oxaphosphorin, 6'6-(1, 2-phenethyl)bis-, 6'6-dioxide (DiDOPO), were studied. And effects of these DOPO derivatives on the thermal degradation behavior, flame retardancy and mechanical properties of poly(lactic acid) (PLA) were comparatively studied. TG results show that the initial decomposition temperature ($T_{5\%}$) of DOPO is 154℃, and an increased $T_{5\%}$ of DOPO-HQ of 342℃ is displayed. In addition, $T_{5\%}$ of DiDOPO reaches to as high as 363℃, which is higher than that of DOPO and DOPO-HQ. As for PLA composites, $T_{5\%}$ reveals an increase trend as follow: $T_{5\%}$(DOPO/PLA, 273.5℃) <$T_{5\%}$(DOPO-HQ/PLA, 321.5℃) <$T_{5\%}$(DiDOPO/PLA, 333.8℃). $T_{5\%}$ shows an progressively increase trend with the increased thermal stability of flame retardants.

收稿日期：2020–09–10; **修回日期**：2020–10–17 ; **录用日期**：2020–11–08 ; **网络首发时间**：2020–11–25 14:47:09
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.003
基金项目：国家自然科学基金 (51463006); 黔科合成果 (项目号 [2018]4210); 白科合同 (项目号 [2019]15) 和黔科合平台人才 ([2019]5632 号)
通信作者：龙丽娟, 博士, 副研究员, 研究方向为聚合物的阻燃改性 E-mail: longlijuan.2006@aliyun.com;
徐国敏, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为聚合物基导热复合材料 E-mail: 410034801@qq.com

引用格式：徐文静, 龙丽娟, 徐国敏, 等. DOPO 衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2848-2861.
XU Wenjing, LONG Lijuan, XU Guomin, et al. Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2848-2861(in Chinese).

Furthermore, the thermal degradation kinetics results indicate that the thermal degradation activation energy of the composites material is improved. The thermal degradation of DOPO derivatives/PLA composites was investigated by thermogravimetric-infrared spectroscopy analysis (TG-IR) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (PY-GC/MS). It shows that the three flame retardants mainly exert their gas phase flame retardant effect by generating phosphorus oxygen free radicals, and the characteristic groups of DOPO-HQ and DiDOPO may play a role in the condensation phase. All the three systems have attained the V-0 rating (UL-94), what's more DOPO/PLA dripping is the most serious, on the contrary the dripping of DiDOPO/PLA is suppressed. Furthermore, the mechanical test results indicate that the tensile strength of DOPO/PLA decreases by 83.1% compared with pure PLA, while DOPO-HQ/PLA and DiDOPO/PLA only drops by 14.2% and 15.6%, respectively.

Keywords： PLA；DOPO derivatives；thermal degradation；flame retardancy；mechanical properties

随着人们环保意识日益增强和全球范围内“限塑令”、“禁塑令”的颁布，可降解塑料的优势更加突出，生物可降解聚合物成为近年来研究的热点。其中，聚乳酸 (PLA) 因具有良好的物理机械性能、生物可降解性、生物相容性等，广泛应用于生物医疗、包装材料、汽车及电子器件等领域[1-4]。然而，PLA 的极限氧指数 (LOI) 仅有 20% 左右，属于易燃材料，极大限制了它的应用范围。因此，对 PLA 开展大量阻燃改性研究。

目前 PLA 阻燃改性主要方法是阻燃剂添加法[5]，其中磷系阻燃剂因高效阻燃、环保无卤且价格适中等特点得以迅速发展，尤其以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 及其衍生物为代表。例如，Jiang 等 [6] 合成出阻燃剂 HPAPC 用于 PLA 阻燃，仅添加 5wt% 氧指数提高到 34.7% 且达到 V-0 级。Xi 等 [7] 制备了磷碳键 (P—C)DOPO 衍生物 TGIC-DOPO 用于 PLA 阻燃，当添加量 10wt% 时 TGIC-DOPO/PLA 可以达到 V-0 级。这些磷碳键 DOPO 衍生物具有较好的热稳定性和高效阻燃性[8]。虽然 P—C 键能 272 kJ/mol 低于 P—O (360 kJ/mol)、P—N (290 kJ/mol)[9]，但是 C 取代基不容易断裂，从而抑制了亲核反应[10]，所以赋予化合物较好的热稳定性和水解稳定性。基于 LONG 等[11] 对 P—C 桥链 DOPO 衍生物的研究基础，探究 DOPO 衍生物自身结构中 P—C 差异，能否会对聚乳酸的热降解行为、阻燃性能、力学性能产生一定影响。

采用阻燃剂 DOPO、10-(2, 5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)、6H-二苯并 [c, e][1, 2] 氧代磷酸甘油酯, 6, 6′-(1, 2-苯乙基) 双-, 66′-二氧化物 (DiDOPO)进行深入研究。首先对不同结构阻燃剂热性能特点进行探究，接下来通过熔融共混方式分别把质量分数 10wt% 的阻燃剂添加到 PLA 基体中，对 DOPO 衍生物/PLA 复合材料的热降解行为、阻燃性能、流变性能以及力学性能等进行测定，进一步探究 DOPO 衍生物对阻燃聚乳酸性能的影响。

1 实 验

1.1 主要原料

DOPO，广东翁江试剂有限公司，熔点 119℃；DOPO-HQ，湖北德超化工有限公司，熔点 250℃；DiDOPO，课题组自制[11]，熔点 182℃。三者分子结构式如图 1 所示。聚乳酸 4032D，美国 Natureworks。

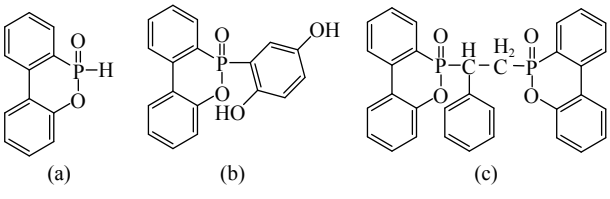


图 1 三种阻燃剂的结构：(a) 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)；(b) 10-(2, 5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)；(c) 6H-二苯并 [c, e][1, 2] 氧代磷酸甘油酯, 6, 6′-(1, 2-苯乙基) 双-, 66′-二氧化物 (DiDOPO)

Fig. 1 Structures of three flame retardants: (a) 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO); (b) 10-(2, 5-dihydroxyphenyl)-10-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO-HQ); (c) 6H-dibenz[c, e][1, 2]oxaphosphorin, 6′6-(1, 2-phenethyl)bis-, 6′6-dioxide (DiDOPO)

1.2 阻燃聚乳酸制备

将阻燃剂与 PLA 在 80℃ 真空干燥 4 h 后，添加 10wt% 阻燃剂，采用高速混合机混合均匀，利用熔融挤出法对复合体系挤出造粒 (挤出机 CTE35 科倍隆科亚机械制造有限公司；挤出温度 150~190℃)。复合粒料在 80℃ 干燥 4 h 后进行注塑成型 (注塑机 CJ80MZ2NCⅡ 震德塑料机械厂；注塑温度 165~190℃)，得到标准样条进行测试。各组分物料配方如表 1 所示。

1.3 测试与表征

热重分析 (TG, 美国 TA 公司 Q50 热重分析仪)，样品质量 5~10 mg，以 10℃/min 的升温速率分别在氮气、空气氛围下升温至 650℃，平衡气体流量和试样气体流量分别为 40 和 60 mL/min。

表 1　DOPO 衍生物/PLA 复合材料的配方及含 P 量

Table 1　Formulation and P content of DOPO derivatives/poly (lactic acid) composites

Sample	Components/wt%				P/wt%
	PLA	DOPO	DOPO-HQ	DiDOPO	
DOPO	–	–	–	–	14.4
DOPO-HQ	–	–	–	–	9.6
DiDOPO	–	–	–	–	11.6
DOPO/PLA	90	10	–	–	1.44
DOPO-HQ/PLA	90	–	10	–	0.96
DiDOPO/PLA	90	–	–	10	1.16

热重-红外光谱分析 (TG-IR，耐驰 TG209F3 布鲁克 TENSOR27)，5~10 mg 样品在氮气氛围下，10℃/min 升温至 750℃，红外气体池波数范围 4 500~400 cm^{-1}。

裂解-气相色谱/质谱联用 (PY-GC/MS, GCMS-QP2010 Ultra), 取 3 g 样品在氦气环境、目标测试温度下进行裂解。

垂直燃烧测试 (UL-94, CZF-5 型水平-垂直燃烧测定仪)，样品尺寸 (125±5)×(13±0.3)×(3.2±0.2) mm。

氧指数测试 (LOI, JF-3A 江苏卓恒测控技术有限公司)，按标准 GB/T 2406.1—2008[12] 进行测试，试样尺寸 (80±5) mm×(10±0.5) mm×(4±0.25) mm。

流变性能测试 (HAAKE MARS60 旋转流变仪)，夹具直径为 20 mm，在 175℃、1% 应变下，进行变频扫描测试 (频率 100~0.1 Hz)。

拉伸强度、弯曲强度采用微机控制电子万能试验机，分别按照 GB/T 1040.2—2006[13] 拉伸速率 50 mm/min 和 GB/T 9341—2008[14] 弯曲速率 2 mm/min 进行测试；缺口冲击强度按 GB/T 1843—2008[15] 进行测试。

2　结果与讨论

2.1　阻燃剂的热稳定性

对各阻燃剂进行 TG 测试来表征阻燃剂自身热性能，结果如图 2 所示，具体数据见表 2。氮气氛围下测试结果见图 2(a) 和 2(b)，可以看出 DOPO 初始分解温度 ($T_{5\%}$) 263.1℃，最大分解温度 (T_{max}) 332.5℃；DOPO-HQ 的 $T_{5\%}$ 提高到 361.8℃，T_{max} 为 422.9℃；DiDOPO 的 $T_{5\%}$ 进一步提高至 394.3℃，T_{max} 达到 429.4℃。三种阻燃剂的 $T_{5\%}$ 呈现出如下趋势：DOPO<DOPO-HQ<DiDOPO。这是由于：DOPO 含有活泼的 P-H，P-H 易发生断裂形成自由基[16]；DOPO-HQ 的对苯酚含两个羟基，热稳定性优于 DOPO，而 DiDOPO 没有可反应基团，热稳定性相对最好[17]。600℃ 下 DOPO-HQ 的残余率为14.82%，高于DOPO(3.13%) 与DiDOPO(4.74%)。

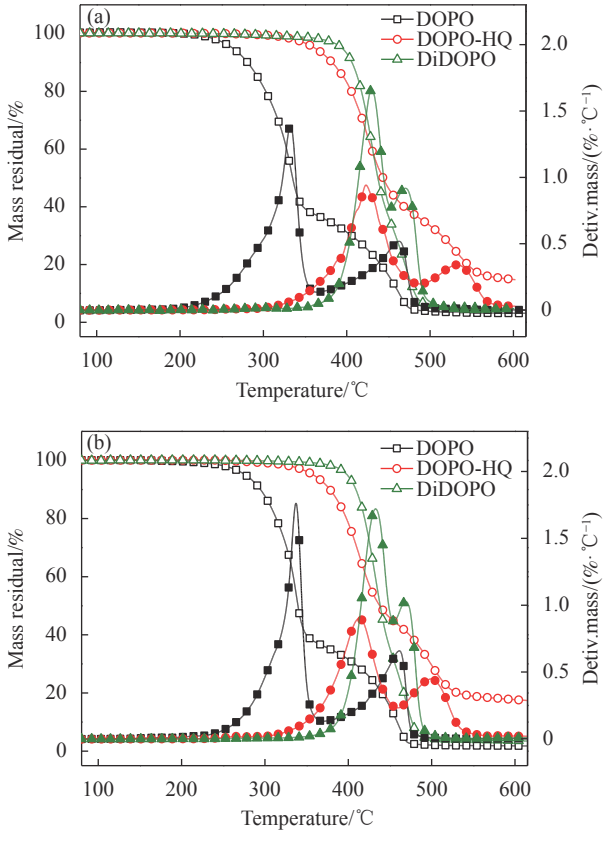


图 2　三种阻燃剂分别在氮气 (a) 和空气 (b) 下的 TG、DTG 曲线

Fig. 2　TG and DTG curves of three flame retardants: (a) N_2 atmosphere; (b) Air

空气氛围下测试结果如图 2(c) 和 2(d) 所示，结合表 2 数据分析可以得到，阻燃剂 DOPO 的 $T_{5\%}$ 为 276.6℃，DOPO-HQ 的 $T_{5\%}$ 提高到 358.1℃，DiDOPO 的 $T_{5\%}$ 进一步提高至 398.8℃。同样的，空气下三种阻燃剂热稳定性也呈现出递增趋势。

2.2　阻燃剂的热裂解行为

利用 PY-GC/MS 测试来探究三种阻燃剂的热裂解过程，DOPO、DOPO-HQ 和 DiDOPO 分别在 500℃、560℃、510℃ 氦气环境下进行裂解。测试所得 TIC 图见图 3，主要裂解过程如图 4 所示。分

表 2　三种阻燃剂在氮气和空气下的 TG、DTG 数据

Table 2　TG and DTG date of three flame retardants in N_2 atmosphere and air

	Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	Residue at 600℃/%
N_2	DOPO	263.1	332.5	463.1	3.13
	DOPO-HQ	361.8	422.9	535.2	14.82
	DiDOPO	394.3	429.4	473.5	4.74
Air	DOPO	276.6	337.2	461.3	1.82
	DOPO-HQ	358.1	412.6	501.2	17.71
	DiDOPO	398.8	431.6	472.3	3.58

Notes: $T_{5\%}$—Temperature corresponding to mass loss 5% of material; T_{max}—Temperature corresponding to maximum thermal degradation rate.

析裂解数据发现，小分子含磷片段最先被检测到，芳香族等大片段在较后时间被检测到。三种阻燃剂裂解均得到 CO_2(m/z 44)、PO· (m/z 47)、苯 (m/z 77)、联苯 (m/z 154)、二苯并呋喃 (m/z 168) 片段、联苯-2-酚 (m/z 170) 以及含 P 化合物片段 (m/z 184、m/z 199)。三种阻燃剂 P 键接的特征基团不同裂解片段也存在差异，DOPO-HQ 裂解得到苯酚 (m/z 94)、对苯二酚 (m/z 110)，DiDOPO 裂解得到苯乙基 (m/z 104)、联苯-2-(1-苯乙基) 氧化磷 (m/z 303)。

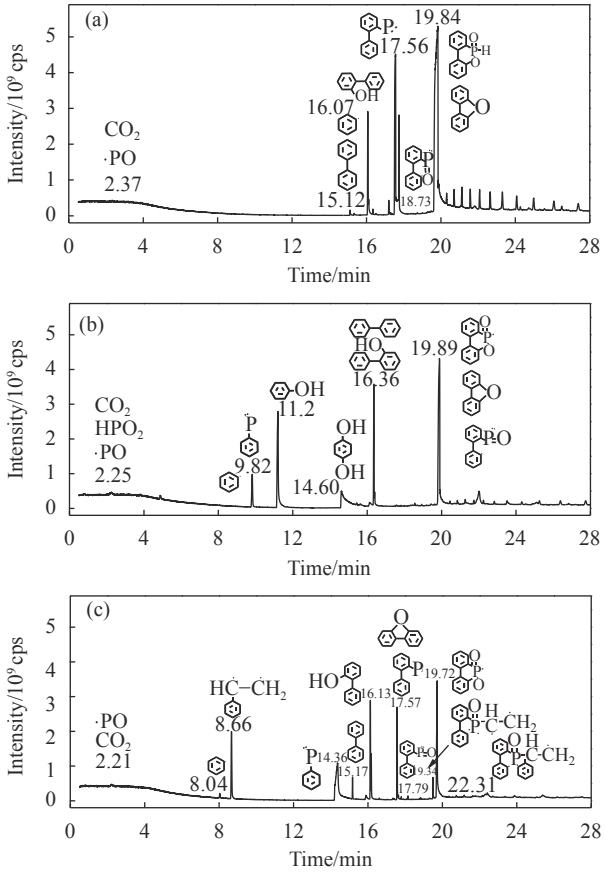


图 3　DOPO(a)、DOPO-HQ(b) 和 DiDOPO(c) 的 TIC 图

Fig. 3　Total ion chromatograms of three flame retardants: (a) DOPO; (b) DOPO-HQ; (c) DiDOPO

2.3　阻燃剂对 PLA 热稳定性的影响

对 DOPO 衍生物/PLA 复合材料进行 TG 测试来进一步探究阻燃剂对 PLA 热性能的影响。图 5(a) 和 5(c) 为纯 PLA 及其复合材料在氮气氛围下 TG 测试结果，空气下测试结果见图 5(b) 和 5(d)，具体热分解数据见表 3。同时采用试样的长期使用温度 T_s 表征材料热稳定性[18-19]，T_s 计算如下式所示：

$$T_s = 0.49(0.4T_{5\%} + 0.6T_{30\%}) \tag{1}$$

其中，$T_{5\%}$ 和 $T_{30\%}$ 分别表示失重 5% 和 30% 时的温度。计算结果也列于表 3。

分析 N_2 氛围 TG 数据可发现，添加阻燃剂后 PLA 复合材料的初始分解温度均较纯 PLA 有所改变。纯 PLA 初始分解温度为 332.2℃；添加 DOPO 后 DOPO/PLA 的 $T_{5\%}$ 下降至 273.5℃，与 PLA 相比提前了约 59℃；DOPO-HQ/PLA 体系的 $T_{5\%}$ 提高至 321.5℃，比 PLA 的 $T_{5\%}$ 仅提前了 10℃ 左右；

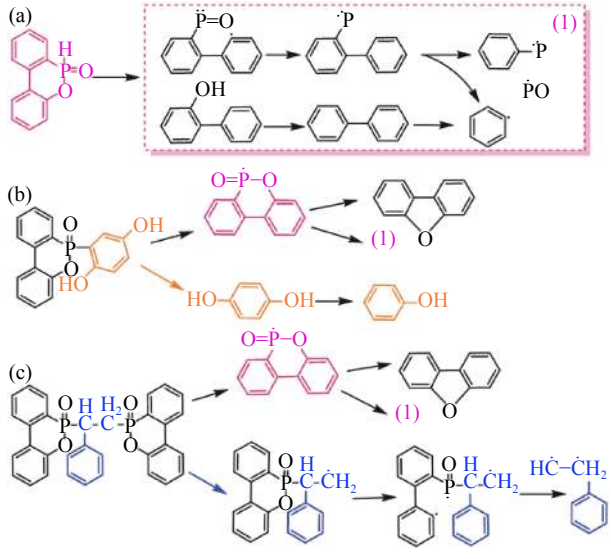


图 4　三种阻燃剂可能的分解过程：(a) DOPO；(b) DOPO-HQ；(c) DiDOPO

Fig. 4　Decomposition pathways for three flame retardants: (a) DOPO; (b) DOPO-HQ; (c) DiDOPO

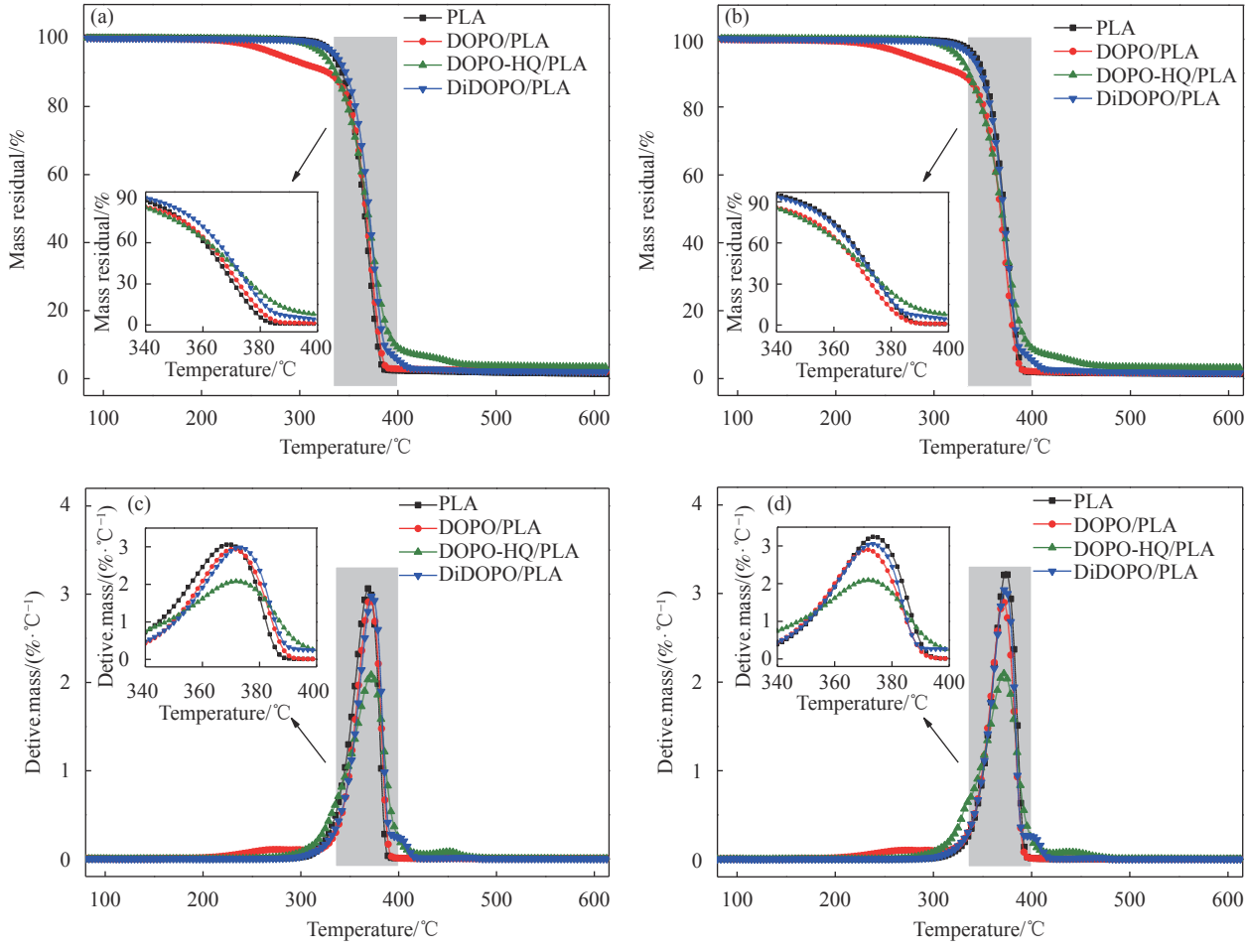


图 5　聚乳酸 (PLA) 及其复合材料分别在氮气下的 TG(a)、DTG(c) 曲线和在空气下的 TG(b)、DTG(d) 曲线

Fig. 5　Curves of poly(lactic acid) (PLA) and PLA composites: TG (a) and DTG (c) in N_2 atmosphere; TG (b) and DTG (d) in air

表 3　PLA 及其复合材料在氮气和空气下的 TG、DTG 和 T_s 数据

Table 3　TG, DTG and T_s date of PLA and its composites in N_2 and air

	Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	Residue at 600℃/%	T_s/℃
N_2	PLA	332.2	369.3	–	0	169.8
	DOPO/PLA	273.5	267.5	370.9	0.56	158.6
	DOPO-HQ/PLA	321.5	371.9	452.7	2.04	167.5
	DiDOPO/PLA	333.8	373.0	404.3	0.60	171.5
Air	PLA	318.3	358.0	–	0.12	173.2
	DOPO/PLA	271.4	266.3	371.4	0.33	158.1
	DOPO-HQ/PLA	322.2	371.7	444.9	2.05	167.6
	DiDOPO/PLA	336.1	373.0	404.1	0.47	172.2

Notes: T_s—Temperature corresponding to long-term service of the sample.

DiDOPO/PLA 复合材料 $T_{5\%}$ (333.8℃) 进一步提高，与纯 PLA ($T_{5\%}$ 332.2℃) 相当。DOPO/PLA 在 267℃左右出现第一段降解，主要是因为一方面 DOPO 热稳定性较差 ($T_{5\%}$ 263.1℃)，阻燃剂发生降解；另一方面 DOPO 的酸性促进了 PLA 的降解[20]，使初始分解温度大大提前。PLA 复合材料的长期使用温度 T_s：DOPO/PLA 158.6℃< DOPO-HQ/PLA 167.5℃<DiDOPO/PLA 171.5℃，这也说明了材料热稳定性的提高。综合分析可以看出，随着阻燃剂热稳定性增加，DOPO 衍生物/PLA 复合材料表现出更好的热稳定性。

空气下，DOPO/PLA 的 $T_{5\%}$ 为 271.4℃，与 PLA 的 $T_{5\%}$(318.3℃) 相比提前了约 47℃；DOPO-HQ/PLA 体系的 $T_{5\%}$ 提高至 322.2℃，比 PLA 的 $T_{5\%}$ 提

高了4℃ 左右；DiDOPO/PLA 复合材料的 $T_{5\%}$(336.1℃) 进一步提高，与纯 PLA 相比提前约 18℃。同样地表明随着阻燃剂热稳定性增加，阻燃 PLA 的热稳定性提高。

分析表 3 中 PLA 及其复合材料在 600℃ 下的残余可以发现，在 N_2 氛围下，纯 PLA 几乎没有残余，DOPO/PLA、DOPO-HQ/PLA 和 DiDOPO 的残余分别为 0.56%、2.04% 和 0.6%，阻燃剂的加入促进了 PLA 成炭，可能起到一定的凝固相阻燃作用。同样地，DOPO-HQ/PLA 残余率高于 DOPO/PLA 与 DiDOPO/PLA，这主要是由于 DOPO-HQ 结构中含有两个羟基所致。空气条件下测试结果与 N_2 条件下相似。

通过 PLA 及阻燃材料的非等温热降解动力学研究，来进一步探究阻燃剂对 PLA 复合材料热稳定性的影响。Kissinger 法可以更简便地计算出活化能[21, 22]，选用此方法进行分析。其经验方程如下式所示：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_P^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_P} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \tag{2}$$

式中：T_P为 DTG 的峰值温度；β 为升温速率；E_a 为活化能；α 为失重速率；A 为指前因子；R 为气体常数。通过$\ln(\beta/T_P^2)$对$1/T_P$做拟合曲线得到斜率，活化能E_a可以通过计算得出：

$$E_a = -\text{slope} \times R \tag{3}$$

$\ln(\beta/T_P^2)$对$1/T_P$拟合曲线如图 6 所示，均具有较好的线性关系且相关系数都在 0.95 以上，活化能计算结果见表 4。Kissinger 法只能计算最大热失重下材料的活化能[23]，因此采用 Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 法对复合体系 TG 数据进行深入分析，

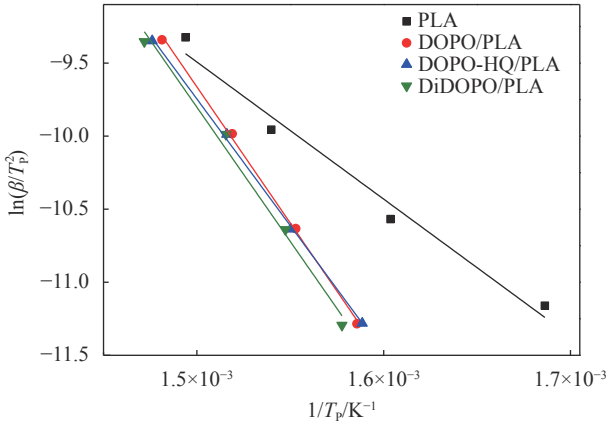


图 6 PLA 及其复合材料的 Kissinger 法线性关系

Fig. 6 Kissinger method linear relation of PLA and its composites

表 4 根据 Kissinger's 法得到的 PLA 及其复合材料的活化能

Table 4 Activation energy of PLA and its composites according to Kissinger's method

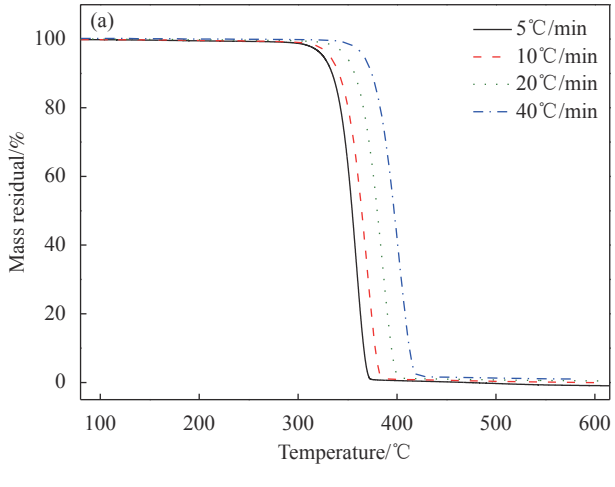
	Slope	R^2	E_a/(kJ·mol^{-1})
PLA	−9 381.46	0.9700	78.00
DOPO/PLA	−18 641.69	0.9982	154.99
DOPO-HQ/PLA	−17 337.76	0.9986	144.15
DiDOPO/PLA	−18 370.83	0.9858	152.74

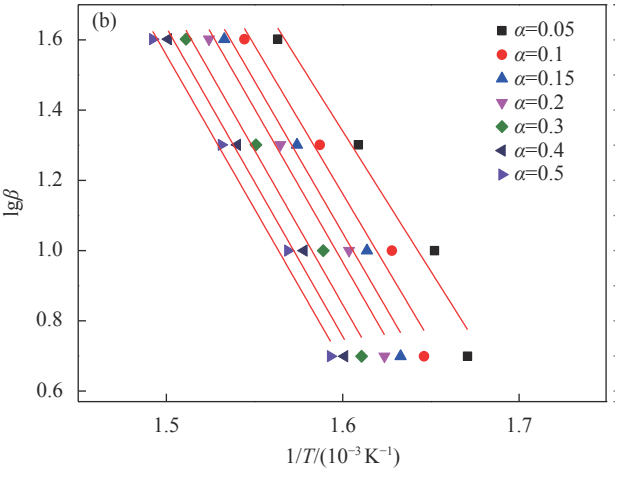
Notes: R^2—Linear correlation coefficient; E_a—Activation energy.

公式如下：

$$\lg\beta = \lg\frac{AE_a}{RF(a)} - 2.315 - 0.4567\frac{E_a}{RT} \tag{4}$$

式中：$F(\alpha)$ 为 $f(\alpha)$ 的积分形式；E_a可由$\lg\beta$对$1/T$拟合曲线的斜率求得。本文在 N_2 下，选用不同升温速率进行测试，经计算得到失重率 (α) 相同时不同升温速率 (β) 下$\lg\beta$对$1/T$的 Ozawa 拟合曲线。阻燃 PLA 复合材料的 TG 曲线以及 Ozawa 曲线见图 7，活化能数据见表 5。图 7 中 TG 曲线由于快





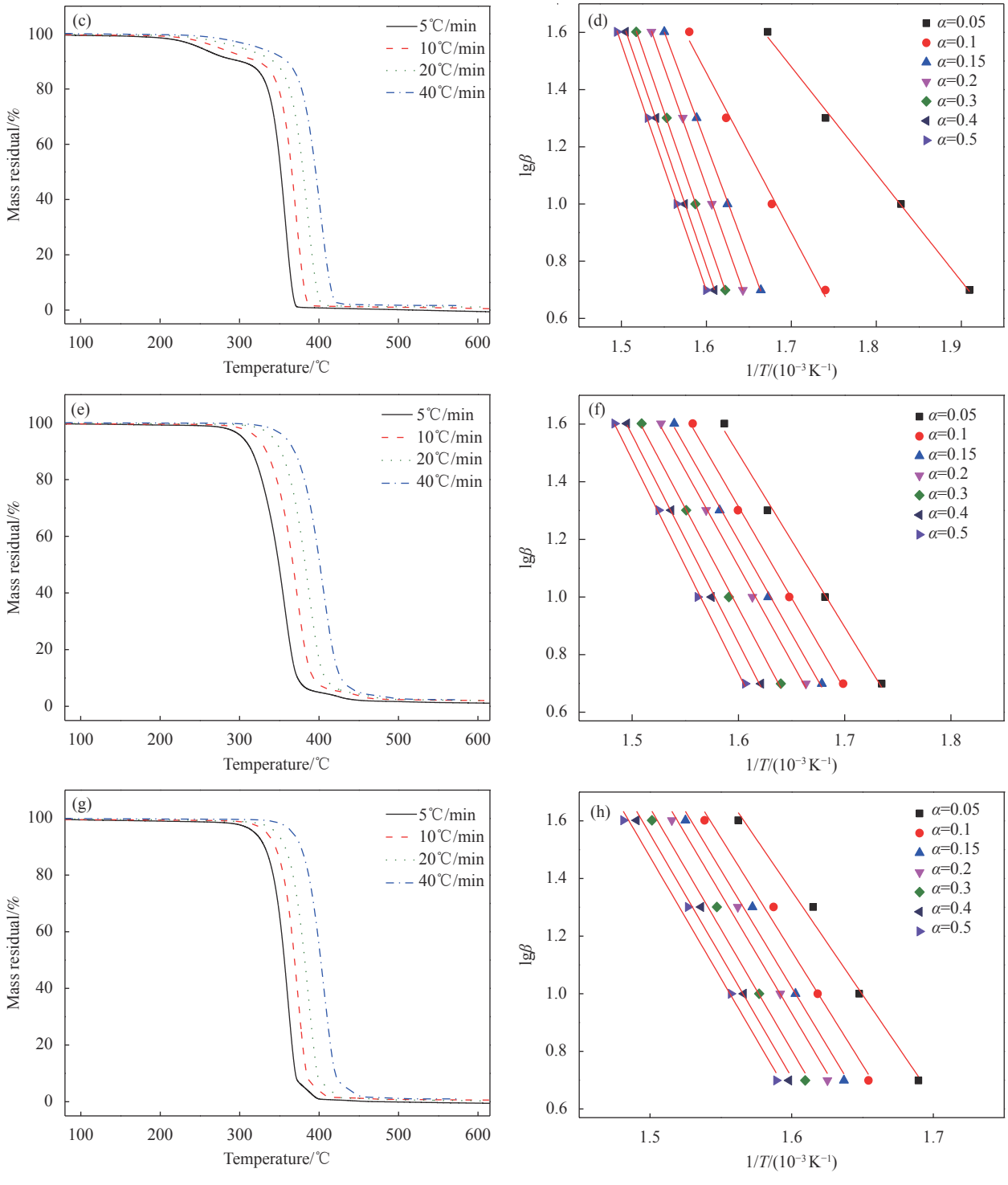


图 7　氮气氛围下不同升温速率下 TG 曲线:((a) PLA; (c) DOPO/PLA; (e) DOPO-HQ/PLA; (g) DiDOPO/PLA) 以及 Ozawa 拟合曲线:((b) PLA; (d) DOPO/PLA; (f) DOPO-HQ/PLA; (h) DiDOPO/PLA)

Fig. 7　TG curves of PLA composites at different heating rates in N_2: ((a) PLA; (c) DOPO/PLA; (e) DOPO-HQ/PLA; (g) DiDOPO/PLA) and Ozawa plots of PLA composites: ((b) PLA; (d) DOPO/PLA; (f) DOPO-HQ/PLA; (h) DiDOPO/PLA)

速升温带来的滞后效应而向高温方向移动[21-22]。Ozawa 曲线和表 5 表明：lgβ对 1/T线性相关性较好，相关系数可以达到 0.95 以上，证明 FWO 法进行数据分析可信度比较高。对比表 4 和表 5 活化能数据发现两种方法差别不大，数据具有一定的可信度，上述两种方法均可用于对 DOPO 衍生物/PLA 复合材料热降解行为研究。

聚合物在受热分解过程中，材料的热稳定性

表 5 根据 Ozawa's 法得到的 PLA 及其复合材料的活化能

Table 5 Activation energy of PLA and its composites according to Ozawa's method

α	PLA		DOPO/PLA		DOPO-HQ/PLA		DiDOPO/PLA	
	E_a/(kJ·mol^{-1})	R^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	R^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	R^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	R^2
0.05	68.59	0.9846	68.22	0.9963	109.48	0.9938	131.19	0.9872
0.1	71.16	0.9889	101.86	0.9899	115.65	0.9977	143.50	0.9862
0.15	72.38	0.9870	145.29	0.9997	118.33	0.9979	148.29	0.9857
0.2	73.72	0.9861	153.49	0.9997	120.82	0.9975	150.90	0.9854
0.3	75.62	0.9827	157.52	0.9998	126.27	0.9972	153.10	0.9853
0.4	77.20	0.9806	157.95	0.9998	131.30	0.9977	153.63	0.9856
0.5	78.54	0.9794	157.01	0.9998	134.92	0.9981	153.29	0.9857

Note: a—Weight-loss ratio.

与所需要的能量 (即热分解活化能E_a) 呈正相关[24]。在失重率α=0.05 时，PLA 复合材料的E_a分别是 DOPO/PLA 68.22 kJ/mol < DOPO-HQ/PLA 109.48 kJ/mol <DiDOPO/PLA 131.19 kJ/mol，这与三者 TG 测试中初始分解温度排序情况相同。其中，DOPO/PLA 活化能最低为 68.22 kJ/mol 低于纯 PLA，但随着失重率增加，其活化能剧增，在α>0.2 后，DOPO/PLA 体系活化能高于另外两个阻燃复合体系，与 PLA 体系相差不大。这可能是因为在添加相同质量分数阻燃剂情况下，DOPO 含 P 量更高 (见表 1)，在分解过程中能够释放出更多的含磷气相产物，抑制材料的进一步分解[25]，活化能增大。DiDOPO/PLA 活化能在任何失重率下都与 PLA 差异不大，这也与 TG 结果中 DiDOPO/PLA 分解温度和纯 PLA 接近一致。

2.4 阻燃 PLA 的热降解行为

采用 TG-FTIR 研究 DOPO 衍生物/PLA 复合材料热降解过程气态小分子化合物。测试结果如图 8~

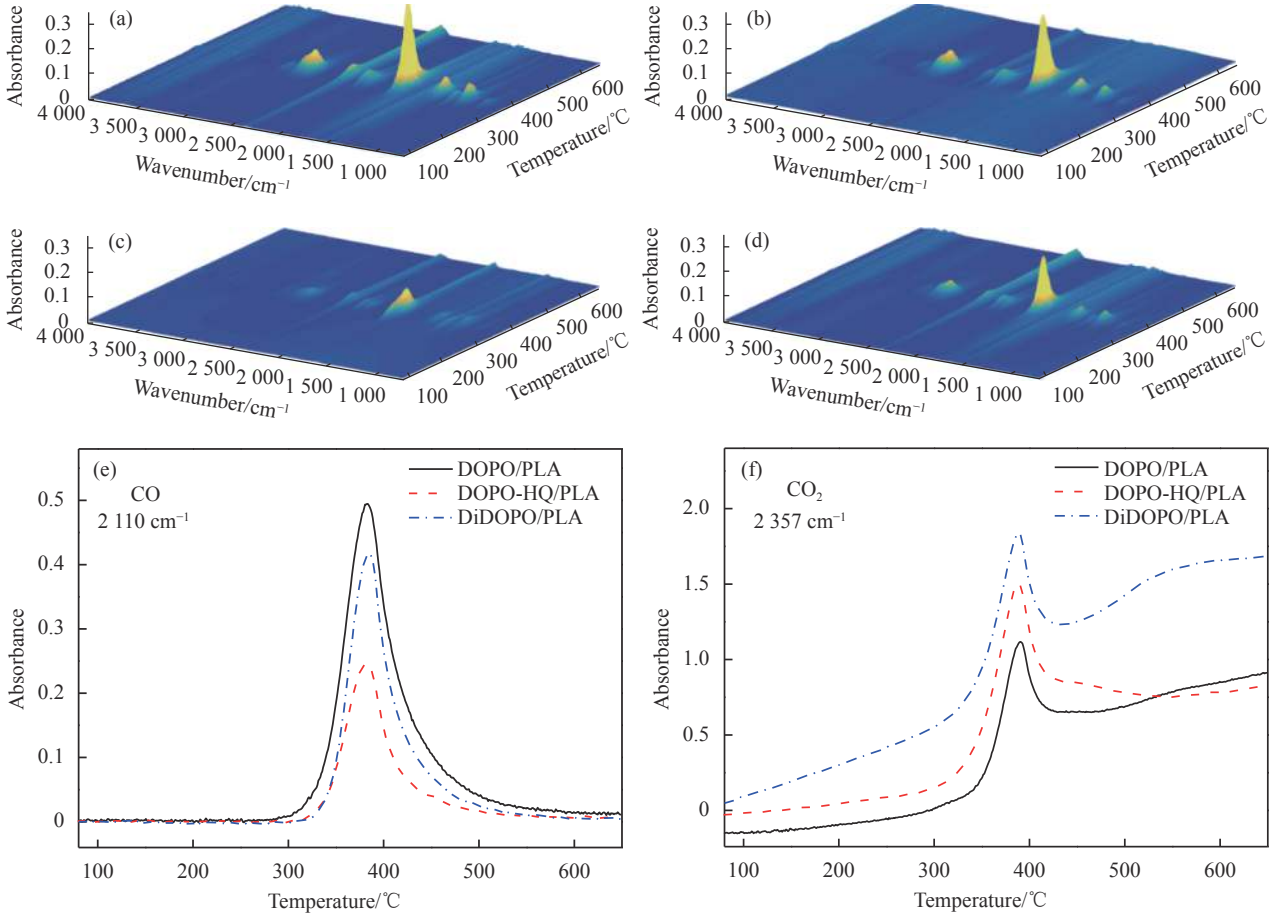


图 8 三维 TG-IR 图谱：(a)PLA；(b)DOPO/PLA；(c)DOPO-HQ/PLA；(d)DiDOPO/PLA)；((e)、(f))CO 和 CO_2 的热解气体曲线

Fig. 8 3D TG-IR spectra: (a) PLA; (b) DOPO/PLA; (c) DOPO-HQ/PLA; (d) DiDOPO/PLA; ((e), (f)) Pyrolytic gas curve of CO and CO_2

图 10 所示。可以看出，三种 DOPO 衍生物阻燃 PLA 体系与纯 PLA 的三维图谱形貌相似，它们都有类似的吸收峰[26-28]：2 740 cm^{-1} 碳氢化合物，2 357 cm^{-1} CO_2，2 110 cm^{-1} CO，1 760 cm^{-1} 羰基化

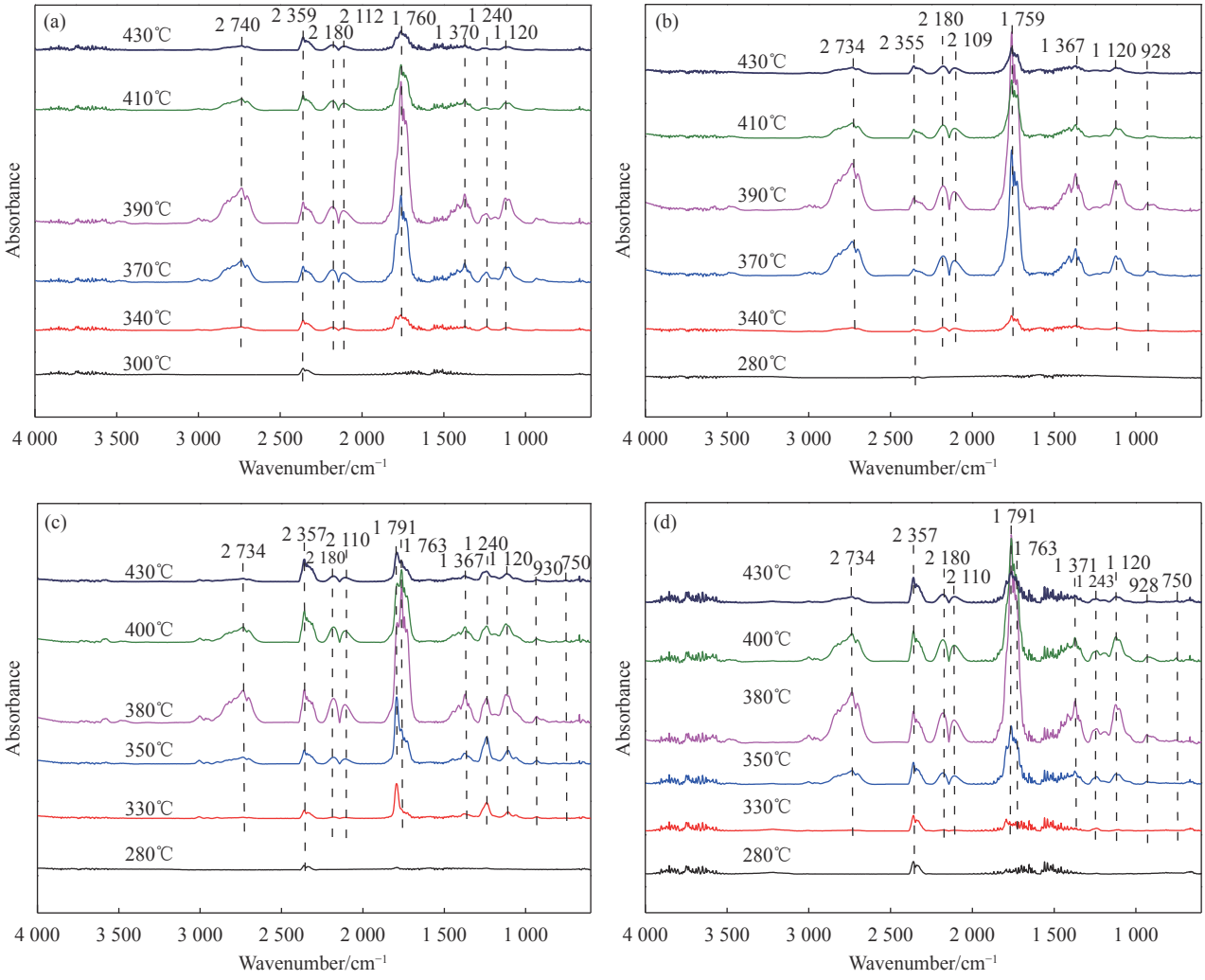


图 9　不同温度下裂解产物吸光度图：(a) PLA；(b) DOPO/PLA；(c) DOPO-HQ/PLA；(d) DiDOPO/PLA

Fig. 9　Absorbance of pyrolysis products at different temperatures: (a) PLA; (b) DOPO/PLA; (c) DOPO-HQ/PLA; (d) DiDOPO/PLA

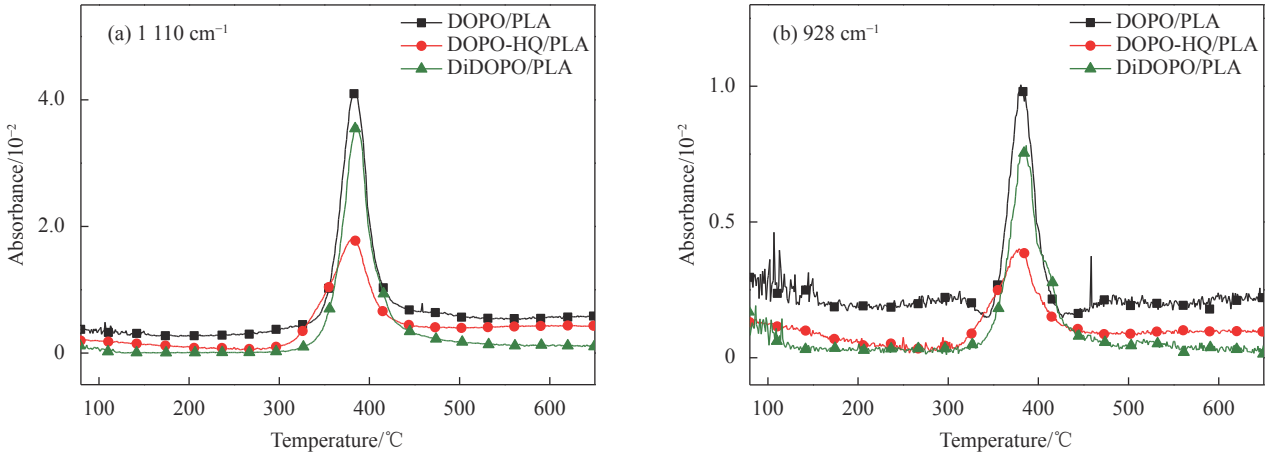


图 10　PLA 复合材料降解产物 P—O 在 1 110 cm^{-1} 和 928 cm^{-1} 处峰强度与温度变化曲线

Fig. 10　Peak intensity and temperature change curves of the degradation product P—O of PLA composites at 1 110 cm^{-1} and 928 cm^{-1}

合物，1 367 cm^{-1} 甲基，1 240 cm^{-1}、1 120 cm^{-1} 酯基，1 110 cm^{-1} 和 928 cm^{-1} P—O 吸收峰。图 9(c) DOPO-HQ/PLA 和9(d)DiDOPO/PLA 在750cm^{-1} 处出现P—C 吸收峰。随着测试温度升高，四个组分的特征吸收峰强度均呈现出先增加后减小的趋势。但它们特征峰强度差异明显，其中 PLA 各个峰的吸收强度最强，添加了阻燃剂之后复合材料吸收峰强度均有所降低，表明阻燃剂的加入能够抑制可燃气体的释放。对比三种阻燃体系测试结果，图 8(b) DOPO/PLA 图谱中各特征峰吸收强度均明显高于图 8(c) DOPO-HQ/PLA 和 8(d) DiDOPO/PLA, 可能因为阻燃剂 DOPO 的分解，促进 PLA 基体降解程度[27]，因此图 8(b) 中各峰强度与 PLA 比相差不大。

分析图 8 中 CO 和 CO_2 强度可以看出，CO 峰强度 DOPO/PLA 最高，DOPO-HQ/PLA 最低，DiDOPO/PLA 居中，CO_2 峰强度 DOPO/PLA 最低。阻燃剂分解过程释放含 P 化合物，产生不完全燃烧产物 CO。上述结果表明 DOPO 具有很好的气相阻燃作用，这是由于不稳定的 P—H 键受热更易断裂，比另外两种阻燃剂更易产生大量含磷自由基。

通过 PY-GC/MS 检测热裂解产物来进一步探究阻燃 PLA 材料的热降解过程。PLA 及其阻燃复合材料的 TIC 图如图 11 所示，PLA 裂解主要片段有丙交酯 (m/z 144) 及其环状低聚物 (m/z 128)、CO_2 (m/z 44)、乙醛 (m/z 44) 和一系列碳氢化合物 (m/z 56、m/z 60、m/z 72、m/z 74、m/z 100) 根据给定的 MS 信息推测出可能的热降解过程如图 12 所示。

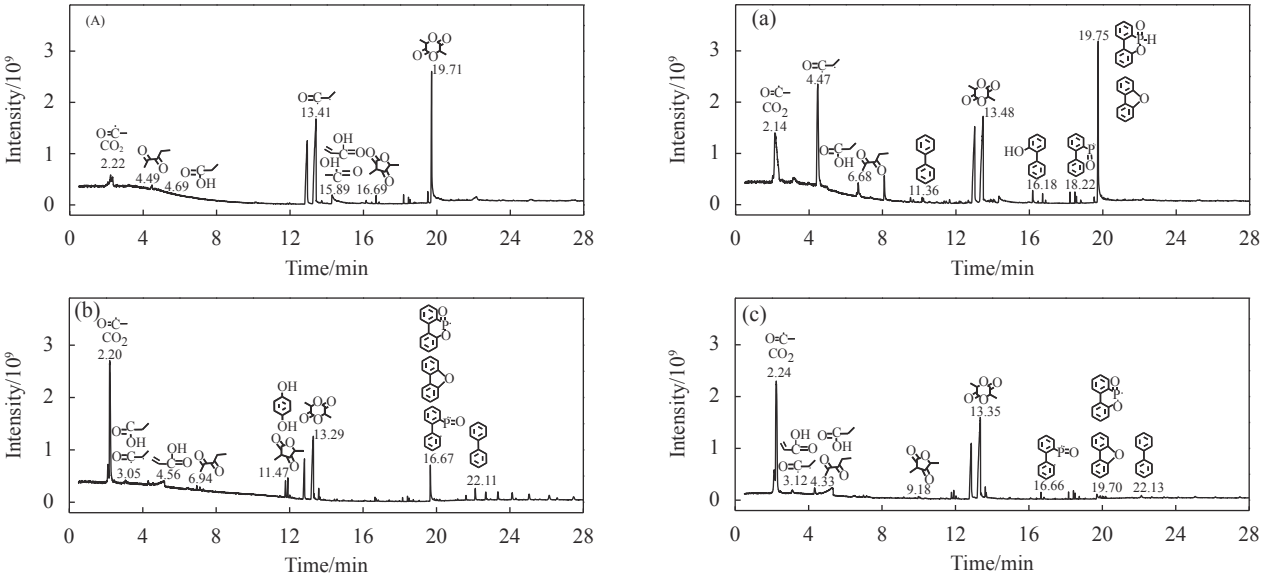


图 11 PLA(A)、DOPO/PLA(a)、DOPO-HQ/PLA(b) 和 DiDOPO/PLA(c) 的 TIC 图

Fig. 11 Total ion chromatograms of PLA (A), DOPO/PLA (a), DOPO-HQ/PLA (b) and DiDOPO/PLA (c)

结合前面提到的图 3 阻燃剂 TIC 图，可以发现阻燃剂和 PLA 的吸收峰在相应的阻燃 PLA 体系中均有所体现，且峰强度发生改变，这表明阻燃剂的加入会改变 PLA 的降解行为。例如，对于相同 PLA 特征片段丙交酯 (m/z 144)，在纯 PLA 体系中 19.71 min 被检测到，而加入阻燃剂后 13 min 左右被检测到。对比各图中裂解产物峰强度发现，DOPO/PLA 的某些主峰强度比 PLA 增加，其中 4.47 min 峰强度明显增加，对应物质为丙醛衍生物 (m/z 56)，2.14 min、6.68 min、13.48 min 均为 PLA 裂解片段，表明 DOPO 促进了 PLA 的降解。DOPO-HQ/PLA、DiDOPO/PLA 主峰强度与 PLA 相比

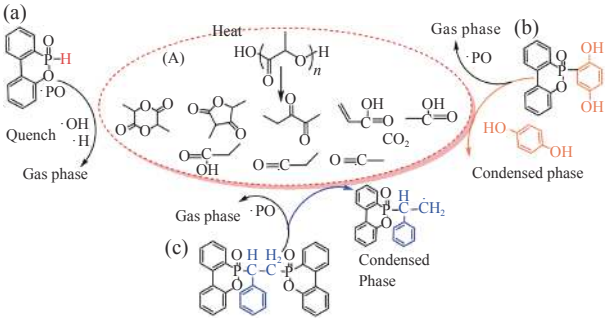


图 12 PLA(A)、DOPO/PLA (a)、DOPO-HQ/PLA (b) 和 DiDOPO/PLA (c) 可能的裂解过程

Fig. 12 Decomposition pathways for PLA (A), DOPO/PLA (a), DOPO-HQ/PLA (b) and DiDOPO/PLA (c)

降低，同样的 PLA 裂解片段检测到的时间提前，但强度很低，表明 PLA 降解程度低，DOPO-HQ 和 DiDOPO 延缓了 PLA 降解，这与 TG 测试结果一致。

此外，各 DOPO 衍生物/PLA 复合材料裂解过程均是 PLA 裂解片段先被检测到，阻燃剂裂解片段在较后面时间得到。对比复合体系中阻燃剂裂解过程可以发现阻燃剂热降解有明显改变，均没有得到更低分子量基团例如苯基团 (m/z 77) 等。三组体系均检测到 PO· (m/z 47)，PO·等捕捉 H·、OH·起到自由基猝灭作用。图 11(b) DOPO-HQ/PLA 中出现微弱的对苯二酚 (m/z 110) 峰，图 11(c) DiDOPO/PLA 没有出现联苯-2-(1-苯乙基) 氧化磷 (m/z 303)，这表明两种体系的阻燃剂可能存在一定的凝聚相阻燃作用，进而导致复合体系热稳定性的提高。

2.5　阻燃剂对 PLA 阻燃性能的影响

为了评估阻燃剂在基体材料中的阻燃效果，选用垂直燃烧 (UL-94) 和极限氧指数 (LOI) 测试方法对本文阻燃 PLA 复合体系进行探究，测试结果列于表 6，UL-94 测试过程见图 13。结合表 6 和图 13(a) 可以看到，纯 PLA 在燃烧过程中会产生熔滴现象，一次点火燃烧持续时间超过 30 s 且引燃脱脂棉，不能通过 UL-94 测试。添加三种阻燃剂均能明显提升 PLA 的阻燃性能，所有体系都可以通过 V-0 级，但 DOPO-HQ/PLA 在测试过程中伴有带火熔滴不引燃脱脂棉，这一现象可从图 13(c) 燃烧测试过程看出。图 13(b) DOPO/PLA 体系燃烧过程中熔滴现象严重，而图 13(d) DiDOPO/PLA 燃烧过程无熔滴。

从 LOI 测试结果发现，添加阻燃剂均明显提升了 PLA 的氧指数值，其中添加 DOPO 的体系 LOI为33.5%，为所有体系中最高。这可能是由于DOPO 初始分解温度较低使得阻燃剂的气相阻燃作用得以提前发挥所导致的[29]。

2.6　阻燃 PLA 的流变性能

研究聚合物的流变行为有助于更好的认识

表 6　PLA 及其复合材料的 UL-94 和 LOI 数据

Table 6　UL-94 and LOI date of PLA and its composites

Sample	Mass fraction of flame retardant/wt%	UL-94 (3.2 mm)			LOI/%
		t_1/t_2	Dripping	Rating	
PLA	–	BC	Drip	–	21.6
DOPO/PLA	10	0.21/0.31	Heavy	V-0	33.5
DOPO-HQ/PLA	10	9.33/0.51	Light	V-0	29.7
DiDOPO/PLA	10	0.40/0.47	No	V-0	30.5

Notes: t_1/t_2—Duration of sample burning; LOI—Limiting oxygen index.

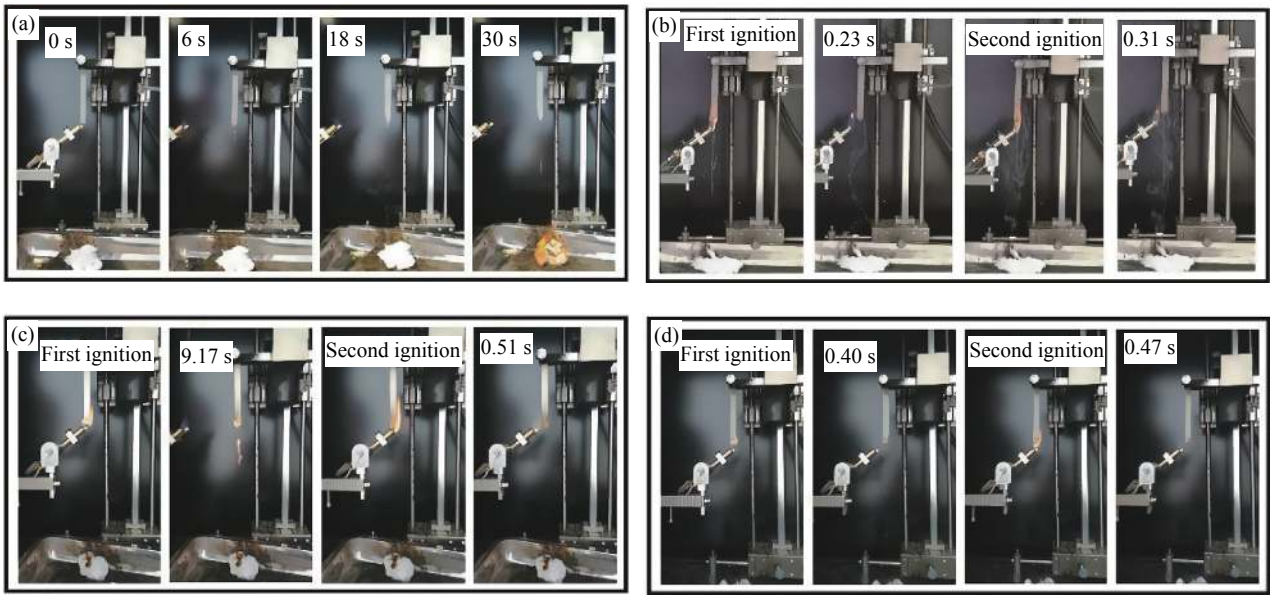


图 13　PLA(a)、DOPO/PLA(b)、DOPO-HQ/PLA(c) 和 DiDOPO/PLA(d) 的 UL-94 测试过程照片

Fig. 13　Photographs taken during the UL-94 tests: (a) PLA; (b) DOPO/PLA; (c) DOPO-HQ/PLA; (d) DiDOPO/PLA

DOPO 衍生物对加工时 PLA 熔体流动性的影响，因此本文就三种阻燃复合材料的流变行为在 175℃下进行了探究。从图 14(a)~14(c) 可见，PLA 及其阻燃复合材料各参数均表现出剪切变稀行为。添加阻燃剂 DOPO-HQ 后各项参数反而略有提高，而添加另外两种阻燃剂的体系各项参数值下降较大，其中 DOPO/PLA 体系下降最为明显，这可能因为在测试温度下 DOPO 融化 (熔点：119℃) 导致 PLA 分子链间距大大增加，起到增塑剂作用。同样 DiDOPO 加入 PLA 后也起到增塑剂作用，复数黏度有所下降。DOPO-HQ/PLA 各项参数没有下降反而有微弱提高可能因为 DOPO-HQ 在 PLA 基体中起到刚性粒子作用，使得 PLA 分子链运动受到阻碍。

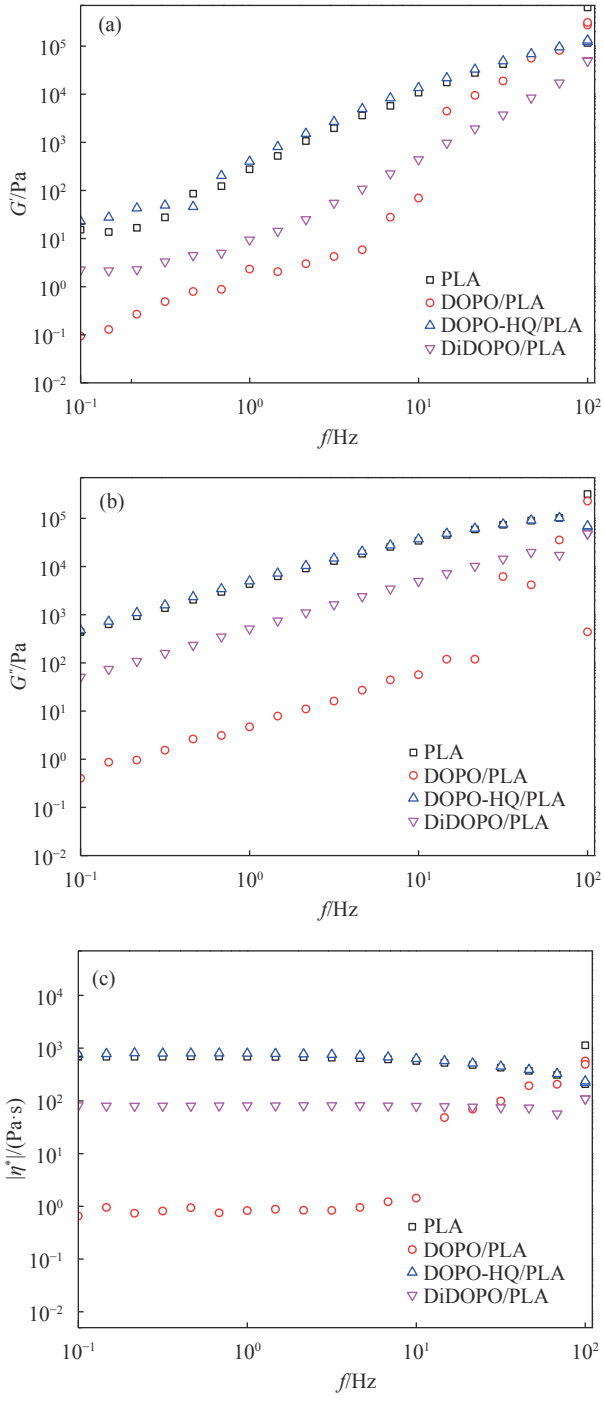


图 14　PLA 及其复合材料的流变曲线：
(a) 储能模量；(b) 损耗模量；(c) 复数黏度

Fig. 14　Rheology curves of PLA and its composites:
(a) Storage modulus G'; (b) Loss modulus G''; (c) Complex viscosity η^*

2.7　阻燃 PLA 的力学性能

图 15 为 PLA 及 PLA 复合材料的力学性能随阻燃剂变化的柱状图，纯 PLA 拉伸强度 68.5 MPa、缺口冲击强度 2.9 kJ/m^2 和弯曲强度 100.2 MPa。从图 15 可以看出，添加阻燃剂后 PLA 拉伸强度均下降，其中 DOPO/PLA 仅为 11.6 MPa、DOPO-HQ/

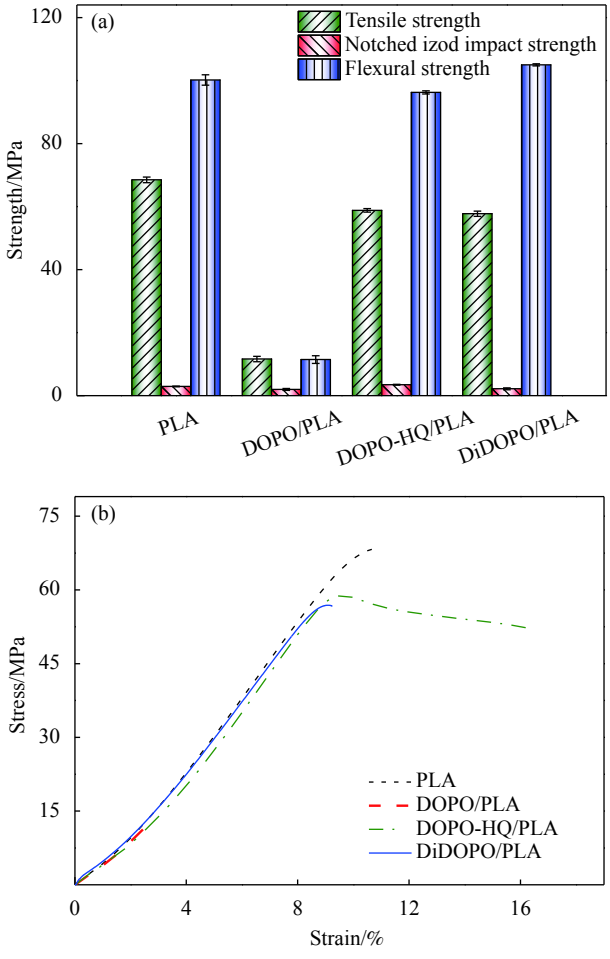


图 15　阻燃剂对 PLA 力学性能的影响：(a) 拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度；(b) 应力-应变曲线

Fig. 15　Influence of flame retardant on mechanical properties of PLA:
(a) Tensile strength, notched izod impact strength and flexural strength; (b) Strain–stress curves

PLA 为 58.8 MPa 和 DiDOPO/PLA 为 57.8 MPa，添加 DOPO 后 PLA 力学性能下降最大，拉伸强度比纯 PLA 下降了 83.1%，DOPO-HQ/PLA、DiDOPO/PLA 与 PLA 相比下降 15.5% 左右；对于缺口冲击强度，DOPO/ PLA 为 1.9 kJ/m^2、DOPO-HQ/PLA 为3.4kJ/m^2 和DiDOPO/PLA为2.2kJ/m^2，DOPO/PLA 和 DiDOPO/PLA 与 PLA 相比分别下降了 34.5% 和 24.1%，然而 DOPO-HQ/PLA 提高了 17.2%；对于弯曲强度，DOPO/PLA 为 11.5 MPa 下降了 88.5%、DOPO-HQ/PLA 为 96.3 MPa 下降 3.9%，相反 DiDOPO/PLA 为 105 MPa 提高了 4.8%。

DOPO/PLA 体系失去使用价值，原因可能是：DOPO 的酸性诱导 PLA 在加工过程中降解严重[20]，导致基体材料力学性能极差。随着阻燃剂中 P—C 取代 P—H，PLA 材料表现出更好的热稳定性，由材料自身降解导致的力学性能下降程度大大减少，此时 PLA 基体力学性能略有降低可能是由材料内部因阻燃剂团聚产生的应力集中导致的。

3 结论

把阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)、10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)、6H-二苯并[c,e][1,2] 氧代磷酸甘油酯,6,6′-(1,2-苯乙基) 双-,66′-二氧化物 (DiDOPO) 分别添加到聚乳酸 (PLA) 基体中，系统探究了不同 DOPO 衍生物的热降解行为，以及它们对 PLA 材料热降解、阻燃以及力学性能的影响，结论如下：

(1) 三种阻燃剂的初始分解温度 DOPO (154℃)< DOPO-HQ (342℃)<DiDOPO (363℃)，在添加相同质量分数阻燃剂的条件下，复合材料的热稳定性从低到高依次为 DOPO/PLA、DOPO-HQ/PLA、DiDOPO/PLA，表现出与阻燃剂热稳定性相一致的递增趋势。通过 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法对 PLA 及其复合材料进行热降解动力学分析验证了这一结论的准确性；

(2) 通过 TG-IR、PY-GC/MS 探究了聚合物的降解过程，表明三种阻燃剂主要通过产生 PO·捕捉 H·、OH·起到自由基猝灭作用来发挥气相阻燃作用，DOPO-HQ、DiDOPO 的特征基团可能存在于凝聚相中发挥作用；

(3) 复合材料的力学性能结果表明，DOPO/PLA 拉伸强度只有 11.6 MPa，下降了 83.1%，而 DOPO-HQ 和 DiDOPO 的加入对 PLA 力学性能影响相对较小，拉伸强度仅分别下降 14.2% 和 15.6%。

参考文献：

[1] ZHOU X, YANG R, WANG B, et al. Development and characterization of bilayer films based on pea starch/polylactic acid and use in the cherry tomatoes packaging[J]. Carbohydrate Polymers，2019，222：114912.

[2] ASHWIN B, ABINAYA B, PRASITH T P, et al. 3D-poly (lactic acid) scaffolds coated with gelatin and mucic acid for bone tissue engineering[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2020，162：523-532.

[3] JEOUNG S K, HA J U, KO Y K, et al. Aerobic biodegradability of polyester/polylactic acid composites for automotive NVH parts[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing，2014，15(8)：1703-1707.

[4] 王宪朋, 刘阳, 王传栋, 等. 静电纺丝法制备小口径胶原-聚乳酸人工血管[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11)：2550-2555.
WANG Xianpeng, LIU Yang, WANG Chuandong, et al. Preparation of small-diameter collagen-polylactic acid artificial blood vessel by electrospinning[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，34(11)：2550-2555(in Chinese).

[5] 陈雅君, 毛小军, 王超, 等. 聚乳酸的阻燃改性研究进展[J]. 中国塑料, 2015, 29(3)：1-8.
CHEN Yajun, MAO Xiaojun, WANG Chao, et al. Research Progress in Flame Retardant of Poly (lactic acid)[J]. China Plastics，2015，29(3)：1-8(in Chinese).

[6] JIANG P, GU X, ZHANG S, et al. Synthesis, characterization, and utilization of a novel phosphorus/nitrogen-containing flame retardant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2015，54(11)：2974-2982.

[7] XI W, QIAN L, QIU Y, et al. Flame-retardant behavior of Bi-group molecule derived from phosphaphenanthrene and triazine groups on polylactic acid[J]. Polymers for Advanced Technologies，2016，27(6)：781-788.

[8] CAO Y, WANG X, ZHANG W, et al. Bi-DOPO structure flame retardants with or without reactive group: Their effects on thermal stability and flammability of unsaturated polyester[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2017，56(20)：5913-5924.

[9] HUDSON R F. The nature of the chemical bonding in organo-phosphorus compounds[J]. Pure & Applied Chemistry，1964，9(2)：371-386.

[10] WENDELS S, CHAVEZ T, BONNET M, et al. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P—C bond and their applications[J]. Materials，2017，10(7)：784.

[11] LONG L, YIN J, HE W, et al. Influence of a phenethyl-bridged DOPO derivative on the flame retardancy, thermal properties, and mechanical properties of poly(lactic

acid)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2016，55(40)：10803-10812.

[12] 中国国家标准化管理委员会. 塑料用氧指数法测定燃烧行为第1部分: 导则 GB/T 2406.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-Determination of burning behaviour by oxygen index-Part 1: Guidance GB/T 2406.1—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

[13] 中国国家标准化管理委员会. 塑料拉伸性能的测定第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-Determination of tensile properties-Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006 (in Chinese).

[14] 中国国家标准化管理委员会. 塑料弯曲性能的测定: GB/T 9341—2008[S]. 北京, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-Determination of flexural properties: GB/T 9341—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

[15] 中国国家标准化管理委员会. 塑料悬臂梁冲击强度的测定: GB/T 1843—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-Determination of izod impact strength: GB/T 1843—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

[16] 钱立军, 叶龙健, 韩鑫磊, 等. 基于磷杂菲基团化合物的构建与性能[J]. 化学进展, 2010(9)：1776-1783.
QIAN Lijun, YE Longjian, HAN Xinlei, et al. Construction and properties of compounds based on phosphaphenanthrene group[J]. Progress In Chemistry，2010(9)：1776-1783(in Chinese).

[17] LIANG S, NEISIUS M, MISPREUVE H, et al. Flame retardancy and thermal decomposition of flexible polyurethane foams: Structural influence of organophosphorus compounds[J]. Polymer degradation and stability，2012，97(11)：2428-2440.

[18] 冯彬, 俞鸣明, 吉静, 等. 聚砜酰胺基单聚合物复合材料的热性能及降解动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(3)：42-47.
FENG Bin, YU Mingming, JI Jing, et al. Thermal properties and thermal degradation kinetics of polysulfonamide based single polymer composites[J]. Polymer Materials Science And Engineering，2016，32(3)：42-47(in Chinese).

[19] 郭海强. 复合电缆芯的研制及性能测试[D]. 济南: 山东大学, 2009.
GUO Haiqiang. Preparation and performance test of composite cable cores[D]. Ji'nan: Shandong University, 2009 (in Chinese).

[20] 邓晶晶, 黄宇, 羊森林, 等. 有机磷系化合物反应阻燃聚乳酸的机理与性能[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(11)：54-57.
DENG Jingjing, HUANG Yu, YANG Senlin, et al. Mechanism and properties of organic phosphorus-containing compounds reacting flame-retardant polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application，2009，37(11)：54-57(in Chinese).

[21] SAJNA V P, MOHANTY S, NAYAK S K. A study on thermal degradation kinetics and flammability properties of poly(lactic acid)/banana fiber/nanoclay hybrid bionanocomposites[J]. Polymer Composites，2017，38(10)：2067-2079.

[22] SINGH A, SINGH S, SONI P K, et al. Non-isothermal thermogravimetric degradation kinetics, reaction models and thermodynamic parameters of vinylidene fluoride based fluorinated polymers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B，2020，59(1)：1-24.

[23] WANG J, ZHAN Y, FANG J, et al. Nonisothermal degradation kinetics for epoxy resin systems containing polymethylphenylsilsesquioxane[J]. Journal of Applied Polymer Science，2012，123(2)：1024-1031.

[24] VYAZOVKIN S, DRANCA I, FAN X, et al. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of a polystyrene–clay nanocomposite[J]. Macromolecular Rapid Communications，2004，25(3)：498-503.

[25] CHRISTOPH K, LIN Z, MANFRED D R. DOPO-based flame retardants: Synthesis and flame retaardant efficiency in polymers[J]. Materials China, 2013(3)：144-158.

[26] LONG L, YIN J, HE W, et al. Synergistic effect of different nanoparticles on flame retardant poly(lactic acid) with bridged DOPO derivative[J]. Polymer Composites，2019，40(3)：1043-1052.

[27] CHEN X, ZHUO J, JIAO C. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR[J]. Polymer Degradation and Stability，2012，97(11)：2143-2147.

[28] TAWIAH B, YU B, YUEN A C Y, et al. Thermal, crystalline and mechanical properties of flame retarded Poly(lactic acid) with a PBO-like small molecule - Phenylphosphonic Bis(2-aminobenzothiazole)[J]. Polymer Degradation and Stability，2019，163：76-86.

[29] 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(in Chinese).