

doi: 10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.026

无机纳米阻燃剂改性聚乳酸研究进展

陈荣源¹, 张刘博¹, 师金磊¹, 石彤¹, 韩琳¹, 刘欣¹, 张忠厚^{1,2}, 张晓静¹

(1. 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州轻大产业技术研究院有限公司, 郑州 450001)

摘要: 聚乳酸(PLA)来源广泛、价格低廉,同时具有良好的力学性能和生物可降解性,在汽车、电子信息等领域拥有巨大的应用前景。然而,PLA的高可燃性且在燃烧过程中易产生熔滴,容易引发二次火灾,导致其在对阻燃性能要求较高的领域应用受限。传统卤素阻燃剂存在燃烧时发烟严重,产生的气体具有腐蚀性和生理毒性等问题。因此,开发新型高效、环境友好的阻燃剂已成为当前研究的紧迫任务。近年来,无机纳米阻燃剂因其高比表面积、独特的纳米效应及良好的热稳定性成为研究热点。首先介绍了聚合物燃烧过程与阻燃机理,然后按照维度分类,系统综述了零维(如金属氢氧化物、金属氧化物、纳米二氧化硅和功能化炭黑)、一维(如碳纳米管、埃洛石纳米管和海泡石纳米管)及二维[如石墨烯衍生物、二维过渡金属碳(氮)化物MXene、金属有机框架和层状双氢氧化物]无机纳米阻燃剂在PLA阻燃改性中的研究进展。这些阻燃剂通过不同的改性方法和协同效应,显著提升了PLA的阻燃性能。最后,对现有研究的成果进行总结与分析,并对未来发展方向进行了展望。

关键词: 聚乳酸;无机纳米阻燃剂;阻燃性能;复合材料;研究进展

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)01-0200-07

Research progress in modification of polylactic acid with inorganic nano-flame retardants

CHEN Rongyuan¹, ZHANG Liubo¹, SHI Jinlei¹, SHI Tong¹, HAN Lin¹, LIU Xin¹, ZHANG Zhonghou^{1,2}, ZHANG Xiaojing¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou Light Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450001 China)

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA), known for its wide availability and low cost, possesses good mechanical properties and biodegradability, granting it significant application potential in fields like automotive and electronics. However, its high flammability and tendency to produce molten droplets during combustion, which can cause secondary fires, limit its use in areas requiring high flame retardancy. Traditional halogen-based flame retardants face challenges due to severe smoke production and the release of corrosive, physiologically toxic gases during combustion. Consequently, developing novel, efficient, and environmentally friendly flame retardants has become an urgent research priority. In recent years, inorganic nano-flame retardants have emerged as a research hotspot due to their high specific surface area, unique nano-effects, and excellent thermal stability. This text begins by introducing the polymer combustion process and flame retardancy mechanisms. Then, systematically reviewing progress based on dimensionality, it covers zero-dimensional (e.g., metal hydroxides, metal oxides, nano-silica, functionalized carbon black), one-dimensional (e.g., carbon nanotubes, halloysite nanotubes, sepiolite nanotubes), and two-dimensional [e.g., graphene derivatives, two-dimensional transition metal carbonitrides(MXene), metal-organic frameworks, layered double hydroxides] inorganic nano-flame retardants used in PLA flame retardancy modification. These retardants significantly enhance the flame retardant performance of PLA through various modification methods and synergistic effects. Finally, findings from existing research were summarized and analyzed and an outlook on future development directions was offered.

Keywords: poly(lactic acid); nano-inorganic flame retardant; flame retardancy; composite; research progress

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(252102230149), 河南省重大科技专项(231100320200)

通信作者: 韩琳, 博士, 讲师, 研究方向为高性能聚合物合成与制备; 刘欣, 硕士, 讲师, 研究方向为高分子复合材料制备

收稿日期: 2025-10-20

引用格式: 陈荣源, 张刘博, 师金磊, 等. 无机纳米阻燃剂改性聚乳酸研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 200-206.

CHEN Rongyuan, ZHANG Liubo, SHI Jinlei, et al. Research progress in modification of polylactic acid with inorganic nano-flame retardants [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 200-206.

塑料因其优异的性能和相对低廉的价格,成为当今世界不可或缺的材料之一^[1]。经济合作与发展组织报告显示,2024年塑料总使用量达到7.36亿吨,塑料垃圾达到6.17亿吨,大量的塑料垃圾造成严重环境污染,损害生物多样性。因此,研发绿色环保、生物可降解的新型材料具有重要意义^[2]。其中,聚乳酸(PLA)是一种热塑性线性脂肪族生物基可降解材料,以木薯、玉米等富含淀粉的植物为原材料,经微生物发酵后得到乳酸进一步聚合后得到PLA^[3]。PLA具有原料丰富、环境友好、生物相容性好等优点,在医疗材料、包装材料等领域得到广泛应用。但PLA主要以碳、氢、氧元素为主,其分子链中的酯键在高温下易断裂,生成易燃的小分子,而PLA形成炭层能力差且缺少阻燃元素如磷、氮等,这导致PLA缺少阻燃机制,极限氧指数(LOI)值约为20%^[4],十分易燃且在燃烧过程中会产生熔滴,易引起二次火灾,这些特点严重限制了PLA在有阻燃要求的广泛应用,如汽车工业等领域^[5-6]。

针对PLA阻燃性差的问题,国内外研究学者对PLA进行了大量的阻燃研究,可分为物理共混制备阻燃PLA复合材料、化学方法接枝改性PLA分子链、PLA表面修饰改性三种方式改善PLA阻燃性能^[7-9]。物理共混方法是指将阻燃剂通过熔融共混法添加到PLA基体中制备出阻燃PLA复合材料,因具有高效且成本低等优势被重点研究^[10]。传统有机卤素阻燃剂因对健康的潜在负面影响而逐渐被取代,相应地开发无毒、高效且环保的新型阻燃剂正成为重要的研究方向^[11-13]。硼酸锌、氧化铝、金属氢氧化物等添加型无机纳米阻燃剂,具有独特的尺寸特征、配方调控灵活性、高性能化和环境友好性等显著优势,在PLA阻燃改性中应用前景广阔^[14-16]。然而,无机纳米阻燃剂存在添加量高,与PLA相容性差等问题,往往需要进一步进行表面有机改性以及与其它阻燃剂复配使用,以改善其与PLA相容性差的问题。本文主要综述了近年来国内外使用无机纳米阻燃剂改善PLA阻燃性能的研究进展,将无机纳米阻燃剂按照维度划分,从零维、一维和二维无机纳米阻燃剂三个维度进行系统阐述。重点阐述了不同种类的无机纳米阻燃剂及其改性方法对PLA阻燃性能的提升,为PLA高效阻燃改性及其应用提供参考。

1 聚合物燃烧过程与阻燃机理

聚合物燃烧过程是一个剧烈且复杂的热氧反应,燃烧过程经历四个阶段,包括点燃、热解、燃烧和热反馈,同时伴有烟气、熔滴与火焰等现象。聚合物被点燃后,受热分解产生易燃气体,易燃气体与空气混合后开始燃烧循环^[17]。当聚合物燃烧殆尽或氧气不足时,热反馈的降低会导致热解速率降低和可燃物浓度下降,燃烧无法维持而发生自熄。根据燃烧过程,干扰维持燃烧的四个要素即可燃物、氧气、热量和燃烧自由基(氢自由基与氢氧自由基)中的任何一个,即可阻止燃烧。阻燃机理可以分为气相阻燃、凝固相阻燃和协同阻燃。

1.1 气相阻燃机理

阻燃剂在受热分解时会产生自由基清除剂,如磷系阻燃

剂受热分解后产生含磷自由基,可以与燃烧自由基发生反应,阻断燃烧。此外,阻燃剂在受热分解时可能产生 NH_3 和 N_2 等不可燃气体,稀释氧气和可燃物气体浓度,阻断燃烧^[18-21]。

1.2 凝固相阻燃机理

阻燃剂自身有较大的比热容,在燃烧过程中可以储存热量,同时,阻燃剂在分解时可分解生成 H_2O ,吸收大量热量,阻碍热传递过程,减少聚合物分解速率,降低可燃气体浓度。此外,阻燃剂可以促进残炭在聚合物表面的生成,形成隔热层,减缓热量传递,降低热解速率,阻断燃烧^[22-23]。

1.3 协同阻燃机理

协同阻燃是使用含有多组分的阻燃剂,阻燃剂中不同组分有不同的阻燃机理,不同机理的协同使得阻燃剂比单一组分具有更好的阻燃效率^[24-26]。阻燃PLA复合材料的高阻燃性能通常是通过协同阻燃机理获得的。无机纳米阻燃剂单独使用时,存在阻燃效果一般,分散性较差等问题,需要进行表面改性修饰或与其它阻燃剂复配使用,所得到的新型阻燃剂不再是单一组分,通常存在协同阻燃机理,可达到更好的阻燃效果。

2 零维无机纳米阻燃剂

零维无机纳米阻燃剂是指阻燃剂为颗粒状,阻燃剂粒子小于100纳米,包括金属氢氧化物、金属氧化物、炭黑和二氧化硅等。这类阻燃剂通常具有高比表面积、低热惯性和高反应活性等特点。

2.1 零维金属氢氧化物

金属氢氧化物阻燃剂主要包括氢氧化铝和氢氧化镁等,其主要阻燃机理是当PLA复合材料燃烧时,金属氢氧化物阻燃剂吸热分解,降低PLA复合材料表面温度。同时金属氢氧化物会吸热分解产生大量水蒸气,可以降低氧气和可燃气体浓度,同时水蒸气在PLA复合材料表面形成气态屏障,隔离氧气与挥发性可燃物^[27]。

Kiuchi等^[28]以氢氧化铝和酚醛树脂为原材料,制备了氢氧化铝复合阻燃剂。研究表明,相比仅含有49.5%的氢氧化铝,含有49.5%的氢氧化铝复合5%的酚醛树脂时,PLA复合材料UL 94等级从NR提升至V-0级。但对比未添加阻燃剂的PLA,弯曲强度等力学性能有所下降,这是因为阻燃剂添加量较大,在PLA基体中发生团聚,导致其力学性能下降。Hajibeygi等^[29]使用酰亚胺-羧壳聚糖改性氢氧化镁(ICMH)并复合酰亚胺-硅烷官能化羟基磷灰石(ISHA)制备出了复合阻燃剂。研究表明,相比纯PLA,当PLA中含有3% ICMH和3% ISHA时,PLA复合材料的LOI值为26.8%,UL 94等级达到V-1级,同时拉伸强度为38.58 MPa,提升了7%,力学性能有所提升,证明对氢氧化镁改性增加了其在PLA中的分散性。Guo等^[30]通过硅烷偶联剂修饰氢氧化镁合成了新型阻燃剂环氧化改性氢氧化镁(m-MH),在加入到PLA与聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)复合材料中后表现出了良好的阻燃性能,LOI值由19.5%提升至24.9%,但未对单一PLA

材料阻燃效果进行探究。

金属氢氧化物阻燃剂因具有良好的稳定性,价格低廉,且不产生有毒气体等优点被广泛关注。但其缺点也较为突出,只有在高添加量时,才能体现出较好的阻燃性能。同时高的添加量会减少PLA的力学性能。目前通常对其进行有机改性或者复合其它阻燃剂来进一步提升其阻燃改性效果。

2.2 零维金属氧化物

金属氧化物阻燃剂主要包括氧化镧、氧化铈、氧化锌等,金属氧化物在PLA燃烧时可降低热释放速率(PHRR)、总热释放率(THR)和烟雾生成,同时,金属氧化物可促进残炭生成,使炭层更加致密,隔绝空气并减缓热量传递速率。

Feng等^[31]将氧化镧与高效的膨胀阻燃剂体系[IFR,由三嗪环和苯环的低聚成炭剂(CNCA-DA)和聚磷酸铵(APP)组合形成]结合,探究氧化镧添加量对膨胀型PLA体系阻燃性能的影响及氧化镧与膨胀型阻燃剂协同机理。研究表明,1%掺量的氧化镧的PLA复合材料的LOI值从32.8%提高至42.2%,且通过残炭的表面结构证明,氧化镧的加入促进了PLA复合材料在燃烧时表面生成致密的残炭。拉曼光谱研究表明,氧化镧将无定形碳转化为石墨结构,从而增强了材料燃烧时残炭的强度。能量散射谱(EDS)仪分析表明,氧化镧保留了更多的O、N和P,以增强残炭强度并改善阻燃性能。X射线光电子能谱(XPS)分析结果表明,形成了更多含P和O的交联结构,以提高炭层的强度和阻隔性能,从而使复合材料获得更好的阻燃性能。其次,Ma等^[32]研究了纳米氧化铈(CeO_2)对添加了焦磷酸哌嗪(PAPP)阻燃剂的PLA材料的协同阻燃效果。研究表明,添加PAPP可以提高PLA的LOI值,但添加15%的含量还不能使PLA达到V-0等级。加入 CeO_2 进一步提高了LOI值,使PLA的UL 94达到V-0等级,表明PAPP和nano- CeO 具有协同阻燃效果。Ling等^[33]使用竹炭、植酸与六水合硝酸锌为主要原材料,成功制备了含磷竹活性炭阻燃剂(PBAC)与负载氧化锌的含磷竹活性炭阻燃剂(PBACm@ZnO),并与PLA结合,制备了阻燃PLA复合材料。研究表明,PLA/12PBAC复合材料LOI值为31.8%,PLA/9PBACm@ZnO复合材料LOI值为31.2%,同时二者UL 94测试均为V-0级。氧化锌均匀负载在竹活性炭表面并与PLA复合,大幅提升了PLA基复合材料的阻燃能力,减少了3%阻燃剂添加量,达到了同样的阻燃效果。

部分稀土金属氧化物因有较好的阻燃效果而被广泛关注,但是由于稀土金属价格昂贵,提取困难等问题,在阻燃剂领域使用的附加值往往低于其它应用领域。金属氧化物阻燃剂需要大量添加才能达到一定阻燃效果,但大量添加时,将在PLA中发生团聚,从而易导致PLA力学性能降低,可通过有机改性增加其与基体的相容性,从而提高阻燃效率。

2.3 纳米二氧化硅

纳米二氧化硅属于环保型无机纳米阻燃剂,具有较高的热稳定性。在PLA燃烧过程中会迁移至表面,提高材料热稳定性,促进炭层生成,提高炭层强度,减少可燃气体产生,

达到较好的阻燃效果。

Zhang等^[34]使用纳米 SiO_2 和马来酸酐(MA)改性后的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)制备出了复合阻燃剂,用于PLA阻燃改性,研究表明,添加5% DOPO-MA和3% SiO_2 可成功制备LOI值达31.3%、UL 94测试V-0级的PLA复合材料。阻燃机理分析表明,纳米 SiO_2 显著增加残炭量并促进形成更稳定的石墨化炭结构,同时抑制PLA热解产物中可燃气体的生成,共同提升阻燃性能。Lyu等^[35]对 SiO_2 进行表面改性,使用 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷对 SiO_2 进行改性。研究表明,掺入10% SiO_2 的PLA复合材料燃烧后残留量增加15%,表现出了良好的阻燃性。陈明仙等^[36]通过微胶囊包裹技术,制备出APP为核、纳米 SiO_2 与三聚氰胺甲醛树脂(MF)为壳的新型阻燃剂APP@ SiO_2 @MF,同时与纳米 SiO_2 复配,通过熔融共混制备了阻燃PLA复合材料。研究表明,掺入2%的纳米 SiO_2 与18%的APP@ SiO_2 @MF,PLA复合材料UL 94等级达到V-0级,PHRR相比纯PLA材料降低了39.8%,将纳米 SiO_2 含量增加为3.4%,APP@ SiO_2 @MF含量降低为16.6%时,PLA复合材料相比纯PLA,PHRR,THR降低了60.2%,66.1%。该实验有效证明纳米二氧化硅成分能有效提高PLA复合材料阻燃性能。

SiO_2 具有无毒、无味、比表面积大等特点,被广泛应用于催化、吸附和阻燃等领域。 SiO_2 的添加不但可以提升聚合物的阻燃性能,同时可以有效提高复合材料的力学性能。

2.4 纳米炭黑

纳米炭黑作为最早被广泛应用的纳米材料之一。其表面具有阻聚基团,可在燃烧过程中捕获自由基,随着PLA燃烧的进行,暴露在表面的纳米炭黑会参与炭层的生成,同时当纳米炭黑捕获到足够的自由基时,会生成网络结构或凝胶,增强炭层的隔热效果。

Wen等^[37]使用过氧化氢对炭黑羟基化并使用磷系阻燃剂进行化学接枝,制备出了功能化的炭黑阻燃剂(CB-g-DOPO)。研究表明,添加8% CB-g-DOPO的PLA复合材料LOI值为28.6%,UL94等级达到V-0级,PHRR降低了40%,同时拉伸强度增加10.3 MPa,拉伸断裂伸长率增加39.1%。赵彦娜等^[38]将炭黑与自制用MgO负载Ni-Mo双金属催化剂(Ni-Mo/MgO)结合,加入到聚乙烯(PE)/PLA复合材料中。研究表明,炭黑与Ni-Mo/MgO可协同催化PE/PLA成碳,PE/PLA(60:30)复合材料中掺入5%炭黑与5% Ni-Mo/MgO时,其PHRR、THR对比未添加炭黑与Ni-Mo/MgO时分别降低75%、31%。

纳米炭黑价格低廉,同时具备高阻燃性、高导电性和高耐化学性等特点而被广泛应用。在保证阻燃性能的同时也能提升其力学性能。但存在分散性问题,需要进行改性处理,提升分散性。

3 一维无机纳米阻燃剂

一维无机纳米阻燃剂通常为纤维状或管状结构,具有高比表面积和高导热性的特点,包括碳纳米管、埃洛石纳米管、

海泡石纳米管等。其独特的一维结构可以提供更好的纵向传导路径,促进炭化。

3.1 碳基纳米管

碳纳米管是典型的一维碳纳米材料,因其具备六元环结构,表现出了高热稳定性和力学性能,具有阻燃性能。其阻燃机理主要是燃烧初期形成三维网络,增加PLA的熔融黏度,增加所形成炭层的致密度,表现为凝固相阻燃。

Wang等^[39]将碳纳米管与APP结合,在负载6%碳纳米管与10%APP时,PLA/PBAT混合物表现了较好的阻燃性能,LOI值为30.3%,PHRR和THR分别降至368 kJ/m²和72 MJ/m²。Wang等^[40]使用咪唑聚氨酯(IPU)改性炭纳米管,与APP结合制备了新型阻燃剂,加入PLA/聚己内酯(PCL)混合物中表现出了较好的阻燃性能。研究表明,最佳样品UL94测试达到V-0等级,LOI值为30.3%。但二者都未进行纯PLA阻燃改性实验,仅探究了PLA与其他聚合物复合下的阻燃性能。Gu等^[41]合成了一种新型碳纳米管即9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物改性功能化多壁碳纳米管(MWCNT-DOPO-OH),对碳纳米管进行有机改性,改善了其在PLA基体中的分散性。MWCNT-DOPO-OH质量分数为1%和AHP质量分数为14%的AHP/PLA/MWCNT-DOPO-OH纳米复合材料可以改进至UL94测试V-0级,LOI值为28.6%,表明MWCNT-DOPO-OH和AHP具有协同阻燃效果。另一方面,含有1%MWCNT-DOPO-OH的AHP/PLA阻燃剂体系表现出良好的力学性能,保持较高的冲击强度,拉伸强度略有增加(0.3~2.3 MPa),断裂应变显著增长2倍。Yang等^[42]使用碳纳米管结合植酸钙镁(CaMg-Ph)制备了阻燃PLA材料。研究表明,当添加19%CaMg-Ph和1%CNT时,对比纯PLA材料,PHRR降低35.0%,残炭率增加18.4%。对比可知,相比纯PLA材料,与其他聚合物混合后,由于其基材的改变,也将影响阻燃剂的改性效果。

碳纳米管在增加PLA阻燃性能的同时,能增加PLA材料的力学性能。但碳纳米管在PLA中单独使用时易发生团聚,在使用时需要结合其它阻燃剂或对其进行改性修饰,以改善其在PLA中的分散性。

3.2 埃洛石纳米管

埃洛石纳米管是一种天然的黏土矿物纳米管,埃洛石纳米管在高温时吸收热量分解,生成偏高岭土、氧化铝、二氧化硅等纳米结构,可促进残炭生成,增加炭层致密度和强度。同时受热分解产生水蒸气,降低氧气与可燃气体浓度。

石灵睿等^[43]通过苯基磷酸插层和环磷腈网络包覆有机改性埃洛石,制备了磷、氮改性埃洛石纳米管(HM@PHNT)。研究表明,5%HM@PHNT的引入使PLA的PHRR和THR分别由510.1 kW/m²和72.5 MJ/m²降低到472.3 kW/m²和67.5 MJ/m²。李宝钗^[44]将磷化壳聚糖与埃洛石复配,加入到PLA中,制备了阻燃PLA复合材料。研究表明,当掺入1%埃洛石纳米管与9%磷化壳聚糖时,PLA复合材料的LOI值为30.3%,表现出较好阻燃性,同时,对比仅添加磷化壳聚糖,埃

洛石纳米管的加入提升了PLA复合材料的拉伸强度,但高添加量时,PLA拉伸强度降低。Feng等^[45]通过三聚氰胺、硅烷、植酸等原材料修饰埃洛石纳米管,制备出了磷-氮-硅修饰埃洛石纳米管(PNSiHNT),并加入PLA中制备出了阻燃PLA复合材料。研究表明,掺入5%PNSiHNT时,PLA复合材料的PHRR与THR分别降低18%和12%,其拉伸强度和断裂伸长率较纯PLA分别提高77%和116%,在获得较好阻燃性能同时,力学性能有所增加。

埃洛石纳米管作为天然一维纳米材料,由于其表面有大量的硅羟基活性点位和高比表面积,在阻燃领域应用前景显著,但单独使用时,阻燃效果较差,同时未改性时其与PLA相容性较差,导致其在高添加量时易发生团聚,破坏PLA复合材料力学性能,需要改性或结合其它阻燃剂协同作用,以达到更好的阻燃效果。

3.3 海泡石纳米管

海泡石纳米管是一种具有高比表面积的微纤维状含水硅酸盐黏土矿物,具有高热稳定性和良好的力学性能等优点。其主要阻燃机理是海泡石纳米管因自身存在四面体、八面体结构有较强的成碳能力,增加炭层强度,隔绝氧气,减缓热量传递。

Carretier等^[46]将海泡石纳米管和APP作为复合阻燃剂,制备PLA阻燃材料,研究表明,当加入3%海泡石纳米管和17%APP,复合材料表现出了最佳的阻燃性能,PHRR明显降低,相比纯PLA下降37%,THR降低63.5%。Tang等^[47]使用鲸蜡基三甲基溴化铵对海泡石纳米管进行有机改性,得到有机改性海泡石纳米管(OSEP),并采用直接熔融复合法制备PLA复合材料。研究表明,当PLA中掺入13%APP和2%OSEP时,LOI值为32%,UL94测试为V-0等级,表现出了良好的阻燃效果。

海泡石纳米管比表面积大、高热稳定性等优点,使其在阻燃剂领域广受关注,但由于海泡石纳米管与PLA相容性差,不仅阻燃效果受限,还会降低力学性能,需要对其进行有机改性,改善在PLA中的分散性,以达到良好的阻燃效果并提升其力学性能。

4 二维无机纳米阻燃剂

二维无机纳米阻燃剂通常为片层结构,包括石墨烯、MXene、纳米黏土等。这类阻燃剂主要依靠自身独特的片层结构,形成物理屏障,有效隔绝热量传递,延长可燃气体传递路径和延缓PLA受热分解。

4.1 石墨烯及其衍生物

石墨烯具有二维层状结构,由单层碳原子sp²杂化紧密堆积形成。石墨烯主要通过自身片层阻隔作用表现出良好的阻燃性能。其层状的二维结构和高的比表面积能作为物理屏障层,可降低热量与可燃气体的扩散。

Yu等^[48]使用氧化石墨烯与所制备的生物基核壳结构阻燃剂(CSFR)复配,制备了阻燃PLA复合材料。研究表明,负载4.5%的氧化石墨烯与4%的CSFR时,PLA复合材料表现

出良好的阻燃性能,UL94测试达到V-0等级,LOI值为29.7%,PHRR与THR相较纯PLA分别下降16.7%和6.5%,同时拉伸断裂率相较纯PLA提高了21.34%。Zhang等^[49]以氧化石墨烯(GO)、苯基膦酸(PPA)和纳米金属有机框架(nanoZIF-8)颗粒为原料,制备了一种新型三元杂化纳米片(GPZ)。研究表明,2.0% GPZ含量的PLA复合材料的PHRR达到约316.2 W/g,相对于纯PLA的523.0 W/g降低了39.5%。其LOI值为27.0%,与纯PLA相比增加了约31.7%。同时由于GPZ在PLA中的分散性好,PLA复合材料的拉伸强度达到44.1 MPa,而纯PLA的拉伸强度为30.0 MPa。

石墨烯因其自身热稳定性与化学惰性,表现出了一定的阻燃效果,其化学惰性确保了长期稳定,对聚合物降解无催化作用。但存在阻燃效果差、与PLA相容性差等问题,氧化石墨烯作为石墨的一种替代品,其具备更加灵活的结构与富含氧基团,相比石墨,与PLA相容性有所增加,且更易进行改性修饰。

4.2 二维过渡金属碳(氮)化物(MXene)

MXene是一种具有二维网络结构的新型无机纳米材料,由过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物构成,其化学式为 $M_{n+1}X_nT_x$,"M"代表过渡金属元素,"X"代表碳或者氮元素,"T"代表表面终端基团。其主要阻燃机理是自身独特的二维片层结构在燃烧时发挥的物理屏蔽作用。在高温下,金属化合物可能转化为金属氧化物,对炭层有一定促进能力。

Ding等^[50]使用静电自组装技术将碳微球(CMS)均匀负载到MXene上,制备出了一种新型多功能阻燃剂(MXene/CMSs)。研究表明,在负载量为5%的MXene/CMSs情况下,PLA复合材料的LOI值提高至26.6%,UL94燃烧测试达到V-0等级。总热释放量相比纯PLA下降了15%,其总烟雾释放量相比纯PLA下降了70.4%。此外,Shi等^[51]使用苜基二甲基十六烷基氯化铵(HDBAC)改性碳化钛($Ti_3C_2T_x$)超薄纳米片,与填充硅微胶囊聚磷酸铵(SiAPP)的PLA复合材料熔融共混,制备出了复合阻燃PLA材料。研究表明,单独添加HDBAC- $Ti_3C_2T_x$ 的PLA复合材料虽然表现出了一定的阻燃性,但阻燃性较差,UL94测试中未达到V-0等级,当添加2.0%的HDBAC改性 $Ti_3C_2T_x$ (HDBAC- $Ti_3C_2T_x$)和13.0%的SiAPP,LOI值提高到33.3%,UL94测试为V-0等级,PHRR、THR、峰值产烟率和总烟量分别下降了49.8%、31.9%、60.3%和52.7%。Gao等^[52]通过界面工程技术将含有机含磷聚合物嫁接到MXene上,制备了一种新型阻燃剂(MXene-PPD)。研究表明,在负载2.5%的MXene-PPD情况下,阻燃PLA复合材料的LOI值提高至23.1%,在UL94燃烧测试中达到V-0级,PHRR相比纯PLA降低11%,拉伸强度相比纯PLA增加13.6%。改性后的MXene与PLA结合较为紧密,在表现出良好阻燃性能的同时增加了力学性能。

MXene表面含有大量的亲水基团,导致其在PLA中分散性不佳,作为阻燃剂单独使用时,会导致PLA力学性能下降。但因MXene表面有大量活性基团,更易对其进行有机

改性,以达到更好阻燃效果,同时该材料拥有热稳定性与高电导率,不但具有阻燃效果,同时具有实时火警功能,MXene在使用中负载较低,阻燃效率高于传统纳米材料。

4.3 纳米黏土

纳米黏土是一种常见的二维无机纳米材料,包含层状双金属氢氧化物、蒙脱石等,可分为阳离子黏土与阴离子黏土。大多数阳离子黏土为自然界中发现的层状硅酸盐矿物,其阻燃机理除了自身片层结构阻隔作用外,可参与炭层的形成,含有硅酸盐的炭层强度更高,更加致密,能更有效地阻隔热量传输与可燃气体的释放。双金属氢氧化物是阴离子黏土,是一种人工合成的层状纳米材料,晶体结构与水镁石相似,其阻燃机理为自身片层结构阻隔作用。

Hou等^[53]通过植酸修饰改性层状镁铝双金属氢氧化物,制备出了新型阻燃剂(PA-LDH)并与单宁酸(TA)复配,通过熔融共混法制备了阻燃PLA复合材料。研究表明,当添加25% PA-LDH与8.33% AT时,UL94测试等级为V-0级,LOI值为26.9%,残炭率相比纯PLA增加18.6%,同时,其PHRR与THR相比纯PLA下降52.1%和57.9%。Tipachan等^[54]使用十二烷基硫酸镁改性镁铝层状氢氧化物(PKL-DS),将改性后的PKL-DS与稻壳灰二氧化硅颗粒(SiRHA)加入到PLA中,研究表明,添加10% PKL-DS和5% SiRHA的PLA复合材料的LOI值为32.8%,UL94测试等级为V-0级,减少了阻燃剂的加入,同时保证了阻燃效果。

Martins等^[55]将蒙脱土与APP、木质素复配使用,在PLA中表现出了良好的阻燃性能。研究表明,掺入12% APP,3%木质素和1.2%蒙脱土,PLA复合材料阻燃性能最佳,LOI值为39%,对比未添加蒙脱土,只掺入12% APP,3%木质素的PLA复合材料,残炭率提升了65%。但增加蒙脱土含量时,其阻燃性能下降,炭层结构变差,可能是由于实验所用蒙脱土未经改性,在PLA基体中分散性较差发生团聚导致。Liu等^[56]使用以APP,钙基蒙脱土为原料,成功制备出二型聚磷酸铵(APP-II)和二型聚磷酸铵-钙基蒙脱土纳米复合物(APP-MMT),通过熔融共混,制备了阻燃PLA复合材料。研究表明,添加5% APP-II可使PLA复合材料UL94测试等级为V-0级,LOI值为27.3%;而使用APP-MMT阻燃剂时,仅需3%添加量即可达到相同阻燃效果,其UL94测试等级为V-0级,LOI值为28.0%,同时未降低PLA复合材料力学性能。

纳米黏土相比其它纳米片,拥有储量丰富、价格低廉、加工简单等优势,部分纳米黏土如蒙脱石等可改善PLA复合材料的强度、韧性、生物降解性和耐热性,应用前景广阔。

5 结语

阐述了PLA作为新型绿色材料在塑料工业发展中的优势与巨大应用前景。综述了三种对PLA阻燃改性的方法,包括物理共混制备阻燃PLA复合材料、化学接枝改性PLA分子链和PLA表面修饰改性。阐述了燃烧过程与阻燃机理,按照维度划分,将无机纳米阻燃剂划分为零维、一维、二

维三类,并综述了三类无机纳米阻燃剂改善PLA阻燃性能的研究进展与成果。无机纳米阻燃剂因其独特的性能在PLA阻燃领域受到广泛关注,但仍面临诸多挑战。首先,无机纳米阻燃剂与PLA基体的相容性较差,而二者相容性对复合材料的阻燃性能起着至关重要的作用。目前主要通过无机纳米材料表面与有机分子或其它阻燃剂复合进行功能化改性,如表面接枝、共价键或非共价相互作用,增强无机纳米阻燃剂在PLA基体中的相容性、分散性和界面附着力。如何进一步提升无机纳米阻燃剂与PLA相容性,以达到更好的阻燃效果将仍是重要的研究方向。其次,部分无机纳米阻燃剂对自然环境有一定影响,如碳纳米管、金属氧化物等难以自然降解,碳纳米管存在一定细胞毒性。因此,纳米阻燃剂在PLA阻燃领域的应用研究将向着高性能化、安全环保和可持续发展方向不断深入,研究成果将进一步推动PLA在更广泛的领域应用。

参考文献

- [1] 吕强. 工程塑料应用, 2022, 50(3):55-59.
LYU Qiang, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3): 55-59.
- [2] 陈荣源,等. 塑料科技, 2025, 53(1):167-172.
CHEN Rongyuan, et al. Plastics Science and Technology, 2025, 53(1):167-172.
- [3] 俞森龙,等. 化工进展, 2020, 39(9):3 421-3 432.
YU Senlong, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(9):3 421-3 432.
- [4] 马文静,等. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(1):43-52.
MA Wenjing, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(1):43-52.
- [5] ZHU G, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 303. DOI:10.3969/j.issn.1001-3 539.2022.02.024.
- [6] 冯旺龙,等. 工程塑料应用, 2022, 50(2):138-143.
FENG Wanglong, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):138-143.
- [7] 光晓翠,等. 精细化工, 2025. DOI:10.13550/j.jxhg.20250466.
GUANG Xiao cui, et al. Fine Chemicals, 2025. DOI: 10.13550/j.jxhg.20250466
- [8] CUI X, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 319. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.145114.
- [9] TIAN H, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 322. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.146922.
- [10] XIAO Y, et al. RSC Advances, 2022, 12(34):22 236-22 243.
- [11] 范家鑫,等. 现代塑料加工应用, 2023, 35(4):35-38.
FAN Jiaxin, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2023, 35(4):35-38.
- [12] ZAGHO M M, et al. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2025. DOI:10.1002/vnl.70015.
- [13] ROJAS C M, et al. Endocrinology, 2025, 166(6). DOI: 10.1210/endoocr/bqaf074.
- [14] GUPTA R, et al. Heliyon, 2024, 10(21). DOI: 10.1016/j. heliyon. 2024.e39662.
- [15] 潘若宸,等. 工程塑料应用, 2025, 53(2):180-186.
PAN Ruochen, et al. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2):180-186.
- [16] 郭旭青,等. 工程塑料应用, 2022, 50(7):168-174.
GUO Xu qing, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):168-174.
- [17] LIU J, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 260. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.129411.
- [18] YANG M, et al. Materials, 2025, 18(5). DOI: 10.3390/ma.18050984.
- [19] ROCKEL D, et al. Polymer Testing, 2025, 150. DOI: 10.1016/j. polymertesting.2025.108938.
- [20] YU S, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2025, 190. DOI:10.1016/j.compositesa.2024.108663.
- [21] HONG Y, et al. New Journal of Chemistry, 2025, 49(27):11 975-11 984.
- [22] ZHENG P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(4). DOI:10.1002/app.56398.
- [23] GOSSIAUX A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2022, 206. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110208.
- [24] LONG L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2025, 239. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2025.111397.
- [25] LI X, et al. Polymer Degradation and Stability, 2025, 241. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111561.
- [26] HUANG Y, et al. European Polymer Journal, 2025, 239. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114260.
- [27] AI L, et al. Fibers and Polymers, 2021, 22(2):354-365.
- [28] KIUCHI Y, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109: 336-342.
- [29] HAJIBEYGI M, et al. Heliyon, 2024, 10(20). DOI: 10.1016/j. heliyon.2024.e39529.
- [30] GUO Y, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 306. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.141838.
- [31] FENG C, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122:241-248.
- [32] MA T, et al. Chemical Engineering Journal, 2024, 500. DOI: 10.1016/j.cej.2024.156774.
- [33] LING M, et al. Carbon Letters, 2024, 34(2):665-675.
- [34] ZHANG C Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(28). DOI:10.1002/app.57139.
- [35] LYU H, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(9): 1 156-1 163.
- [36] 陈明仙,等. 安全与环境工程, 2021, 28(6):8-15.
CHEN Mingxian, et al. Safety and Environmental Engineering, 2021, 28(6):8-15.
- [37] WEN X, et al. Composites Science and Technology, 2020, 188. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.107988.
- [38] 赵彦娜,等. 塑料科技, 2022, 50(5):34-38.

- ZHAO Yanna, et al. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(5): 34–38.
- [39] WANG P, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 221:573–584.
- [40] WANG Z, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 259. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.129265.
- [41] GU L, et al. *Composites Science and Technology*, 2018, 161: 39–49.
- [42] YANG W, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 110:227–236.
- [43] 石灵睿, 等. *高等学校化学学报*, 2024, 45(12):170–180.
SHI Lingrui, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2024, 45(12):170–180.
- [44] 李宝钗. *山东化工*, 2024, 53(7):24–26.
Li Baochai. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(7):24–26.
- [45] FENG J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 217. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110509.
- [46] CARRETIER V, et al. *Materials*, 2020, 13(11). DOI: 10.3390/ma13112450.
- [47] TANG G, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 130(2):763–772.
- [48] YU Y, et al. *Materials Today Chemistry*, 2023, 30. DOI:10.1016/j.mtchem.2023.101565.
- [49] ZHANG M, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 3840. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121260.
- [50] DING C, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 519. DOI: 10.1016/j.cej.2025.165576.
- [51] SHI Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 236. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109792.
- [52] GAO J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 239. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111392.
- [53] HOU R, et al. *ACS Omega*, 2025, 10(29):32 348–32 363.
- [54] TIPACHAN C, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28(3):948–961.
- [55] MARTINS R C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(22). DOI:10.1002/app.52243.
- [56] LIU Y, et al. *Journal of Fire Sciences*, 2021, 39(6):495–511.

(上接第 199 页)

- [47] LUPONE F, et al. *Polymers*, 2022, 14(3). DOI: 10.3390/polym14030426.
- [48] CAI H, et al. *Journal of Manufacturing Processes*, 2025, 134: 775–789.
- [49] ZHUO P, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109143.
- [50] LIU P F, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2025. DOI:10.1177/07316844251356346.
- [51] CHENG P, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 250. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.110450.
- [52] YANG Y, et al. *Polymers*, 2023, 15(17). DOI: 10.3390/polym.15173653.
- [53] KUBA D, et al. *Composites Part C: Open Access*, 2022, 8. DOI: 10.1016/j.jcomc.2022.100250.
- [54] VAN DE WERKEN N, et al. *Additive Manufacturing*, 2021, 37. DOI:10.1016/j.addma.2020.101634.
- [55] LIU M L, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025, 201. DOI:10.1016/j.compositesa.2025.109376.
- [56] GOH G D, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 216. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108840.
- [57] FANG G X, et al. *Additive Manufacturing*, 2024, 82. DOI: 10.1016/j.addma.2024.104048.