

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.027

可降解聚乳酸阻燃改性研究进展

郭旭青, 韩萌

(华阳集团碳基合成材料研发中心, 太原 030021)

摘要: 综述了近年来几种常见的阻燃剂(磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅系阻燃剂、纳米阻燃剂、膨胀阻燃剂、生物质阻燃剂等)对聚乳酸阻燃改性的研究进展,介绍了不同阻燃剂对聚乳酸阻燃性能的影响,比较了不同阻燃剂对聚乳酸的阻燃效果,对比了不同阻燃剂的特点,最后结合聚乳酸的结构特点与阻燃材料的发展趋势,展望了今后聚乳酸阻燃改性的发展方向,提出了未来聚乳酸的阻燃改性将朝着高效化、绿色化的方向发展。

关键词: 生物降解材料; 聚乳酸; 阻燃改性; 研究进展

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0168-07

Research Progress of Flame Retardant Modification of Degradable Polylactic Acid

Guo Xuqing, Han Meng

(Carbon-based Synthetic Materials R&D Center of Huayang Group, Taiyuan 030021, China)

Abstract: The research progress of flame-retardant modification of polylactic acids by several common flame retardants including phosphorus flame retardants, nitrogen flame retardants, silicon flame retardants, nano flame retardants, expansion flame retardants and biomass flame retardants in recent years was reviewed. The influence of flame retardants of different materials on the flame retardancy of polylactic acid was introduced, the flame retardancy effects of different flame retardants on polylactic acid were compared, and the characteristics of different flame retardants were compared. Finally, the development direction of flame retardancy modification of polylactic acid material was prospected based on the structural characteristics of polylactic acid material and the development trend of flame retardancy material. It is suggested that the flame-retardant modification of polylactic acid material will be developed in the direction of high efficiency and green in the future.

Keywords: biodegradable material; polylactic acid; flame retardant modification; research progress

聚乳酸(PLA)是一种可降解的生物环保新型材料,因其具有毒性低、生物相容性好、强度高、加工易成型等众多优点,而被广泛应用于生物医疗、电子产品等领域,是替代传统石油基聚合物材料,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等的理想材料,因此研究开发 PLA 的应用对减少污染和节省石油资源具有重要意义^[1-2]。然而,PLA 阻燃性差、易燃烧,阻燃性能为 UL94 HB 级,极限氧指数(LOI)只有 21%,且易燃烧滴落。为改善 PLA 性能,对 PLA 阻燃改性的研究已引起研究人员的关注,成为了研究焦点。对于 PLA 的阻燃改性,通常的方法是加入添加型阻燃或反应型阻燃剂^[3]。其中反应型阻燃剂工艺复杂、添加量较大,会降低 PLA 的力学性能。添

加型阻燃剂与反应型阻燃剂相比具有经济性好、工艺简单等优势,因此实际中采用添加型阻燃剂更为普遍^[4]。目前 PLA 的阻燃改性剂包括磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、膨胀型阻燃剂等^[5]。笔者对常见的阻燃剂对 PLA 阻燃改性的最新研究进展进行了综述,并对 PLA 阻燃改性的发展趋势进行了展望。

1 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是应用广泛、具有较好实用性的环保型阻燃剂^[6]。磷系阻燃剂按照不同的组成与结构可分成有机磷系阻燃剂和无机磷系阻燃剂,有机磷系阻燃剂主要包括磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)等有机磷化合物。无机磷系阻燃剂主要有红磷、聚磷酸铵、磷

通信作者: 郭旭青, 硕士, 工程师, 主要研究方向为精细化工、化工新材料合成改性

收稿日期: 2022-04-03

引用格式: 郭旭青, 韩萌. 可降解聚乳酸阻燃改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):168-174.

Guo Xuqing, Han Meng. Research progress of flame retardant modification of degradable polylactic acids[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):168-174.

酸盐等;磷系阻燃剂还可按照使用方式不同,分为添加型和反应型两类。添加型磷系阻燃剂是将阻燃剂直接与高分子材料进行物理混合,然后加工成复合阻燃功能材料,反应型磷系阻燃剂则是将阻燃基团通过化学反应的方式键合到高分子材料上实现阻燃的目的^[7]。研究表明,磷系阻燃剂的阻燃机理为,阻燃剂在高温时会发生热解,产生酸性物质,酸性物质有利于 PLA 聚合物降解形成炭层,阻止热量向聚合物基体传递,并且磷系阻燃剂燃烧过程中产生的含磷自由基也可淬灭 PLA 热解时产生的自由基,并可与聚合物基体形成热稳定性很高的聚合物网络,实现阻燃效果。磷系阻燃剂已广泛应用于 PLA 等高分子材料的阻燃改性中^[8-9]。

覃康培等^[10]通过两步反应法,首先对聚丁二烯双键进行不同程度氧化,得到环氧化聚丁二烯(EPB)(环氧化程度为20%时记为EPB20%,环氧化程度为30%时记为EPB30%),再与DOPO反应得到含EPB,DOPO的大分子阻燃剂EPB-DOPO,并与PLA复合制备出PLA阻燃复合新型材料,结果表明,复合材料和纯PLA相比,热稳定性明显提高,此外在PLA中加入EPB-DOPO还减小了复合材料的黏度。仅添加质量分数为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,并且随着EPB30%-DOPO添加量增加,复合材料的阻燃性能也不断增强。当加入质量分数为15%的阻燃剂EPB30%-DOPO后,LOI提升至28.5%。加入质量分数为15%的阻燃剂EPB20%-DOPO后,PLA阻燃复合材料的阻燃等级达到V-1级别,LOI达到了26%。

冯旺龙等^[11]以DOPO、肉桂酰胺(CDE)为原料合成了阻燃剂DOPO-CDE,发现合成的阻燃剂与DOPO相比,热稳定性明显提高。在PLA中分别加入等量的DOPO和DOPO-CDE得到两种阻燃复合材料,结果表明,添加DOPO和DOPO-CDE的PLA阻燃复合材料的LOI均有所提高,但添加DOPO-CDE还可提高PLA阻燃复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,与添加DOPO的复合材料相比,分别提高了13.6%和123.1%。

伍聪等^[12]制备了一种同时含有聚己内酯(PCL)链段、PLA链段以及苯基次磷酸盐的离子共聚物(PCLA-PIU),并将PCLA-PIU与聚磷酸铵(APP)复合以此对PLA进行阻燃改性,最终得到PLA/PCLA-PIU/APP复合材料。结果显示,与纯PLA以及仅使用APP的PLA/APP相比,PLA/PCLA-PIU/APP的热释放速率与总热释放量均有所降低,并且改性后的PLA韧性也得到增强,说明得到的PLA/PCLA-PIU/APP复合材料不仅具有一定的阻燃性,还可有效改善PLA的力学性能。

张通等^[13]利用甲醛和DOPO进行反应,合成出了

DOPO衍生物9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-甲醇-10-氧化物(ODOPM),并与阻燃剂10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)进行了对比,研究了两种阻燃剂对PLA阻燃性能及热降解行为的影响。结果表明,两种阻燃剂ODOPM与DOPO-HQ均可降低PLA材料的热释放速率峰值,提高PLA材料的热稳定性和残炭量,与PLA/DOPO-HQ相比,PLA/ODOPM的LOI和燃烧等级更高,在PLA中仅添加质量分数为5%的ODOPM,复合材料燃烧等级即可达到V-0级,继续添加ODOPM至15%,LOI可达到34.4%,当阻燃剂变为DOPO-HQ时,添加量质量分数须达到15%时才可使材料燃烧等级达到V-0,LOI值为28.8%,表明在阻燃剂添加量相同的条件下,与PLA/DOPO-HQ复合材料相比,PLA/ODOPM复合材料具有更高的LOI值和和阻燃等级。通过扫描电子显微镜及拉曼分析表明,PLA/DOPO-HQ燃烧后就可以形成较完整且的致密炭层,表现出良好的固相阻燃作用。

罗吉^[14]通过自组装的方式将植酸镍(PA-Ni)、葡甲胺(N)与APP相结合,制得三元自组装阻燃体系(PA-Ni@N-APP),用于阻燃PLA。研究表明,添加质量分数为14%的PA-Ni@N-APP,PLA复合材料的LOI可达到31.5%,表现出优异的阻燃效果。

2 氮系阻燃剂

含氮阻燃剂是一种无卤阻燃剂,契合了当下阻燃剂绿色环保的发展理念。氮系阻燃剂具有低毒、低烟的优点,目前比较普遍的有三聚氰胺、双氰胺、胍盐及其衍生物等^[13]。当达到分解温度时,氮系阻燃剂产生的CO₂,NH₃,N₂等不燃性气体,可稀释PLA化合物受热分解产生的可燃性气体及聚合物周围的O₂,同时由于阻燃剂的分解会吸收热量,有效降低了PLA的表面温度,从而达到了阻燃的目的。由于在实际阻燃改性中单独使用氮系阻燃剂的阻燃效率低,因此常将氮系阻燃剂与其他类型阻燃剂共同使用,利用协效作用达到良好的阻燃效果^[15-16]。

毛小军等^[17]通过熔融共混法将三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)与PLA共混,制备出PLA/MPP阻燃复合材料。通过实验测试发现,随着MPP含量的增加,PLA/MPP阻燃复合材料的热稳定性不断提升,表明在PLA中添加MPP可以显著增强PLA基体的阻燃性能,当添加质量分数为25%的MPP时,复合材料的LOI升至27.4%,垂直燃烧等级达到UL94V-2级。

李琳珊等^[18]利用三嗪、六氯环三磷腈合成出了一种新型阻燃剂,然后将其与APP按照一定比例进行复配,研究了复配阻燃剂添加量对PLA材料阻燃性能的影响。结果表明,添加复配阻燃剂后阻燃效果良好,将复配阻燃剂的质量分数

减少至 16% 时, PLA 复合材料的 LOI 仍高达 32.2%, 与纯 PLA 材料的 LOI 相比明显提高, 并且垂直燃烧等级可以达到 UL94 V-2 级别。同时, 热释放速率峰值、总热释放量、平均质量损失速率等全部显著下降, 表明制备的复配阻燃剂可以显著提高 PLA 的阻燃性能。

齐家鹏等^[19]采用一锅法, 以三聚氯氰、乙二胺、吗啡琳为原料, 合成了新型三嗪类大分子成炭剂 (CFA-m), 然后将 CFA-m 和次磷酸铝 (AHP) 进行复配得到复配阻燃剂, 用于 PLA 的阻燃改性。结果表明, 复配阻燃剂 CFA-m/AHP 对 PLA 的阻燃效果良好。当 CFA-m/AHP 的质量比为 3 : 1, 总添加质量分数为 20% 时, 阻燃改性 PLA 材料的 LOI 达到了 32%, 垂直燃烧成功通过了 UL94 V-0 级。通过研究表明, CFA-m 和 AHP 存在良好的协同阻燃作用, 阻燃材料具有较高的热稳定性和较好的成炭性能。

Liao 等^[20]以 1,3- 二氨基苯甲酸丙酯、二氯磷酸苯酯为原料, 合成出线型磷-氮协效阻燃剂 (PNFR), 用于阻燃改性 PLA, 通过实验讨论了阻燃剂 PNFR 对 PLA 阻燃性能、热性能等的影响。结果表明, 添加 PNFR 质量分数至 5% 时, PLA/PNFR 复合材料的 LOI 增加至 33%, 燃烧等级达到 UL94 V-0 级, 热释放速率峰值下降到了 258.4 kW/m², 总热释放量下降至 11.1 MJ/m²。这是因为 PNFR 中的酯键、磷-氮以及苯环结构导致 PLA/PNFR 复合树脂两相之间产生了较强的相互作用, 此外, PNFR 优异的自由基捕捉作用和催化成炭作用使 PLA/PNFR 复合树脂材料的阻燃性能有了大幅提升。

Chen 等^[21]以六氯环三磷腈 (HCCP)、三聚氯和胺类化合物 (乙二胺、苯胺或对苯二胺) 为原料, 合成了三种末端基团不同的磷腈-三嗪双基团阻燃添加剂 (分别简称为 A1, A2, A3)。然后将它们和 APP 分别用于 PLA 的阻燃改性。通过 LOI 测试、垂直燃烧测试等一系列测试手段, 研究了 PLA 复合材料的阻燃性能和阻燃机理。结果表明, PLA/A1/APP 阻燃性能最好, LOI 值最高, 可达到 34.3%, 阻燃等级达到 UL94 V-0 级。同时, 其最大热释放速率峰值、总热释放、总烟释放量均有显著降低。研究发现, 这种显著的阻燃性是由气相中 PO₂· 自由基的猝灭作用和惰性气体的稀释作用, 以及凝聚相中的阻隔保护作用和炭化作用产生的。

3 硅系阻燃剂

硅系阻燃剂是含有硅元素的无卤环保型阻燃的材料, 不仅可以改善材料的阻燃性能, 还可改善材料的力学性能、加工性能以及耐热性能等。基于硅系阻燃剂的众多优点, 其成为了目前研究的热点^[22]。研究表明, 硅系阻燃剂可以在凝聚相中延缓甚至中断材料的热分解, 从而达到良好的阻燃效果^[23]。硅系阻燃剂产烟量低、安全性高, 但单独使用时阻

燃效果不佳, 一定程度上限制了硅系阻燃剂在阻燃 PLA 中的应用。可将硅系阻燃剂与其他阻燃剂复配进行协效阻燃, 所以开发硅系阻燃剂的高效协同阻燃体系具有非常广阔的发展前景^[24]。

孟鑫等^[25]使用硅烷偶联剂, 将氨基基团键合在介孔硅分子筛 SBA-15 上进行表面阻燃改性, 制备得到 NH₂-SBA-15。实验结果表明, 介孔硅分子筛 SBA-15 与 PLA 在熔融过程中可发生扩链反应, 改性的阻燃 PLA 复合材料具有明显的自阻燃作用, 与纯 PLA 相比, 燃烧时热释放速率、一氧化碳释放速率等指标均有明显下降, 证明阻燃剂 NH₂-SBA-15 具有较好的自阻燃作用。

梁娟等^[26]利用熔融共混法, 以聚氨基环氧基硅氧烷 (PSQ) 为阻燃剂, 和 PLA 熔融, 成功合成了扩链 PLA。研究了引入亚磷酸酯基团的聚氨基环氧基硅氧烷 (PPSQ) 和单纯添加 PSQ 对 PLA 阻燃性能的不同影响, 并且研究了 PPSQ 在阻燃 PLA 中的阻燃机理。结果表明, 相比于单纯添加 PSQ, 在 PLA 中添加 PPSQ 可以明显提高 PLA 的分子量和复合黏度, 具有更好的扩链作用, 与添加 PSQ 相比, 添加 PPSQ 的阻燃效果更好, 这是因为在 PSQ 中引入亚磷酸酯基团, 使得 PLA/PPSQ 复合材料在燃烧时, 硅元素可以向炭层表面迁移, 形成的富含碳化硅和氧化硅的致密炭层更多, 可有效隔热隔氧, 进而提升阻燃能力。

曹宏伟等^[27]对废弃绝缘子硅橡胶进行酸化、硅氢化等改性, 然后与 APP 复配, 用于 PLA 阻燃改性。通过热失重、LOI 等测试方法, 对比了硅橡胶改性前后对 PLA 热性能及阻燃性能的影响。结果表明, 改性后硅橡胶的热稳定性更高, 经过阻燃改性后的 PLA 的 LOI 可达 33%, 并通过 UL94 V-0 级; 热释放速率峰值和总热释放量分别达到 187 kW/m² 和 36 mJ/m², 残炭率为 35.3%, 表明和与未改性的硅橡胶相比, 经阻燃改性后的 PLA 阻燃性能提高明显。

Li 等^[28]研究了有机改性硅酸盐蒙脱土 (OMMT) 膨胀型阻燃剂 (IFR) 对 PLA/IFR 复合材料的阻燃性能和热稳定性的影响。通过 LOI、垂直燃烧试验、热重分析、扫描电子显微镜等测试发现: 膨胀型阻燃剂的质量分数为 20% 时, 材料的 LOI 达到 28.7%, 阻燃等级为 UL94 V-2 级。在体系中加入 OMMT, 复合材料的阻燃性能进一步加强。OMMT 质量分数为 5%、IFR 质量分数为 15% 时, 复合材料的 LOI 可到达 27.5%, 燃烧等级为 UL94 V-0 级。表明 OMMT 与膨胀型阻燃剂产生量良好的协效作用, 可显著提高 PLA 材料的阻燃性能。

4 无机纳米阻燃剂

无机纳米阻燃剂因其特殊的尺寸特征, 与普通无机粒子相比具备独特优势, 为制备阻燃材料提供了新思路^[29]。但

无机纳米粒子单独作为阻燃剂使用时存在添加量大的缺点,实际应用中,通常将无机粒子和其它类型阻燃剂进行复配以提高阻燃效果^[30]。

闫永欣^[31]将纳米粒子与 IFR 进行复配,采用协效阻燃的方法制备出氨基磺酸插层水滑石(SA-LDH)、磷酸插层改性 Mg-Al 水滑石(PWA-LDH)、介孔二氧化硅负载磷钨酸(PWA-SiO₂)三种纳米复合阻燃剂,用于 PLA 的阻燃改性,实验结果表明,将制备出的阻燃剂用于 PLA 阻燃改性后,复合材料的热稳定性和阻燃效果均有明显改善,PWA-SiO₂ 还具有良好的抑烟性,复合材料燃烧时可有效抑制发烟。

Zhang 等^[32]利用高性能催化剂磷酸钨对纳米材料镁铝水滑石化合物进行改性,制备出磷钨酸插层镁铝水滑石化合物 MgAl-LDH(PWA-LDH),并与 IFR 进行熔融共混,制备出复合阻燃剂,用于对 PLA 阻燃改性。研究表明,IFR 与 PWA-LDH 之间存在协同作用,可以有效提高 PLA 的阻燃性能。当 IFR 质量分数为 18.0%,PWA-LDH 质量分数为 2.0% 时,复合材料的阻燃等级为 UL94 V-0 级别,热释放率峰值与纯 PLA 相比也有所降低,热稳定性和成炭性都得到了提高。

Fan 等^[33]以 1,2-氨基十二酸(ALA)改性的纳米蒙脱土(MMT)、二癸基二甲基氯化铵(DDAC)作为插层剂,经反应成功制备出 PLA/纳米 OMMT/麦秸纤维复合材料,对复合材料进行了热性能和力学性能分析。结果表明,制备得到的复合材料的力学性能有明显改善,特别是拉伸强度比未改性的前驱体提高了 367%。同时热稳定性也有明显提高,热释放速率峰值为 247.4 kW/m²,相比对照组下降了 42.1%,说明 OMMT 具有明显的抑烟作用,可以使复合材料的阻燃性能得到有效改善。

近年来新型纳米阻燃剂碳纳米管(CNTs)在 PLA 阻燃领域也有应用。Gu 等^[34]通过将 10-羟基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲 10 氧化物(DOPO-OH)共价嵌至多壁碳纳米管(MWCNT)的表面,制备得到 DOPO 官能化的 MWCNT(MWCNT-DOPO-OH),并通过熔融共混引入至次 PLA/磷酸铝(AHP)体系中,以提高 PLA/AHP 的阻燃性能。结果表明:MWCNT-DOPO-OH 的加入可显著提高 PLA/AHP 体系的阻燃性能,在 PLA/AHP 中加入质量分数为 1% 的 MWCNT-DOPO-OH,复合材料阻燃等级可达到 UL94 V-0 级,LOI 值达到 28.6%。并且添加 MWCNT-DOPO-OH 后可有效防止复合材料燃烧时的滴落现象。力学性能测试显示,材料的力学性能得到有效改善,其拉伸强度和断裂应变值均增加明显。

5 IFR

IFR 是一类无毒高效的绿色环保阻燃剂,IFR 以磷、氮、碳三种元素为主要组分,由酸源、气源和碳源三部分构成。目前,用于 PLA 阻燃改性的膨胀型阻燃体系中,酸源主要是 APP;气源主要有三聚氰胺(MA)、三嗪衍生物、尿素等;碳源有多羟基聚合物淀粉(ST)、木质素(LIG)、纤维素等^[35]。IFR 可以提高 PLA 的成炭量,有效降低燃烧熔滴现象。IFR 阻燃 PLA 的阻燃机理为,PLA 在燃烧时其表面的炭和泡沫会进行膨胀,产生多泡沫炭层,表面的多泡沫炭层阻碍下层材料燃烧。由于 IFR 具有良好的隔热抑烟效果,近年来受到越来越多的关注^[36]。

韩鹏宇^[37]合成了一种三源一体化 IFR——CD-nPAB,以 β -环糊精(CD)和磷-氮系阻燃剂(PAB)为原料,采用熔融共混法制备了 PLA/CD-nPAB 复合材料,结果表明,在 PLA 中加入阻燃剂 CD-nPAB,可以有效提高 PLA 材料的热稳定性,达到阻燃的效果,CD 同时还起到了抑烟的作用。

邵娜等^[38]也进行了利用 IFR 阻燃 PLA 的相关研究,具体做法是:分别以 APP 和马来酸酐接枝淀粉(MA-g-St)作为 IFR 的酸源和碳源,以环氧大豆油基含磷(DE)作为增塑剂,制备出复合 IFR 对 PLA 进行阻燃改性。结果表明,在复合 IFR 阻燃过程中,以上三种组分通过协同作用,显著提高了 PLA 复合材料的热稳定性,改善了其阻燃性能。阻燃原理是:在热解过程中阻燃剂形成了致密的炭层,并且释放出不可燃性气体,起到阻燃的作用。当复合材料中 PLA, MA-g-St, APP 和 DE 的质量比为 80 : 10 : 2.5 : 7.5 时,所得的 PLA 复合材料阻燃等级达到 UL94V-0 级别,说明该复合 IFR 具有良好的阻燃性能。

李德福等^[39]制备了具有优异阻燃性能的 PLA 材料。具体做法是:将植酸钙和 APP 进行复配形成 IFR 后,将 IFR 加入到韧性 PLA/不饱和聚酯共混物(TPLA)中,得到阻燃的 PLA 材料。实验结果表明,加入 IFR 提高了 TPLA 的高温残炭量,对 TPLA 具有很好的阻燃效果。添加质量分数 5% 植酸钙和 10% APP 后,TPLA 阻燃等级可达 UL94V-0 级,LOI 也达到了 27%;与纯 PLA 相比,改性后 TPLA 的峰值热释放速率和总热释放均有一定程度的下降。力学测试结果表明,阻燃 TPLA 具有优良的力学性能,与纯 PLA 相比,缺口冲击强度和断裂伸长率均大幅上升。说明该 IFR 阻燃效果好,具有广阔的应用前景。

杨雪文^[40]合成了一种具有微孔结构的新型 IFR——六(4-氨基苯氧基)环三磷腈-植酸(HACP-PA),HACP-PA 同时含酸源、气源、碳源。将 HACP-PA 熔融共混,制备出 PLA/

HACP-PA 复合材料,用于 PLA 阻燃改性。结果表明:在 PLA 中添加质量分数为 5% 的 HACP-PA, PLA 材料阻燃等级可达 UL94 V-0 级,并且 LOI 值提高至 24.2%。与未添加 HACP-PA 的 PLA 对比,添加 HACP-PA 后可以显著降低 PLA 复合材料的总热释放量和热释放速率峰值。此外,总烟产量也降低明显,实验结果表明, HACP-PA 是一种性能良好的阻燃抑烟剂。通过扫描电子显微镜观察残炭的微观结构,发现 HACP-PA/PLA 复合材料具有高效的阻燃性能,原因是 HACP-PA 所具有的多孔纳米片结构和良好的催化碳化能力,可促进形成高质量炭层,从而抑制可燃性挥发物的释放。

Maqsood 等^[41]将天然淀粉经过硼酸钠氧化后得到氧化淀粉(OS),作为碳源,以 APP 作酸源,再与 PLA 熔融共混,在双螺杆挤出机上制备得到 PLA/OS/APP 复合材料,研究了 IFR 对 PLA 材料的阻燃效果。结果显示,当 OS 质量分数为 7% 时,热释放速率峰值和总热释放量较纯 PLA 均有明显降低。与纯 PLA 相比分别降低 52% 和 29%,表明 IFR 的加入可以提高 PLA 阻燃性能。

6 生物质阻燃剂

近几年,随着人们环保意识的日益提高,人们开始逐渐将研究方向转移到利用生物质阻燃剂来改善 PLA 的阻燃性能。常见的生物质阻燃剂包括淀粉、纤维素、环糊精等。生物质阻燃剂因含大量活性羟基,加入 PLA 后在燃烧时交联成炭,形成多孔炭层,从而达到阻燃的目的。但生物质材料单独使用同样存在添加量大、相容性差等问题,因此对生物质材料进行改性具有重大意义^[42-43]。

黄晓芳等^[44]采用五氧化二磷、甲磺酸、MA 对生物质阻燃剂壳聚糖进行改性,成功制备出了改性壳聚糖(MPCS),然后将 MPCS 和三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配,形成 IFR。通过熔融共混法将 IFR、 α -磷酸铝和 PLA 进行共混,得到阻燃 PLA 复合材料。结果表明,在复合材料中添加质量分数为 3% 的 α -ZrP 和质量分数为 22% 的 IFR 时, PLA 复合材料的阻燃性能有较大提升,达到 UL94V-0 级,并解决了熔融滴落问题。

查玉莹^[45]将 PLA、磷酸盐酯化改性的木薯淀粉(P-St),与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA), APP 复合阻燃剂体系 MPA-APP (M-IFR),以及三嗪成碳发泡剂(CFA), APP 复合阻燃剂体系 CFA-APP (C-IFR) 共混制备阻燃淀粉/聚乳酸(PLA/IFR-P-St) 复合材料。实验结果表明,淀粉经磷酸化改性后结晶度降低,热塑性增强,有效增强了 P-St 的粘合力,使之和 PLA 更好粘合。阻燃剂 C-IFR, M-IFR 的添加量对 P-St/PLA 复合材料的力学性能影响较小。添加 P-St 及 C-IFR, M-IFR 均可以提高 PLA 复合材料的阻燃性能,研究还表明木薯淀粉(P-St)与阻燃剂具有阻燃协同效应。

岑鑫浩等^[46]采用溶液共混法以壳聚糖、沸石咪唑类骨架材 ZIF-8 负载氧化石墨烯(ZG)为阻燃剂,制备出 PLA 复合薄膜,研究了添加剂在 PLA 基体中的分散情况以及对材料阻燃性能、力学性能的影响。结果表明,ZG 可改善壳聚糖和 PLA 基体的相容性;在体系中加入壳聚糖和 ZG 可改善材料的力学性能,提高 PLA 材料的阻燃能力。

潘宏宇等^[47]采用磷系阻燃剂二乙基次磷酸铝(AlPi)和淀粉进行复配,形成协效阻燃剂对 PLA 进行阻燃改性,阻燃效果良好。结果表明,当二乙基次磷酸铝与淀粉质量比为 1 : 3、阻燃剂质量分数为 20% 时,复合材料垂直燃烧测试可以达到 UL94 V-0 等级, LOI 也有大幅提高,达到 25.2%。

黎航^[48]等将 OMMT 作为协效剂,与 IFR 进行熔融共混,得到一种协效阻燃剂,其中 IFR 通过植酸改性壳聚糖(PAMC)与 MPP 复配得到。结果表明:与未添加阻燃剂的纯 PLA 相比,添加质量分数为 25% 的 PAMC/MPP, PLA 复合材料的阻燃性能和热稳定性均有改善,继续添加少量协效剂 OMMT 后,阻燃性能提升更加明显,热稳定性进一步提高。证明了 OMMT 与 PAMC/MPP 在 PLA 复合材料中存在较好的阻燃协同效应,可有效改善 PLA 复合材料的阻燃性能。

7 结语

PLA 的阻燃改性是目前 PLA 领域的研究热点之一,并且随着 PLA 的广泛应用,对其阻燃研究将会得到更多关注,添加阻燃剂是提高 PLA 阻燃性能的有效方法,目前对 PLA 阻燃改性有了深入的研究。PLA 今后的阻燃发展趋势可能包括如下几个方面:

(1) 复合阻燃。采用多种阻燃剂复合,利用不同阻燃剂的协同效应可以提高阻燃效果。

(2) 反应型阻燃。目前对于反应型阻燃研究较少,大多采取添加型阻燃的方式,反应型阻燃具有较大的研究空间。

(3) 纳米粒子阻燃。纳米粒子阻燃剂不仅可以改善材料的阻燃性能,对改善力学性能也有很大帮助。PLA 阻燃改性今后将朝着阻燃高效化、绿色环保的趋势进行发展。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 詹世平,等. 化工进展,2020,39(1):199-205.
Zhan Shiping, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020,33 (1)6:199-205.
- [3] Yu Senlong, et al. Progress in Natural Science, 2018, 28(5):60-67.
- [4] 孙策,等. 塑料,2018,47(6):114-117.
Sun Ce, et al. Plastics, 2018, 47(6):114-117.
- [5] Durante M, et al. Compos Part B, 2017, 124:16-22.

- [6] 高雪雨,等. 工程塑料应用,2021,49(12):162–166.
Gao Xueyu, et al. Engineering Plastics Application, 201, 49(12):162–166.
- [7] Wang Xingguo, et al. Polymer Testing, 2019, 78. DOI:10.1016/j.polymeresting.2019.105940.
- [8] Yang Aihua, et al. Polymer Degradation and Stability, 2017, 144:70–82.
- [9] Yan Yuanwei, et al. Polymer Degradation & Stability, 2014, 99:35–42.
- [10] 覃康培,等. 工程塑料应用, 2020, 48(5):129–136.
Qin Kangpei, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5):129–136.
- [11] 冯旺龙,等. 工程塑料应用, 2021, 49(8):135–139, 156.
Feng Wanglong, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):135–139, 156.
- [12] 伍聪,等. 高分子学报, 2021, 52(2):176–185.
Wu Cong, et al. Acta Polymerica Sinica, 201, 52(2):176–185.
- [13] 张通,等. 高分子学报, 2019, 50(1):71–81.
Zhang Tong, et al. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(1):71–81.
- [14] 罗吉. 植酸金属盐的制备及其协效 IFR 阻燃 PLA 的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
Luo Ji. Preparation of phytic acid metal salt and the synergistic effect with ifr for the flame retardant performance control of PLA [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020.
- [15] Bhasney S M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(41). DOI: 10.1002/app.45390.
- [16] 胡旭,等. 工程塑料应用, 2020, 48(3):150–155, 160.
Hu Xu, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):150–155, 160.
- [17] 毛小军,等. 中国阻燃, 2015, 0(1):19–23
Mao Xiaojun, et al. China Flame Retardant, 2015, 0(1):19–23
- [18] 李琳珊,等. 中国塑料, 2018, 32(3):72–78
Li Linshan, et al. China Plastics, 2018, 32(3):72–78
- [19] 齐家鹏,等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(9):13–17, 24.
Qi Jiapeng, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2017, 33(9):13–17, 24.
- [20] Liao Fenghui, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 120:251–261.
- [21] Chen Yajun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2017, 140:166–175.
- [22] Hamad K, et al. Progress in Polymer Science, 2018, 85:83–127.
- [23] Vahabi H, et al. Thermochimica Acta, 2018, 666:51–59.
- [24] Papaspyrides C D, Kiliaris P. Polymer Green Flame Retardants[M]. 2014.
- [25] 孟鑫,等. 中国塑料, 2017, 31(8):24–29.
Meng Xin, et al. China Plastics, 2017, 31 (8):24–29.
- [26] 梁娟,等. 中国塑料, 2020, 34(6):7–13.
Liang Juan, et al. China Plastics, 2020, 34(6):7–13.
- [27] 曹宏伟,等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(11):119–124.
Cao Hongwei, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2017, 33(11):119–124.
- [28] Li Shumao, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 20(12):1 114–1 120.
- [29] Zhan Zhaoshun, et al. Polymer Degradation & Stability, 2015, 117:66–74.
- [30] Shi Xingxing, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(2):860–866.
- [31] 闫永欣. 无机酸改性纳米粒子在膨胀阻燃聚乳酸中的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
Yan Yongxin. The effect of inorganic acid modified nanoparticles on intumescent flame retardant polylactic acid.[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [32] Zhang Sheng, et al. Polymer Degradation and Stability, 2018, 147:142–150.
- [33] Fan Qiqi, et al. Polymers, 2018, 10(8). DOI:10.3390/polym10080896.
- [34] Gu Liqiang, et al. Composites Science and Technology, 2018, 161:39–49.
- [35] 尹玮达. 膨胀型阻燃剂的分子构建及其阻燃聚乳酸研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018
Yin Weida. Molecular construction of intumescent flame retardant and study on flame-retardant polylactic acid[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018
- [36] Bourbigot S, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(6):499–511.
- [37] 韩鹏宇. 基于环糊精结构的膨胀型阻燃剂的合成及其在阻燃聚乳酸中的应用 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
Han Pengyu. Synthesis of novel intumescent flame retardants based on β -cyclodextrin and their application in PLA[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [38] 邵娜,等. 塑料工业, 2020, 48(11):40–45, 65.
Shao Na, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(11):40–45, 65.
- [39] 李德福,等. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3):23–29.
Li Defu, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2020, 36(3):23–29.
- [40] 杨文雪. 新型膨胀型阻燃剂纳米片的制备及在聚乳酸中的应用 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
Yang Wenxue. Preparation of a novel intumescent flame retardant nanosheets and its application in polylactide[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [41] Maqsood M, et al. Coatings, 2020, 10(3). DOI:10.3390/coatings10030291.
- [42] 鲍治宇,等. 膨胀阻燃技术及应用 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
Bao Zhiyu, et al. Research and Application of Intumescent Flame

- Retardant[M]. Harbin:Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- [43] Feng Jiabin, et al. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(9):7 894–7 904.
- [44] 黄晓芳, 等. 塑料, 2020, 49(1):6–10.
Huang Xiaofang, et al. Plastics, 2020, 49(1):6–10.
- [45] 查玉莹. 阻燃植物多糖 / 聚乳酸复合材料力学与降解性能的研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021.
Zha Yuying. Study on mechanical and degradation properties of flame retardant plant polysaccharide/poly(lactic acid) composites[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2021.
- [46] 岑鑫浩, 等. 塑料, 2019, 48(2):32–35.
Cen Xinhao, et al. Plastics, 2019, 48(2):32–35.
- [47] 潘宏宇, 等. 塑料工业, 2016, 44(3):139–141, 160.
Pan Hongyu, et al. China Plastics industry, 2016, 44(3):139–141, 160.
- [48] 黎航, 等. 林业工程学报, 2017, 2(4):77–83.
Li Hang, et al. Journal of Forestry Engineering 2017, 2(4):77–83.
-
- (上接第 159 页)
- 43(10):97–101.
- [51] 黄绍文, 等. 工程塑料应用, 2021, 49(10):124–130.
Huang Shaowen, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):124–130.
- [52] Feng J B, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9):7 894–7 904.
- [53] 张艳, 等. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11):49–55.
Zhang Y, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11):49–55.
- [54] Niaounakis M. European Polymer Journal, 2019, 114(5):464–475.
- [55] Zhao P, et al. Journal of Cleaner Production, 2018, 197(10):1 046–1 055.
- [56] Beltrán F R, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(10), 4046–4055.
- [57] Christoph A, et al. ChemistrySelect, 2020, 5(46):14 759–14 763.
- [58] Dai L, et al. Green Chemistry, 2018, 20(8):1 777–1 783.
- [59] Yagihashi M, et al. Industrial & engineering chemistry research, 2010, 49(3):1 247–1 251.
- [60] 毕晨曦, 等. 中国塑料, 2020, 34(8):1–8.
Bi Chenxi, et al. China Plastics, 2020, 34(8):1–8.
- [61] Chauliac D, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(5):1 503–1 512.
- [62] Shen J, et al. Advanced Materials Research, 2011, 152–153:222–228.
- [63] 薛丹, 等. 工程塑料应用, 2021, 49(11):27–32.
Xue Dan, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):27–32.
- [64] Alberti C, et al. Chemistryselect, 2020, 5(39):12 313–12 316.
- [65] Alberti C, et al. Chemistryselect, 2019, 4(23):6 845–6 848.
- [66] Hajighasemi M, et al. Environmental science & technology, 2018, 52(21):12 388–12 401.
- [67] Wang X, et al. Chemosphere, 2019, 231(9):126–133.
- [68] Hajighasemi M, et al. Biomacromolecules, 2016, 17(6):2 027–2 039.