

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.027

阻燃聚乳酸的研究进展

孙奇浩¹, 张宝昌¹, 宋晓峰²

(1. 长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012; 2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要:近年来填充特定的材料阻燃聚乳酸成为研究的热点,综述了国内外关于无卤、无污染的磷系、氮系、膨胀型、无机粒子、生物质成炭剂以及金属有机骨架等材料阻燃聚乳酸的研究,介绍了不同材料对聚乳酸阻燃性能的影响及其阻燃机理。同时对比了不同阻燃剂阻燃聚乳酸的优缺点,展望了阻燃改性聚乳酸的发展方向。

关键词:阻燃剂;聚乳酸;阻燃;进展

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0142-06

Advance Research of Flame Retarded Polylactic Acid

Sun Qihao¹, Zhang Baochang¹, Song Xiaofeng²

(1. School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The development of flame-retardant polylactide (PLA) mainly focuses on using special filler in recent years. Then preparation of the flame resistance PLA via filling with halogen-free and pollution-free materials such as phosphorus system, nitrogen system, expansion type, inorganic particles, biomass charring agent and metal organic framework was reviewed. The effect of different flame retardants on PLA and the flame-retardant mechanism were introduced, and the advantages and disadvantages of different flame retardants were found. The developing direction of flame-retardant PLA was proposed.

Keywords: flame retardant; polylactic acid; flame resistance; advance

随着人们对环境问题的日益关注和石化资源的短缺,生物降解聚乳酸(PLA)越来越受到学术界的关注。PLA是一种以淀粉等生物质发酵产物乳酸聚合而成的生物基聚合物,在自然界中可完全降解,并且降解过程中不产生有毒有害成分。PLA被认为是替代石油基聚合物的优良备选材料,因此在过去十几年中,PLA众多应用领域得到广泛研究^[1-4]。PLA作为石油基聚合物替代产品而引起的广泛研究主要是基于以下两个方面的原因:一方面,其强度、刚度和透气性^[5]已被证明与传统的石油化工聚合物相当,也可以满足作为工程塑料应用的相关要求,被认为是替代传统的聚丙烯、聚乙烯和聚苯乙烯等石油基塑料的优良替代产品^[6];另一方面,PLA满足了当前环境污染方面的无污染的特性。

尽管PLA可满足作为塑料需求而应用众多领域,但是其作为一种典型的线性树脂易燃烧并且熔滴现象严重,从而

限制了其替代传统工程塑料应用于电子配件、电器外壳和汽车领域,正是因为PLA具有易燃的缺点,人们开始研究如何提高其阻燃性能,PLA的阻燃研究已成为热门研究领域^[7-13]。

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。并且采用探索无卤、无污染的方法来提高PLA的阻燃性能也一直是一项紧迫的任务,无卤、无污染的磷系、氮系、膨胀型、无机粒子、生物质成炭剂以及二维金属有机骨架材料等作为阻燃剂来阻燃PLA的研究引起了人们的很大兴趣。笔者就阻燃PLA的研究现状及其性能进行综述。

1 磷系阻燃改性PLA

磷系阻燃剂作为一种无卤环保阻燃剂,按其元素组成可分为两大类:一类是以红磷、聚磷酸铵和次磷酸铝等为

基金项目: 吉林省科技厅重点项目(20170204037GX)

通讯作者: 张宝昌,教授,主要研究方向为生物可降解高分子 E-mail: baochangz@163.com

收稿日期: 2020-04-19

引用格式: 孙奇浩,张宝昌,宋晓峰. 阻燃聚乳酸的研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(7): 142-147.

Sun Qihao, Zhang Baochang, Song Xiaofeng. Advance research of flame retarded polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 142-147.

代表的无机磷系阻燃剂;另一类磷酸酯和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)等含 P—C 和 P—O—C 基团的有机磷化合物为代表的有机磷系阻燃剂。磷系阻燃剂起到阻燃作用的原因可概述为两方面:一方面,磷系阻燃剂在热解时能够产生磷酸或多聚磷酸等酸性物质促使聚合物降解形成炭层,从而阻止燃烧产生的热量向聚合物基体的扩散;另一方面,磷系阻燃剂燃烧过程中能够产生含有 $\text{PO}^{\cdot}$ 和 $\text{PO}_2^{\cdot}$ 等含磷自由基,可淬灭 PLA 热解产生的自由基,并且能够与聚合物基体交联形成热稳定性良好的聚合物网络,从而起到阻燃的作用^[14-16]。

近年来,学者们对于新型反应型磷系阻燃剂进行了广泛的研究,将反应型阻燃剂与其它物质反应合成出新型阻燃体系的研究也有大量的报道,合成的新型阻燃剂引入 PLA 基体中可达到 UL 94 V-0 级。Long Lijuan 等^[17]合成了一种桥联的 DOPO 衍生物 DiDOPO,并评价了其对 PLA 阻燃性能及其热性能的影响。在厚度为 3.2 mm 测试时,将质量分数 10% 的 DiDOPO 阻燃剂引入 PLA 后,复合材料 UL94 垂直燃烧测试可达到 V-0 等级,极限氧指数(LOI)值可达 27.1%。DiDOPO 的加入明显延长了 PLA 的点火时间,降低了 PLA 的峰值放热,改变了 PLA 的结晶性能。同时发现 DiDOPO 可通过提高熔体稳定性来抑制 PLA 的熔体滴落,改善其熔滴现象。

Yu Senlong 等^[18]用熔融纺丝法制备聚磷酰二苯基苯基磷酸酯阻燃的 PLA 纤维。结果表明,聚磷酰二苯基苯基磷酸酯的加入显著提高了 PLA 的热稳定性,有效抑制了 PLA 的燃烧。LOI 和 UL 94 测试表明,与纯 PLA 相比,随着聚磷酰二苯基苯基磷酸酯含量的增加,阻燃 PLA 的 LOI 值可从 20.5% 提高到 29.6%,燃烧等级能达到 UL 94 V-0 级。研究发现,聚磷酰二苯基苯基磷酸酯对 PLA 的抗撕裂性能也有明显的改善。磷酰二苯基苯基磷酸酯能促进 PLA 基体在燃烧过程中形成连续完整炭层,起到阻燃作用。

Jing Jian 等^[19]采用笼状磷酸盐(PEPA)和二苯基氯磷酸,通过酯化反应对二酚酸的羧基进行化学修饰制备阻燃剂,加入质量分数 16% 的阻燃剂可使 PLA 复合材料通过 UL94 V-0 测试,LOI 达到 27.4%。此外,PLA 因阻燃剂的加入其热释放率显著降低。

Wang Xingguo 等^[20]合成了 *N,N'*-双[水杨醛次磷酸]-1,2-乙二胺(SHPE)阻燃剂,并通过熔融共混的方法将 SHPE 引入 PLA 基体中,以提高其阻燃性。研究结果发现,质量分数 10% 的 SHPE 加入到 PLA 基体中可使其 LOI 值提高至 28.3%,并且通过 UL 94 V-0 等级垂直燃烧测试。SHPE 加入可显著降低 PLA 复合材料的峰值放热率和总放热率;同

时发现由于 SHPE 加入可使 PLA 在燃烧后形成更加完整而连续的炭层。通过对阻燃机理的研究发现,SHPE 在气相和凝析相都可起到阻燃作用,SHPE 的存在可促进 PLA 链段的随机链断裂,从而加速了燃烧过程中熔滴带走 PLA 燃烧热。SHPE 还可起到一定增韧的作用,与 PLA 相比,PLA/SHPE 复合材料的断裂伸长率略有提高。

2 氮系阻燃改性 PLA

含氮阻燃剂作为一种无卤阻燃剂,它符合目前阻燃剂绿色环保的发展理念。含氮阻燃剂低毒、低烟,其包括三聚氰胺及其盐类以及胍盐类等多个品种。氮系阻燃剂燃烧过程中能够释放出氨气和氮氧化物等含氮气体,这些气体由聚合物基体释放可起到一定降温 and 稀释可燃气体的作用,形成氮氧化物消耗氧气抑制燃烧^[21];同时,含氮阻燃剂燃烧产生气体的逸出会促进聚合物形成孔洞,形成多孔隔热炭层从而起到阻隔阻燃作用。

目前,关于含氮阻燃剂阻燃 PLA 的研究,已经做了许多相关工作。Ke Chenhao 等^[22]合成了三嗪衍生物超支化多胺碳化剂(HPCA)。在 PLA 树脂中加入 HPCA 和聚磷酸铵(APP)作阻燃剂,使 PLA 具有阻燃性和抗滴落性。当体系中加入 HPCA,阻燃剂总量保持在 30% 时,随着 HPCA 负载量的增加,LOI 值增大,APP 与 HPCA 的质量比为 3:2 时 LOI 达到 36.5%。并且发现,APP 与 HPCA 在提高 PLA 树脂阻燃性能方面具有明显的协同效应。当 HPCA 的质量分数保持在 10%~15% 时,阻燃 PLA 试样的垂直燃烧测试可以通过 UL 94 V-0 级。

Chen Yajun 等^[23]以六氯环三磷腈(HCCP)、三聚氰氨和胺类化合物为原料,合成了磷腈-三嗪双基阻燃剂,然后将其与 APP 复配制备 PLA 阻燃材料。结果表明,PLA/A1/APP 体系具有良好的阻燃性能,LOI 值高达 34.3%,UL 94 垂直燃烧测试可达到 V-0 级,无熔滴现象。同时,它不仅使热释放速率、总释放热和总烟释放量降低,而且形成炭层。阻燃性的显著改善是由于 $\text{PO}_2^{\cdot}$ 自由基的淬灭效应和惰性气体在气相中的稀释作用,在凝聚相中的阻隔和保护作用和炭化效应。

齐家鹏等^[24]以三聚氰氨、吗啡啉和乙二胺为原料,合成新型三嗪成炭剂(CFA-m)。将合成成炭剂 CFA-m 与次磷酸铝(AHP)进行复配,并通过共混的方法制备 PLA 阻燃材料。研究表明,CFA-m/AHP 复配阻燃剂对 PLA 阻燃性能、热稳定性以及热释放性能有显著影响。当 CFA-m 与 AHP 质量比达到 3:1,质量分数为 20% 时,阻燃 PLA 复合材料的 LOI 可提高至 32%,并且 UL94 垂直燃烧测试可达到 V-0 等级。对残炭分析发现,PLA 复合材料燃烧后残炭量有了较

大提高,炭层膨胀性较好,紧密无裂纹。

3 无机纳米粒子阻燃改性 PLA

无机纳米粒子作为一种典型的阻燃添加剂,如粘土、层状金属氢氧化物、碳纳米管以及石墨烯等已被应用于 PLA 的阻燃改性中。无机纳米粒子可在聚合物基体中形成纳米级分散状态,从而使聚合物基体与无机纳米粒子形成类似于砖与混凝土结构的分散体系。PLA 无机纳米粒子复合材料在燃烧时,一方面,在燃烧的过程中无机粒子可降低 PLA 燃烧过程的热释放;另一方面,无机纳米粒子起到一定阻隔作用抑制 PLA 降解产物向外界扩散,并且阻隔热量和助燃气体由外界向聚合物基体内部扩散;同时某些无机纳米粒子受热分解吸热降低聚合物基体温度能够抑制聚合物的热降解和燃烧行为^[25-26]。由于无机纳米粒子作为阻燃剂单独使用时效果并不理想,为获得良好的阻燃效果,往往将无机粒子与其它类型阻燃剂配合使用。此外,无机纳米粒子引入 PLA 基体中会使相容性欠佳,因此无机纳米粒子在使用时也需要适当有机改性处理。

近年来,具有层状纳米结构的层状金属氢氧化物(LDH)等到广泛研究,LDH 是一类较理想的层状晶体无机填料,由于其化学组成具有较高的可调性和广泛的应用前景。在制备 LDH 基多功能聚合物纳米复合材料的过程中,LDH 可以起到阻隔热量和可燃物传递的作用,提高聚合物阻燃性能^[27]。Gao Rui 等^[28]制备了新型功能化 MoS_2 杂化的 MoS_2 -PDA@Ni(OH)₂ 并引入 PLA 基体中,制备阻燃 PLA 复合材料。结果表明, MoS_2 -PDA@Ni(OH)₂ 的加入促进 PLA 热降解成炭。此外,复合材料的结晶速率高于纯 PLA。引入质量分数 3% 的 MoS_2 -PDA@Ni(OH)₂ 可使峰值热释放率降低 21.7%。Yan Yongxin 等^[29]将 NH_3SO_3^- 插层到 MgAl-LDH (SA-LDH) 中,制备了新型氨基磺酸功能化的 LDH(SA-LDH),并将其与膨胀型阻燃剂(IFR)复配制备阻燃型 PLA 复合材料。结果表明,含有质量分数 19.0% 的 IFR 和 1.0% 的 SA-LDH 的复合材料的 LOI 值可达 48.7%,并能通过 UL 94 V-0 级测试,PLA 的热释放速率峰值(PHRR)可由 306.3 kW/m² 降至 58.1 kW/m²。SA-LDH 的引入后 PLA 的热稳定性和成炭性均有所提高;同时 IFR 与 SA-LDH 在促进炭层形成和提高耐阻燃性方面起到协同作用,并有利于形成致密的炭层。

粘土作为典型的无机材料,因其具有特殊的二维层结构已被广泛研究,众多研究者研究表明在聚合物中单独添加粘土可降低其 PHRR,因而粘土被广泛用于改善聚合物的防火安全性。然而,当使用 LOI 和 UL94 测试评价材料的阻燃性时,粘土在阻燃性能方面没有显著改善^[30]。因此,粘土应与其它阻燃剂协同使用或经过阻燃改性处理后应用于聚合

物阻燃领域,以提高聚合物的阻燃性能。Liu Jiajia 等^[31]用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和间苯二酚双(二苯基磷酸)(RDP)对 Na-MMT 表面进行了有机改性离子交换和吸附。PLA 聚合物链在插入共改性 MMT(C-MMT) 的层间,并在 PLA 基体中含无序插层的层状硅酸盐层。PLA/C-MMT 纳米复合材料与纯 PLA 相比,在储存模量方面表现出明显提高,提高了 176%。由于 MMT 纳米片的物理阻隔效应和成炭效应,PLA 热稳定性及其阻燃性有了较为显著的改善。Ye Lei 等^[32]将有机改性蒙脱土(OMMT)与二乙基磷酸铝(AlPi)添加剂进行复配,并通过熔融共混的方法将其引入 PLA 基体中制备阻燃复合材料。结果表明,PLA/AlPi/OMMT 复合材料具有良好的阻燃性能,OMMT 和 AlPi 的加入可使 PLA 的 LOI 值从 19% 增加到 28%。对 PLA/AlPi/OMMT 的锥形量热分析表明,PHRR 降低了 26.2%。由于阻燃剂与有机粘土可起到协同效应,显著提高了 PLA 的热稳定性,促进了燃烧炭层的形成,抑制了燃烧熔滴现象。此外,阻燃剂的加入也使 PLA 冲击强度及断裂伸长率显著提高。

近几年来,碳纳米管(CNTs)作为新型纳米阻燃剂应用于聚合物阻燃领域引起了研究者的极大兴趣。相关研究表明,加入少量的 CNTs 可以显著改善 PLA 的热性能和力学性能。Gu Liqiang 等^[33]制备了 DOPO 功能化的多壁碳纳米管(MWCNTs),通过熔融共混引入到 PLA/次磷酸铝(AHP)提高阻燃性和力学性能。加入质量分数 1% 的 MWCNT-DOPO-OH 和 14% 的 AHP,燃烧等级即可达到 UL 94 V-0 等级,LOI 值到达 28.6%,并且在燃烧后可得到连续的多孔炭渣。Yu Tao 等^[34]采用三步法将 DOPO 共价接枝到 MWCNTs 表面,得到 DOPO 功能化的 MWCNTs(MWCNT-DOPOs),然后熔融挤出将 MWCNTs 引入 PLA/苎麻中制备复合材料。研究表明,PLA/苎麻复合材料的 LOI 值仅为 21.6%,引入 5% MWCNT-DOPOs 的复合材料的 LOI 值可提高至 26.4%,表明 MWCNT-DOPOs 的加入提高了复合材料的阻燃性能。对于含有 MWCNT-DOPOs 的 PLA/苎麻复合材料进行垂直燃烧测试,样品燃烧几乎没有熔滴现象,其阻燃性能可达到 UL 94 V-0 级。

作为新型纳米材料的代表之一,石墨烯具良好的热稳定性和阻隔性,更重要的是其不易燃烧,使其成为许多领域的研究热点。与多层石墨烯的石墨纳米板不同,石墨烯的前驱体氧化石墨烯(GO)只有一层或几层纳米片,是改善聚合物性能的理想材料^[35]。此外,GO 的良好阻隔效果和其特殊的表面积和分散性,有利于增加熔体的黏度,并阻止燃烧过程中的烟雾释放,因此 GO 纳米片应用于 PLA 阻燃领域引起了研究者的极大关注。B. Tawiah 等^[35]通过芳基接枝偶氮硼以及硼氢化钠原位还原/插层的方法,制备了

RGO-AZOB/SMB 杂化材料。然后将 RGO-AZOB/SMB 杂化物与 PLA 共混,对其性能进行了研究。锥形量热测试表明,通过显著降低了 PHRR(76.5%)、总放热率(76.9%)、总烟气排放量(55.6%)、一氧化碳释放量(25.9%)和二氧化碳释放量(78.6%),提高了 PLA 的阻燃性能。复合材料可通过 UL 94 测试达到 V-0 等级,LOI 值高达 31.2%,同时其拉伸强度和拉伸弹性模量有了显著提高,分别提高了 49.1% 和 34.9%。PLA/RGO-AZOB/SMB 纳米复合材料通过 AZOB 中 B—OH 基团的玻璃化炭化效应和 RGO 固有的阻隔效应起到阻燃作用。Jing Jian 等^[36]采用有机无溶剂自组装的方法,在水中利用静电作用在 APP 表面沉积了聚乙烯亚胺和生物基聚电解质(BPE)涂层,形成带负电荷的核壳阻燃剂。然后,用 PEI 与 PEI 接枝制备的带正电氧化石墨烯(pGO)与核壳阻燃剂进行水相自组装,得到 GOH。随后,GOH 被用作 PLA 的多功能阻燃剂,旨在提高阻燃性和韧性。对于阻燃性的研究表明,引入 10% GOH 的 PLA 即可通过 UL 94 垂直燃烧 V-0 等级测试,同时热释放以及总热释放显著降低。在力学性能方面,PLA/GOH 复合材料表现出较好的拉伸强度和缺口冲击强度,PLA/10% GOH 的断裂伸长率相较于纯 PLA 提高了 6 倍以上,缺口冲击强度提高了 86.7%。

4 膨胀阻燃剂改性 PLA

膨胀型阻燃剂是无卤环保要求的阻燃剂品种,同时含有酸源、碳源和气源。膨胀阻燃剂在 PLA 中燃烧时,酸源能够分解产生无机酸,从而促进聚合物的脱水炭化;碳源会配合酸源成碳并形成炭化层,阻隔了氧气以及热量进入 PLA 基体;气源分解释放出大量的惰性不燃气体吸收燃烧热,并且稀释可燃性挥发物和阻燃气体,进而阻止了 PLA 进一步燃烧的发生^[37-38]。但是膨胀阻燃剂添加量大,阻燃等级低。因此,在膨胀阻燃体系的选择中,要设计新型膨胀体系和协同体系以降低膨胀阻燃剂的添加量。

Feng Caimin 等^[39]制备了三嗪和苯环的炭化剂(CNCA-DA)并与 APP 进行复配组成膨胀型阻燃剂体系(IFR)。当 APP 与 CNCA-DA 复配体系的质量比为 3:1,质量分数为 30% 时,PLA 复合材料的 LOI 值可提高至 45.6%;即使 IFR 质量分数降低至 20%,PLA/IFR 的 UL 94 垂直燃烧测试仍通过 V-0 等级,其 LOI 值可达 32.8%。在热释放速率、总热释放方面,APP 与 CNCA-DA 对 PLA 有明显的协同作用,并且残炭率达到 29.3%,其炭层连续致密。

Zhao Xuan 等^[40]合成了一种大分子膨胀阻燃剂三(2-羟乙基)异氰酸酯聚磷酸酯三聚氰胺膨胀阻燃剂(TPM),并将其与 PLA 共混,结果表明,25%APP/TPM(0.51)的 PLA 复合材料的 LOI 可达 36.5%,可通过 UL 94 V-0 级测试,无熔体滴落现象。PLA/TPM 复合材料的热释放与纯 PLA 相

比,显著降低,表明 TPM 可以加速焦炭的形成。

Li Defu 等^[41]将 PLA 与柔性生物基不饱和聚酯共混提高了 PLA 的韧性,同时引入 IFR,从而获得具有优异韧性和阻燃性的 PLA。仅添加质量分数 11.5% 的 IFR,复合材料的 LOI 值提高到 28%,UL 94 垂直试验通过 V-0 级;断裂伸长率和缺口冲击强度分别是纯 PLA 的 17.9 倍和 10.3 倍,达到 153.2% 和 17.3 kJ/m²。同时 TPLA/IFR 的防火安全性得到了很大的提高。

Zhan Jing 等^[42]合成了螺环季戊四醇双磷酸酯二磷酸三聚氰胺(SPDPM)膨胀型阻燃剂,采用熔融共混法制备了一系列含 SPDPM 的 PLA 基阻燃复合材料。结果表明,SPDPM 引入 PLA 后,在酸、碳、气源的综合作用下,显著提高了 PLA 的阻燃性和抗滴性能。当阻燃剂质量分数达 25% 时,复合材料的 UL 94 垂直燃烧测试可通过 V-0 等级,LOI 值提高到 38%。热重分析表明,SPDPM 的引入降低了 PLA 的失重率。

5 生物质阻燃剂阻燃 PLA

近些年来,由于人们环保意识的提高和相关环保要求的限制,试图通过自然现有的生物质材料作为阻燃添加剂来提高 PLA 材料的阻燃性能。基于这个目的,生物质淀粉、纤维素、环糊精等^[43]生物质阻燃剂阻燃 PLA 引起了业内人士的研究兴趣^[44-46]。生物质阻燃剂大多具有较多可反应的活性羟基,加入 PLA 可以在燃烧时交联成炭,从而形成多孔炭层起到阻燃作用。

由于生物质材料单一使用对 PLA 的阻燃性能的提高有一定作用,但是其效果并不理想;因此,需要对生物质材料进行适当改性。Feng Jiabin 等^[47]采用原位化学接枝法制备了一种新型的核壳纳米纤维阻燃体系(PN-FR@CNF)。当添加 10%PN-FR@CNF 即可使 PLA 在垂直燃烧试验中达到 V-0 等级,并且 PHRR 显著降低。此外,PLA 的拉伸强度也提高了 24% 左右。同时发现复合材料燃烧时可形成连续的多孔炭层起到阻燃作用。

Guo Yichen 等^[48]通过引入间苯二酚双(磷酸二苯酯)包覆纤维素,设计出了一种环境可持续、可生物降解和阻燃的 PLA 基复合材料,仅加入质量分数 8% 的改性纤维素,复合材料的拉伸弹性模量以及冲击强度和拉伸强度均有显著提高。复合材料自熄灭时间可缩短至 2 s 以内,并在很大程度上降低熔滴现象,通过 UL 94 V-0 测试。并且,通过研究其机理发现 RDP 存在使纤维素脱水炭化,起到冷却效果,降低热释放速率和提高 LOI 值的作用。

Xiong Zhengquan 等^[49]以水为组装介质,通过静电作用利用层层自组装的方法,将 APP 与带正电的壳聚糖(CS)和带负电的植酸盐(PA-Na)组装成核壳结构的 APP@CS@

PA-Na 绿色阻燃剂。添加质量分数 10% 的 APP@CS@PA-Na 可使 PLA 具有较好的阻燃性, LOI 值达到 30.5%, 燃烧测试达到 V-0 等级。与纯 PLA 相比, PHRR 和 THR 值分别降低 33% 和 19%。同时 APP@CS@PA-Na 的引入还可起到增韧作用, 制备的 PLA 复合材料的断裂伸长率比纯 PLA 提高 28.4%。

Yang Yunxian 等^[50]以生物降解材料聚乙二醇(PEG)为增塑剂, 氧化木粉(OWF)为炭化剂, 采用熔融复合和热压法制备了一系列阻燃 PLA 复合材料。结果表明, 加入质量分数为 20% 的 PEG 和 OWF(PEG:OWF=1:1)后, 复合材料的断裂伸长率比纯 PLA 提高 68%。对于 LOI 和 UL 94 分析, 三元体系的 LOI 值达到了 30.6%, 可以通过 V-0 级别垂直燃烧试验。

6 金属有机骨架材料(MOF)阻燃 PLA

金属有机骨架材料(MOF)是一种新型的人造有机无机杂化材料, 并且其结构可进行人为设计。最近, 一些研究表明其可作为阻燃剂用于聚合物的阻燃改性。MOF 之所以可以作为阻燃剂: 一方面, 适当的金属可以催化炭化, 抑制烟气的释放; 另一方面, 通过有机骨架的可设计性, 引入含有阻燃元素的可碳化基团; 第三, 可控的形貌和有机骨架促进了 MOF 与聚合物基体的相容性。因此, MOF 材料可以催化成炭作用来抑制烟雾释放来提高聚合物的阻燃性能^[51,54]。

基于此, 功能化的金属有机骨架材料阻燃 PLA 材料以较少的添加量即可达到较好的阻燃性能。Hou Yanbei 等^[51]利用席夫碱结构的有机配体成功地合成了钴基金属有机骨架(Co-MOF)纳米片。同时, 利用 DOPO 修饰 Co-MOF(DOPO@Co-MOF), 进一步提高其阻燃效率。DOPO@Co-MOF 在提高 PLA 阻燃安全性方面具有协同效应。PHRR(27%)、烟度峰值(56%)和 CO 总收率(20%)的显著降低, 证实了 PLA 复合材料的阻燃性能得到了提高。

Zhang Mi 等^[52]采用简单的两步法, 合成了一种新型的基于 GO、苯基膦酸(PPA)和纳米金属有机骨架(纳米 ZIF-8)颗粒的三元杂化纳米环(GPZ)。当在 PLA 中加入 GPZ 纳米片时, 由于 GPZ 在 PLA 基体中的良好分散性和增强效果, 添加质量分数 2.0% 的 GPZ 的 PLA 拉伸强度和韧性显著提高; GPZ 的加入也显著提高了 PLA 的阻燃性能, GPZ 的加入可使热释放降低 39.5%, PLA 的 LOI 值由 20.5% 提高到 27.0%。GPZ 可有效抑制热解气体的挥发份, 并且, 燃烧过程中 GPZ 可起到催化和交联作用有助于形成石墨化炭层以提高 PLA 的阻燃性能。

Wang Xingguo 等^[53]制备含多羟基的 α -苯基-N-(2-丙基-2-羟甲基-1,3-二羟基)-亚胺镍(Ni-MOF), 并用于协同 APP 阻燃改性 PLA。结果表明, 在 PLA 中加入 1.7%Ni-MOF

和 3.3%APP, LOI 值可提高到 31.0%, 可通过 UL 94 V-0 等级燃烧测试; 并且其放热率以及烟气释放量分别降低了 27% 和 50%, 阻燃剂在气相和凝聚相中均起作用, Ni-MOF 纳米片能协同 APP 提高 PLA 的阻燃性能。同时, Ni-MOF 的加入可有效地抑制 APP 对 PLA 复合材料力学性能的影响。

Shi Xiaowei 等^[54]制备了纳米金属有机骨架(ZIF-8)粒子, 采用溶液共混和流延法制备了 PLA/ZIF-8 纳米复合薄膜。纳米 ZIF-8 的加入改善了 PLA 的力学性能, 并对 PLA 的结晶性能产生影响, 4% 的纳米 ZIF-8 可使 PLA 的结晶度提高至 63.8%。制备的 PLA/ZIF-8 薄膜在纳米 ZIF-8 质量分数达到 3% 时仍具有良好的透明性。与纯 PLA 的 21.5% 相比, 含质量分数 1% 的 ZIF-8 的纳米复合膜的 LOI 可达到 26.0%。

7 结语与展望

添加阻燃剂是提高 PLA 阻燃性能最为有效的方法, 并且磷系、氮系、膨胀型、无机粒子、生物质成炭剂以及金属有机骨架等阻燃体系引入 PLA 后均可有效提高其阻燃性能。对于磷系、氮系、无机纳米粒子、膨胀性阻燃剂阻燃 PLA 虽然可行, 但这些阻燃剂往往都需要较大的添加量以达到阻燃目的, 大量添加剂的加入会对 PLA 的力学性能产生负面影响。尽管生物质成炭剂阻燃 PLA 添加量较大, 但是这还是最为环保的阻燃 PLA 的方式, 有利于保持 PLA 的可降解特性。对于金属有机骨架材料作为阻燃 PLA 而言, 其优势在于能以较低的阻燃剂添加量达到较好的阻燃效果, 但是对于其阻燃机理还需要进行更深入研究和探讨。

随着人们对环保问题的日益关注, PLA 基生物阻燃材料研究将会受到更多的关注; 对于 PLA 阻燃改性的相关研究必将朝着更加绿色环保以及安全高效率的方向发展。同时, PLA 的阻燃新方法和新思路日益增多, 要从阻燃剂分子设计角度出发, 设计高阻燃性能的协同阻燃剂、有机无机杂化阻燃的新型纳米粒子阻燃以及更加环保的生物质阻燃体系, 从而达到减少阻燃剂的加入量以降低对 PLA 力学性能的影响。因此, 高性能的协同阻燃、有机无机杂化的新型纳米阻燃以及更加环保的生物质阻燃将会是 PLA 阻燃改性的发展趋势。

参考文献

- [1] Jin Fanlong, et al. Composites Part B, 2019, 125:307-360.
- [2] Durante M, et al. Compos Part B, 2017, 124:16-22.
- [3] Li Meixian, et al. Compos Part B, 2016, 96:248-254.
- [4] Papa L, et al. Compos Part B, 2017, 115:282-288.
- [5] Mohammadreza N, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 125:307-360.
- [6] Hamad K, et al. Progress in Polymer Science, 2018, 85:83-127.
- [7] Hajibeygi M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019,

- 30(9):2 233–2 249.
- [8] Vahabi H, et al. *Thermochimica Acta*, 2018, 666:51–59.
- [9] Wu Ningjing, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363:1–9.
- [10] Mu Xiaowei, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(93), 76 068–76 078.
- [11] Zhang Sheng, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 147:142–150.
- [12] Jiang Peng, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165:68–79.
- [13] Feng Caimin, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 122:241–248.
- [14] 杨丰科,等. *应用化工*, 2010, 39(3):424–426.
Yang fengke, et al. *Applied chemistry*, 2010, 39(3):424–426.
- [15] Hoang D, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(1):36–42.
- [16] 杨舒宇,等. *化工新型材料*, 2014(8):31–33.
Yang Shuyu, et al. *New Chemical Materials*, 2014(8):31–33
- [17] Long Lijuan, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(40):10 803–10 812.
- [18] Yu Senlong, et al. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(6):1 098–1 105.
- [19] Jing Jian, et al. *Polymer*, 2017, 108:29–37.
- [20] Wang Xingguo, et al. *Polymer Testing*, 2019, 78.doi:10.1016/j.polymertesting.2019.105940.
- [21] 王海军,等. *热固性树脂*, 2005, 20(4):36–41.
Wang Haijun, et al. *Thermosetting Resin*, 2005, 20(4):36–41.
- [22] Ke Chenhao, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(5):763–770.
- [23] Chen Yajun, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 140:166–175.
- [24] 齐家鹏,等. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(9):13–17.
Qi Jiapeng, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(9):13–17.
- [25] 刘振宇,等. *现代塑料加工应用* 2012, 24(5):60–63.
Liu Zhenyu, et al. *Application of Modern Plastic Processing*, 2012, 24(5):60–63
- [26] Liu Yuan, et al. *Dalton Transactions*, 2018, 47:14 827–14 840.
- [27] Kalali E N, et al. *Fire and Materials*, 2017, 42(2):213–220.
- [28] Gao Rui, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(4):879–888.
- [29] Yan Yongxin, et al. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(11):2 060–2 069.
- [30] Ribeiro S P da S, et al. *Applied Clay Science*, 2018, 161:301–309.
- [31] Liu Jiajia, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(6):626–634.
- [32] Ye Lei, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(6):785–796.
- [33] Gu Liqiang, et al. *Composites Science and Technology*, 2018, 161:39–49.
- [34] Yu Tao, et al. *Composites Science and Technology*, 2014, 104, 26–33.
- [35] Tawiah B, et al. *Carbon*, 2019, 150:8–20.
- [36] Jing Jian, et al. *Composites Science and Technology*, 2018, 165:161–167.
- [37] Lu Chang, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 153:75–87.
- [38] 单雪影,等. *灭火剂与阻燃材料*, 2017, 36(4):508–511.
Shan Xueying, et al. *Fire extinguishing Agent and Flame Retardant Materials*, 2017, 36(4):508–511.
- [39] Feng Caimin, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(5):693–700.
- [40] Zhao Xuan, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 122:24–34.
- [41] Li Defu, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 168. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.108961.
- [42] Zhan Jing, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(3):291–296.
- [43] Lucie C, et al. *Materials Science and Engineering R*, 2017, 117:1–25.
- [44] Li Cairong, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 81:266–283.
- [45] Chen C, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157:1 586–1 593.
- [46] Dasan Y K, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157:1 323–1 332.
- [47] Feng Jiabin, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9):7 894–7 904.
- [48] Guo Yichen, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144:24–32.
- [49] Xiong Zhengquan, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9):8 954–8 963.
- [50] Yang Yunxian, et al. *Industrial Crops and Products*, 2019, 130:301–309.
- [51] Hou Yanbei, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9):8 274–8 286.
- [52] Zhang Mi, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121260.
- [53] Wang Xingguo, et al. *Composites Part B*, 2019, 183.doi:10.1016/j.compositesb.2019.107568.
- [54] Shi Xiaowei, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(14):3 887–3 894.