

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.027

生物基阻燃剂在聚乳酸中的应用研究进展

胡旭^{1,2}, 李娟², 李星¹

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波市高分子材料重点实验室, 浙江宁波 315201)

摘要: 综述了生物基阻燃剂在生物基聚合物聚乳酸 (PLA) 中的应用研究进展, 主要对木质素、淀粉、纤维素、壳聚糖等碳水化合物的阻燃化改性和应用, 以及植酸、单宁酸等酸性物质的阻燃化处理和 application 情况进行了总结, 并对生物基阻燃剂未来的发展趋势和在 PLA 中的应用前景进行了展望, 指出未来生物基阻燃剂的研究将向高性能化、多样化、多功能化及低成本化等方向发展。

关键词: 生物基阻燃剂; 聚乳酸; 研究进展

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)03-0150-06

Progress in Research of Bio-based Flame Retardants and Its Application in Polylactic Acid

Hu Xu^{1,2}, Li Juan², Li Xing¹

(1. School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The applications of bio-based flame retardants in PLA were reviewed. The modification and application of carbohydrates such as lignin, starch, cellulose and chitosan, and the treatment and application of acid substances such as phytic acid and tannic acid were summarized. The development trend of bio-based flame retardants in PLA was also discussed. An overview about the application of bio-based flame retardants was prospected. It is pointed out that the research of bio-based flame retardants will develop towards high performance, diversification, multi-function and low cost.

Keywords: bio-based flame retardant; polylactic acid; research progress

高分子材料凭借着质轻、易加工及性价比高等优势, 在我们的日常生活中随处可见。随着石化资源的损耗、人们环保意识的提高以及各国政府严格的环境法规的制定, 发展生物基材料成为材料可持续发展的重要措施。生物基材料是指利用可再生物质为原料, 通过生物、化学以及物理等手段制造的新型材料或化学品^[1]。在所有的生物基聚合物中, 聚乳酸 (PLA) 是当前技术发展相对比较成熟、产量最大、综合性能最好的一个品种, 已广泛应用于医疗卫生、包装材料、一次性餐具等领域^[2-4]。此外, PLA 由于综合性能优异, 有望取代一些石油基聚合物应用于汽车、建筑、电子电气等领域^[5-6]。但是 PLA 的易燃性造成了其在这些领域应用时存在一

定的安全隐患, 因此, 提高 PLA 的阻燃性能是保障其安全应用的必要条件。

在 PLA 中添加阻燃剂是一种简便高效的阻燃方式。考虑到 PLA 本身是生物基聚合物, 还需考虑阻燃剂的加入是否会破坏其生物基属性。目前, 已有大量采用无卤阻燃剂提高 PLA 阻燃性能的研究报道。为了在改善 PLA 易燃性的同时保持其生物基特性, 人们尝试将生物基材料与现有阻燃剂复合, 或者以生物基材料为原料通过物理或化学的方法赋予其作为阻燃剂使用的特性, 这也是阻燃 PLA 研究中的热点。笔者对近年来生物基阻燃剂在 PLA 中的研究情况进行了综述, 并对未来发展趋势进行了展望。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51973229)

通讯作者: 李娟, 博士, 研究员, 主要研究方向为绿色阻燃高分子材料、纳米复合材料、环境友好材料和通用高分子材料的高性能化 E-mail: lijuan@nimte.ac.cn

收稿日期: 2020-01-07

引用格式: 胡旭, 李娟, 李星. 生物基阻燃剂在聚乳酸中的应用研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):150-155, 160.

Hu Xu, Li Juan, Li Xing. Progress in research of bio-based flame retardants and its application in polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):150-155, 160.

生物基材料种类非常多,需要选择合适的品种作为阻燃剂。由于膨胀阻燃剂(IFR)具有环保、综合性能优异的特点,而且成炭是其实现阻燃的重要环节,而许多生物基材料具有优异的成炭性能,因此最初研究者们将目光聚焦在木质素(Lig)、淀粉(ST)、纤维素、壳聚糖(CS)、环糊精等含碳量高、具有多羟基的材料上,把它们作为成炭剂使用。但是这些生物基材料作为阻燃剂使用时往往存在添加量大、相容性差等问题,因此必须对其进行改性,这为生物基原料做阻燃剂使用提供了更多的可能。另一方面,这些天然的多羟基物质往往耐热性不好,无法满足 PLA 的加工,而生物基化学品结构丰富、可设计性强。因此采用生物基化学品为原料,通过结构设计赋予其作为阻燃剂使用的特性,将具有更大的发展空间,如植酸(PA)、单宁酸(TA)、衣康酸、多巴胺(DOPA)、氨基酸、糠胺等,通过合适的化学反应,在提高 PLA 阻燃性能方面表现出优异的性能。

1 木质素

Lig 是植物细胞壁的主要成分,它是一种含有大量酚羟基、醇羟基的三维网状高分子。由于大量苯环、羟基的存在, Lig 具有很好的成炭效果,同时提供了大量可反应位点。 Lig 本身具有很好的成炭率,但是单独使用阻燃效率不高,因此,许多研究者通过对其进行表面改性来提高 Lig 与 PLA 的相容性和阻燃效率。

Zhang Rui 等^[7-8]通过 Mannich 反应采用尿素对 Lig 进行改性,得到改性的木质素(UM-Lig)。研究发现,添加 23% 由聚磷酸铵(APP)和 UM-Lig 组成的 IFR(二者质量比 4/1)时, PLA 复合材料获得 UL94 V-0 等级,极限氧指数(LOI)达到 34.5%,且 PLA/APP/UM-Lig 的热释放峰值(pHRR)和总热释放速率(THR)与未改性的样品相比有显著降低。此外,他们还通过溶胶凝胶法制备了二氧化硅杂化的木质素(LSH)。在 PLA 中添加 20% IFR(APP/LSH=3/1)可以使其 LOI 提高到 34.0%, pHRR 从 416 kW/m² 降至 145 kW/m²。与 PLA/APP/Lig 相比,残炭率从 8.9% 提升至 13.1%,说明硅元素的引入可以提高其成炭率。

Song Yan 等^[9]将氮元素与硅元素引入木质素制备了 CLig,发现添加 23% IFR (APP/CLig = 4/1) 的样品 LOI 为 30.5%,获得 UL94 V-0 等级,且与未改性的 Lig 相比,该复合材料的 pHRR 更低,残炭率高达 40.6%。主要原因是 CLig 与 APP 复配,可以在更低温度下开始形成膨胀炭层,且炭层缺陷更少。

B. Chollet 等^[10]用氯磷酸二乙酯和 2-(三乙氧基硅烷基)乙基磷酸二乙酯对纳米级、微米级 Lig 进行了改性处理,得到了含磷、硅的纳米级木质素(LNP-SiP)和微米级木质素(LMP-SiP)。经过对比后发现,未改性的 Lig 在与 PLA 熔融

共混后会降低材料的热稳定性,而改性后的 Lig 则不会,而且仅添加 5% LNP-SiP 就使 PLA 的 pHRR 有明显降低。

L. Costes 等^[11]对比了牛皮纸木质素(LK)与溶剂型木质素(LO)的区别,发现 LO 中含有更多的羧酸和酚羟基官能团,这使 PLA 在加工过程中更容易降解。他们用三氯氧磷和氨水对两种木质素进行了改性。添加 20% 未改性的两种木质素均无阻燃级别,而添加 20% 处理后的木质素均能使 PLA 复合材料通过 UL94 V-0 测试,且 pHRR 显著降低。他们^[12]还将 PA 与两种木质素进行复配,发现 PA 的加入使 pHRR 降低了 44%,但是样品只能获得 UL94 V-2 等级。PA 与 Lig 具有优异的协同作用。一方面,PA 的存在使 Lig 颗粒更好地分散到基体中,减少了 Lig 上的活性官能团,从而抑制了 PLA 的热降解,提高了 PLA 的力学性能;另一方面, Lig 能够减少 PA 的强吸湿性。

除了对 Lig 进行表面改性,许多研究者也通过 Lig 与其它组分复配,研究其协同作用。A. Cayla 等^[13]将 LK 与 APP 复配发现 10% LK/APP (1/1) 可使 PLA 复合材料获得 UL94 V-0 等级。M. Maqsood 等^[14]将 LK 作为成炭剂,发现 20% APP 和 3% LK 可以使 PLA 获得 UL94 V-0 等级,而采用季戊四醇(PER)做成炭剂相同配方则无级别。另外研究发现,加入 LK 形成的炭层更完整。

Zhang Rui 等^[15]比较了三种有机改性的蒙脱土(OMMT)与 APP/Lig (3/1) 的协效作用。研究发现 DK2 型蒙脱土具有优异的协效作用,当阻燃剂总添加量 23% 可使 PLA 获得 UL94 V-0 等级。对残炭研究发现,OMMT 与 APP/Lig 复合调节了炭层形貌,促使燃烧过程形成连续膨胀的炭层,从而提升阻燃效率。

B. Tawiah 等^[16]利用 3-氨基苯基硼酸与 4,4'-磺酰基二酚的偶氮偶联反应制备了一种硼氮阻燃剂(SBDA)。将其与木质素磺酸钙(Calig)复配后加入到 PLA 中, Calig/SBDA (3/1) 总量 15% 时复合材料的 pHRR 降低了 54%。由于硼元素的加入,形成了更多玻璃状的残炭,使得 PLA 在 UL94 测试中无熔滴产生,同时起到隔热隔氧的作用,从而提高阻燃性能。

综上所述, Lig 经过适当的处理后与 APP 组成的 IFR 体系比 APP/PER 体系拥有更好的成炭性能,并且经过表面处理引入硅、磷、氮等阻燃元素的 Lig 具有更好的阻燃效率。另外 Lig 与一些化合物存在阻燃协同作用,但是与另外一些物质存在阻燃拮抗作用,因此需要根据具体的结构和应用选择 Lig 品种。

2 淀粉

ST 可以从多种植物中得到,它是由葡萄糖经糖苷键首尾相连聚合而成的高分子碳水化合物,含碳量高,并含有大

量羟基,这些特性使 ST 可以作为膨胀阻燃成炭剂使用。

Wang Xin 等^[17]将 ST 与 MCAPP 复配加入到 PLA 中,发现 5% ST 与 25% IFR [MCAPP/三聚氰胺(MA)=2/1] 阻燃样品获得 UL94 V-0 等级,且随着 ST 占比的增加,添加 10% ST 与 20% IFR 阻燃的样品 LOI 增加至 41.0%。

Wang Jingjing 等^[18]在 PLA 阻燃泡沫材料中加入 ST,明显提高了成炭性能,并且增强了 PLA 复合材料抗熔滴的能力,他们认为该泡沫材料有望应用于绿色包装领域。

Shan Xueying 等^[19]以硅烷改性的 APP (APP203) 作为酸源和气源,铝镍层状双氢氧化物作为协效剂,分别以玉米淀粉(CST)或季戊四醇磷酸酯(PEPA)作成炭剂,组成两个 IFR 体系。研究发现,总添加量 35% 时,加了 CST 的 PLA 耐热氧化性能更好。

潘宏宇等^[20]将二乙基次磷酸铝(AlPi)与 ST 进行复配,总添加量为 20% (AlPi/ST=1/3) 的情况下,复合材料的阻燃等级达到 UL94 V-0 级。研究发现,ST 的加入有助于成炭,但是依旧存在熔滴。

M. Maqsood 等^[21]以 CST 为碳源,APP 为酸源,两者组成 IFR 体系。系统研究了 PLA/IFR 体系的阻燃性能。研究发现,20% APP/7% ST 阻燃样品的 LOI 提高至 37.3%,且通过 UL94 V-0 等级测试,无熔滴产生。

以上研究表明,ST 本身具有优良的成炭性能,与 APP 复合能有效提高 PLA 的阻燃性能,但是阻燃效率不高,这对 PLA 的力学性能会产生破坏。因此,如何通过适当的处理,使 ST 充分发挥其优异的成炭能力,且能提高 PLA 的力学性能是今后研究的重点。

3 纤维素

纤维素是植物细胞壁的主要成分,与 Lig 不同的是,纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖,这与 ST 的结构相似。纤维素表面丰富的羟基提供了多种化学修饰的可能,这也是对纤维素进行阻燃改性的主要方向。

L. Costes 等^[22]制备了一种磷酸化的微晶纤维素(MCC-P)。添加 20% MCC-P 可以使复合材料获得 UL94 V-0 等级,但是在锥形量热实验中 pHRR 没有明显降低。将 MCC-P 与植酸铝(Al-Phyt)复配加入 PLA 后,pHRR 得到了明显降低,但是只能通过 UL94 V-2 测试。

Guo Yichen 等^[23]将间苯二酚二磷酸苯酯(RDP)修饰到纤维素上,得到了兼具两者性能的阻燃剂(CF-RDP)。将其添加到 PLA 中,结果发现 CF-RDP 减少了 PLA 复合材料的熔滴,添加 8% CF-RDP 可使 PLA 复合材料获得 UL94 V-0 等级。

Yang Weijun 等^[24]首先将纤维素纳米晶体(CNC)、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的 PLA 与 PLA 预混以提高 CNC

与 PLA 的相容性,然后与 N,N'-二烯丙基苯基磷酸二酰胺(P-AA)熔融挤出加工得到 PLA 复合材料。添加 4% CNC/P-AA (1/1) 的复合材料可以获得 UL94 V-0 等级,且 LOI 为 28.8%。

Zhou Lu 等^[25]用 ZnO 处理洋麻纤维,将其与 RDP 复配加入到 PLA 中,发现总添加量为 15% 的 PLA 复合材料可获得 UL94 V-0 级,而且加了洋麻的样品熔滴得到抑制。另外,改性后的洋麻表面粗糙度增大,与 PLA 基体的结合力得到改善,拉伸强度从 55.4 MPa 提高至 62.3 MPa。

Feng Jiabin 等^[26]在纳米纤维素(CNF)表面上通过原位化学接枝磷氮聚合物,得到一种核壳结构的阻燃剂(PN-FR@CNF)。添加 10% PN-FR@CNF 可使 PLA 复合材料获得 UL94 V-0 等级,pHRR 降低 31%。此外,表面处理提高了纤维素与 PLA 的相容性,使 PLA 复合材料的拉伸强度和模量分别提高了 24% 和 12%。

Yin Weida 等^[27]利用 APP 和纳米纤维素通过氢键作用制备了一种阻燃剂 APP@CNF。研究发现,仅添加 5% APP@CNF 就可使 PLA 复合材料获得 UL94 V-0 等级,LOI 为 27.5%,并且使冲击强度提高了 54%。

综上所述,通过对纤维素的改性可得到较高阻燃效率的阻燃剂,未来的研究应该致力于进一步提高相容性及阻燃材料的增韧等方面,在实现阻燃的基础上调节其综合性能。

4 壳聚糖

CS 广泛存在于虾蟹等生物的甲壳中,是一种碱性的天然多糖,具有与纤维素类似的结构,只是葡萄糖中一个羟基被氨基取代,这赋予 CS 更强的反应能力。

Chen Chen 等^[28]将 CS 与 APP 复配加入 PLA 中,添加 2% CS 及 5% APP 使其 LOI 达到了 33.1%,并获得 UL94 V-0 级别。研究发现,CS 与 APP 的反应促使形成了连贯完整的膨胀炭层,因而提高了阻燃性能。

Shi Xingxing 等^[29]合成了一种含磷的壳聚糖-钴络合物(CS-P-Co),仅需添加 4% CS-P-Co 就使 PLA 复合材料的 pHRR 和 THR 分别降低 23% 和 20%。从拉曼光谱中发现复合材料燃烧形成了石墨化炭层,这是由 CS-P-Co 催化得到的,这类炭层具有更高的热稳定性和隔热性,从而提高 PLA 的阻燃性能。

岑鑫浩等^[30]将 CS 与 ZIF-8 负载的氧化石墨烯(ZG)加入到 PLA 中制成薄膜,添加 6.2% CS/0.8% ZG 的 PLA 复合材料获得了 UL94 V-2 等级,LOI 为 25.2%,研究发现两者协同成炭性能优异,形成的炭层致密连续。

Xiong Zhengquan 等^[31]用 CS 和植酸钠(PA-Na)制备了一种核壳结构的阻燃剂 APP@CS@PA-Na。添加 10% APP@CS@PA-Na 到 PLA 中使其获得 UL94 V-0 等级,LOI

达到 30.5%, pHRR 和 THR 分别降低了 33% 和 19%。另外, 核壳结构提高了 APP 与 PLA 的相容性, PLA 的断裂伸长率从 8.1% 提高到 28.4%。

CS 保留了纤维素优异的成炭能力, 同时氨基的存在在一定程度上增强了阻燃能力, 又提供了更多的反应可能性。因此, CS 在生物基阻燃领域拥有良好的发展潜力。

5 植酸

自然界中含磷物质的品种远没有碳氢化合物多, PA 就是其中的一种。PA 主要存在于植物的种子、根干和茎中, 在食品、医药、化工等领域已有广泛应用。PA 含有 6 个磷酸根基团, 因此可以作为酸源, 同时它具有很强的螯合能力, 可以与许多金属离子螯合, 因此研究者将其与金属离子配合来提高阻燃性能。

L. Costes 等^[12]在 PLA 中添加了 20% PA, 发现复合材料的 pHRR 降低了 31%, 但只能获得 UL94 V-2 等级。将该复合材料置于 55% 湿度下放置 600 h, 发现质量增加了 6%, 说明 PA 具有强烈的吸湿性, 因此 PA 不适合在 PLA 中直接添加。随后他们^[32]制备植酸钠、植酸铝、植酸铁和植酸镧四种植酸盐, 研究了其在 PLA 中的阻燃效果。其中, 植酸铝表现出更优的阻燃性能, 但是在加工过程中会促进 PLA 降解。另外植酸钠与其它三种盐有协同作用, 通过复配可以使 PLA 获得 UL94 V-2 级, pHRR 降低了 36%~47%。

Yang Wei 等^[33]制备了植酸钙镁盐 (CaMg-Ph), 添加 20% CaMg-Ph 到 PLA 中使其 pHRR 降低了 32%, 残炭率达到了 16.9%。将 1% CaMg-Ph 替换为碳纳米管 (CNT), 发现残炭率增加至 18.4%。CaMg-Ph 和 CNT 的配合使用可以使 PLA 复合材料快速形成致密连续的炭层, 而且 CNT 可以增强炭层。

Jin Xiaodong 等^[34]将 PA 与酪蛋白反应得到了一种聚电解质 (PC), 并用来包覆 APP (PC@APP)。研究发现, 添加 5% PC@APP 使复合材料能获得 UL94 V-0 级, LOI 为 28.3%, pHRR 也有所降低。而且, PC@APP 与 PLA 的相容性较好, 断裂伸长率从 6.9% 提高到了 14.4%。

总之, PA 由于本身是液体且具有强烈的吸湿性, 并不适合直接添加到 PLA 中, 但是通过化学或物理反应, 如与金属离子螯合, 与蛋白质的配合等, 可以制备性能优异的阻燃剂。PA 作为生物基的酸源在 PLA 中的应用具有广阔空间。

6 羟基磷灰石

羟基磷灰石 (HAP) 是人体和动物骨骼的主要成分, 富含磷元素和羟基, 它是一种无机物, 因此具有良好的热稳定性。另外, 其表面存在的羟基也可以作为化学修饰的反应位点与其它阻燃元素结合。

H. Vahabi 等^[35]用 β -环糊精 (β -CD) 和三嗪环对

HAP 进行了表面接枝改性, 得到了一种阻燃剂 BSDH。结果发现, APP 在 315℃ 附近释放大量的不可燃气体, 而 BSDH 在 PLA 达到最大降解速率时及更高的温度下释放不可燃气体, 有助于提高阻燃性能。另外, BSDH 具有优异的成炭作用, 添加 7.5% APP 和 2.5% BSDH 可以使样品残炭率达到 40%, pHRR 降低了 49%, 且获得 UL94 V-0 等级。此外, 他们^[36]还在木质纤维素上通过茚二酐原位合成 HAP 得到了一种优异的成炭剂 LHP。在 PLA 中添加了 7.5% APP 和 2.5% LHP 使 pHRR 从 365 kW/m² 降至 250 kW/m², 残炭率提高至 21%。LHP 与 PLA 具有更好的相容性。

M. Hajibeygi 等^[37]合成了一种含磷的阻燃剂 PDA, 并将其修饰到 HAP 上。研究发现, 添加 2% HAP 与 6% PDA 的复合材料的初始分解温度和残炭率均提高, pHRR 降低。另外, 复合材料的拉伸强度从 45 MPa 提高至 96 MPa。说明改性的 HAP 可同时提升 PLA 的阻燃性能、热性能和力学性能。

HAP 作为一种无机材料, 通过合理的修饰和改性, 可以使阻燃剂用量降低, 且具有较好的相容性, 这是优于其它一些生物基材料的特点。

7 多巴胺

DOPA 是大脑中最丰富的儿茶酚胺类神经递质, 另外它也大量存在于贻贝的粘附蛋白中。据文献报道, DOPA 具有优异的粘附能力, 在水溶液中可以自聚并可以在几乎所有类型的表面形成聚多巴胺薄膜^[38]。这是由于聚多巴胺中的邻苯二酚能够与各种材料形成氢键和金属配位体。另外, 聚多巴胺具有优异的成炭能力, 其在氮气中 800℃ 残炭为 37%, 有望作为成炭剂使用。

Zhang Lu 等^[39]利用 DOPA 容易自聚且容易与金属元素结合的特性, 用 DOPA 与磷酸铁对亚麻纤维进行了表面改性, 然后与 PLA 共混。研究表明, 改性的亚麻纤维使 PLA 的 LOI 提高至 26.1%, 且获得 UL94 V-2 等级, 而且发现了聚多巴胺可以作为粘合层引入金属或含磷化合物来增强阻燃性能。

Gao Rui 等^[40]通过 DOPA 自聚将其负载于 MoS₂ 纳米片上, 然后用 Ni(OH)₂ 对其进行修饰, 得到阻燃剂 MoS₂-PDA@Ni(OH)₂。研究发现, 添加 3% 该阻燃剂使复合材料的 700℃ 残炭率提高至 7.3%, pHRR 降低了 21.7%。

DOPA 虽然具有良好的成炭性能, 但是单独使用并不能使 PLA 具备足够的阻燃性能。鉴于 DOPA 的特殊结构和性能, 未来可以将其与阻燃元素结合起来, 充分发挥其粘附、成炭的优势, 改善 PLA 的综合性能。

8 单宁酸

TA 广泛存在于植物的树皮、果实等结构中。TA 中含

有大量苯环和羟基,在高温下可分解生成联苯三酚和二氧化碳,并具有较好的成炭性能。

F. Laoutid 等^[41]发现 TA 具有很好的成炭性,但是在 PLA 中单独添加时无法获得好的阻燃性能。通过将 TA 与 OMMT 复配、引入磷元素两种方式均可改善其阻燃性能。当 TA 与 OMMT 复配时,燃烧过程中形成的炭量增加,并且 pHRR 降低约 50%。通过对比植酸盐复配与直接磷酸化 TA 的性能发现,直接磷酸化的 TA 具有更好的阻燃性能,添加 20% 即可使 pHRR 降低 58%,而与植酸盐复配则需要添加到 30% 才能达到较好的阻燃性能。另外,他们^[42]还制备了超支化 TA,得到了一种含磷氮的阻燃剂 Phyt/PEI-TA。在 PLA 中添加 20% 该阻燃剂,可使 pHRR 降低 36%,但无法通过 UL94 V0 测试。

这些研究表明,虽然 TA 具有优异的成炭能力,但是在 PLA 中阻燃效率并不高,还需要更多的研究探明其机理,提高其性能。

9 其它

除了以上提到的生物基阻燃剂,还有些研究较少的品种。

Feng Jianxiang 等^[43]将 β 环糊精 (CD) 作为 IFR 体系的成炭剂加入到 PLA 中。发现 CD 与 APP, MA 都存在协同作用,实际测试的残炭率高于理论值,20% IFR 可以使复合材料获得 UL94 V-0 等级,LOI 提高至 34.2%。

Ju Yaqing 等^[44]通过粉碎和水洗工艺处理得到了酒糟的干粉 (DDGS)。他们将 DDGS 与 RDP 复配加入到 PLA 中,发现总添加量为 30% 时,随着 DDGS 的减少,样品开始出现熔滴,但 LOI 值逐渐增加。观察炭层发现,在燃烧过程中形成了具有一定有序度的部分石墨化炭层,这起到了隔热隔氧的作用,与 RDP 在气相中的作用协同,提高了 PLA 复合材料的阻燃性能。

Zhang Sheng 等^[45]将来源于奶的酪蛋白加入到 PLA 中,发现 20% 酪蛋白使 PLA 的 LOI 从 20.0% 提高到了 32.2%,并获得 UL94 V-0 级别,同时 pHRR 从 779 kW/m² 降到了 639 kW/m²,但其力学性能有所降低。其阻燃机理主要是由于酪蛋白在燃烧过程中产生 NH₃, H₂O 等不燃性气体,同时形成保护炭层,气相与凝聚相的共同作用使 PLA 达到了阻燃要求。

G. Sanchez-Olivares 等^[46]将制革业废料中的角蛋白纤维 (KF) 作为阻燃剂,加入到 PLA 中。研究发现,添加 3 份 KF 可使 PLA 复合材料获得 UL94 V-2 等级。进一步将 KF 与氢氧化铝 (ATH) 复配发现,3 份 KF/30 份 ATH 的体系达到 UL94 V-0 等级,虽然力学性能有所降低,但比单加 KF 和 ATH 的体系拥有更好的力学性能。

T. C. Mauldin 等^[47]合成了异山梨醇基聚磷酸酯,将其作为 PLA 的阻燃剂。研究发现,添加 15% 的阻燃剂可以使 PLA 复合材料获得 UL94 V-0 等级,断裂伸长率则降低了 30%。

Zhao Pengcheng 等^[48]将香兰素与苯基磷酸二氯反应得到了一种磷酸酯类阻燃剂 VP。研究发现,添加 5% VP 即可使复合材料获得 UL94 V-0 等级,LOI 提高到 25.8%, pHRR 从 407 kW/m² 降至 292 kW/m²。研究阻燃机理发现,在燃烧过程中 VP 释放出磷氧自由基以及大量 CO,阻断燃烧链式反应的进行同时稀释可燃气体。另外,PLA 复合材料的断裂伸长率从 3% 提高至 11%。

Sun Jinhao 等^[49]用糠胺 (FA) 与三氯氧磷 (POC) 反应制备得到了一种生物基阻燃剂 (POCFA)。研究发现,添加 2% POCFA 的 PLA 复合材料的 LOI 提高至 29.6%,并获得 UL94 V-0 等级。研究阻燃机理发现,在燃烧过程中 POCFA 通过增强 PLA 分子链的酯交换反应,减弱顺式消除反应的方式来减少 PLA 复合材料可燃气体释放并增加残炭,从而提高阻燃性能。另外,POCFA 还可以提高 PLA 的结晶速率。

Jing Jian 等^[50]以一种来源于植物的双酚酸和 APP 为核,生物基聚电解质 (BPE) 和聚乙烯亚胺 (PEI) 为壳,通过层层自组装得到了一种阻燃剂,添加量为 10% 时,可使 PLA 获得 UL94 V-0 级别,同时使其断裂伸长率达到了 27.3%。另外,他们^[51]将这种双酚酸与笼式双环磷和苯基磷酸二氯反应得到了一种生物基磷酸酯 (BPPT),将其与聚乙烯亚胺改性的氧化石墨烯 (M-GO) 复配加入到 PLA 中,研究发现 2.4% BPPT 和 0.6% M-GO 可以使复合材料获得 UL94 V-0 等级,LOI 提高至 36.0%。另外,PLA 阻燃复合材料的韧性得到了增强,断裂伸长率达到了 13.1%。

由此可见,很多生物基材料或化学品都可以经过适当的处理,从而具备作为阻燃剂使用的特性。而且,许多天然化合物在 PLA 中表现出高效阻燃的特点,但是这些目前均处在实验室阶段,尚存在很多问题需要完善。

10 结语与展望

自从生物基聚合物快速发展以来,与之相配套的生物基助剂的研究也提上日程。采用生物基原料制备助剂实际上早已有之,很多表面活性剂、增塑剂都是由生物基原料制备的。随着材料使用过程中安全要求的提高,生物基材料的阻燃性能也成为其必须具备的性能,因此生物基阻燃剂的研究随之而生。总之,PLA 作为生物基聚合物中的重要品种,用生物基阻燃剂对其进行阻燃是维持其绿色、环保、可持续特点的必要途径。在现有基础上,未来生物基阻燃剂的研究也将向高性能化、多样化、多功能化及低成本化等方向发展。

(1) 生物基大分子的阻燃化和高性能化。目前的生物基

大分子如木质素、淀粉、纤维素、壳聚糖等与磷系阻燃剂复合或采用阻燃元素进行改性都可以提高 PLA 的阻燃性能。越来越多的研究表明,直接共混往往难以实现高效阻燃,因此设计一些新的方法对其进行阻燃改性,并且与多组分协同方法复合使用,提高其效率和综合性能。

(2) 基于生物基化学品的阻燃剂的多样化。生物基化合物的品种多、结构丰富,因此这方面具有很大的发展空间。当前虽然已经有一些研究者通过物理、化学等方法赋予生物基化学品作为阻燃剂使用的特性,但是还远远不够,还有大量的品种等待着被研究者们深度挖掘。

(3) 生物基阻燃剂的多功能化。生物基原料往往本身具有一些特色,如多巴胺具有良好的粘附特性,植物多酚具有优异的抗氧化性能,虽然人们在选用这些原料时已经考虑到其特点并尝试赋予其多功能性,如利用多巴胺优异粘合特性,可以设计具有高效阻燃和粘结性能的阻燃剂;植物多酚类等可同时具备抗氧化和阻燃特性。但是,相关的研究还比较少。而且材料在使用时对性能的要求往往是多方面的,因此要充分利用生物基原料的特性,设计多功能化的生物基阻燃剂。

(4) 生物基阻燃剂的低成本化。生物基阻燃剂属于一个新品种,许多生物基原料原本是用于医药、食品等领域的,并无专门的化学品级别的产品,因此往往比较昂贵。随着生物基原料在助剂领域的研究和开发,未来必将开发工业用的生物基原料,其价格将会随之降低。

参考文献

- [1] Munoz-Bonilla A, et al. *Materials*, 2019, 12(4).doi:10.3390 / ma12040641.
- [2] Vink Erwin T H, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80(3):403–419.
- [3] Raquez J M, et al. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(10):1 504–1 542.
- [4] Helanto K, et al. *Bioresources*, 2019, 14(2):4 902–4 951.
- [5] Garcia M, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(5):2 994–3 004.
- [6] Van den Oever M, et al. *New Biotechnology*, 2017, 37:48–59.
- [7] Zhang Rui, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52(12):2 620–2 626.
- [8] Zhang Rui, et al. *High Performance Polymers*, 2012, 24(8):738–746.
- [9] Song Yan, et al. *Materials*, 2018, 11(9).doi:10.3390 / ma11091505.
- [10] Chollet B, et al. *Materials*, 2019, 12(13).doi:10.3390 / ma12132132.
- [11] Costes L, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 84:652–667.
- [12] Costes L, et al. *European Polymer Journal*, 2017, 94:270–285.
- [13] Cayla A, et al. *Polymers*, 2016, 8(9).doi:10.3390 / polym8090331.
- [14] Maqsood M, et al. *Molecules*, 2019, 24(8).doi:10.3390 / molecules24081513.
- [15] Zhang Rui, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(6):4 967–4 973.
- [16] Tawiah B, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(9):2 207–2 220.
- [17] Wang Xin, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(2):713–720.
- [18] Wang Jingjing, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4):1 422–1 430.
- [19] Shan Xueying, et al. *Science of Advanced Materials*, 2015, 7(9):1 848–1 857.
- [20] 潘宏宇,等. *塑料工业*, 2016, 44(3):139–141, 160.
- [20] Pan Hongyu, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(3):139–141, 160.
- [21] Maqsood M, et al. *Polymers*, 2019, 11(1).doi:10.3390 / polym11010048.
- [22] Costes L, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 74:218–228.
- [23] Guo Yichen, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144:24–32.
- [24] Yang Weijun, et al. *Journal of Renewable Materials*, 2017, 5(5):423–434.
- [25] Zhou Lu, et al. *Fire and Materials*, 2016, 40(1):129–140.
- [26] Feng Jiabin, et al. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9):7 894–7 904.
- [27] Yin Weida, et al. *Acs Omega*, 2018, 3(5):5 615–5 626.
- [28] Chen Chen, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157:1 586–1 593.
- [29] Shi Xingxing, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(2):860–866.
- [30] 岑鑫浩,等. *塑料*, 2019, 48(2):32–35.
- [30] Cen Xinhao, et al. *Plastics*, 2019, 48(2):32–35.
- [31] Xiong Zhengquan, et al. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9):8 954–8 963.

- [10] 张丹枫,等. 分析测试学报,2018,37(6):734-738.
Zhang Danfeng, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(6):734-738.
- [11] 连萌,等. 山西化工,2010,30(2):39-43.
Lian Meng, et al. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(2):39-43.
- [12] 徐胜清,等. 化学学报,2010(5):445-452.
Xu Shengqing, et al. Acta Chimica Sinica, 2010(5):445-452.
- [13] 杨红艳,等. 合成橡胶工业,2016,39(3):220-224.
Yang Hongyan, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2016, 39(3):220-224.
- [14] 刘吉超,等. 橡塑技术与装备,2014,40(4):27-30.
Liu Jichao, et al. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2014, 40(4):27-30.
- [15] 薛惠芸,等. 厦门大学学报,2016,55(3):316-322.
Xue Huiyun, et al. Journal of Xiamen University, 2016, 55(3):316-322.
- [16] 赵梓年,等. 塑料科技,2008,36(12):42-45.
Zhao Zinian, et al. Plastics Science and Technology, 2008, 36(12):42-45.
- [17] 任小伟,等. CN107759892A[P].2018-03-06.
Ren Xiaowei, et al. CN107759892A[P].2018-03-06.
- [18] 朱福海. 现代塑料加工应用,2006,8(3):64-65.
Zhu Fuhai. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 8(3):64-65.
- [19] 田丰,等. 绝缘材料,2013,46(4):14-17.
Tian Feng, et al. Insulating Materials, 2013, 46(4):14-17.
- [20] 林钟赞,等. CN109476884A[P].2019-03-15.
Lin Zhongzan, et al. CN109476884A[P].2019-03-15.
- (上接第 155 页)
- [32] Costes L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 119: 217-227.
- [33] Yang Wei, et al. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2018, 110:227-236.
- [34] Jin Xiaodong, et al. Composites Part a—Applied Science and Manufacturing, 2019, 124.doi:10.1016 / j.compositesa. 2019.105485.
- [35] Vahabi H, et al. Fire and Materials, 2018, 42(6):593-602.
- [36] Vahabi Henri, et al. Thermochemica Acta, 2018, 666:51-59.
- [37] Hajibeygi M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(9):2 233-2 249.
- [38] Lee Haeshin, et al. Science, 2007, 318:426-430.
- [39] Zhang Lu, et al. Composites Part B—Engineering, 2018, 154:56-63.
- [40] Gao Rui, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(4):879-888.
- [41] Laoutid F, et al. Journal of Renewable Materials, 2018, 6(6):559-572.
- [42] Laoutid F, et al. Fire and Materials, 2018, 42(8):914-924.
- [43] Feng Jianxiang, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(7):1 115-1 122.
- [44] Ju Yaqing, et al. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2016, 81:52-60.
- [45] Zhang Sheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(33):doi:10.1002 / app.46599.
- [46] Sanchez-Olivares G, et al. Polymer Degradation and Stability, 2017, 140:42-54.
- [47] Mauldin T C, et al. Polymer Chemistry, 2014, 5(17):5 139-5 146.
- [48] Zhao Pengcheng, et al. Rsc Advances, 2018, 8(73):42 189-42 199.
- [49] Sun Jinhao, et al. Chemical Engineering Journal, 2019, 369:150-160.
- [50] Jing Jian, et al. Polymer, 2017, 108:361-371.
- [51] Jing Jian, et al. Rsc Advances, 2018, 8(8):4 304-4 313.