

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.025

聚乳酸 / 天然纤维复合材料阻燃性能研究进展

郎俊彬¹, 刘丽娜^{1,2}, 施冰冰¹, 傅深渊^{1,2}

(1. 浙江农林大学工程学院, 杭州 311300; 2. 国家木质资源综合利用工程技术研究中心, 杭州 311300)

摘要:介绍了聚乳酸的合成方法和几类常见的天然纤维的成分结构等特性,综述了聚乳酸 / 天然纤维复合材料常见的制备方法。重点论述了聚乳酸 / 麻纤维复合材料、聚乳酸 / 椰壳纤维复合材料以及聚乳酸 / 竹纤维复合材料的制备过程以及阻燃性能的研究。论述了纤维的处理,阻燃剂的添加以及制备工艺对复合材料阻燃性能的影响,揭示了各种复合材料的阻燃机理,进而总结了影响阻燃性能的重要因素和调节方法。提供了提高天然可降解纤维复合材料的阻燃性能的有效方法并总结了现阶段研究的不足,对未来的研究方向进行了展望。

关键词:聚乳酸; 复合材料; 纤维; 阻燃

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0128-04

Research Progress on Flame Resistance of Polylactic Natural PLA / Natural Fiber Composites

Lang Junbin¹, Liu Lina^{1,2}, Shi Bingbing¹, Fu Shenyuan^{1,2}

(1. College of Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China;

2. National Engineering and Technology Research Center of Wood-based Resources Comprehensive Utilization, Hangzhou 311300, China)

Abstract : The characteristics and research hotspots of polylactic acid are briefly introduced, and the research progress of flame retardant properties of several types of natural fiber composites was reviewed. Among them, three kinds of PLA / natural fiber composites were discussed: The preparation process and flame resistance of hemp fiber composite material, manufacture and flame retardancy of PLA / coconut fiber composites and flame retardant performance of PLA / bamboo fiber composites. The effects of fiber treatment, addition of flame resistance and preparation process on the flame resistance of composites were discussed. Important factors affecting the flame retardant performance were revealed and then summarized. An effective method to improve the flame retardant performance of natural degradable fiber composites was provided. Inadequacies of the previous studies were pointed out and future outlets were indicated.

Keywords: polylactic acid; composite materials; fiber; flame retardant

聚乳酸 (PLA) 通过含有单个羟基和羧基的乳酸分子脱水缩聚反应制备,是一种绿色无污染的高分子材料,无毒可完全降解,具有良好的生物相容性,加工性能优良、硬度高,但是其结晶度高、脆性较大,虽然有一定的应用领域,但是无法大规模商业化应用。此外,PLA 属于聚酯类,阻燃性差,并且在燃烧过程中会伴随着严重的熔融滴落现象,纯 PLA 的极限氧指数 (LOI) 为 20.0%,只能达到 UL 94 的 HB 级,属于易燃材料。燃烧测试过程中,移开热源后样条仍然会持续燃烧,且会产生大量的熔滴。

天然植物纤维由于其来源广泛,价格低廉并且环境友好等特点,用于制备各种绿色复合材料,其中 PLA / 天然纤维复合材料是绿色复合材料的研究热点。天然植物纤维加入 PLA 制备复合材料后,不但保持了复合材料的可生物降解的特性,而且改善了纯 PLA 力学性能的不足,扩展了应用领域。R. Gunti 等^[1]用黄麻和象草与 PLA 通过注塑的方法制备复合材料,加入象草使其拉伸强度提高 24%,冲击强度提高了 129.5%。T. V. Rao 等^[2]采用薄膜堆积、熔体浸渍、溶剂浸渍这三种不同的方法来制备 PLA 和剑麻纤维单向排列复

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51605446), 浙江省自然科学基金青年基金 (LQ15C160002), 浙江农林大学教学改革重点项目 (KGZD18005), 博士后基金项目 (2018M630671)

通讯作者: 刘丽娜, 博士, 副教授, 主要从事生物质基复合材料研究, 纳米功能材料的研究 E-mail: liulina198310@126.com

收稿日期: 2019-11-11

引用格式: 郎俊彬, 刘丽娜, 施冰冰, 等. 聚乳酸 / 天然纤维复合材料阻燃性能研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2): 128-131.

Lang Junbin, Liu Lina, Shi Bingbing, et al. Research progress on flame resistance of polylactic natural PLA / natural fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 128-131.

合材料,从而提高复合材料的力学性能和摩擦学性能。T. J. Chung 等^[3]利用乙酰化苧麻与 PLA 复合能显著提高复合材料的耐热性,降低其吸水性。天然植物纤维本身易燃,未进行处理与 PLA 直接复合制备的复合材料易燃,限制了复合材料的使用,因而必须对 PLA/天然纤维材料的阻燃性能进行研究。

1 PLA/天然纤维复合材料

1.1 天然纤维的分类

天然纤维是世界上储量最大的可再生资源,符合绿色化学的本质,且天然纤维具有易获得、价格低廉、环境友好等特点,常用于制备天然复合材料。与 PLA 复合最常见的天然纤维包括麻纤维、椰壳纤维和竹纤维以及油棕纤维等。

(1) 麻纤维。

麻纤维是指从各类麻类植物中得到的纤维的总称,麻纤维主要组成物质为纤维素。原麻纤维的纤维素含量一般仅有 60%~80%,且视麻类品种而定,苧麻、亚麻的纤维素含量较高些,黄麻、槿麻则反之。麻纤维的组成物质除纤维素外还有木质素、果胶、脂肪及蜡质、灰分和糖类物质等^[4]。苧麻产量最高,其自身即为天然的复合材料,苧麻中纤维素质量分数达 75%,纤维为单细胞,强力大而延伸度小^[5]。它的强力比棉花大七、八倍,苧麻纤维构造中的空隙大,透气性好,且比亚麻,大麻粗 2~3 倍,呈长带状,纵向有横纹和竖节^[6]。而黄麻纤维在我国的产量高,占世界总产量的 20%^[7]。

(2) 椰壳纤维。

椰壳纤维主要由纤维素、木质素、半纤维素、糖类、矿物质和果胶组成,椰壳纤维含有含量高纤维素和少量半纤维素,其中纤维素含量为 46%~63%,木质素为 31%~36%。该纤维具有优异的机械性能,并且具有优异的耐湿性和耐热性^[8]。椰壳纤维是一种水果纤维,也是纤维和纤维素提取的原料之一。目前对椰壳纤维的多层建筑结构,细胞结构,化学成分和力学性质进行了大量研究。R. Manjula 等^[9]采用热处理和化学改性处理椰壳纤维,发现由于纤维素的热交联,50℃下热老化 5 天的处理条件有利于纤维强度的提高,强碱处理会导致纤维断裂伸长率降低,而纤维强度提高。

(3) 竹纤维。

竹纤维(又称竹原纤维)是从竹子中提取出的纤维素纤维^[10],是继棉、麻、毛、丝后的“第五大天然纤维”,通过特殊材料将竹材中的木质素、糖类、竹粉、果胶等物质去掉,再经蒸煮、机械分离等物理方法分离出来得到纯天然纤维^[11]。在自然界中,竹纤维是最丰富的天然聚合物纤维之一,而且它们易于生长,且容易获得,在一定的条件下,竹纤维可完全降解,其有广泛的应用前景^[12-13]。Chen Xinyi 等^[14]从废弃竹材中制备的纤维具有超疏水和超疏油的双重特性,并且对

于几种特定的溶剂也有耐腐蚀性,在热水中具有油水分离的能力。

1.2 PLA

通过乳酸单体的脱水缩合反应得到 PLA,合成方法简单,但是无法得到高分子量的 PLA,使乳酸脱水,用 0.2% 的对甲苯磺酸作为酯化的催化剂,0.5% 的氯化亚锡作缩聚的催化剂,在 160℃和 0~1 300 Pa 的状态下熔融缩聚 30h,可以得到分子量 8000 以上的 PLA^[15-16]。通过玉米或者甘蔗中的糖来发酵可以获得乳酸单体,因而聚乳酸就成为了环境友好的无毒材料,甚至可以应用于组织工程和载药系统等^[17]。

1.3 PLA/天然纤维复合材料的制备方法

王春红等^[18]采用亚麻落麻纤维与 PLA 通过纺织方法和模压工艺制备复合材料,并且讨论了纤维梳理的次数,麻纤维含量以及模压温度对材料力学性能的影响,得到了最佳条件为:梳理次数为 2,模压温度为 190℃,纤维的体积分数为 39.6%。力学性能最优。B. A. Khan 等^[19]采用银纳米颗粒负载于大麻纤维与 PLA 进行熔融共混制备的复合材料具有良好的力学性能与抗菌性。M. P. Arrieta 等^[20]将纳米纤维素微晶与 PLA 和聚 3-羟基丁酸酯进行电纺丝制备热性能和力学性能较好的薄膜材料。

2 PLA/天然纤维复合材料的阻燃性能研究

2.1 PLA/苧麻纤维复合材料阻燃性能

王春红等^[21]运用,即碱处理方法、硅烷偶联剂处理方法、碱和硅烷偶联剂复合处理法,碱、阻燃剂和硅烷偶联剂复合处理法,对苧麻织物进行了改性。碱、阻燃剂、硅烷偶联剂方法复合处理的 PLA/苧麻织物复合材料,在 12 s 时的损毁长度为 1 cm,在 60 s 时的损毁长度为 8.25 cm,且均不存在熔滴现象,复合材料的阻燃性能良好。阻燃剂在燃烧过程中分解出磷酸和多磷酸,磷酸和多磷酸使纤维素大分子链脱水炭化形成致密的炭层,可明显提高材料的阻燃性^[22-23]。

Li Shumao 等^[24]通过添加多聚磷酸铵(APP)来提高苧麻纤维增强 PLA 的阻燃性能。当 APP 的添加量为 10.5% 时,LOI 达到 35.6%,可通过 UL 94 测试,主要机理是通过 APP 来增加燃烧时的成炭量,从而提高阻燃性能。王蛟等^[25]采用了 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)对 PLA/苧麻纤维进行阻燃改性。当 DOPO 质量分数为 7% 时,复合材料的 LOI 达到最大,其值达到 25.2%。阻燃的机理为 DOPO 在燃烧中形成有一层粘稠状的薄膜,抑制材料的热释放,并且阻止可燃气体的进一步燃烧,促进成炭,从而实现阻燃效果。

2.2 PLA/黄麻短纤维复合材料的阻燃性能

Yu Tao 等^[26]采用马来酸酐和 DOPO 反应制备 DOPO-MAH,再用双螺杆将黄麻纤维与 PLA 共挤出制备样品。当

DOPO-MAH 的质量分数为 3% 时可以通过 UL 94 V-1 级阻燃标准,5% 的时候可以通过 V-0 级阻燃标准,其阻燃机理主要是 DOPO-MAH 燃烧后形成的致密的炭层以及添加物通过形成交联网络增加熔体的粘度从而减少熔滴的滴落现象。于涛等^[27]发现 PLA/黄麻短纤维燃烧样品不能自熄,且滴落现象严重,加入 10.5% 的 APP 阻燃剂后,LOI 可达 35.6%,达到 UL 94 V-0 级阻燃级别。主要机理是 APP 阻燃剂能形成有效的炭层结构阻隔热量,起膨胀型阻燃剂的作用。

2.3 PLA/椰壳纤维复合材料的阻燃性能

杨舒宇等^[28]通过加入氧包覆型聚磷酸铵(EAPP)与椰壳纤维熔融共混,制备了环境友好阻燃复合材料。添加 10% 椰壳纤维和 20% 的 EAPP 后,PLA 复合材料的 LOI 达到 34.6%,UL94 通过 V-0 级。主要机理是椰壳纤维在 PLA 中形成纤维网状结构,从而阻止 PLA 熔体的滴落。J. Y. Jang 等^[29]用等离子体对椰壳纤维进行处理并与 PLA 进行复合,发现等离子体处理有利于提高复合材料的界面强度进而提高其 LOI。

2.4 PLA/竹纤维复合材料的阻燃性能

凌启飞^[30]采用氢氧化铝(ATH)、APP 及 APP+ATH 复配阻燃剂对复合材料进行改性处理,系统研究了三种阻燃抑烟型 PLA/竹纤维复合材料阻燃抑烟性能及阻燃抑烟机理。庞锦英等^[31]以聚磷酸铵/淀粉/甲酰胺、双氰胺用作混合膨胀型阻燃剂制备阻燃型 PLA 复合材料,在燃烧过程中,APP 受热分解产生脱水剂,该脱水剂与混合膨胀型阻燃剂中的淀粉发生了酯化反应,因而生成了交联的炭层,甲酰胺、双氰胺在燃烧过程中起到了发泡作用使得炭层膨胀,从而显著提高了表面温度梯度,使得可燃性气体的释放的可能性降低,进而使复合材料无法继续燃烧起到阻燃作用。

3 结语

聚乳酸/天然纤维复合材料因环境友好、生物相容性好以及加工工艺简单因而具有广阔的应用前景,也有许多针对聚乳酸/天然纤维复合材料进行的研究。其中,由于麻纤维使用量大、易得到的特性,针对麻纤维复合材料研究的较多,研究主要集中在外添加型阻燃剂的剂量,添加工艺条件以及阻燃机理的相关研究。而对于我国储量巨大的植物纤维椰壳纤维和竹纤维与聚乳酸复合材料的阻燃性能研究成果较少,目前的方法主要是通过添加膨胀阻燃剂形成隔离炭层来隔绝可燃气体的继续燃烧,通过添加交联成核剂或者增加熔体黏度来防止聚乳酸熔体滴落,然而过度增加熔体黏度会对材料的加工性能造成影响,直接添加中小分子阻燃剂的方法在储藏时间较长后会有小分子迁移到材料表面,影响材料的外观和阻燃效果,聚乳酸/天然纤维复合材料的阻燃研

究还有很长的路要走,重点研究阻燃剂,其中包括添加原位反应型的阻燃剂以及在加工温度以上能起到高温交联作用的阻燃剂。

参考文献

- [1] Gunti R, et al. *Polymer Composites*, 2018, 39(4):1 125–1 136.
- [2] Rao T V, et al. *Journal of Polymer & Composites*, 2019, 1(3):1–9.
- [3] Chung T J, et al. *Applied Sciences*, 2018, 8(3).DOI:10.3390/app8030376.
- [4] Du Yicheng, et al. *Biofiber reinforcements in composite materials* [M]. UK:Woodhead Publishing, 2015.
- [5] Jiang Wei, et al. *Industrial Crops and Products*, 2018, 120:131–134.
- [6] Meng C, et al. *Journal of cleaner production*, 2019, 206: 498–507.
- [7] 徐益,等. *作物学报*, 2018, 44(6):75–82.
Xu Yi, et al. *Acta Agronomica Sinica*, 2018, 44(6):75–82.
- [8] 水峰. 椰壳纤维中管纤维及其复合膜的拉伸行为表征 [D]. 上海: 东华大学, 2018.
Shui Feng. *Characterization of tensile behavior of tube fiber and its composite film in coconut fiber* [D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [9] Manjula R, et al. *Journal of Natural Fibers*, 2018, 15(1):112–121.
- [10] 李会改,等. *成都纺织高等专科学校学报*, 2016(1):177–180.
Li Huigai, et al. *Journal of Chengdu Textile College*, 2016(1):177–180.
- [11] 陶丽珍. 竹原纤维、纱线的性能研究及优化 [D]. 苏州: 苏州大学, 2004.
Tao Linzhen. *Study and optimization of bamboo fiber and yarn properties* [D]. Suzhou: Suzhou University, 2004.
- [12] Qin Guanghui, et al. *Textile Research Journal*, 2017, 87 (20):2 505–2 512.
- [13] Muhammad A, et al. *Polymer bulletin*, 2019, 76(5):2 655–2 682.
- [14] Chen Xinyi, et al. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2019:1–15.
- [15] Tsou C H, et al. *Polymers and Polymer Composites*, 2018, 26(8–9): 446–453.
- [16] Mofokeng J P, et al. *Polymer Testing*, 2015, 45:93–100.
- [17] Singhvi M S, et al. *Journal of applied microbiology*, 2019, 127:1 612–1 626.
- [18] 王春红,等. *复合材料学报*, 2008, 25(2):63–67.
Wang Chunhong, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(2):63–67.
- [19] Khan B A, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 100:10–18.
- [20] Arrieta M P, et al. *Industrial Crops and Products*, 2016, 93:290–301.
- [21] 王春红,等. *复合材料学报*, 2015, 32(2):444–450.

- Wang Chunhong, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32 (2):444-450.
- [22] 葛世成. 塑料阻燃实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 254-258.
- Ge Shicheng. *Practical technology of plastic flame retardant*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:254-258.
- [23] 王永强. 阻燃材料及应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- Wang Yongqiang. *Flame retardant materials and application technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [24] Shumao L, et al. *Polymer International*, 2010, 59(2):242-248.
- [25] 王蛟, 等. 塑料, 2018(4):1-4.
- Wang Jiao, et al. *Plastics*, 2018(4):1-4.
- [26] Yu Tao, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 97:60-66.
- [27] 于涛, 李岩, 任杰. 阻燃级黄麻短纤维 / 聚乳酸复合材料的制备及性能研究 [C]//SAMPE China 2009 届天津分会暨中国国际先进材料与工艺技术学术研讨会. 天津: SAMPE 中国, 2009:8-17.
- Yu Tao, Li Yan, Ren Jie. *Preparation and properties of flame-retardant jute staple fiber / polylactic acid composites*[C]//SAMPE China Tianjin Branch Sampe China and China International Symposium on Advanced Materials and Process Technology, Tianjin: SAMPE China, 2009:8-17.
- [28] 杨舒宇, 等. 塑料科技, 2015, 43(1):69-73.
- Yang Shuyu, et al. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(1):69-73.
- [29] Jang J Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(5):2 434-2 438.
- [30] 凌启飞. 阻燃抑烟型竹纤维 / 聚乳酸复合材料制备及性能研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015:14-27.
- Ling Qifei. *Preparation and properties of flame retardant and smoke suppression bamboo fiber / polylactic acid composites* [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2015:14-27.
- [31] 庞锦英, 等. 塑料科技, 2018, 46(3):85-90.
- Pang Jinying, et al. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(3):85-90.
-
- (上接第 127 页)
- [41] 王官华. 用于白光 LED 的稀土掺杂发光玻璃的制备及发光性能的研究 [D]. 长沙: 湖南师范大学, 2018.
- Wang Guanhua. *Study on preparation and luminescence performance of rare earth doped luminescent glass for white LED* [D]. Changsha: Hunan Normal University, 2018.
- [42] 朱超峰, 等. 硅酸盐学报, 2007(10):1 401-1 405.
- Zhu Chaofeng, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007(10):1 401-1 405.
- [43] Alahraché S, et al. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(20):4 017-4 024.
- [44] Zhang Xuejie, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(4):2 709-2 717.
- [45] Yang Kun, et al. *Wool Textile Journal*, 2019, 47(7):84-87.
- [46] 郑峰, 等. 塑料科技, 2015, 43(12):34-38.
- Zheng Feng, et al. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(12):34-38.
- [47] 曹帅. 塑料工业, 2017, 45(3):119-122.
- Cao Shuai. *China Plastics Industry*, 2017, 45(3):119-122.
- [48] Kaur G, et al. *Optics Communications*, 2010, 283(18):3 441-3 447.
- [49] 朱旭鹏, 等. 物理学报, 2019, 68(14):153-172.
- Zhu Xupeng, et al. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(14):153-172.
- [50] 冯仕靓, 等. 物理学报, 2019, 68(14):181-195.
- Feng Shiliang, et al. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(14):181-195.