

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.029

生物基阻燃剂的设计、制备和应用研究进展^{*}

马东^{1,2}, 赵培华¹, 李娟²(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 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: 综述了可作为阻燃剂组分的生物基材料的设计、制备、改性和应用等方面的研究现状, 重点介绍了壳聚糖、淀粉、纤维素、环糊精(CD)、脱氧核糖核酸(DNA)、植酸等在阻燃高分子材料中的应用情况, 并指出生物基阻燃技术存在和发展的问题。最后展望了生物基阻燃剂未来的发展趋势, 提出有效的化学改性技术和提高阻燃效率是生物基阻燃剂走向应用的必要措施。

关键词: 阻燃剂; 生物基; 绿色化; 高分子材料; 化学改性

中图分类号: TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0134-04

Progress in Design, Preparation and Application of Bio-Based Flame Retardants

Ma Dong^{1,2}, Zhao Peihua¹, Li Juan²

(1. Department of Polymer Material and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Ningbo Key Lab of Polymer Material, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The design, preparation, modification and application of biomaterials that can be used as flame retardants were reviewed. The applications of chitosan, starch, cellulose, cyclodextrin (CD), desoxyribonucleic acid (DNA), phytic acid, etc. in flame retardant polymers were focused. Moreover, the present problems of bio-based flame retardants were pointed out. Finally the development trend of bio-based flame retardants in the future was prospected. Effective chemical technologies and high flame retardant efficiency are necessary for bio-based materials as flame retardants.

Keywords: flame retardant; bio-based; greenization; polymer material; chemical modification

高分子材料由于本身结构的原因大都具有易燃性, 因此赋予其阻燃功能是其安全使用的关键。随着科技的发展, 阻燃剂的绿色化已经成为阻燃技术发展的必然选择。采用自然界存在的生物基材料作为阻燃剂符合绿色战略的要求, 相关研究因此也成为关注的热点。膨胀型阻燃剂(IFR)具有无卤、低烟、低毒等优点, 是一种绿色环保的阻燃剂。IFR一般由酸源、炭源、气源构成, 由于许多生物基材料是天然的炭源, 如淀粉、糖类、纤维素、环糊精(CD)、植物油等^[1-5], 因此一直是关注的热点。近年来, 又有一些天然酸源和气源, 如DNA、植酸和干酪素等^[6-9]。随着用于阻燃的生物基材料品种的不断丰富, 如何选择和设计适当的结构, 从而实现高效阻燃是一个难点。笔者综述了目前的研究现状, 指出生物基阻燃剂的化学改性和提高效率是其走向应用的必要措施。

1 壳聚糖

壳聚糖是甲壳素脱N-乙酰基的产物, 是一种环保且富碳的天然聚合物, 因此在膨胀型阻燃剂中多用来作为炭源^[10]。由于壳聚糖含有氨基^[11], 在一定的条件下可以呈阳离子

性质, 故可以采用层层自组装的方法制备阻燃修饰层。

G. Laufer等^[12]通过层层自组装的方法制备了粘土-壳聚糖纳米涂层, 应用聚氨酯(PUR)泡沫上, 是一种完全绿色的阻燃剂。当壳聚糖溶液pH=6时, 得到的改性PUR泡沫的热释放速率峰值减少了52%。

曾思华等^[13]采用层层自组装法, 以剑麻纤维素微晶作为基底, 在其表面交替吸附壳聚糖和聚对苯乙烯磺酸钠, 形成了阻燃层。在纤维素形貌基本保持不变的情况下, 随着自组装层数的增加, 残炭率由4.76%提高至27.34%。

Hu Shuang等^[14]以壳聚糖为炭源, 通过与五氧化二磷和三聚氰胺反应制备了新型IFR, 并应用在聚乙烯醇(PVA)中。当阻燃剂质量分数为20%时, PVA残炭率可以从0.7%提高到14.3%。

^{*} 国家自然科学基金项目(21274159, 51473178), 宁波市科技创新团队项目(2015B11005)

联系人: 李娟, 博士, 研究员, 主要研究绿色阻燃剂和阻燃材料、纳米复合材料等

收稿日期: 2016-07-13

王斐等^[15]用六氯环三磷腈与降解壳聚糖复配作阻燃剂,同样利用三浸三轧的工艺整理在亚麻织物上。当阻燃剂质量分数 7% 时,亚麻织物可以达到垂直燃烧 B1 级别,800℃时残炭率由 9% 增加至 24%。

M. D. Tell 等^[16]从虾壳中提取壳聚糖,经抗菌和阻燃整理应用于牛仔面料上,壳聚糖质量分数为 1% 时,极限氧指数 (LOI) 在洗涤 20 次后仍然达到 25%,说明这种多功能整理获得较好的阻燃效果。

2 淀粉

淀粉是由葡萄糖分子聚合而成的,是一种多羟基物质,因而可以在燃烧时交联成炭从而阻止燃烧^[4],故通常用作 IFR 的炭源。

Wang Jingjing 等^[17]利用淀粉与无卤阻燃剂复配应用在聚乳酸上。体系中添加质量分数为 15% 的阻燃剂时,LOI 值为 27.2%。其中淀粉的质量分数为 3% 时,LOI 值增加到 33.0%。但是随着淀粉增多,LOI 值却呈下降趋势。因为过量添加可能造成炭层缺陷,从而在燃烧过程中成为氧和热量传递交换的通道,降低其阻燃性能。

D. Battegazzore 等^[18]用玉米淀粉和聚磷酸铵 (APP) 来阻燃聚酰胺。研究结果显示,玉米淀粉与 APP 的复配体系有良好的阻燃效果。

屈皓等^[19]利用马铃薯淀粉、三氯氧磷、蜜胺制备了一种 IFR,应用在 PUR 上。当阻燃剂质量分数为 30% 时,PUR 的阻燃等级可以达到 UL 94 V-0 级。

J. N. Gavvani 等^[4]把微胶囊化的 APP 与三聚氰胺组成 IFR 体系,与淀粉、热塑性聚氨酯 (PUR-T) 混合制备出一种具有阻燃性质的复合 PUR-T 粒子,当淀粉质量分数为 10%,IFR 质量分数为 20% 时,LOI 高达 40%,并通过了 UL 94 V-0 级别。

3 纤维素

纤维素也是由葡萄糖组成的大分子多糖,是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,富含羟基,可作为炭源。与其它物质比,纤维素是非食品来源,避免了浪费粮食的问题。可以通过不同的化学或物理方法对纤维素进行修饰用于不同材料中^[20]。

Hu Weizhao 等^[21]利用乙基纤维素微胶囊化 APP 并与三嗪成炭剂 (三聚氯氰与乙二胺的聚合产物) 复合来阻燃聚丁二酸丁二酯 (PBS),研究发现,纯 PBS 的 LOI 值只有 22%,当微胶囊化 APP 质量分数为 20% 时,LOI 值达到 29%,当 PBS 中加入质量分数为 15% 的微胶囊化 APP,质量分数为 5% 的成炭剂之后,PBS 的 LOI 值达 35.5%,提高了 PBS 的阻燃效率。

董军等^[22]利用纳米晶纤维素和不同浓度的石墨烯水溶

液的混合,浸入纱布,制备表面含阻燃薄膜的棉纱布。其目的是利用纳米晶纤维素易成膜的特性和石墨烯片层的阻隔作用,获得了较好的阻燃效果。

常丽艳^[23]利用三乙氧基硅烷、纤维素为原料,制备了一种硅烷改性的纤维素 SOCL,并利用 SOCL 作炭源,APP 作酸源,用于聚丙烯 (PP) 中。当 SOCL 与 APP 质量比为 1:3,两者的质量分数达到 24% 时,PP 的 LOI 由 17.6% 提高到 28.5%。

F. Carosio 等^[24]通过层层自组装的方法,将淀粉整理于棉纤维上,并研究了不同密度的棉纤维的整理效果。整理后的棉纤维在水平燃烧测试下的残炭率增加了 59% 以上,显然提高了其热稳定性。

4 CD

CD 是一系列环状低聚糖的总称,通常含有 6~12 个 D-吡喃葡萄糖单元。CD 具有内部疏水外部亲水的空腔结构,使得它能与多种分子形成包合物,给它的改性提供了更多的空间^[25]。

E. N. Kalali 等^[26]利用层状双氢氧化物、改性的 CD,十二烷基苯磺酸、牛磺酸形成多改性体系来阻燃环氧树脂 (EP)。当这种改性体系质量分数达 6% 时,EP 的 LOI 值从 23.0% 提高到了 26.8%。

J. Alongi 等^[27]制备了 CD 纳米海绵与磷酸三乙酯和 APP 的复配物,用于 PP,尼龙等材料中。CD 纳米海绵与两种磷衍生物在体系中含量为 10%~15%,通过残炭和热性能研究,发现两者之间存在协同效应。另外,他们还研究了 CD 纳米海绵与多种含磷化合物形成复配体系来阻燃乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC),证明了纳米海绵的孔洞包裹含磷化合物,高温下形成了一个复杂稳定的系统^[28]。

Wang Bibo 等^[29]通过 CD 微胶囊化 APP,制备出含不同炭源/炭源比例的阻燃剂并应用于 EVAC。实验表明,当核壳比为 2:1、阻燃剂质量分数 35% 时就能使材料达到 UL 94 V-0 级别。

王环峰等^[30]制备出一种改性 CD,并将它作为协效剂与 APP 和自制的发泡剂复配来阻燃 PP。研究表明,复合材料燃烧后形成致密炭层,阻燃性能明显提高。

Feng Jianxiang 等^[31]用 CD 和金属离子制成协效剂,与 APP 共同作用来阻燃 PVA。在保持 PVA 总质量分数为 85%、协效剂占基体质量分数 0.1% 时,PVA 垂直燃烧通过 UL94 V-0 级,并验证了协效剂的催化成炭作用。

5 DNA

DNA 是一种生物大分子,由磷酸基、五碳糖和含氮碱基三部分组成,其中磷酸基可以作为酸源,五碳糖为炭源,含氮碱基为气源,故 DNA 是一种三源一体的 IFR。

F. Carosio 等^[32-34]将 DNA 整理在棉纤维上,使棉纤维的 LOI 从 18% 增加到 28%,提高了棉纤维的阻燃性能。还将壳聚糖与 DNA 同时整理到棉纤维上, LOI 也提高到了 24%,获得了较好的阻燃性能。

F. Carosio 等^[35]利用层层自组装的方法在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 泡沫表面制备了阻燃涂层,并比较了 APP 和 DNA 两种涂层的热稳定性。研究表明, DNA 的性能要优于 APP。

J. Alongi 等^[36]利用 DNA 来阻燃 EVAC, 研究表明 DNA 在基体表面要比在基体内部阻燃效果好,最大热释放速率分别降低了 81% 和 34%。另外,他们还研究了 DNA 与纤维素、CD 的混合物来阻燃 EVAC,并证明了它们之间的协同阻燃效应^[37]。

Li Yu-Chin 等^[38]将 DNA、壳聚糖和粘土混合用于 PUR 泡沫阻燃处理, PUR 的最大热释放速率和平均热释放速率分别降低了 51% 和 81%, 获得了良好的阻燃性能。F. Carosio 等^[32]也采用 DNA 与壳聚糖通过层层自组装的方法制备了阻燃涂层,来提高棉纤维的热稳定性。锥形量热数据表明,吸附 20 层的棉纤维热释放峰值降低约 41%,残炭率从 2% 提高到 13%。

6 植酸

植酸又称环己六醇六全—二氢磷酸,由于含有 6 个磷酸基团,易与带正电的分子如壳聚糖反应,常采用层层自组装的方法来进行阻燃处理。

Wang Xin 等^[39]先通过溶胶凝胶法制备了阳离子 SiN 溶液,再通过层层自组装的方法将植酸阴离子和制备的阳离子溶液吸附到棉布上。结果表明,当吸附层数为 15 层时, 700℃ 下的残炭率可达到 39.9%,而其热释放峰值也降低了 31%。

Zhang Tao 等^[40]利用植酸作为阴离子,聚乙烯亚胺作为阳离子,组装成聚集体然后用于 PP 阻燃。当质量分数为 20% 时, PP 的 LOI 从 18% 增至 25.1%。

G. Laufer 等^[41]利用植酸作为阴离子,壳聚糖作为阳离子,整理到棉纤维上。当吸附层数为 30 的时候,棉纤维的热速率峰值减少 60%。

7 其它

除了以上提到的,其它生物基原材料如衣康酸、蓖麻油、木质素、茶皂素、香蕉假茎汁液、葡萄糖、蛋白质等在阻燃材料方面的应用也有报道。

Ma Songqi 等^[42]利用衣康酸与 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 反应,生成含有二酸的 DOPO 衍生物,将其引入到 EP 中,体系的含磷量为 2% 时 LOI 从 19.6% 提高到 31.4%。

Zhang Chen 等^[43]将衣康酸和 DOPO 反应,生成产物 DDP,然后与马来酸酐、衣康酸、邻苯二甲酸酐进行共聚合,形成新的不饱和聚酯,可以使材料的 LOI 由 19% 增大到 29%,可达到 UL 94 V-0 级别。

Zhang Liqiang 等^[44]采用蓖麻油、丙三醇、二乙基膦酸制备了含多元醇的蓖麻油磷酸酯,与可膨胀石墨 EG 复配用于阻燃 PUR。PUR 的 LOI 由未改性的 20.1% 提高到 29.7%,阻燃性能明显提高。

Jia Puyou 等^[45]用蓖麻油合成了一种新型的阻燃增塑剂,应用在聚氯乙烯 (PVC) 上。当阻燃剂质量分数为 20% 时, PVC 的 LOI 从 26.6% 增加到 32.4%,研究表明,合成的阻燃剂是一种可以替代邻苯二甲酸二辛酯的塑化剂。

Ding Na 等^[46]采用二乙醇胺和甲醛通过曼尼希反应修饰木质素。将改性的木质素部分替代双酚 A 制备 EP。结果表明,改性 EP 的降解温度比纯的 EP 提高了 31℃。

Xing Weiyi 等^[47]制备了功能化木质素来阻燃 PUR 泡沫。当加入质量分数 10% 功能化木质素后,700℃ 下残炭率从原来的 0.2% 增加到 21.6%,热稳定性有很大提高。

此外, Qian Wei 等^[48]利用茶皂素制备了阻燃涂层; S. Basak 等^[49]利用香蕉假茎汁液提高黄麻纺织品的阻燃性能; A. H. Basta 等^[50]利用磷酸化的葡萄糖来培植葡萄糖杆菌,从而制备出有阻燃作用的细菌纤维素用来阻燃纸张; F. Bosco 等^[51]利用蛋白质制备阻燃性能的纤维素纤维,都获得了较好的阻燃效果。

8 结语

生物基材料具有来源广、价格低廉、可循环和绿色环保等优点,多年来得到了广泛的关注。生物基原料在阻燃领域的应用研究目前尚处于起步阶段,还有很多问题未得到解决,如: 1) 生物基原料大多含有羟基,虽然是良好的炭源,但是同时热稳定性不好,无法满足大部分高分子材料的加工,目前仅能用于加工温度低的材料或不需要高温熔融的热固性树脂中; 2) 大部分生物基原料本身不具有阻燃性,需要与阻燃元素磷、氮、硅等结合,改性技术还有待发展; 3) 少数天然阻燃材料如 DNA、植酸等价格昂贵,难以大量应用; 4) 生物基原料大都与高分子材料不相容,必须进行改性才能提高材料的综合性能; 总之,随着材料绿色化进程的推进,生物基材料将更具发展空间。依托生物基原料,采用合理有效的化学改性技术克服天然原料的缺点,同时提高阻燃效率是其走向应用的必要措施。

参考文献

- [1] Ahmetli G, et al. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 2015, 64(2):71-76.
- [2] Yilmaz D, et al. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2015,

- 23(3):14–24.
- [3] Davis R, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(11):6 082–6 092.
- [4] Gavangi J N, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(23):doi:10.1002/app.41 158.
- [5] Feng Jianxiang, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(7):1 115–1 122.
- [6] Zhou Yang, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115:670–676.
- [7] Malucelli G, et al. *Rsc Advances*, 2014, 4(86):46 24–46 039.
- [8] Alongi J, et al. *Materials Today*, 2014, 17(4):152–153.
- [9] Alongi J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 99:111–117.
- [10] Fang Fei, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 262:9–14.
- [11] Wu Qingxi, et al. *Cellulose*, 2014, 21(3):1 897–1 908.
- [12] Laufer G, et al. *Applied Materials and Interfaces*, 2013, 245 : 1 643–1 649.
- [13] 曾思华,等. *高分子材料科学与工程*, 2014(7):76–79.
Zeng Sihua, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014(7):76–79.
- [14] Hu Shuang, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 112(2):859–864.
- [15] 王斐,等. *印染*, 2015(3):14–16
Wang Fei, et al. *China Dyeing and Finishing*, 2015(3):14–16.
- [16] Tell M D, et al. *国际纺织导报*, 2014(7):44–47.
Tell M D, et al. *Melliand China*, 2014(7):44–47.
- [17] Wang Jingjing, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4):1 422–1 430.
- [18] Battegazzore D, et al. *Rsc Advances*, 2015, 5(49):39 424–39 432.
- [19] 屈皓,等. *高分子材料科学与工程*, 2014(10):169–173.
Qu Hao, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014(10):169–173.
- [20] Cai Hongli, et al. *Biomacromolecules*, 2014, 15(7):2 540–2 547.
- [21] Hu Weizhao, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(1):27–38.
- [22] 董军,等. *嘉兴学院学报*, 2014(6):21–25.
Dong Jun, et al. *Journal of Jiaxing University*, 2014(6):21–25.
- [23] 常丽艳. *硅烷改性纤维素和含羧基聚硅氧烷衍生物的制备及阻燃应用研究* [D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2013.
Chang Liyan. *Synthesise of Silane modified cellulose and carboxyl polysiloxane derivatives and study of the application for flame retardant* [D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2013.
- [24] Carosio F, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(22):12 158–12 167.
- [25] Han Futang, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(5):975–980.
- [26] Kalali E N, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(13):6 819–6 826.
- [27] Alongi J, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4):1 387–1 394.
- [28] Alongi J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(10):2 093–2 100.
- [29] Wang Bibo, et al. *Composites Part B–Engineering*, 2015, 69:22–30.
- [30] 王环峰,等. *中国塑料*, 2008(12):33–37.
Wang Huanfeng, et al. *China Plastics*, 2008(12):33–37.
- [31] Feng Jianxiang, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(8):2 784–2 792.
- [32] Carosio F, et al. *Polymer*, 2013, 54(19):5v148–5 153.
- [33] Alongi J, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(15):4 779–4 785.
- [34] Alongi J, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 108:212–221.
- [35] Carosio F, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 113:189–196.
- [36] Alongi J, et al. *European Polymer Journal*, 2014, 51:112–119.
- [37] Alongi J, et al. *Current Organic Chemistry*, 2014, 18(12):1 651–1 660.
- [38] Li Yu-Chin, et al. *Green Materials*, 2014, 2(3):144–152.
- [39] Wang Xin, et al. *Rsc Advances*, 2015, 5(14):10 647–10 655.
- [40] Zhang Tao, et al. *Rsc Advances*, 2014, 4(89):48 285–48 292.
- [41] Laufer G, et al. *Biomacromolecules*, 2012, 13(9):2 843–2 848.
- [42] Ma Songqi, et al. *Science China-Chemistry*, 2014, 57(3):379–388.
- [43] Zhang Chen, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(12):1 768–1 777.
- [44] Zhang Liqiang, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(12):2 784–2 794.
- [45] Jia Puyou, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(3):1 731–1 740.
- [46] Ding Na, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2014, 54(12):2 777–2 784.
- [47] Xing Weiyi, et al. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(9):doi:10.1007/s10965-93-024-234.
- [48] Qian Wei, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(10):2 782–2 788.
- [49] Basak S, et al. *Current Science*, 2015, 108(3):372–383.
- [50] Basta A H, et al. *Journal of Applied Microbiology*, 2009, 107(6):2 098–2 107.
- [51] Bosco F, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1):372–377.

宜家携手 Neste 生产可再生塑料聚合物

芬兰公司 Neste 和瑞典家居和家具巨头宜家 (IKEA) 共同发起一项计划,研发生产可再生生物材料。此次合作将宜家减少对原始石化材料的依赖和 Neste 可再生解决方案的能力有效结合。到 2020 年完全摆脱使用基于石化的塑料材

料,转而使用可再生塑料或由原材料残渣,如沼气和它可再生碳来源制成的塑料。现今,来自宜家商店和其它机构 90% 的废弃物都可以再生。长远目标是零废弃物。

(CPRJ 中国塑料橡胶)