

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.030

环糊精在阻燃塑料中的研究进展^{*}

王志敬^{1,2}, 刘引烽¹, 李娟²

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; 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, 宁波 315201)

摘要: 环糊精(CD)是一种用途广泛的天然材料,具有环状的结构,因而可以与客体分子形成包合物,在很多领域显示出独特的性能。另外,由于CD具有多羟基结构,也是一种优良的成炭剂。主要综述了国内外对于CD在阻燃材料中应用的研究进展,对其在阻燃性能中的贡献进行了分析,最后展望了其在阻燃材料中的发展方向。

关键词: 环糊精; 生物基阻燃; 成炭; 应用

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0136-04

Research Progress for Application of Cyclodextrin in Flame Retardant Materials

Wang Zhijing^{1,2}, LiuYinfeng¹, Li Juan²

(1. Department of Polymer Material & Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444; 2. Ningbo Key Lab of Polymer Material, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Cyclodextrins(CDs) is a class of natural materials with broad applications. CDs can form inclusion complexes(ICs) with guest molecules due to their structure with the inner hydrophobic cavity and all of the free hydroxyl groups on the outer surface of the ring. Some researchers focused on the preparation of β -CD with flame retardant guests and discovered that the ICs containing flame retardants show much better thermal stabilities than each ingredient. The applications of CDs in flame retardant polymer are summarized, the effect of modified CDs on flame retardant performance was analyzed, and then its development trend in flame retardant polymers on the future was prospected.

Keywords: cyclodextrins; biological based flame retardant; charring; application

全世界每天都有很多火灾事故发生,对人类的生命财产安全造成巨大的危害。阻燃是预防火灾事故的重要手段之一。近年来随着环境问题的日益加剧,人们的安全和环保意识也在不断地提高,阻燃性能既要高效,又能够抑制有毒有害气体的释放,并且对材料的使用性能不产生影响。传统的阻燃剂(特别是含卤阻燃剂)虽然可以很好地改善材料的阻燃性能,但在使用过程中会伴随着有毒和腐蚀性气体的产生,对人类造成二次伤害,并且也对环境造成了污染。

多年来,科研人员一直在致力新的环保阻燃剂的开发生,不断出现新的品种。其中膨胀型阻燃剂(IFR)是近年来兴起的新品种,由于在使用过程中不会释放有毒气体、对环境友好等原因,成为人们关注的热点。IFR主要通过凝聚相机理发挥作用,可在燃烧早期将燃烧终止^[1]。其原因是在高热作用下在材料表面形成较厚的膨胀炭层,起到隔热、隔氧、抑烟的作用,从而使火焰熄灭^[2]。IFR的组成主要分为3部分:(1)酸源:无机酸或者能在加热至100~250℃时产生酸的化合物,如聚磷酸铵(APP);(2)碳源:一类多羟基化合物,含有丰富的碳原子,可以在酸的催化作用下脱水形成炭,如季戊四醇(PER);(3)气源:受热时能够生成挥发性物质化合

物,多为胺类或酰胺类化合物,如双氰胺、三聚氰胺及其衍生物等^[3]。

传统的IFR组成中的碳源多为多羟基类化合物,来源主要依赖于石油的裂解。然而随着石油资源的日益枯竭,能源危机加重,人们将目光逐渐转移到寻找新的替代品上,如纤维素、淀粉、糖类、环糊精(CD)等天然可再生资源,这些材料的共同特点是具有多羟基结构或多芳香环结构引起了研究者的关注。其中CD由于具有特殊的环状结构,良好的成炭性能和热稳定性能,使其可以作为IFR的优良成炭剂。研究表明,在惰性气氛中CD只发生一步降解,便形成具有良好热稳定的炭层^[4]。笔者综述了不同改性后的CD作为IFR的碳源或协同剂,应用于聚丙烯(PP)、乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)、聚乳酸(PLA)等材料中的情况,并对该类阻燃剂体系的前景进行了展望。

^{*} 国家自然科学基金项目(21274159,51473178),宁波市自然科学基金项目(2013A610138)

联系人: 李娟,博士,研究员,主要研究环保型阻燃高分子材料、纳米复合材料、多相多组分复合材料和复合材料的绿色回收等

收稿日期: 2015-04-22

1 CD 简介

CD 是通过酶促降解淀粉、多糖而得到的笼状分子,通常由含有 6~12 个 D-吡喃葡萄糖单元以 α -1,4 键合而成。CD 的类型主要有 3 种: α (具有 6 个吡喃葡萄糖分子); β (7 个吡喃葡萄糖分子); γ (8 个葡萄糖分子),其中 β -CD 应用最广泛。CD 的结构核心是一个在尺寸上疏水的空腔,能够捕捉或者封装其它分子。这是由于每一个吡喃糖单元都是 $^4C_1$ 构象,所有的伯羟基和仲羟基分别排在环状分子的两端,使得整个分子呈无封端的锥柱型,排列在空腔内部的配糖氧桥原子具有很高的电子密度;另外, C-3、C-5 氢原子位于空腔内并覆盖着配糖氧原子,空腔内部呈疏水空间,具有良好的稳定性^[5]。因此,可以利用这个特殊的空腔结构,对 CD 进行改性, β -CD 可与多种分子结合发生主-客体反应生成一种包合物,使客体分子的物理、化学、生物特性等得到修饰与改善。

2 CD 在阻燃材料中的应用

CD 进行不同改性后可作为碳源或协同剂应用于 IFR 体系中。张树鹏等^[6]用 β -CD 对石墨烯进行修饰改性,结果表明材料的热性能得到了很大改善,有望应用于阻燃材料中。Song Lexin 等^[7], Guo Xueqing 等^[8]发现 β -CD 与聚丙二醇发生主客体反应生成的包络化合物具有很好的热稳定性。近年来随着 IFR 的蓬勃发展,CD 在阻燃体系中的应用也得到了深入的研究,通过对 CD 进行不同的改性,作为碳源应用在 IFR 阻燃体系,也可作为协同剂使用。

2.1 CD 在 PP 中的应用

PP 作为一种重要的通用塑料,需求量大,应用领域广泛。然而,由于 PP 遇火易燃,燃烧过程中伴有熔滴的缺陷,限制了其应用的扩展。因此必须对其进行阻燃处理。当前采用的卤系阻燃剂/三氧化二锑复合体系,虽然效率高,但在燃烧时会释放出大量的烟雾和有毒气体,对逃生和环境均产生不利影响。IFR 是近年来应用于 PP 最多的无卤阻燃剂,但是其效率仍有待提高。采用环糊精作为成炭剂有望提高阻燃效率,是开发高效阻燃 PP 的研发热点。

Li Bin 等^[9]将烯丙基缩水甘油醚接枝到氢封头硅油两端,得到环氧丙基封端聚合物臂,再通过开环反应,将 CD 连到聚合物臂端,最后制得 CDs。当 APP/CFA/CDs 质量比=75:18.75:6.25,也就是 CDS 总量在 6.25% 时充分混匀复配成的 IFR 阻燃效果最好,按阻燃剂与 PP 质量比为 1:3 的添加量制备复合材料。研究表明,未改性的 β -CD 添加相同量时,复合材料的极限氧指数 (LOI) 为 32%,垂直燃烧性能达 UL94 V-2 级,且燃烧发出大量黑烟,有熔滴滴落;而 CDs 在阻燃剂中的质量分数为 6.25% 时,复合材料的 LOI 提高到 35%,垂直燃烧性能达到 UL 94 V-0 级,燃烧过

程发烟为白烟,无熔滴滴落。说明添加少量的 CDs 后,其与 IFR 之间表现出良好的协同作用,磷、氮、硅有机结合形成致密炭层有效隔绝氧气与 PP 的接触,防止熔体滴落,从而达到阻燃目的。由于有机硅通过稳定的化学键连接的方式嵌入到交联网络中,可以起到分散应力的作用,从而提高了材料的力学性能。

J. Alongi 等^[10]基于 β -CD 制备了一种纳米海绵,并将其作为 IFR 的碳源和气源用于 PP、尼龙 6 和线性低密度聚乙烯中。研究表明此种纳米海绵结构可以使酸源在低温区的稳定性得到提高,并且使其在高温下直接降解产生磷酸;同时,纳米海绵 CD 在酸的催化作用下脱水成炭,从而提高聚合物的阻燃性能。

Lai Xuejun 等^[11]通过环氧树脂与 β -CD 的交联反应制得了具有纳米海绵结构的改性 CD(NS)^[12],然后通过反应将间苯二酚双二苯基磷酸酯 (RDP) 嵌入到了纳米海绵结构的空腔中制备了含磷纳米海绵 (P-NS),添加到 PP/N,N-双(2-羟丙基)-对甲苯胺 (MPP)/季戊四醇 (PER) 阻燃材料中。研究结果表明,未添加 P-NS 的 PP/MPP/PER 复合材料的 LOI 为 29.0%,垂直燃烧性能达到 UL94 V-1 级,而添加质量分数为 2.0% 的 P-NS 后,复合材料的 LOI 提高到 32.5%,且垂直燃烧性能达到 UL94 V-0 级。另外,最大热释放速率 (PHRR) 由 343 kW/m 降到 235 kW/m,表明 N-NS 在阻燃体系起到了协同作用,提高了材料的阻燃性能。但是当 P-NS 的质量分数提高到 4.0% 时,材料的阻燃性能降低,且随着用量的增加阻燃性能持续下降。研究者分析原因是 P-NS 在炭层形成中起催化的作用,当质量分数超过 2.0% 时,酯化速率低于发泡速率,破坏了膨胀炭层的结构,从而阻燃性能下降。

2.2 CD 在 PLA 中的应用

PLA 具有强度高、模量高、生物相容性好的特性,能够被微生物完全降解,是一种可生物降解的环境友好型材料。然而 PLA 本身的燃烧性能只有 UL94 HB 级, LOI 为 21%,这就限制了其在电子、汽车等领域的应用,因此必须对其进行阻燃改性。

Feng Jianxiang 等^[13]将 β -CD 作为 IFR 体系的碳源。将 β -CD, APP, 三聚氰胺 (MA) 按比例进行研磨混合制得 IFR 阻燃剂。考察了其对于 PLA 的阻燃性能。研究表明,当 CD/APP/MA 质量比为 1:2:1 时,在 PLA 中加入质量分数为 20% 的阻燃剂,复合材料的 LOI 达到 34.2%,垂直燃烧性能达到 UL94 V-0 级。并且 CD/APP/MA 混合物通过热重 (TG) 测试表明其降解率为 33%,而根据其线性叠加计算得到的为 50%,说明 CD 与 APP 或者 MA 之间发生了化学反应,而非纯粹的物理作用,此外, CD/APP/MA 混合

物在 700℃的残渣要比计算值高。

Wang Xiaofeng 等^[14]利用 β -CD 与聚丙二醇通过包络络合反应(主体-客体)制备了准聚轮烷(PPR),并作为碳源与 APP/MA 组成 IFR 体系,研究了其与 PLA 组成复合材料的阻燃性能。结果显示,APP/MA/PPR 质量比为 10/5/5 时,复合材料具有良好的阻燃性能,LOI 达到 34%,阻燃性能达到 UL94 V-0 级,复合材料在氮气和 380~580℃的空气中具有较高的残渣含量,甚至在 800℃燃烧的残渣率为 14%(纯 CD 体系残渣为 8.6%)。复合体系的残渣形貌表明,PPR 比 β -CD 可以形成更好的炭层,有利于提高 PLA 的阻燃性能。

2.3 CD 在 EVAC 中的应用

EVAC 是一种性能优异的热塑性塑料,在热熔胶,电线和电缆,以及生物医学装置等领域应用广泛。EVAC 阻燃通常采用无机阻燃剂,如氢氧化镁、氢氧化铝等,但是这类阻燃剂使用量大,严重影响材料的流动性和可加工性^[15],近年来很多人将无机阻燃剂纳米化,很大程度上改进了材料的综合性能^[16]。IFR 体系也常用于 EVAC 材料中。J. Alongi 等^[17]通过 β -CD 与碳酸二苯酯反应制备 NS,然后将含磷物质(酸源)TPP/TEP/APP/APb/PhEt 分别与 NS 进行混合制备 IFR 体系,考察了其对于 EVAC 的阻燃性能。研究表明,NS 的内腔可以捕捉到含磷化合物,组成相对稳定的化合物,在 EVAC 的加工温度下保持磷衍生物的稳定性,同时 CD 在这个 IFR 体系中作为碳源和发泡剂,可以保证磷衍生物在高温下直接生成磷酸。EVAC 与所有阻燃剂配方通过了 UL94 V-2 级,当阻燃剂配方质量分数分别为 10% 和 15% 时,复合材料的 HRR 分别下降了 70% 和 74%,说明这种阻燃剂的加入改善了 EVAC 的热释放性能。

Wang Bibo 等^[18]以 β -CD,TDI 和 APP 制备了一种以 β -CD 微胶囊包覆的 APP 阻燃剂(MCAPP),目的是改善 APP 的耐水性,得到的产物与 EVAC 混合制备阻燃复合材料。结果显示,当 MCAPP 的核壳率为 20%(APP 在体系中所占的理论计算质量分数),MCAPP:EVAC 质量比=6:4 时,材料的垂直燃烧试验通过 UL94 V-0 级,LOI 为 31%,材料的力学性能也得到了提高;并且 MCAPP 具有良好的疏水性,使复合材料在 70℃的热水中处理 96 h 后,垂直燃烧试验依然能够通过 UL94 V-0 级。

2.4 CD 在其它材料中的应用

Feng Jianxiang 等^[19]将 β -CD 和马来酸酐反应制备了功能化 CD(MC),然后与金属形成金属化 MC(Mg-MC, Ca-MC, Ba-MC),将其添加到 IFR 体系中作为阻燃协效剂,并与聚乙烯醇(PVA)组成复合材料,考察了体系的阻燃性能。结果表明,当金属化 MC 质量分数为 0.1% 时(IFR 总质量分

数为 15%)复合材料垂直燃烧性能达到 UL94 V-0 级。PVA 燃烧时金属化 MC 可以促进多孔炭结构的形成,阻止了基体与氧气和热量的接触,从而改进了材料的阻燃性能。

Han Futang 等^[20]制备了间苯二酚双二苯基磷酸酯(RDP)/ β -CD/含磷聚丙烯酸酯(P-PA)复合乳液,其中 CD 起到增容剂的作用,并研究了复合乳液薄膜材料的阻燃性能。研究表明,添加了 β -CD 后材料的 PHRR 由 465.2 W/g 降低到 382.1 W/g,而且力学性能也得到提高,当 CD 的质量分数由 0% 增加到 10% 时,薄膜的摆杆硬度由 0.18 增加到了 0.54。

Huang Lei 等^[21]使用 β -CD 与商品化的阻燃构成了一种包合物阻燃剂(FR-CD-IC),并将其用于提高 PET 膜的阻燃性能,结果表明,使用了 FR-CD-IC 的试样显示了更好的阻燃性能。

D. Enescu 等^[22]将磷酸氢锆(ZrP),基于尼龙 6 和磷系阻燃剂得到的母料(CESA)和 NS 作为阻燃剂,分别与尼龙 66 进行混合制成复合材料,考察了其阻燃性能。研究表明,ZrP 和 NS 两种添加剂可以显著降低复合材料的 PHRR,使复合材料的 PHRR 分别下降 38% 和 25%,很好地改善了复合材料在高温下的热稳定性。复合材料的 LOI 变化不大,但是通过观察发现,未添加 NS 的尼龙 66 在燃烧过程持续有熔体滴落,而引入 NS 之后材料燃烧缓慢,表面会形成一层炭层残渣,可阻止材料的进一步燃烧。

A. Abouokeil 等^[23]基于 β -CD 与磷酸脲制备了一种包合物(β -CD-UP-IC),当棉纤维经过含有上述物质的溶液浸渍后,热力学性能和力学性能得到了很大的提高。

3 结语与展望

随着人们环保意识的提高,环境友好型 IFR 越来越引起了研究者的关注。但是阻燃效率不高、碳源单一、与基质相容性差等缺点限制了 IFR 的应用。开发新型碳源以及阻燃协同剂成为当前的研究热点。基于 β -CD 的多羟基及环形结构,以及其改性品种,作为绿色碳源或者协同助剂应用于膨胀型阻燃体系中,在一定程度上改善了 PP, PLA, EVAC 等的阻燃性能,虽然取得了一些研究进展,然而当前的研究处于起步阶段,需要进一步深入研究。

参考文献

- [1] 欧育湘,等. 阻燃理论[M]. 北京:科学出版社,2013.
Ou Yuxiang, et al. Flame retardant theory[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [2] Gu Junwei, et al. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(18):7835-7841.
- [3] Yang Chengwu, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(43):15 075-15 087.
- [4] Trotta F, et al. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69(3):373-

- 379.
- [5] Crini G. Chem Rev, 2014, 114(21):10 940–10 975.
- [6] 张树鹏,等. 高等学校化学学报, 2012, 33(6):1 214–1 219.
Zhang Shupeng, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(6):1 214–1 219.
- [7] Song Lexin, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(4):508–515.
- [8] Guo Xueqing, et al. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2009, 82(9):1 209–1 213.
- [9] Li Bin, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 21(10):691–697.
- [10] Alongi J, et al. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4):1 387–1 394.
- [11] Lai Xuejun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(3):1 758–1 765.
- [12] Shabanian M, et al. RSC Advances, 2014, 45(4):23 420–23 427.
- [13] Feng Jianxiang, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(7):1 115–1 122.
- [14] Wang Xiaofeng, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(9):3 287–3 294.
- [15] Nyambo C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4):513–520.
- [16] Gao Fengge, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(3):559–564.
- [17] Alongi J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10):2 093–2 100.
- [18] Wang Bibo, et al. Composites Part B:Engineering, 2014, 69:22–30.
- [19] Feng Jianxiang, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(8):2 784–2 792.
- [20] Han Futang, et al. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(5):975–980.
- [21] Huang Lei, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71(2):279–284.
- [22] Enescu D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(6):3 545–3 555.
- [23] Abouokeil A, et al. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1):593–598.

新型聚合物医疗器械标签可耐受极端灭菌环境

德国标签生产商 S+P Samson GmbH 公司与特种材料供应商索尔维集团合作,设计了一种新型聚合物标签 Structobond,可耐受医疗设备和仪器的极端灭菌消毒环境。

Structobond 标签采用了索尔维特种聚合物公司下属的 Ajedium 公司提供的薄而坚固的 Radel 牌聚苯砜 (PPSU) 薄膜带状物,夹在 Samson 的环氧树脂层中。

Radel PPSU 薄膜本身可经受反复的化学消毒和超过 1 000 次高压蒸汽灭菌周期。在以 S+P Samson 的医疗标签应用的聚合物性能为目标的测试中,3 层结构可经受 700 多次高压蒸汽灭菌周期,不会分层脱离。该公司称,这些周期包括使用酸性和碱性消毒剂进行消毒,超声清洗和压力 2 Pa 及 134℃下的高温灭菌。

这类定制标签首先将在欧洲市场推出,随后将通过 Samson 新成立的医疗业务旗舰公司 Clinic-ID GmbH 推广至全球。

(中国聚合物网)

独山子石化聚丙烯专用料通过 PPR100 等级鉴定

独山子石化公司生产的无规共聚聚丙烯管材专用树脂 (PPR) T4401,在国家化学建筑材料测试中心通过了 PPR100 等级认证系列试验,标志着此产品将抢滩国内聚丙烯管专用料高端市场。

独山子石化在引进专利商牌号的基础上,对原有工艺进行聚合优化,获得了各项性能优异的产品。T4401 产品 2014 年先后完成并通过中国疾控中心卫生性能检测、国家化学建筑材料测试中心管材/管件 0℃简支梁冲击/静液压/热循环/热稳定性等检验。2015 年, T4401 产品在国家化学建筑材料测试中心开展管材分级实验,外推得到 70℃, 50 a, 97.5% 置信下限的管材长期静液压强度为 3.93 MPa,依据 GB/T 18475-2001, T4401 产品可定级为 PPR100 等级。

独山子石化生产的 T4401 产品属于乙丙无规共聚聚丙烯,以其为原料生产的管材产品表面光泽好、力学性能较优,在较高温度下有很好的抗蠕变性能,可用于 70℃热水输送。

(中国石油报)

国内首条降解塑料片材生产线建于河北

近日,河北华丹完全生物降解塑料有限公司“牵手”台湾伟盟集团,在石家庄市裕华区投资 1 亿元,开工建设我国第一条玉米发酵生产聚乳酸 (PLA) 生物降解材料片材生产线。此类降解塑料片材生产线年可产全生物降解塑料颗粒及制品 15 万 t。

该公司总工称,餐盒使用后暴露在大自然中,6 至 24 个月内全部变为水和二氧化碳,不留任何痕迹。这种塑料产品可定时降解。

(1) 在空气中就可自行降解。

和以往的聚乙烯塑料不同,这种塑料以玉米淀粉为原料,通过聚合发酵,再进行吸塑、吹塑等过程成型。生物降解塑料颗粒及制品不仅本身是纯生物的,而且在生产过程也没有任何污染,不会产生废气、废水、废渣。最终产品废弃后在空气中可以 100% 生物分解成水和二氧化碳。使用这种制品,既可以节约不可再生的石油资源,又可消除“白色污染”。

(2) 完全生物塑料可定时降解。

水杯的使用寿命都在十年以上,而且也摔不坏,但尽量不要让细菌侵蚀,喝了冷饮、牛奶后要记得及时清洗,否则容易被降解。医疗垃圾袋放到热水里,很快垃圾袋就溶解在水中。完全生物降解塑料在空气中就可自行降解成水和二氧化碳,在有空气、水、细菌的环境下降解更快。当然还可根据客户需要,通过不同的工艺,设定降解时限。

(3) 如果大量生产,成本和普通塑料相差无几。

(中国色母粒网)