

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.023

聚乳酸阻燃改性研究进展

周旋^{1,2}, 武永刚¹, 李娟², 许亮², 薛立新²

(1. 河北大学化学与环境科学学院, 河北保定 071002; 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: 综述了近年来国内外聚乳酸(PLA)阻燃改性的研究进展, 对磷系、氮系、硅系、膨胀型阻燃体系, 无机及纳米粉体等各种环保型阻燃体系在 PLA 中的应用情况进行探讨, 并对未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 阻燃; 环保; 趋势

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0098-06

Research Progress on Flame Retardance Modification of Poly (Lactic Acid)

Zhou Xuan^{1,2}, Wu Yonggang¹, Li Juan², Xu Liang², Xue Lixin²

(1. College of Chemistry and Environment Science, Hebei University, Baoding 071002, China ;

2. Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo Key Lab of Polymer Material, Ningbo 315201, China)

Abstract : Research progress in flame retardance modification of poly (lactic acid) (PLA) at home and abroad in recent years was introduced briefly. The application of different kinds of environment-friendly flame retardant systems such as phosphorus flame retardants, nitrogenated flame reardants, silicone flame retardants, intumescant flame retardant system, inorganic flame reardants and nano-inorganic power on PLA was summarized, and then the development trend of the flame retardant in future was prospected.

Keywords : poly (lactic acid) ; flame retardant ; environment-friendly ; trend

随着人们环保意识的增强和对能源危机的加剧, 人们对生物基材料和生物降解材料的研究、开发及应用日益重视。聚乳酸(PLA)是这类材料中产量最大的一个品种, 具有优良的综合性能。PLA 可先由单体乳酸生成环化二聚体丙交酯, 再由丙交酯开环聚合而成, 也可以由乳酸直接聚合得到。

目前, PLA 已经能够进行各种成型加工, 其制备的薄膜、片材、纤维经过热成型、纺丝等二次加工后在纺织、包装、农业、医疗卫生、日常生活用品等领域得到广泛应用, 被称为最有前景的“绿色塑料”^[1-6]。然而 PLA 的阻燃性能只有 UL 94 HB 级, 极限氧指数(LOI)为 21%, 燃烧时只形成一层刚刚可见的碳化层, 然后很快液化、滴下并燃烧。为了克服这些缺陷, 拓宽其在航空、电子电器、汽车等领域的应用, 对 PLA 阻燃改性的研究已成为关注的热点。

可用于 PLA 的阻燃剂包括磷系、氮系、硅系、膨胀型阻燃体系、无机阻燃剂、纳米粉体及两种或多种阻燃剂的协效体系。随着 PLA 应用领域的日益广泛, 对其阻燃的研究也有了进一步发展。不同品种的阻燃剂在一定程度上提高了 PLA 的阻燃性能, 但是在实际应用中还存在很多问题。笔者综述了当前文献报道的几种不同阻燃剂体系对 PLA 阻燃性能的影响, 对存在的问题进行了分析, 并对阻燃 PLA 的发展方向进行了展望。

1 磷系阻燃剂阻燃 PLA

磷系阻燃剂是环保型阻燃剂中最重要的一种, 主要包括磷酸酯、磷腈、膦化物和氧化磷。其中, 磷酸酯类资源丰富、品种多、价格低、用途广, 是阻燃剂的主要品种。

磷酸酯阻燃剂阻燃效果好, 但是其耐高温性能差。磷腈、膦化物和氧化磷的耐高温性能均比磷酸酯好, 但是由于工艺、成本等原因, 目前使用还不太普遍。常见的磷系阻燃剂有磷酸三苯酯(TPP)、双磷酸酯、聚磷酸铵(APP)、环状磷酸酯等。

基于磷系阻燃剂优良的综合性能, 许多研究人员将其引入 PLA 体系。

Li Shumao 等^[7]通过使用 APP 来改善苕麻纤维增强 PLA 的阻燃性能。当 APP 的质量分数为 4.5% 时, 虽有一定的阻燃性能, 但是不能通过 UL 94 级别测试。当添加量为 10.5% 时, LOI 达到 35.6%, 通过 UL 94 V-0 测试并起到抗滴落作用。通过热失重分析发现, APP 可以有效增加高温下的成炭量, 从而提高了阻燃性能。

Wei Lianlian 等^[8]通过添加一种含磷量高的聚合物——聚[9 氧杂 -10 (2,5-二羟基苯基)磷杂菲 -10-氧化物]苯

联系人: 李娟, 博士, 副研究员, 主要从事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研究

收稿日期: 2012-06-21

基磷酸酯(WLA-3),与PLA直接进行熔融共混,制备阻燃PLA。当WLA-3的质量分数为7%时,LOI为25%,并通过UL 94 V-0测试。

直接共混法虽然具有简单易操作的优点,但是存在与基体相容性不好、易析出等缺点。通过共聚在PLA分子链上引入阻燃元素是获得阻燃性能的另一方法。

Wang Deyi等^[9]使用1,4-丁二醇作为引发剂,SnCl₂作为催化剂,二氯磷酸乙酯作为链增长剂,通过对左旋PLA(L-PLA)进行直接缩聚反应,合成一种在分子主链中含磷的PLA,不但赋予树脂基体良好的阻燃性能,还可以作为一种阻燃剂添加到PLA中,当添加质量分数仅为5%时,就可以达到良好的阻燃性能,添加量增加到10%时,LOI达到35%,并可以通过UL 94 V-0测试。

Yuan Xiaoya等^[10]同样通过化学方法成功地将有机磷阻燃剂对苯二酚的衍生物(9,10-二羟基-9-氧-10-磷菲-10-氧化物)添加到PLA的分子骨架上,形成了另外一种含磷聚乳酸(TFR-PLA)。将PLA与TFR-PLA进行熔融共混,当磷的质量分数为2%时,LOI从纯PLA的19%增加到33%,并且可以通过UL 94 V-0测试。

2 氮系阻燃剂阻燃 PLA

目前已获得应用的氮系阻燃剂主要有双胍胺、联二脲、胍盐、三聚氰胺及其盐。含氮化合物作为阻燃剂的主要用途之一是与含磷阻燃剂并用,以得到磷、氮的协同效应。三聚氰胺磷酸盐和三聚氰胺氰脲酸盐(MCA)是阻燃市场最具有发展潜力的品种。

氮系阻燃剂有很多优点,如不含卤素,无腐蚀作用,因而减少了机械被腐蚀问题;耐紫外光照;电性能好,在电子电器制品中的优势最为明显;不褪色,不喷雾,可回收再利用。但是其阻燃效率还不够高,对材料的物理性能有一定的影响。

G. Fontaine等^[11]将三聚氰胺和APP用于PLA阻燃,可形成一种膨胀型炭层且不易燃烧。实验发现,二者最佳阻燃配比为1:5,当添加质量分数为30%时,LOI达到46%,可以通过UL 94 V-0级别测试,并且第一次燃烧10 s和第二次燃烧10 s过后,样条的燃烧时间均小于3 s。继续降低用量,当质量分数为10%时,LOI降为33%,依然可以通过UL 94 V-0级别测试。

Ke Chenhao等^[12]合成了一种含氮丰富的超支化多胺成炭剂(HPCA),它是一种三嗪类化合物的衍生物。热失重分析发现,HPCA有很好的成炭能力,在700℃氮气气氛下,残炭的质量分数达到57.8%。但单独加入质量分数为30%的HPCA,不能通过UL 94测试。将APP与HPCA进行复配,在APP:HPCA=3:2(质量比),总添加量为15%的情况下,

可起到抗滴落的效果,并通过了UL 94 V-0测试。

Zhan Jing等^[13]制备了一种新型阻燃剂季戊四醇二磷酸酯三聚氰胺盐(SPDPM),研究表明,当添加阻燃剂的质量分数为25%时,可使PLA通过UL 94 V-0测试,并使其LOI达到38%,同时燃烧时不产生熔滴现象。通过实时红外光谱(RT-FTIR)分析发现,阻燃PLA复合材料在热氧化降解过程中,阻燃剂SPDPM分解释放氨气,同时生成的磷酸和聚磷酸可催化酯交换反应的发生,从而促进了PLA的成炭,形成的膨胀、耐高温炭层覆盖在材料的表面,阻止了气相和固相之间热与质量的交换,提高了复合材料的热稳定性和阻燃性能。

3 硅系阻燃剂阻燃 PLA

硅系阻燃剂具有热释放速率小、产烟量低、火焰传播速度慢、热分解产物安全性好、可改善材料加工性能及提高其低温冲击强度和阻燃效果等优点。其中最常采用的含硅阻燃剂为聚硅氧烷、聚苯基甲基硅树脂、甲基硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物等,但由于硅系阻燃剂的价格普遍较高,通常只是作为辅助助剂。

张正光^[14]使用硅烷偶联剂对玻璃纤维进行改性处理,来改善玻璃纤维与PLA之间的相容性,再与阻燃剂、增塑剂等进行复配,最后研制出了一种增强型阻燃耐热PLA复合材料。

Song Lei等^[15]在一种膨胀型阻燃体系中引入叔丁基倍半硅氧烷三硅醇(TPOSS)。在燃烧过程中,TPOSS可以被氧化成二氧化硅覆盖在炭层表面,可以有效提高抵抗热氧化的能力。研究表明,TPOSS的添加不仅可以提高复合材料的LOI,而且具有良好的抗熔滴作用。

A. Nodera等^[16]研制了无卤阻燃、高耐热性和抗冲击的PLA/聚碳酸酯合金,其所使用的阻燃剂为聚硅氧烷或甲基硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物和少量无机物如二氧化硅、滑石粉等,改性PLA可应用于电子电器部件及汽车部件等。

4 膨胀型阻燃体系阻燃 PLA

膨胀型阻燃剂(IFR)是一种环境友好的阻燃剂,近年来受到了人们的广泛关注。它的主要成分包括酸源、碳源及气源。酸源也称脱水剂,在燃烧时生成酸,通常为无机酸或无机酸的前体。碳源又称成炭剂,一般为含碳丰富的多官能团物质。气源也叫发泡剂,燃烧时产生不燃性气体,可使体系发泡膨胀。

目前,用于PLA阻燃的膨胀型阻燃体系中的酸源主要是APP;气源既有常规的三聚氰胺(MA)、尿素、三嗪衍生物等,也有合成的新型含氮化合物;碳源有季戊四醇(PER),有时也利用多羟基聚合物淀粉(ST)、纤维素、木质素(LIG)等作为碳源。研究表明,IFR可以提高PLA的成炭量和成炭

质量,降低其燃烧时的熔滴现象。

C. Reti 等^[17]的研究结果表明,添加质量分数 30% APP 和 10% PER 的膨胀阻燃体系的 PLA 复合材料只能通过 UL 94 V-2 测试,而使用 LIG 或 ST 作为碳源取代季戊四醇后,PLA 可以通过 UL 94 V-0 测试,其 LOI 超过 40%。锥形量热仪测试结果表明,添加 IFR 后,PLA 的热释放速率峰值 (PHRR) 明显降低。这是由于膨胀型阻燃体系在燃烧时形成了一层致密的炭层,起到了隔热隔氧和阻燃的作用。随后, C. Reti 等^[18]又继续设计实验来提高阻燃效率。实验发现,在阻燃剂的总添加量(仍为 40%)保持不变的情况下,APP 的质量分数在 APP/ST 体系中可以降低到 12%,在 APP/LIG 体系中可以降低到 28%。把 PLA-APP/ST 和 PLA-APP/LIG 薄膜用于阻燃无纺布将具有很好的应用前景。

尽管膨胀型阻燃体系作为环境友好的阻燃剂可以有效提高 PLA 的阻燃级别,但是目前 PLA 的膨胀阻燃体系中,使用的碳源主要是 APP。APP 作为阻燃剂一直存在一些缺陷^[19]:(1)添加量大。虽然阻燃级别能够达到要求,但是损失了材料原有的一些性能。(2)吸潮严重。APP 由于结构的原因,极易吸潮,这使得 APP 添加到 PLA 后,影响其绝缘性能和耐候性能。(3)相容性差。由于 APP 添加量大,对其在聚合物基体中的分散性有很大影响,在基体中容易产生团聚现象,导致材料的原有性能受到影响。

PLA 作为一种生物降解材料,其在潮湿的环境中容易发生水解降解。当 APP 作为阻燃剂加入 PLA 中,APP 的吸潮特性使得水分子容易进入 PLA 基体,从而在加工和使用过程中使 PLA 更容易发生水解降解,造成酯键的断裂,因而影响 PLA 材料的使用。因此需要考虑新的膨胀阻燃体系应用于 PLA 的阻燃。为了解决 APP 的低效、吸潮及相容性差等问题,国内外许多研究人员做了很多尝试,对 APP 进行改性、微胶囊化或采用新的膨胀阻燃技术以取代 APP 在阻燃体系中的应用。

Chen Dakai 等^[20]采用苧麻纤维和微胶囊化聚磷酸铵 (MCAPP) 与 L-PLA 热压成型,研究阻燃剂在生物复合材料中的转移行为对维持长久阻燃性能的影响。用场发射扫描电子显微镜与广角 X 射线衍射同时研究水解反应和 APP 在生物复合材料中的迁移行为。UL 94 测试与 LOI 测试结果表明,PLA/苧麻纤维/MCAPP 生物复合材料在经过 21 d 紫外光照射的水热老化试验后,仍保持了良好的阻燃性能。这种长久的阻燃性能取决于 MCAPP 在材料中具有良好的分散性和相互作用。

Wang Xin 等^[21]采用 IFR 与 ST 来提高 PLA 的阻燃性能。该 IFR 的组成为 MCAPP:MA=2:1 (质量比)。当添加

质量分数 20% 的 IFR 与 10% 的 ST 时,不仅 LOI 高 (41.0%),而且还可以通过 UL 94 V-0 测试。微型燃烧量热测试结果显示,IFR 的添加明显降低了材料的 PHRR 和总热释放量 (THR)。热失重分析结果表明,与纯 PLA 相比,IFR 的添加可以有效提高高温下的残炭量和炭层的热稳定性。其中采用 MCAPP 不仅可以提高阻燃性能,而且可以抑制 APP 与 ST 在加工过程中反应的发生。

Tao Kang 等^[22]以 PER 和六氯环三磷腈为单体,制备了一种环三磷腈季戊四醇网状共聚物 (PCPP),作为新型 IFR 应用于 PLA 阻燃。研究发现,添加 PCPP 之后,PLA 的残炭量有了很大程度的提高,在添加质量分数为 5% 时便可通过 UL 94 V-0 测试,其 LOI 为 25.2%,通过红外和扫描电子显微镜对其残炭进行分析发现,其残炭致密并且膨胀,抑制了基体燃烧,提高了阻燃性能。

Xuan Shanyong 等^[23]采用 2,6,7-三氧杂-1-磷二环-[2,2,2]辛烷-4-甲醇、三氯氧磷和三聚氰胺,在物质的量比分别为 1:1:2 和 1:2:1 的条件下,得到两种 IFR——IFR-I 与 IFR-II,用来阻燃 PLA。研究发现,两种材料的 LOI 都随 IFR 含量的增加而提高,但添加质量分数为 20% 的 IFR-I 时,阻燃 PLA 可以通过 UL 94 V-0 测试,而添加质量分数为 30% 的 IFR-II 时却不能通过。热失重、红外光谱测定结果显示,IFR-I 的添加催化了 PLA 的降解,但在整个热降解过程中极少有易燃性气体释放。燃烧热解流量热计测试结果显示,PLA/IFR-I 复合材料的 THR 较纯 PLA 有很大程度的降低。

5 无机及纳米粉体阻燃剂阻燃 PLA

无机阻燃剂主要有氢氧化铝、氢氧化镁、硼化物、钙化物、钼化物、铁化物、红磷等。氢氧化铝是无机阻燃氢氧化物中用量最大的阻燃剂,由于单位质量的吸热量大,在 245~320℃ 内几乎完全脱水,只适用于热分解温度较低的通用塑料。另外,为了达到满意的阻燃效果,无机阻燃剂的添加量通常比较大,导致树脂在混炼、成型时的流动性变差和成型产品的物理性能降低。

T. Yanagisawa 等^[24]以氢氧化铝作阻燃剂,研究了氢氧化铝对 PLA 燃烧性能的影响。结果表明,单独添加氢氧化铝阻燃 PLA 时,只有在其质量分数达 50% 时才有比较明显的效果,但复合材料的弯曲强度、冲击强度等力学性能急剧下降;当同时添加氢氧化铝和酚醛树脂时,结果发现,在燃烧过程中复合材料通过酚醛树脂在表面形成的均匀炭层起到了很好的阻燃效果,降低了氢氧化铝的用量,使 PLA 的阻燃性能和力学性能均有所改善。

Cheng Kuochung 等^[25]以氢氧化铝作阻燃剂,当添加质量分数 50% 的氢氧化铝时,LOI 为 36%,虽然可以通过 UL

94 V-0 测试,但是仍然有熔滴现象。由于氢氧化铝阻燃剂的添加量高,导致 PLA 复合材料变脆。通过添加用甲基牛脂基双(2-羟乙基)铵改性的蒙脱土替代部分氢氧化铝,不但可以改善复合材料的脆性,还可以达到较好的阻燃效果。当添加质量分数 45% 的氢氧化铝和 5% 的有机改性蒙脱土时,LOI 提高到 42%,垂直燃烧无滴落现象并通过了 UL 94 V-0 测试。

祝学远^[26]用玻璃粉(主要成分为 Na_2O , Al_2O_3 , B_2O_3) 阻燃 PLA,测试发现,当玻璃粉的粒径为 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 时,可显著提高材料的阻燃性能并保持良好的综合性能。与常规的氢氧化铝等无机阻燃剂相比,阻燃性能和力学性能都非常好。

随着纳米材料的兴起,无机阻燃剂中纳米粒子的阻燃作用吸引了人们的注意,由于其尺寸为纳米级,可以克服普通无机粒子的一些缺点,是制备阻燃材料的一条新途径,被誉为塑料阻燃技术的革命。聚合物/无机物纳米复合材料是将以特殊技术制得的纳米级(至少有一维尺寸小于 100 nm) 无机物分散于聚合物基体(连续相)中形成的复合材料。当其中无机物组分的质量分数为 5%~10% 时,由于纳米材料极大的比表面积而产生的一系列效应,使它们具有较常规聚合物/填料复合材料无法比拟的优点,如密度低、力学强度高、透气性低等,特别是这类材料的耐热性和阻燃性也大大提高。因此以聚合物/无机物纳米复合材料作为阻燃材料,不仅有可能达到很多使用场所要求的阻燃等级,而且能保持甚至提高聚合物基材的原有优异性能。人们已经对多种阻燃聚合物/无机物纳米复合材料进行了研究,所采用的纳米粒子包括层状硅酸盐(Clay)、笼形低聚硅倍半氧烷(POSS)、纳米二氧化硅(SiO_2)、碳纳米管(CNTs)、碳 60、石墨烯等^[27-32]。其中聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是研究最多的体系,其阻燃机理的研究也较为成熟。

S. Bourbigot 等^[27]将有机改性蒙脱土、POSS、CNTs 等纳米填料分别用于阻燃 PLA,并用透射电子显微镜对其在 PLA 中的分散情况进行观察,研究发现,好的分散性能使纳米复合材料在热释放量等方面表现出好的阻燃效果,虽然 LOI 和 UL 94 测试结果不理想,但是与传统阻燃剂相比,很大程度上降低了熔滴现象,起到了协效作用。他们提出的机理认为,炭层的形成与矿物层的形成相关,但是这个防护性的炭层不够致密,没有起到很好的保护作用。

S. Solarski 等^[28]研究了有机改性蒙脱土对 PLA 热释放速率的影响。结果表明,添加质量分数 2% 的有机改性蒙脱土可以使 PLA 的 PHRR 降低 38%,这是由于有机改性蒙脱土的存在使 PLA 的成炭能力得到提高。

S. Bourbigot 等^[29]通过反应性挤出方法制备出含有多

壁碳纳米管(MWNT)的 PLA 纳米复合材料。结果显示, MWNT 的加入,使 PLA 的阻燃性能稍有提高。为了得到好的阻燃效果,有待于提高 MWNT 的分散性。

T. D. Hapuarachchi 等^[30]研究了 MWNT 和海泡石纳米粘土作为阻燃剂对 PLA 阻燃性能的影响。微型量热和热失重测试结果表明,阻燃 PLA 的 PHRR 下降了 45%,热释放量降低了 58%;进一步研究发现,当添加大麻纤维之后,PHRR 又下降了 25%。短纤维化合物的加入有助于形成致密的炭层结构,隔离热量的传递。

K. Fukushima 等^[31]研究了有机改性蒙脱土、膨胀石墨对 PLA 阻燃性能的影响。结果表明,由于膨胀石墨和有机改性蒙脱土能够提高 PLA 的成炭能力,因此可以降低 PLA 燃烧时的熔滴现象。将有机改性蒙脱土和膨胀石墨同时加入 PLA 中,燃烧时并没有出现熔滴现象。研究还表明,无机纳米颗粒的加入并不能使 PLA 通过 UL 94 V-0 测试。

6 协效阻燃体系阻燃 PLA

IFR 用于 PLA 阻燃时,其添加量大,影响材料的其它性能。而单独使用层状硅酸盐不能使 PLA 达到一定的阻燃级别,如 UL 94 V-0 测试。IFR 与无机纳米粉体的协效阻燃体系用于聚合物阻燃的研究较多,其对 PLA 的阻燃也有一定的研究。

Li Shumao 等^[32]研究了 IFR 与有机改性蒙脱土协效阻燃体系对 PLA 燃烧性能的影响。IFR 的组成比为 APP:MA:PER=3:1:1(质量比)。研究表明,单独添加 IFR 或有机改性蒙脱土,虽然能够提高材料的 LOI,但是燃烧时仍然产生熔滴。当 IFR 的质量分数为 15%,有机改性蒙脱土为 5% 时,复合材料燃烧时不产生熔滴,并且能够通过 UL 94 V-0 测试。这是由于 IFR 与有机改性蒙脱土的协效作用,使得 PLA 燃烧时表面形成了连续、致密的炭层。

M. Murariu 等^[33]研究了有机改性层状硅酸盐、半水合硫酸钙对 PLA 阻燃性能的影响。结果表明,二者协效作用不仅使纳米复合材料的着火时间在很大程度上得到了延长,而且垂直燃烧测试时无熔滴现象,其 PHRR 降低 40%。这是由于二者的协效作用使 PLA 形成了致密的炭层。

徐建中等^[34]通过溶液浇铸法制备 PLA/蒙脱土/亚磷酸三苯酯复合膜。对其阻燃性能研究表明,蒙脱土与亚磷酸三苯酯的协效阻燃效果明显,当总添加质量分数为 1.5% 时,LOI 达到 33.2%。力学性能、热分析等分析结果表明,蒙脱土与亚磷酸三苯酯对材料的力学性能、热性能和降解性能的影响较小。

Xuan Shanyong 等^[35]在 MCAPP:MA=2:1(质量比)的 IFR 中引入 TPOSS,IFR 与 TPOSS 协效阻燃使 PLA 有良好的阻燃性能。当添加质量分数 22.5% 的 IFR 与 7.5% 的

TPOSS 时, LOI 可达 40% 并通过 UL 94 V-0 测试。根据微量热测试和直接裂解质谱的实验结果可以推断, MCAPP 可以促进形成保护性的炭层, 而 TPOSS 可以阻止进一步热解, 最终阻挡住 PLA 基体的继续燃烧。Wang Xin 等^[36]对上述实验进行了动态热力学分析与拉伸性能测试, 结果显示, POSS 的加入不但没有对 PLA 的力学性能产生影响, 甚至可以作为复合材料的一种增强剂使用。

Wang Deyi 等^[37]将有机改性铝层状双金属氢氧化物(Zn-Al-LDH)用于膨胀型阻燃体系中。该体系的组成为 APP:PER:MCA=2:2:1 (质量比), Zn-Al-LDH 的质量分数为 2%。研究发现, Zn-Al-LDH 在 PLA 基体中具有较好的分散性, 并且复合材料的热释放速率和 THR 都得到降低, 阻燃性能有很大提高。

Liu Xueqi 等^[38]将有机改性 α -磷酸锆(OZrP)作为阻燃协效剂引入膨胀阻燃 PLA 体系中, 研究表明, 添加质量分数 1% 的 OZrP 能显著提高复合材料的 LOI, 同时由于 OZrP 的协效作用, 阻燃复合材料的阻燃性能和成炭性能都有明显提高。

Zhu Hongfang 等^[39]研究了 APP/膨胀石墨协效阻燃体系对 PLA 阻燃性能的影响, 研究表明, 酸源 APP 催化了 PLA 分解成炭, 形成的炭层与蠕虫状的膨胀石墨炭层一起, 起到了良好的阻隔热与物质交换的作用, 从而使体系具有良好的阻燃效果。

7 展望

综上所述, 阻燃剂在一定程度上解决了一些领域对阻燃的要求, 但是在实际应用中暴露了不少问题。目前在塑料中使用的无卤阻燃剂中, 磷系阻燃剂毒性低, 可以产生较好的阻燃效果; 硅系阻燃剂具有很多优点, 但其价格普遍较高, 通常只是选择性采用。无机阻燃剂虽有优良的阻燃和抑烟性能, 但因添加量大而使塑料成型的加工性能和力学性能下降。目前, 应用于 PLA 的阻燃剂研究最多的是膨胀型阻燃体系和纳米粉体。通过不同阻燃剂的协效作用提高阻燃剂的效率, 改善 PLA 的阻燃性取得了一些有意义的成果, 但是相关的应用研究还比较浅显, 尤其是复合体系的阻燃机理还不清楚。因此从阻燃效率的角度出发, 开发高效阻燃 PLA 仍然需要进一步研究, 从而为 PLA 的应用开辟更广阔的前景。

另外, PLA 是一种生物基材料, 人们希望研究出新型环境友好型或生物基阻燃剂用于 PLA 阻燃。在获得良好的阻燃性能和综合性能的同时, 要考虑对环境和人体健康的影响。目前国内外关于 PLA 的阻燃研究刚起步, 各方面的研究还不完善, 因此需要进行更深入的探索。总体上说, 未来绿色环保阻燃 PLA 发展的方向必然是环保、低毒、高效、多

功能化、纳米化及多组分协效的阻燃体系。

参考文献

- [1] Meinander K, et al. *Macromol Symp*, 1997, 123 (1): 147-153.
- [2] Auras R, et al. *Macromol Biosci*, 2004, 4 (9): 835-864.
- [3] Takei T, et al. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109 (2): 763-766.
- [4] Serino G, et al. *Clin Oral Implan Res*, 2008, 19 (1): 26-31.
- [5] Mohanty A K, et al. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276-277 (1): 1-24.
- [6] Mohanty A K, et al. *J Polym Environ*, 2002, 10 (1-2): 19-26.
- [7] Li Shumao, et al. *Polym Int*, 2010, 59 (2): 242-248.
- [8] Wei Lianlian, et al. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96 (9): 1557-1561.
- [9] Wang Deyi, et al. *Polymer*, 2011, 52 (2): 233-238.
- [10] Yuan Xiaoya, et al. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96 (9): 1669-1675.
- [11] Fontaine G, et al. *Appl Polym Sci*, 2009, 113 (6): 3860-3865.
- [12] Ke Chenhao, et al. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95 (5): 763-770.
- [13] Zhan Jing, et al. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94 (3): 291-296.
- [14] 张正光. 一种玻璃纤维增强的阻燃耐热聚乳酸复合材料的制备方法: 中国, 201010138717.4 [P]. 2010-08-11.
- [15] Song Lei, et al. *Thermochim Acta*, 2012, 527: 1-7.
- [16] Nodera A, et al. *Flame Retardant for Polylactic Acid, Polylactic Acid Composition and Molded Article Using the Same*: JP, 2006052239 [P]. 2006-02-23.
- [17] Reti C, et al. *Polym Advan Technol*, 2008, 19 (6): 628-635.
- [18] Reti C, et al. *J Eng Fiber Fabr*, 2009, 4 (2): 33-39.
- [19] 鲍治宇, 等. *膨胀阻燃技术及应用* [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- [20] Chen Dakai, et al. *Polym Int*, 2011, 60 (4): 599-606.
- [21] Wang Xin, et al. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50 (2): 713-720.
- [22] Tao Kang, et al. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96 (7): 1248-1254.
- [23] Xuan Shanyong, et al. *Polym Int*, 2011, 60 (10): 1541-1547.
- [24] Yanagisawa T, et al. *Kobunshi Ronbunshu*, 2009, 66 (2): 49-54.
- [25] Cheng Kuochung, et al. *Carbohydr Polym*, 2012, 87 (2): 1119-1123.
- [26] 祝学远. 一种聚乳酸阻燃材料组合物和聚乳酸阻燃材料及其制备方法: 中国, 200810216920.1 [P]. 2010-06-09.
- [27] Bourbigot S, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2008, 486 (1): 1367-1381.
- [28] Solarski S, et al. *J Mater Sci*, 2007, 42 (13): 5105-5117.
- [29] Bourbigot S, et al. *Polym Advan Technol*, 2011, 22 (1): 30-37.
- [30] Hapuarachchi T D, et al. *Composites Part A*, 2010, 41 (8): 954-963.
- [31] Fukushima K, et al. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95 (6): 1063-1076.
- [32] Li Shumao, et al. *Polym Advan Technol*, 2009, 20 (12): 1114-1120.

- [33] Murariu M, et al. Polym Degrad Stab, 2010, 95 (3): 374-381.
- [34] 徐建中, 等. 塑料, 2010, 39 (2): 120-123.
- [35] Xuan Shanyong, et al. Compos Sci Technol, 2012, 184 (4): 456-468.
- [36] Wang Xin, et al. J Macromol Sci B, 2012, 51 (2): 255-268.
- [37] Wang Deyi, et al. Polym Degrad Stab, 2010, 95 (12): 2474-2480.
- [38] Liu Xueqi, et al. Polym Degrad Stab, 2011, 96 (5): 771-777.
- [39] Zhu Hongfang, et al. Polym Degrad Stab, 2011, 96 (2): 183-189.

中科院推出改性碳纤维复合材料新思路

不久前,中科院宁波材料技术与工程研究所(宁波工业技术研究院)先进制造技术研究所在碳纤维表面改性方面取得新进展。该所复合材料研究团队设计的新型制备方法,为生产高性能碳纤维复合材料提供了一种全新思路。

科研人员将氧化石墨烯引入环氧基上浆乳液中,采用浸渍法对碳纤维进行表面改性,可以有效调控碳纤维复合材料的界面微观结构,进而显著改善碳纤维复合材料的界面性能。结果表明,氧化石墨烯均匀分散在碳纤维表面层中,相比未上浆和未改性的碳纤维复合材料,改性碳纤维复合材料的界面剪切强度分别提高了70.9%和36.3%。(慧聪网)

我国钛白粉行业仍将持续健康发展

2011年我国钛白粉生产企业保持产销两旺势头,全国钛白粉总产量达到181.2万t,国内钛白粉需求量增至164.25万t/a,双双创出历史最高记录,分别较2010年增长

22.9%与11.2%。2011年全国钛白粉总产能达到262万t/a,较2010年增长了7.8%,继续低于需求量的增长速度。

2005~2011年,国内钛白粉年需求量以平均每年14%的增速迅速增长,在国家调结构稳增长的大背景下,国内钛白粉需求量将保持这一增速,预计“十二五”末期需求量将达到280万t。70%~80%的装置开工率一般被认为是行业正常发展所需的合理数值,这样既保证了行业后续发展的需要,又避免了企业坐等约3~4年的新项目建设周期而错失了发展良机。按装置开工率75%计算,“十二五”末期产能至少要达到约373万t才能满足市场需求,与现阶段产能相比仍有约110万t的缺口。

随着我国钛白粉产品质量水平的不断提高,出口量不断增长,已由净进口国转为净出口国,国外市场对国产钛白粉的需求量也将保持持续增长。因此我国钛白粉产业仍具有较大的需求量与发展空间。(慧聪网)



余姚市汇合塑化有限公司

www.hh53.com

余姚市汇合塑化有限公司创立于二〇〇五年,公司下辖两个生产基地,一个检测公司,是开发碳纤维复合材料等前瞻性产品的专业改性公司。公司二〇〇七年通过环评认证,通过ISO9001:2000管理体系认证,是中国塑料加工工业协会改性委员会常务理事单位,是宁波地区唯一的科研实验开发生产基地,是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会委员单位。

产品简介

碳纤维复合材料系列

CFRPA6、CFRPA66、
CFRPC、CFRPP、
CFRABS、CFRPOM等

产品优点

密度小、高强度、高模量、耐腐蚀、耐高温、导电、耐磨、收缩率小、线膨胀系数低、耐磨性、尺寸稳定性好。

产品用途

可代替部分有色金属材料,广泛用于航空、航天、汽车、纺织、机械、电器、体育用品等行业。

无卤阻燃聚丙烯

注塑级、挤出级

产品优点

无卤阻燃,可达到UL94V-0级,不粘膜、不析出,灼热丝温度可达到960℃,热变形温度可达到142℃。

产品用途

可完全代替阻燃ABS,部分代替增强ABS和PBT,可制作小家电外壳,电视机后盖,电容器外壳,插座、空调、冰箱等配件。

工厂电话: 0574-62501577

传真: 0574-62532511

联系人: 李志刚 18958321380

地址: 浙江余姚舜汇东路96号 邮编: 315400

销售部电话: 0574-62530511

传真: 0574-62530511

联系人: 赵明 13857497450