

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.024

MOFs 阻燃高分子材料应用研究进展

单春燕^{1,2}, 秦舒浩^{1,2}, 胡智^{1,2}, 刘琪^{1,2}, 庞会霞^{1,2}, 龙丽娟³, 向宇姝^{1,2}

(1. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014;

3. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵阳 550025)

摘要: 金属有机骨架化合物(MOFs)是一类独特的无机-有机杂化结构化合物,它是由中心金属离子(簇)与有机配体形成的多孔类化合物,在吸附、药物运输以及阻燃领域有广泛的应用。简要阐述了 MOFs 的基本结构、分类,综述了 MOFs 单独作为阻燃剂以及与其他化合物协效阻燃高分子材料的最新研究进展,分析了不同 MOFs 阻燃剂在聚合物复合材料中的阻燃效果及其阻燃机理,总结了 MOFs 系阻燃剂的阻燃机理。最后,展望了 MOFs 材料在聚合物材料中的阻燃应用前景。

关键词: 金属有机骨架化合物(MOFs); 阻燃剂; 阻燃机理; 协效阻燃; 无机-有机杂化

中图分类号: TQ050.4+25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0171-06

Research progress in application of MOFs flame retardant polymer materials

SHAN Chunyan^{1,2}, QIN Shuhao^{1,2}, HU Zhi^{1,2}, LIU Qi^{1,2}, PANG Huixia^{1,2}, LONG Lijuan³, XIANG Yushu^{1,2}

(1. Guizhou Material Industrial Technology Institute, Guiyang 550014, China;

2. The National Composite Modified Polymer Material Engineering Technology Research Center, Guiyang 550014, China;

3. School of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China)

Abstract : Metal-organic frameworks (MOFs) are a kind of unique inorganic-organic hybrid structural compounds, which are porous compounds formed by central metal ions (clusters) and organic ligands, and have a wide range of applications in adsorption, drug transport and flame retardant fields. The basic structure and classification of MOFs were briefly described, the latest research progress of MOFs as a single flame retardant in flame retardant polymer materials and in collaboration with other compounds for synergistic flame retardant polymer materials was reviewed, the flame retardant effect and flame retardant mechanism of different MOFs flame retardants in polymer composites were analyzed, and the flame retardant mechanism of MOFs flame retardants was summarized. Finally, the flame retardancy application of MOFs in polymer materials was prospected.

Keywords : metal-organic frameworks (MOFs) ; flame retardant ; flame retardant mechanism ; synergistic flame retardant ; inorganic-organic hybrid

金属有机骨架化合物 (Metal-Organic Frameworks, MOFs)是由无机金属中心与有机配体通过桥联自组装作用而形成的多孔材料^[1]。1995年,Yaghi等^[2]利用铜离子和1,3,5-苯三甲酸(BTC)有机配体合成出一种具有三维多孔结构的配合物,并用来吸附客体芳香分子,MOFs的概念首次被提出。

MOFs结构有几个显著特点^[3]:①高度多孔性,这一特点使得MOFs比表面积和孔容极高,在气体吸附^[4]、分离^[5]等方

面具有很高的应用价值;②可调控性,MOFs的金属中心和有机配体种类繁多,可以通过选择不同的金属离子和有机配体来调控MOFs的结构、孔径和功能性,金属中心的金属离子包括Zr、Al、Cu、Ni、Co、Fe等,金属中心通常以金属盐的形式出现,如金属氧化物、金属醋酸盐、金属硝酸盐等,有机配体通常为含氮、含氧或含硫的多齿配体,如羧酸、吡啶、咪唑等;③晶体结构明确;④功能性,MOFs可以通过引入功能性有机配体、金属离子或后处理方法(如活化、功能化、掺杂等)

基金项目: 国家自然科学基金项目(22065008),贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2023]一般312),贵州省中央引导地方科技发展资金项目(黔科合中引地[2023]035),贵州省科研机构创新能力建设专项资金项目(黔科合服企[2023]001)

通信作者: 龙丽娟,博士,从事高分子材料改性研发

收稿日期: 2024-09-02

引用格式: 单春燕,秦舒浩,胡智,等.MOFs阻燃高分子材料应用研究进展[J].工程塑料应用,2024,52(12):171-176.

SHAN Chunyan, QIN Shuhao, HU Zhi, et al. Research progress in application of MOFs flame retardant polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12): 171-176.

来实现特定的功能,如催化^[5]、储能^[6]以及药物运输^[7]等。MOFs的高比表面积和较大的孔径、良好的热稳定性和结构稳定性、含有催化成分等特点满足了其作为阻燃剂的基本要求。这使得MOFs材料在阻燃领域具有很大的应用潜力。

笔者将从MOFs材料的基本结构及分类、MOFs材料在聚合物阻燃中的应用及其阻燃机理两个方面总结MOFs在聚合物阻燃的应用研究进展情况。

1 MOFs材料基本结构及分类

MOFs的结构可以表示为 M_xL_y ,其中M为金属中心,L为有机配体, x 和 y 分别为两者的配比^[4,8]。金属中心和有机配体通过配位键连接,形成不同的拓扑结构,如立方体、四面体、八面体等。根据MOFs结构的特殊性,MOFs的孔径大小和形状可以通过改变有机配体的长度和形状来调节;MOFs的化学性质和反应活性可以通过引入不同的有机官能团来调控,因此金属中心和有机配体共同决定了MOFs材料的化学性能。

MOFs的常见制备方法主要有溶剂热法^[9-11]、微波法、超声法和电化学法等^[12],其中最为常用的方法是溶剂热法。

根据组分和合成方法的不同,MOFs可以分为IRMOFs(isoreticular MOFs,网状金属-有机框架材料)、ZIFs(zeolite-imidazolate frameworks,类沸石咪唑骨架材料)、MILs(materials of Institute Lavoisier,莱瓦希尔骨架材料)、PCNs(pocket-channel frameworks,孔-通道式骨架材料)、UiO(University of Oslo,金属锆基有机框架)等^[13]。

IRMOFs是一类通过 $[Zn_4O_6]^{4+}$ 金属簇与羧酸基有机配体键合而成的具有网状结构的MOFs材料,最早是由Yaghi团队在MOF-5的基础上,通过改变官能团和配体,设计了一系列的IRMOFs材料,研究表明IRMOFs在甲烷的吸附应用中产生了很好的效果^[14]。IRMOFs结构通常具有开放的金属节点和有机链接,具有较高比表面积,这种结构使得它们在气体吸附、离子交换和催化等领域具有广泛应用价值。ZIFs是采用含氮咪唑作为有机配体与Zn、Co或Fe配位,形成类似沸石结构的全新四面体结构化合物,具有均匀的孔结构,适用于气体吸附和催化,其中ZIF-8是较为常用的ZIFs结构^[15]。Pan等^[16]报道了一种在水相系统中快速合成ZIF-8纳米晶的方法,为其在实际应用中的制备提供了便利。MILs是由法国拉瓦锡研究所(Institut Lavoisier)开发的,由Fe、Al或Cr等金属与羧酸基配体形成的MOFs材料^[17]。MILs通常具有二维层状结构,且层间距具有可调控性,适用于离子交换、药物运输等领域。PCNs是具有立八面体状纳米笼空间结构化合物^[18]。PCNs通道式的结构,有利于分子传输和高效分离,适用于气体分离和催化。UiO系列材料是一类基于金属锆的典型MOFs材料,其中UiO-66是最具代表性的UiO材料^[19-20],UiO系列MOFs是基于UiO-66的设计,因其具有高度可调的孔径和结构,特别适用于气体吸附和分离,其在气体储存和净化应用中具有优异的性能。部分典型MOFs的化学结构见图1。

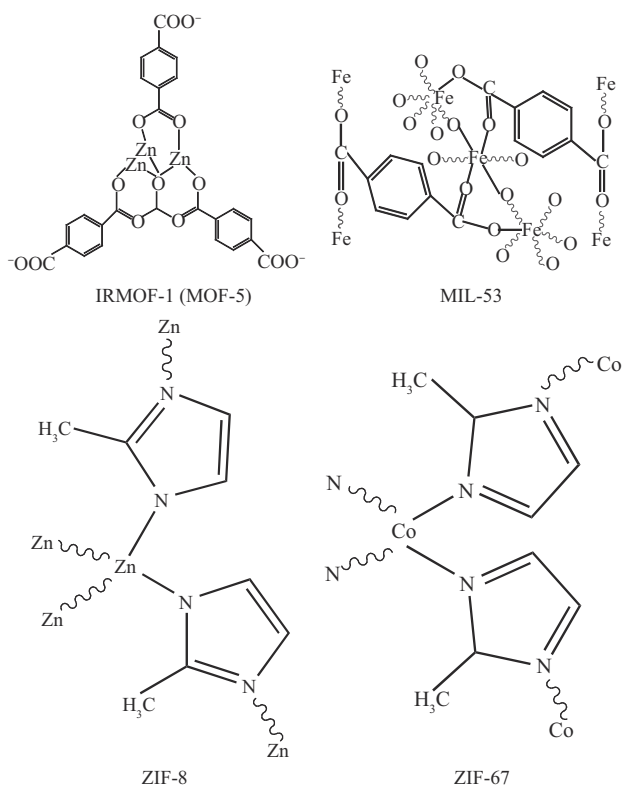


图1 部分典型MOFs的化学结构图^[21]

Fig. 1 Chemical structure diagrams of some representative MOFs^[21]

2 MOFs在聚合物材料中的阻燃应用

2.1 MOFs作为单一阻燃剂阻燃高分子材料

传统无机阻燃剂如氢氧化镁、蒙脱土等与聚合物的相容性差,当其加入聚合物时会导致复合材料力学性能下降而受到使用限制。MOFs材料作为无机-有机杂化的新型化合物,MOFs的有机部分增强了其与聚合物之间的相容性,不需要添加任何额外的有机添加剂,这是无机阻燃剂无法比拟的一大特点,此外MOFs结构的可调控性也有利于P、N以及芳香族衍生物等阻燃基团的引入。

Hou等^[11]利用溶剂热法制备了两种MOFs化合物Fe-MOF(MIL-53)和Co-MOF(ZIF-67),并将其作为阻燃剂应用于聚苯乙烯(PS)。锥形量热测试结果表明,Fe-MOF/PS和Co-MOF/PS的热释放速率峰值(PHRR)较纯PS分别下降14%和28%;总释放热(THR)也分别较纯PS降低了4%和17.6%。MOFs对PS的阻燃机理主要表现在气相和凝聚相中:在气相中,MOFs在加热过程中产生的气态产物降低了降解产物和活性氧的浓度;在凝聚相中,MOFs燃烧产生的多孔金属氧化物吸收了热量和燃料,从而抑制了降解产物从内部向外部的传输。在气相与凝聚相的共同作用下,MOFs/PS表现出良好的热稳定性和阻燃性能。

Shi等^[22]研究了ZIF-8对聚乳酸(PLA)纳米复合薄膜阻燃性能的影响。当纳米ZIF-8质量分数为3%时,复合薄膜仍具有良好的透明性,同时ZIF-8的稀释和物理阻隔作用,有效地减少了可燃有机挥发物的释放。当ZIF-8质量分数为3%

时,纳米复合薄膜的极限氧指数(LOI)值提高了5.5%,UL 94垂直燃烧等级达到了VTM-2级。研究表明,ZIF-8中的咪唑结构在燃烧过程中释放出 N_2 和 NH_3 等不可燃气体,释放热量的同时也稀释可燃物浓度;其次ZIF-8在加热和燃烧过程中生成一层致密的ZnO覆盖在材料表面,阻止了可燃物的进一步燃烧。

Nabipour等^[23]采用冷冻干燥法合成了ZIF-8,并研究了ZIF-8对聚乙烯醇(PVA)气凝胶阻燃性能的影响。实验表明,ZIF-8促进了PVA的热降解,增加了残炭率。ZIF-8/PVA复合材料气凝胶的LOI达到24.0%,较纯PVA(19.5%)提高了23%。垂直燃烧测试表明ZIF-8/PVA气凝胶有自熄行为,ZIF-8/PVA混合气凝胶的PHRR和THR较纯PVA气凝胶分别降低44.2%和12.8%。ZIF-8/PVA气凝胶的阻燃性能的提高可归因于ZIF-8分解后生成的ZnO提高了残炭的热氧稳定性。残炭的形成保护底层的PVA气凝胶,限制可燃气体的释放和气凝胶与火焰之间的热传递,从而阻止ZIF-8/PVA气凝胶的继续燃烧。

Zhang等^[9]利用一步水热法合成Co-MOF,并研究了Co-MOF对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)阻燃效果。当Co-MOF质量分数为0.4%时,Co-MOF/PET复合材料的LOI达到28.0%,PHRR和总产烟量(TSP)较纯PET分别降低了36.97%和20.75%。热重分析表明,与纯PET相比,复合材料成炭率增加了44.6%。阻燃机理研究表明,在凝聚相中,Co-MOF中的Co元素的催化炭化作用能促进聚合物降解形成保护炭层。炭层不仅能够作为物理屏障抑制传热和物质传输,而且能够延迟烟雾和挥发性可燃物的渗出。在气相中,于燃烧过程中阻燃剂逐渐分解,释放出的不可燃性气体 CO_2 ,降低了复合材料的燃烧速率和热释放速率。

Li等^[24]以La、Ce、Y为金属中心,以1,3,5-苯甲酸(BTC)为有机配体合成了3种RE-MOFs(分别命名为La-BTC、Ce-BTC和Y-BTC)并应用于环氧树脂(EP)的阻燃研究。与纯EP相比,EP/RE-MOFs复合材料的LOI均在不同程度上有所增加,尤其是EP/Y-BTC样品最高可达29%;在垂直燃烧过程中,Y-BTC的加入有效抑制了EP的熔滴现象;3种RE-MOFs均显著提高了EP复合材料的热稳定性和阻燃性,其中Y-BTC对减少EP热释放量和抑制烟雾释放的效果最佳,这是因为在EP/Y-BTC复合材料的热解过程中,Y能有效催化形成具有优异石墨化程度和更高抗热氧化性的炭层,炭层能起到屏障作用,阻止热量和分解产物的传递。另一方面,燃烧形成的 Y_2O_3 可以在链式反应中捕获自由基并阻止EP的热氧降解反应进一步进行。

Zheng等^[25]合成了三种过渡金属元素的MOFs,即Zn-MOF(ZIF-8)、Co-MOF(ZIF-67)和Fe-MOF[MIL-53(Fe)],考察了这3种MOFs对EP阻燃性能的影响。结果表明,当MOFs质量分数2%时,EP/Co-MOF、EP/Zn-MOF和EP/Fe-MOF复合材料的PHRR较纯EP分别降低31.3%、27.8%和18.6%;THR分别降低4.2%、10.6%和7.6%。总体来说,与

Fe-MOF相比,Co-MOF和Zn-MOF使EP有更好的热释放性能和抑烟效果。研究结果表明,多孔MOFs及其残余物可以吸附和催化EP燃烧产生的降解产物,形成石墨化程度高且具有较好热稳定性的炭层,抑制火焰蔓延。其次,MOFs中含有过渡金属的残留物吸收EP的热解产物并进行催化氧化反应,从而减缓有毒物质的排放。

此外,Zhang等^[26]制备了Mo-MOF,并将其应用于缓解EP的火灾危险性,这也是Mo-MOF首次被用作EP的阻燃研究。结果表明,Mo-MOF颗粒在EP基体中表现出优异的分散状态和良好的相容性,当Mo-MOF质量分数为6%时,EP/Mo-MOF的PHRR、峰值产烟率(PSPR)、TSP和峰值CO产率(PCOP)分别降低了44.7%、21.8%、25.1%和42.9%。此外,复合材料的LOI值与纯EP相比从24.8%提高到32.8%,在UL 94垂直燃烧试验中达到V-2级。其阻燃机理为,当EP复合材料受热分解时,Mo-MOF会形成具有优异催化炭化性能的钼氧化物,这使得EP复合材料在燃烧过程中逐渐形成较高石墨化程度的致密炭层,炭层覆盖在材料表面,阻止了热量的进一步传递,从而抑制了燃烧的进一步发生。

2.2 MOFs与其他阻燃剂协同阻燃高分子材料

为了提高复合材料的综合性能,减少单一阻燃剂的使用,一些学者往往将MOFs与其他阻燃剂协同使用,从而达到更高效的阻燃效果。

2.2.1 MOFs与膨胀型阻燃剂协同阻燃的应用

膨胀型阻燃剂(Intumescent Flame Retardant, IFR)是一种绿色环保的新型阻燃剂,它的主要工作原理是在材料燃烧时形成一层膨胀的炭化层,从而阻止火焰的进一步蔓延^[27]。IFR具有高效、低烟、低毒、添加量少及无熔滴等特点,因此广泛应用于高分子材料的阻燃研究。

传统IFR主要由酸源、炭源、气源三个部分组成。聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)是IFR中常用的两种成分。APP是酸源,能够促进炭层的形成;PER是炭源,有助于提高阻燃效率。Shen等^[28]将ZIF-8作为增效剂加入到APP和PER按不同比例复配的IFR阻燃聚丙烯(IFR/PP)复合体系中,以进一步提高阻燃效率并减少烟雾排放。结果表明,ZIF-8与IFR联用对促进膨胀炭层的形成和稳定性有很强的协同作用。ZIF-8的质量分数为2%时,复合材料LOI达到31.2%,UL 94垂直燃烧等级达到V-0级。同时,与传统的IFR/PP体系相比,添加ZIF-8的体系PHRR降低了44.1%,700 s的THR降低了17.5%。残炭分析结果表明,ZIF-8的存在抑制了炭质微区在燃烧过程中的尺寸增长。上述结果表明,ZIF-8与IFR联用对改善膨胀炭层的形成具有良好的协同作用。添加ZIF-8也有助于抑制烟雾和碳氧化物的释放。在凝聚相中,ZIF-8促进了炭层的形成。同时,ZIF-8与IFR在燃烧过程中抑制碳质晶粒的生长,有助于形成致密的炭层,最终提高复合材料的阻燃性能。高豆豆^[29]通过溶剂热法合成Ni-MOF,再与APP协同使用,用来研究APP/Ni-MOF对PLA复合材料阻燃性能和热稳定性的影响。当添加Ni-

MOF作为APP的协同阻燃剂时,随着Ni-MOF含量的增加,PLA复合材料的阻燃性能和热学性能均有所提高,且熔滴现象得到抑制,添加质量分数为2%的Ni-MOF时,PHRR值相较于纯PLA降低了0.4%,LOI值最高可达36.6%,UL 94阻燃等级达到V-0级,燃烧之后得到交联的炭结构。Ni-MOF协同APP的阻燃机理为: Ni-MOF中的金属Ni具有催化作用,能够促进APP和PLA分解成更多不燃性的炭层,隔绝可燃性气体与热量的传递,从而提高PLA的阻燃性能。

可膨胀石墨(Expansive Graphite, EG)是一种新型的功能材料,由天然石墨鳞片经过插层、水洗、干燥、高温膨化得到,其独特的多孔结构使得EG在遇到高温时,体积可以瞬间膨胀150~300倍,从而形成松散、多孔而弯曲的结构,使表面积扩大、表面能提高、吸附力增强。这种独特的性质使得EG在阻燃领域有着广泛的应用^[30-31]。Wang等^[32]制备了ZIF-8@EG复合型阻燃剂,用于提高聚氨酯弹性体(PUE)的阻燃性能。由ZIF-8(质量分数3%)和EG(两者质量比1:3)组成的阻燃体系,在PUE中表现出良好的抑烟和阻燃效果。与纯PUE相比,复合材料的PHRR、THR和最大烟气密度值分别较纯PUE降低了83.4%、42.6%和22.4%。其阻燃原理为,复合材料在燃烧时表面覆盖一层由膨胀石墨形成的蠕虫状蓬松炭层,炭层在燃烧中作为物理屏障,抑制了热量和可挥发物质的释放,提高了PUE复合材料阻燃性能。

氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)作为一种新型的二维结构材料,具有较高的比表面积和优异的导热性能,在阻燃领域有着巨大潜力。GO在燃烧过程中形成一个致密的物理隔绝层,阻止火焰的蔓延。此外,GO良好的导热性能也能够帮助快速散失热量;同时优异的比表面积也能够吸附挥发物质,从而减少燃烧过程中有毒气体的排放^[33-34]。Zhang等^[35]利用 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 以及 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 制备了二元金属-有机骨架MOF,并与GO杂化合成MOF@GO作为APP的增效剂,以改善EP的阻燃及力学性能。当加入质量分数为0.5%的MOF@GO和9.5%的APP时,与加入质量分数为10%的APP的EP复合材料相比,复合材料的PHRR、TSP和CO产量峰值(PCOPR)分别降低了41%、41%和30%,拉伸强度提高11%。实验结果表明,炭渣的内部结构是松散和堆积交替的。推测产生这种现象的原因是EP复合材料首先膨胀并形成致密的屏障层,阻止热量和挥发性气体的扩散,从而达到阻燃效果。

2.2.2 MOFs与无机/有机化合物协同阻燃的应用

Chen等^[36]利用 SiO_2 、聚苯胺(PANI)和ZIF-67成功合成一种新型协同阻燃剂,用于提高EP的阻燃性能。当阻燃剂质量分数为6%时,复合材料的LOI达到28.0%。复合材料的THR、TSP和总CO产生量(TCOP)分别较纯EP降低了44.06%、45.05%和44.05%。其阻燃机理为,阻燃剂表面存在的ZIF-67具有很强的界面附着性,使阻燃剂在EP基体中具有的良好分散性。当复合材料受热分解时, SiO_2 、PANI和ZIF-67的协同作用诱导形成致密炭层,大大减少了烟气和热

量的排放,从而提高了EP的防火安全性。

Deng等^[10]采用溶剂热法合成了铝基金属有机骨架材料(Al-MOF)MIL-53(Al)。将Al-MOF和埃洛石纳米管(HNT)作为阻燃剂添加到硅橡胶泡沫(SiFs)中,MIL-53(Al)的基本合成过程见图2。结果表明,含有质量分数为2% MIL-53(Al)和2% HNT的SiFs的LOI增加至29.4%,与纯SiFs相比,THR和TSR分别减少36.9%和32.4%。复合材料的阻燃机理主要表现为,在凝聚相中MIL-53(Al)和HNT可以协同促进致密炭层的形成,阻止热量和氧气进入SiFs基体,从而阻止了燃烧的进一步发生。

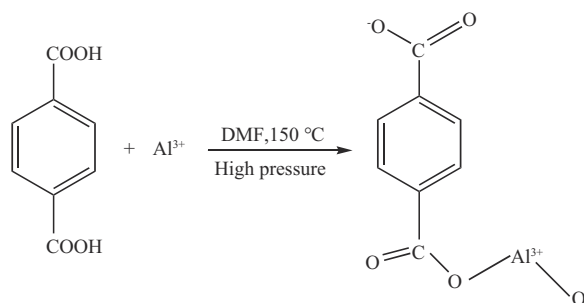


图2 MIL-53(Al)的基本合成过程示意图^[10]

Fig. 2 Schematic diagram of basic synthesis process of MIL-53(Al) ^[10]

2.2.3 DOPO及其衍生物改性MOFs阻燃的应用

磷系阻燃剂由于无卤、环保、低毒的特性被广泛用于高分子阻燃研究。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)因其结构中含有活泼的P—H键,是一种新型阻燃剂中间体,可以合成出一系列阻燃衍生物^[37-39]。DOPO在气相的阻燃机理主要体现在:DOPO及其衍生物在受热或者燃烧分解时生成PO、PO₂、HPO自由基,这些物质可以捕获燃烧过程中产生HO和H,从而达到阻燃目的;在凝聚相的阻燃机理主要体现在:DOPO及其衍生物降解生成具有较强脱水性且不易挥发的聚磷酸和偏磷酸,使聚合物表面脱水炭化并形成致密的保护层,降低可挥发性物质的析出,阻碍热量的进一步传播。

MOFs因具有结构可调性,许多研究者对MOFs进行特定修饰,设计出具有理想性能的结构。含活性位点的有机配体是MOFs改性的重要条件之一。为了提高MOFs作为阻燃剂的可能性,可在有机配体的结构中引入含磷/含氮元素,其中席夫碱化合物(通式为 $R_1-C=N-R_2$,其中 R_1 和 R_2 表示芳基或烷基)因其合成简单而被应用于MOFs的结构修饰。Hou等^[40]利用Schiff碱有机配体成功合成了Co-MOF纳米片层结构,并利用DOPO对Co-MOF进行进一步修饰后作为阻燃剂添加到PLA中。实验证明,DOPO与Co-MOF在PLA阻燃应用中具有协同效应。当Co-MOF@DOPO质量分数为2%时,PHRR为27%,产烟量峰值为56%,TCOP为20%,均较纯PLA有大幅改善。其阻燃机理为,当复合材料在受热或燃烧过程中,由DOPO产生的含磷化合物会与活性自由基反应抑制燃烧的进一步发展;另一方面,Co-MOF@DOPO的加入也促进了PLA复合材料的成炭过程。Co-MOF结合炭

层具有良好的阻隔作用,能进一步阻挡热量和分解产物的传递,Co-MOF燃烧产生的CoO可对CO的氧化起到催化作用。因此,PLA/Co-MOF@DOPO复合材料的阻燃性能得以提高。

Cai等^[1]合成了具有席夫碱结构的金属有机框架ZIF-67,利用DOPO成功修饰ZIF-67合成DOPO@ZIF-67,并考察其对EP的阻燃性能和力学性能的影响,DOPO@ZIF-67的合成示意图如图3所示。与纯EP相比,当DOPO@ZIF-67质量分数为4%时,DOPO@ZIF-67/EP复合材料的UL 94垂直燃烧等级达到V-0级,LOI达到32.1%。残炭的扫描电子显微镜表征结果表明DOPO@ZIF-67形成了更加连续致密的微观结构,增强了热屏障和物理阻隔效果。DOPO@ZIF-67的多孔骨架结构赋予了EP刚性和阻燃性,有效提高了EP复合材料的刚度和阻尼系数。此外,DOPO的存在提高了ZIF-67与EP的结合性,使阻燃剂在EP基体中分散得更加均匀。阻燃机理表明,ZIF-67在燃烧过程中产生的Co₃O₄有助于形成致密的炭层,从而抑制燃烧气体的释放和复合材料分解过程中的传热,减少烟雾的排放,进而达到阻燃效果。

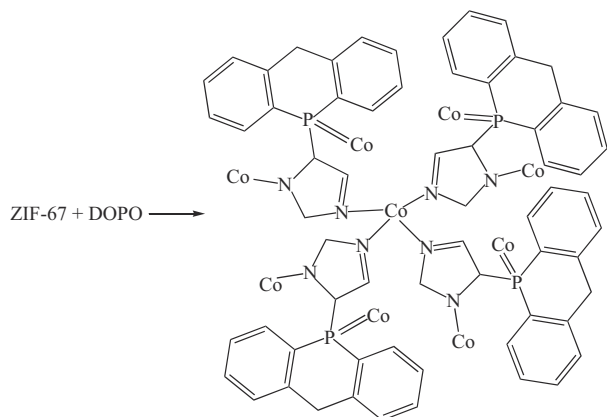


图3 DOPO@ZIF-67的合成示意图^[1]

Fig. 3 Synthesis diagram of DOPO@ZIF-67^[1]

2.2.4 其他

Meng等^[41]合成了一种新型的沸石咪唑酸酯骨架(ZIF-8)封装的六氯环三磷腈(HCCP)十二面体阻燃剂(ZIF-8@HCCP),并将其添加到EP中。热分析结果表明,ZIF-8@HCCP的热分解温度为550.9℃,明显高于HCCP(105.6℃)。当加入质量分数为4%的ZIF-8@HCCP时,复合材料样品的PHRR、烟气释放率和CO释放率由于“淬灭机理”而分别较纯EP下降了56.2%、57.2%和45.7%。这是因为在燃烧过程中,随着温度的升高,ZIF-8配体逐渐释放直到结构被破坏,HCCP得以释放。ZIF-8和HCCP燃烧产生的ZnO和氧化磷,促进残炭的形成,残炭起到隔离热量、氧气和烟雾作用。同时,燃烧生成的一NH₂和Cl稀释了可燃气体并捕获气相中的自由基。

Han等^[42]采用水溶性钴-聚乙烯吡咯烷酮(Co-PVP)配合物作为模板和钴源设计制备了钴基MOFs材料(Co-MOF),并将低聚倍半硅氧烷(POSS)封装在Co-MOF中,获得了具有

中空棱镜结构的Co-MOF@POSS,并将其作为阻燃剂应用到EP材料中。Co-MOF@POSS的质量分数为2%时,复合材料的PHRR、THR以及TSP分别降低34.6%、16.6%和23.8%。阻燃机理研究表明,Co-MOF@POSS的中空结构不仅在基体中表现出优化的分散性,而且暴露出的活性位点催化了炭层的形成,而POSS形成的二氧化硅陶瓷层进一步增强了炭层的强度,二者的协效作用更好地提高了EP复合材料的阻燃性能。

综上所述,MOFs材料阻燃的机理主要有以下几个方面^[32,43-44]:(1)复合材料加热发生热分解后,MOFs产生金属氧化物,覆盖在材料表面,金属氧化物层作为物理屏障,阻隔热量的传播使材料不能发生进一步燃烧,另外MOFs的多孔结构可以有效地吸附气体和烟雾;(2)MOFs分解产生的不可燃气体(如NH₃)稀释易燃气体(如O₂)的浓度;(3)以上过程会减少燃烧过程的热释放,阻止可燃物的进一步燃烧,有利于炭层的形成,进而达到阻燃作用。

3 结论与展望

MOFs由于其固有的功能、结构的周期性和排列的孔隙度,被用于催化、医疗、储氢、二氧化碳吸附等领域。MOFs的金属中心(如Ni、Co、Fe、Zn和Cu)能够有效地催化成炭。MOFs材料在气相阻燃中可释放非可燃气体稀释氧气的浓度;在凝聚相阻燃机理中,燃烧过程中产生的致密炭层可以隔绝热量与氧气,提高阻燃性能。此外,MOFs与其他阻燃剂的协同使用能更好地提高阻燃效果。MOFs作为协效阻燃剂可以提高添加剂与聚合物基体的相容性和分散性,在提高阻燃性能的同时,聚合物的热稳定性以及力学性能也得到很大的提高。因此MOFs材料在阻燃领域具有宽广的发展前景。

然而,MOFs材料配体合成的成本高,限制了MOFs系阻燃剂的实际应用。因此,MOFs阻燃剂取代传统阻燃剂,商业化发展还有很长的路要走。目前的阻燃剂应用研究表明,以MOFs为基础的阻燃剂还停留在基础研究阶段。因此,MOFs配体的功能化和低成本化研究将成为未来MOFs阻燃高分子材料研发的重点。期待看到更多创新技术应用于实际生产中,从而促进MOFs系阻燃剂的商业化进程。

参考文献

- [1] CAI L Y, et al. RSC Adv, 2021, 11(12): 6781-6790.
- [2] YAGHI O M, et al. Nature, 1995, 378(6558):703-706.
- [3] Furukawa H, et al. Science, 2013, 6149(6149). DOI: 10.1126/science.1230444.
- [4] LI J R, et al. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5):1477-1504.
- [5] ZHAO K, et al. Chemistry-A European Journal, 2020, 26(96): 16272-16276.
- [6] TANG X X, et al. Journal of Power Sources, 2020, 477(2). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228919.
- [7] OSTERRIETH J W M, et al. Bio Protoc, 2021, 16(2). DOI:10.1002/biot.202000005.
- [8] KRENO L E, et al. Chemical Reviews, 2012, 112(2):1105-1125.

- [9] ZHANG A Y, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 216. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110457.
- [10] DENG J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (41). DOI:10.1002/app.54517.
- [11] HOU Y B, et al. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(8):2 036–2 045.
- [12] XU G R, et al. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 427: 25–57.
- [13] NABIPOUR H, et al. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2020, 139(18). DOI:10.1016/j.compositesa.2020.106113.
- [14] EDDAOUDI M, et al. *Science*, 2002, 295(5554):469–472.
- [15] HUANG X C, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(10):1 557–1 559.
- [16] PAN Y C, et al. *Chemical Communications*, 2011, 47(7):2 071–2 073.
- [17] FÉREY G, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(46):6 296–6 301.
- [18] KITAGAWA S, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(18):2 334–2 375.
- [19] CAVKA J H, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42):13 850–13 851.
- [20] YANG Q Y, et al. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(32): 8 882–8 889.
- [21] SONG K P, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143653.
- [22] SHI X W, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(14):3 887–3 894.
- [23] NABIPOUR H, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105720.
- [24] LI X T, et al. *ACS Omega*, 2021, 6(51):35 548–35 558.
- [25] ZHENG Y, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138(2):905–914.
- [26] ZHANG F, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32 (8):3 266–3 277.
- [27] ZHAO X, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128737.
- [28] SHEN R Q, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(21):7 292–7 302.
- [29] 高豆豆. MOFs/磷复合阻燃剂在聚乳酸中的协同阻燃作用[D]. 长春: 长春理工大学, 2020. GAO Doudou. The synergistic flame retardancy effect of MOFs/ phosphorous flame retardant in poly(L-lactic) acid[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020.
- [30] YI L, et al. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(9):1–9.
- [31] LAACHACHI A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 117:19–22.
- [32] WANG G S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137 (1). DOI:10.1002/app.48048.
- [33] LI Z Q, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(40). DOI:10.1002/app.49214.
- [34] RHILI K, et al. *ACS Omega*, 2021, 6(9):6 252–6 260.
- [35] ZHANG J, et al. *Carbon*, 2019, 153:407–416.
- [36] CHEN C, et al. *Materials Today Communications*, 2023, 35. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105805.
- [37] BUCZKO A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107: 158–165.
- [38] FANG Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 134 (12). DOI:10.1002/app.44639.
- [39] LI M L, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(6). DOI:10.1002/app.42932.
- [40] HOU Y B, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 8 274–8 286.
- [41] MENG W H, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 314:110 885–110 896.
- [42] HAN Z D, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145682.
- [43] QI X L, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(22): 20 322–20 325.
- [44] WANG X G, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 183. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107568.