

聚乳酸本质阻燃改性研究进展

毛郑州¹ 吴彦城^{2,3} 汪朝阳^{2*}

(1.广东省云浮市公安消防支队,云浮 527300;2.华南师范大学化学与环境学院,广州 510006;
3.华南理工大学材料与工程学院,广州 510640)

摘 要 聚乳酸在纺织、包装、电子电器、汽车、航空等领域的应用日益广泛,但其本身的热稳定性差,对其进行阻燃改性已迫在眉睫。按照反应型阻燃单体的不同,综述了目前对聚乳酸本质阻燃改性的几种主要方法,展望了其未来的发展方向。

关键词 聚乳酸,阻燃剂,本质阻燃改性,反应型单体,研究进展

Research progress in inherent flame retardance modification of poly (lactic acid)

Mao Zhengzhou¹ Wu Yancheng^{2,3} Wang Zhaoyang²

(1.Yunfu Detachment,Guangdong Provincial Police Fire Corps,Yunfu 527300;
2.School of Chemistry and Environment,South China Normal University,Guangzhou 510006;
3.College of Materials Science and Engineering,South China University of Technology,
Guangzhou 510640)

Abstract Poly (lactic acid) (PLA) are widely used in textile, packaging, electronic appliance, automobile and aviation. However, due to the poor thermal stability of PLA, the flame retardance modification of PLA is becoming an imminent task. Classifying as different reactive monomer, the recent progress in reactive modification for PLA flame retardance were reviewed and their development direction was prospected.

Key words poly (lactic acid), flame retardant, inherent flame retardance modification, reactive monomer, research progress

聚乳酸(PLA)是一种由乳酸(LA)合成的无毒、可完全生物降解的聚合物,具有良好的机械性能,但其本身的热稳定性差,易燃,阻燃性能只有 UL-94 HB 级,燃烧时有熔滴现象。随着 PLA 在纺织、包装、电子电器、汽车和航空等领域的应用日益广泛,对其进行阻燃改性已迫在眉睫^[1-9]。其中,对 PLA 的阻燃改性技术,主要是对其添加复合阻燃剂进行共混,但复合阻燃剂普遍存在着添加量大、相容性差、影响高分子材料原有性能等不足^[10]。

为了在提高 PLA 阻燃性的同时又使 PLA 的性能不受太大的影响,克服一般添加型阻燃剂导致的相容性差和易析出等缺点,避免在燃烧过程中有害气体的释放造成对环境的污染和人体的伤害,若对

PLA 进行化学改性,则可得到本身就具有阻燃性能的 PLA,目前已经引起了研究者的关注^[10-12]。但是,这方面尚无全面的文献综述报道。因此,笔者按照用于 PLA 本质阻燃改性的反应性原料类型的不同,阐述了国内外这类新型 PLA 阻燃改性技术的发展。

1 磷系本质 PLA 阻燃改性

早期,用于反应型 PLA 阻燃改性的原料是含磷化合物。例如,谢吉星等^[13-14]首先通过熔融缩聚法制备了低分子链的 PLA,然后使用有机磷系阻燃剂亚磷酸三苯酯(TPPi)作为扩链剂进行扩链增稠,扩链后的产物比扩链前的结构未发生大的变化,但是其热稳定性却明显提高,经 TPPi 扩链后,其外推热

基金项目:国家自然科学基金(20772035);广东省自然科学基金(2014A030313429);广州市科技计划科学研究专项(201607010251)

作者简介:毛郑州(1983-),男,硕士,工程师,从事阻燃材料研究与防火消防工作。

联系人:汪朝阳,男,教授,从事功能材料方面的研究。

分解起始温度提高了 38℃,最大热分解温度也有所提高,且扩链后产物在 400℃时还有 9%的残余质量,这都说明 TPPi 的引入能够明显提高 PLA 的热稳定性能。

邓晶晶等^[15]研究表明将有机磷系阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物 10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)添加到 PLA 中,均能起到有效的阻燃效果,其原理是 DOPO 中的 P—H 键易与 PLA 分子中的羰基发生亲核加成反应。当 DOPO 与 PLA 反应接枝时,添加 2%(wt,质量分数,下同)DOPO 后,PLA 的极限氧指数(LOI)可达 32%,阻燃效果优良;而 DOPO-HQ 的加入,能在过氧化物引发下通过自由基共聚反应接枝,添加 5% DOPO-HQ 后,PLA 的 LOI 也能提高,达到 32%。

王玉忠院士课题组^[16]使用 1,4-丁二醇(BDO)和左旋-乳酸(L-LA)在 SnCl_2 催化下,先合成了端羟基聚乳酸(HO-PLA-OH),然后与 DOPO-HQ 和 1,6-己二异氰酸酯(HDI)发生共聚,合成了主链含有阻燃剂的聚乳酸(IFR-PLA)。相对于纯 PLA,含有 1%的 DOPO-HQ 的 IFR-PLA 在 400℃的残炭率明显提高,LOI 由 19%提高至 39%,燃烧级别能达到 UL94 V-0 级。当使用 20% IFR-PLA 与纯 PLA 混合时,其阻燃性能也大大提高,在 400℃的残炭率明显提高,LOI 达 25%~26%,燃烧级别能达到 UL94 V-2 级。

二氯磷酸酯类可以合成高分子型磷系阻燃剂^[17],并应用于 PLA 的阻燃^[18]。事实上,也可以二氯磷酸乙酯为扩链剂,使其与 HO-PLA-OH 共聚,设计、合成出一种含磷无卤本身具有阻燃性能的聚乳酸(PPLA)。将 PPLA 与纯 PLA 混熔,能够极大地改善 PLA 材料的阻燃性能。当 PPLA 的添加量为 10%时,PLA 材料的燃烧级别能达到 UL94 V-0 级,LOI 提高至 35%,释热率比纯 PLA 低,着火时间比纯 PLA 长^[19-20]。

目前,磷系阻燃剂中,磷酸酯系列资源丰富、品种多、价格低廉、用途广,是磷系阻燃剂的主要系列。但是,磷酸酯为液体,耐热性差、挥发性大、相容性差,且阻燃剂含磷量与阻燃效果大体成正比。因此,开发具有耐热性好、相容性好、易于使用等优点的固体型聚磷酸酯阻燃剂,成为磷系阻燃剂的必然趋势^[21-22]。应用于 PLA 阻燃方面,虽然目前也有应用^[23-24],但是将磷酸酯基团嵌入 PLA^[25]的本质阻

燃研究却不多^[19-20],故仍待深入开发。

2 氮系本质 PLA 阻燃改性

双胍胺、联二脲、胍盐、三聚氰胺(密胺)及其盐等都是目前应用广泛的氮系阻燃剂^[2]。其实,同时含有两个氮原子的苯并咪唑分子也具有优良的热稳定性,苯并咪唑类化合物也可被应用于阻燃剂领域^[26-29]。因此,本课题组在此类氮系本质 PLA 阻燃改性方面进行了一系列的初步尝试^[30]。

例如,将联苯四胺(DAB)与 LA 在无溶剂熔融状态下反应,先得到含羟基的苯并咪唑,其在 SnO 的催化下进一步与 LA 发生熔融聚合,可将苯并咪唑引进到 PLA 的主链中。研究表明,苯并咪唑基团的引入,使得 PLA 材料的质量损失 5%时温度($T_{5\%}$)、热分解过程终止温度(T_f)和最大热失重速率温度(T_p)均要大于纯 PLA,而且热失重区间处于更高的温度区间,可提高 PLA 的阻燃性能^[31]。

为了获得更好的阻燃性能,可以将含氮量高的 2,4,5,6-四氨基嘧啶(PTA)先与 LA 反应,得到含有 3 个末端羟基的类似苯并咪唑的嘌呤结构化合物,其在 SnO 催化下进一步与 LA 发生共聚反应,能得到聚(乳酸-2,4,5,6-四氨基嘧啶)星形聚合物[P(LA-co-PTA)]。热性能分析研究表明,星形共聚物的 $T_{5\%}$ 、 T_f 和 T_p 相对于纯 PLA 都有提高。同时,共聚物 P(LA-co-PTA)在 500℃和 600℃都有残留,说明共聚物的成炭能力比纯 PLA 强,阻燃性能提高了^[32]。

鉴于蜜胺(MA)可用于聚丙烯(PP)^[33]、尼龙 66^[34]和聚(丁二酸丁二醇酯)^[35]等高分子材料的阻燃,本课题组也尝试将 MA 引进到 PLA 中,提高 PLA 材料阻燃性能。使用 MA 作为共聚单体,与 LA 在 SnCl_2 的催化下进行熔融共聚,得到一种星形的含氮无卤阻燃型聚(乳酸-蜜胺)[P(LA-co-MA)]^[36]。研究表明,星形共聚物的 $T_{5\%}$ 、 T_f 和 T_p 相对于纯 PLA 都有提高,说明在 PLA 主链中引入蜜胺这种含氮基物质可以提高 PLA 材料的热稳定性,且共聚物的成炭能力比纯 PLA 强,在 500℃下仍有残留,阻燃性能明显提高^[37-38]。

类似地,利用邻苯二胺(OPD)、胺甲基苯并咪唑等含氮单体与 LA 的熔融共聚反应,都能生成含有苯并咪唑基团的 PLA 材料[如 P(LA-co-OPD)],作为一种新型的含氮无卤阻燃剂,可以实现 PLA 材料无卤的本质阻燃的可能性^[30,39]。总之,不同含氮

单体与 LA 熔融共聚都可得到高分子型相容性 PLA 阻燃剂,而且分子中苯并咪唑杂环越多、含氮量越高,阻燃剂的热稳定性能越强、阻燃效果越好^[30]。

其他的高含氮量杂环阻燃剂也可应用于 PLA 的阻燃^[40],若利用磷-氮协同效应阻燃功效更好^[41-42],因此具有腈腈类结构的杂环阻燃剂近年来在 PLA 阻燃中受到重视^[43-44]。但是,将腈腈类杂环结构嵌入 PLA 链中的本质阻燃剂研究,尚待深入。

3 其他的 PLA 本质阻燃改性

近年来,金属氧化物复合材料用于 PLA 阻燃改性的研究引人注目^[45-46],其中也有通过反应引入 PLA 中实现本质阻燃改性报道。例如,Sun 等^[47-48]利用表面羟基化的 MgO 与 LA 发生共聚,得到含有 MgO 的 PLA 阻燃材料。与纯 PLA 材料相比,MgO 改性后的聚合物材料的阻燃性能得到了一定程度的提高,耐热性取得了显著改善。

最近,杨立新等^[49]利用 BDO 引发丙交酯的开环聚合,先合成了 HO-PLA-OH,然后依次与 HDI 和二溴新戊二醇发生共聚,得到了含溴阻燃剂的 PLA 基聚氨酯。研究表明,含溴阻燃剂的引入能够明显提高材料的阻燃性能,且材料的阻燃性能随着溴质量分数的增加而增强。当溴含量为 8.6%,其 LOI 可达 28%,属于难燃级别材料。

4 结语

高分子型阻燃剂具有挥发性小、迁移性较低的特点,可以长时间维持阻燃性能,符合阻燃剂发展的方向^[50]。PLA 本质阻燃改性,实际上开发了一类含有 PLA 链段的高分子型阻燃剂,因此其应用时具有更好的相容性,这使其具有广阔的应用前景。可以预见,随着 PLA 阻燃改性的不断深入,人们将会基于 PLA 本质阻燃改性原理,设计出更加廉价易得、高效实用的 PLA 阻燃剂。

参考文献

[1] 常少坤,任杰.聚乳酸的阻燃改性研究进展[J].塑料,2010,39(4):85-88.

[2] 周旋,武永刚,李娟,等.聚乳酸阻燃改性研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(8):98-103.

[3] 林海娟,方建勇,董丽松.聚乳酸阻燃性能的研究进展[J].高分子通报,2012(3):45-52.

[4] 杨舒宇,李建峰,徐菲,等.聚乳酸的阻燃改性研究进展[J].化工新型材料,2014,42(8):31-33.

[5] 李志,韦平,任文坛,等.新型聚乳酸阻燃体系研究进展[J].中国塑料,2014,28(6):2-7.

[6] 周露,王新龙.聚乳酸的无卤阻燃研究进展[J].现代塑料加工应用,2014,26(6):60-63.

[7] 张胜,陈宸,谷晓昱,等.聚乳酸的无卤阻燃研究进展[J].塑料,2015,44(4):6-17.

[8] 陈雅君,毛小军,王超,等.聚乳酸的阻燃改性研究进展[J].中国塑料,2015,44(4):6-17.

[9] 何小丽.聚乳酸的增韧阻燃改性研究进展[J].广东化工,2016,43(4):54-56.

[10] 王玉忠.生物基高分子材料的本质阻燃研究[C].天津:全国高分子学术论文报告会,2009.

[11] 杨保平,陈碧碧,郭军红,等.新型本质阻燃高分子材料研究进展[J].化工新型材料,2016,42(8):26-28.

[12] 车晶,杨荣杰,李定华.阻燃聚乳酸树脂研究进展[J].高分子材料科学与工程,2016,42(8):26-28.

[13] 谢吉星.熔融缩聚扩链法制备高分子量聚乳酸[D].北京:北京理工大学,2007.

[14] 谢吉星,杨荣杰.亚磷酸三苯酯扩链制备高分子量聚乳酸[J].高分子材料科学与工程,2008,24(1):20-23.

[15] 邓晶晶,黄宇,羊森林,等.有机磷系化合物反应阻燃聚乳酸的机理与性能[J].工程塑料应用,2009,37(11):54-57.

[16] Yuan X Y, Wang D Y, Chen L, et al. Inherent flame retardation of bio-based poly(lactic acid) by incorporating phosphorus linked pendent group into the backbone[J]. Polym Degrad Stab, 2011, 96(9):1669-1675.

[17] Mauldin T C, Zamarano M, Gilman J W, et al. Synthesis and characterization of isosorbide-based polyphosphonates as biobased flame-retardants [J]. Polym Chem, 2014, 5(17): 5139-5146.

[18] Liao F H, Ju Y Q, Dai X, et al. A novel efficient polymeric flame retardant for poly(lactic acid) (PLA): synthesis and its effects on flame retardancy and crystallization of PLA [J]. Polym Degrad Stab, 2015, 120:1669-1675.

[19] Wang D Y, Song Y P, Lin L, et al. A novel phosphorus-containing poly(lactic acid) toward its flame retardation [J]. Polymer, 2011, 52(2):233-238.

[20] 王德义,宋艳明,汪秀丽,等.含磷无卤阻燃型聚乳酸及其制备方法和由其共混的阻燃材料.ZL:200810147907.5[P].2011-08-31.

[21] 汪朝阳,赵耀明.聚磷酸酯阻燃剂研究进展[J].塑料,2003,32(3):1-8.

[22] 李雄武,汪朝阳,侯晓娜,等.可降解磷酸酯聚合物的合成与应用研究进展[J].化学研究,2006,17(1):97-100.

[23] Wei L L, Wang D Y, Chen H B, et al. Effect of a phosphorus-containing flame retardant on the thermal properties and ease

- of ignition of poly(lactic acid)[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(9):1557-1561.
- [24] Jing J, Zhang Y, Tang X L, et al. Synthesis of a highly efficient phosphorus-containing flame retardant utilizing plant-derived diphenolic acids and its application in poly lactic[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(54):49019-49027.
- [25] Wang Z Y, Li X W, Li J N, et al. Synthesis of poly(lactic acid)-poly(phenyl phosphate) via direct polycondensation and its characterization[J]. *J Polym Res*, 2009, 16(3):255-261.
- [26] 王卓渊. 1,4-双(2-苯并咪唑基)苯的合成和荧光性质改进[J]. *化工技术与开发*, 2009, 38(6):1-3.
- [27] 王会娅. 新型单组分磷氮膨胀阻燃剂的合成[J]. *化学研究*, 2010, 21(1):32-35.
- [28] 盛丽, 徐宏杰, 房建华, 等. 可溶性共聚型聚苯并咪唑的合成及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(7):1461-1464.
- [29] 毛郑州, 李建晓, 薛福玲, 等. 阻燃剂苯并咪唑的微波合成研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2012, 24(4):497-502.
- [30] 汪朝阳, 熊金峰. 一种相容性聚乳酸阻燃剂的制备方法. ZL: 201210207082.8[P]. 2014-02-05.
- [31] Xiong J F, Luo S H, Wang Q F, et al. Synthesis and characterization of a novel flame retardant, poly(lactic acid-co-3,3'-diaminobenzidine)[J]. *Des Monomers Polym*, 2013, 16(4):389-397.
- [32] Xiong J F, Wang Q F, Peng P, et al. Design, synthesis and characterization of a potential flame retardant poly(lactic acid-co-pyrimidine-2,4,5,6-tetramine) via direct melt polycondensation[J]. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(10):40275.
- [33] Weil E D, Lewin M, Lin H S. Enhanced flame retardancy of polypropylene with magnesium hydroxide, melamine and novolac[J]. *J Fire Sci*, 1998, 16(5):383-404.
- [34] Li L Y, Chen G H, Liu W, et al. The anti-dripping intumescent flame retardant finishing for nylon-6,6 fabric[J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94(6):996-1000.
- [35] Wang X, Song L, Yang H Y, et al. Synergistic effect of graphene on antidripping and fire resistance of intumescent flame retardant poly(butylene succinate) composites[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(9):5376-5383.
- [36] 关丽涛, 熊金峰, 汪朝阳, 等. 密胺改性聚乳酸工艺研究[J]. *塑料科技* 2013, 41(8):70-73.
- [37] Mo G Z, Xiong J F, Peng P, et al. Structural characterization of serial novel star-shaped biodegradable material poly(lactic acid-co-melamine)[J]. *Adv Mater Res*, 2013, 781-784:491-494.
- [38] Xiong J F, Huo J P, Peng P, et al. Performance characterization of a novel flame retardant material poly(lactic acid-co-melamine)[J]. *Adv Mater Res*, 2013, 781-784:479-482.
- [39] 莫广珍, 吴彦珍, 王群芳, 等. 胺甲基苯并咪唑改性聚乳酸的合成与表征[C]. 苏州: 全国高分子学术论文报告会, 2015.
- [40] Chen Y J, Mao X J, Qian L J, et al. Flammability and anti-dripping behaviors of polylactide composite containing hyper-branched triazine compound[J]. *Integr Ferroelectr*, 2016, 172(1):10-24.
- [41] Xi W, Qian L J, Qiu Y, et al. Flame-retardant behavior of bi-group molecule derived from phosphaphenanthrene and triazine groups on polylactic acid[J]. *Polym Adv Technol*, 2016, 27(6):781-788.
- [42] Zhao X M, Guerrero F R, Lorca J, et al. New superefficiently flame-retardant bioplastic poly(lactic acid): flammability, thermal decomposition behavior, and tensile properties[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4(1):202-209.
- [43] Jiang P, Gu X Y, Zhang S, et al. Synthesis, characterization, and utilization of a novel phosphorus/nitrogen-containing flame retardant[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(11):2974-2982.
- [44] Tao K, Li J, Xu L, et al. A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: design, synthesis and application in flame retardant polylactide[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(7):1248-1254.
- [45] Cao Y, Ju Y Q, Liao F H, et al. Improving the flame retardancy and mechanical properties of poly(lactic acid) with a novel nanorod-shaped hybrid flame retardant[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(18):14852-14858.
- [46] Zhou L, Ju Y Q, Liao F H, et al. Improve the mechanical property and flame retardant efficiency of the composites of poly(lactic acid) and resorcinol di(phenyl phosphate)(RDP) with ZnO-coated kenaf[J]. *Fire Mater*, 2016, 40(1):129-140.
- [47] Wang B B, Sun X S, Klabunde K. Poly(lactic acid)/multi-hydroxyl magnesium oxide nanocomposites prepared by melt compounding[J]. *J Biobased Mater Bio*, 2009, 3(2):130-138.
- [48] Li Y H, Sun X S. Preparation and characterization of polymer-inorganic nanocomposites by in situ melt polycondensation of l-lactic acid and surface-hydroxylated MgO[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11:1847-1855.
- [49] 杨立新, 胡秀丽, 黄宇彬, 等. 阻燃型聚乳酸基聚氨酯的合成与表征[J]. *应用化学*, 2016, 33(1):47-52.
- [50] 廖逢辉, 王通文, 王新龙. 含磷高分子阻燃剂的研究进展[J]. *塑料助剂*, 2015(2):6-10.

收稿日期:2017-01-03

修稿日期:2017-03-01