http://pmse.scu.edu.cn

改性粉煤灰协同含硅-氮木质素/聚磷酸铵在阻燃聚乳酸中的应用

宋 艳[1], 李婉秋[1], 仓红燕[1], 林 肯[1], 单雪影[2], 李锦春[1]
(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:文中以煤炭发电厂的副产物-粉煤灰(FA)为主要原料,盐酸多巴胺和三羟甲基氨基甲烷为改性剂,通过一步法制备了粉煤灰基协效剂(FA@PDA);将 FA@PDA 与自制含硅-氮木质素(Si-NLig)及聚磷酸铵(APP)复配,对聚乳酸(PLA)进行阻燃改性制备了阻燃 PLA,对材料的阻燃性能、力学性能、热稳定性能和燃烧行为进行了研究。结果表明,FA@PDA 的引入可有效提高阻燃 PLA 的阻燃性能,添加 2% 的 FA@PDA 可使阻燃 PLA 的 LOI 值达 32.0%,UL-94 过 V-0 级,优于未加协效剂阻燃 PLA 的 27.0% 和 V-2 级。此外,协效剂的引入改善了膨胀阻燃 PLA 的力学性能,提高了其高温残留量。锥形量热测试结果发现,与 8IFR/PLA 相比,2FA@PDA-8IFR/PLA 的点燃时间(TTI)由 66 s 延长至 72 s,总释热量(THR)和热释放速率峰值(pHRR)均有降低,火灾安全性提高。阻燃机理研究发现,FA@PDA 的引入使阻燃剂在气相和凝聚相阻燃中均发挥了较好的阻燃效果。

关键词:改性粉煤灰;含硅-氮木质素基成炭剂;聚乳酸;协效阻燃
中图分类号:TQ323.4 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)05-0147-10

随着可持续发展的理念日益加深,人们不断寻找可生物降解的聚合物来替代传统塑料[1],其中,聚乳酸(PLA)作为生物基可降解塑料,逐渐成为建筑材料、电子电器、汽车材料等领域最有前途的生物材料之一[2],这些应用领域对材料的耐火性具有较高的要求[3]。但是,聚乳酸是由 C,H 和 O 元素组成的简单链状分子[4],易燃[5,6],且燃烧过程中的熔滴现象严重[7],在实际应用中存在巨大的安全隐患。因此,提高聚乳酸的阻燃性能对拓宽其应用领域具有重要的意义。膨胀型阻燃剂(IFR)因低烟、少毒、环境友好等特点广泛用于阻燃 PLA 领域。在 IFR 实际应用中,要达到理想的阻燃性能常需较高的添加量,这会恶化材料的力学性能。协效剂的引入,可有效解决上述问题。Li 等[8]研究了有机改性蒙脱土与 APP/MA/PER 膨胀阻燃体系在 PLA 中的协效阻燃作用,当 APP,MA 和 PER 三者质量比为 3∶1∶1,总添加量为 15%,有机改性蒙脱土质量分数为 5% 时,PLA 复合材料的阻燃性能最优,UL-94 垂直燃烧过 V-0 级别,优于同等条件下单独使用 IFR 的体系。此外,闫永欣等[9]研究了磷钨酸(PWA)在膨胀阻燃聚乳酸(IFR/PLA)中的协效阻燃作用,当 IFR 与 PWA 总添加量为 20%,两者质量比为 9∶1 时,材料的阻燃性能达到最佳,LOI 值高达 41.7%,UL-94 过 V-0 级,而单独添加 IFR 的 PLA 的 LOI 值为 37.0%,UL-94 仅达 V-2 级,原因可能是 IFR 和磷钨酸协同阻燃使 PLA 表面形成了高质量炭层,隔绝了外部的热量和氧气,从而提高了阻燃性能。此外,炭黑、粉煤灰等填料也常作为协效剂,用于阻燃高分子材料领域[10,11]。

粉煤灰(FA)作为煤炭发电站在近 1000 ℃产生的副产物,其主要成分为 SiO_2, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等[12]。目前,大多数 FA 主要用于水泥、混凝土的制造等低值化应用领域,其余的被填埋处理,这造成了

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0057
收稿日期: 2025-08-31
基金项目: 江苏省科技厅产学研联合创新资金资助项目(BY2019080); 国家自然科学基金资助项目(51473024)
通讯联系人: 宋艳, 主要从事生物基阻燃高分子材料的研究, E-mail: ysong@cczu.edu.cn

极大的资源浪费。因此,许多研究人员为了提高粉煤灰的应用附加值,将其应用到塑料、涂料等高分子材料领域,这样不仅可降低材料的生产成本,也获得了更大的环保效益[13]。FA 作为协效剂在阻燃高分子领域中受到广泛关注。有文献报道[14],在膨胀阻燃聚丙烯(APP/PER/PP)中引入质量分数 1% 的 FA,阻燃聚丙烯的 LOI 值从 30% 增加至 32.8%,同时力学性能得到了提高。此外,FA 还可用于膨胀阻燃聚乳酸(APP/MEL/PLA)中,能改善 PLA 的阻燃性能。另外,Nguyen 将硬脂酸改性的 FA 用于环氧树脂(EP)中,发现添加质量分数 5% FA 可提高 EP 的阻燃性能[15]。

基于此,本文以改性粉煤灰(FA@PDA)为协效剂,以自制含硅-氮木质素基成炭剂(Si-NLig)与 APP 复配成膨胀型阻燃剂(IFR),研究了两者在聚乳酸中的协效阻燃作用,重点考察了 FA@PDA 对阻燃 PLA 的阻燃性能、热稳定性能、燃烧行为的影响,并对其阻燃机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乳酸:4032D,美国 Nature Work 有限公司;聚磷酸铵(APP):工业级,江门高端化工科技有限公司;碱木质素(Lig):工业级,济南扬海化工有限公司;粉煤灰:工业级,北京低碳清洁能源研究院;盐酸多巴胺、十二烷基三甲氧基硅烷(93%):上海阿拉丁生化科技有限公司;三羟甲基氨基甲烷(Tris):分析纯,上海吉至生化科技有限公司;六水合三氯化铁($FeCl_3\cdot 6H_2O$)、无水乙醇:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

密炼机:SU-70C 型,常州苏研科技有限公司;平板硫化机:YF-8017 型,扬州源峰检测设备有限公司。

1.2 粉煤灰的改性

先将 2.00 g 盐酸多巴胺溶解于 250 mL 去离子水中,再加入 0.95 g $FeCl_3\cdot 6H_2O$,然后加入 2.42 g 三羟甲基氨基甲烷。最后加入 2.00 g FA。将反应混合物在室温连续搅拌 48 h,离心收集黑色固体,用去离子水洗涤至滤液 pH 为中性,然后在 60 ℃真空烘箱中烘干样品,即得改性粉煤灰(FA@PDA)。

1.3 生物基成炭剂的制备

基于文献[16],生物基成炭剂(Si-NLig)的制备过程如下。称取 0.8 g γ-氨丙基三甲氧基硅烷加入到乙醇-水(质量比为 95∶5)体系中,溶液约为 80 mL;然后将 8.0 g 干燥后的碱木质素加入到体系中,超声分散 3 h;将超声后的混合物放至 105 ℃的鼓风烘箱中干燥 12 h。反应结束后,将产物研磨成粉末,置于 80 ℃真空烘箱中干燥至恒量,得到目标产物 Si-NLig。

1.4 阻燃聚乳酸的制备

以 PLA 为基体材料,APP 和生物基成炭剂按照质量比 4∶1 复配成膨胀型阻燃剂(总添加量为 8%),以 FA@PDA 为协效剂,按照 Tab.1 配方,通过熔融共混法制备一系列阻燃 PLA 复合材料,研究 FA@PDA 添加量对阻燃 PLA 复合材料阻燃性能的影响。首先将密炼机温度设为 180 ℃,转速设置为 30 r/min,然后按配方称取试样,在密炼机中熔融共混 5 min。将

Tab. 1 Formula of PLA and Flame retardant PLA composites

Sample	w(PLA)/%	w(APP)/%	w(Si-NLig)/%	w(FA)/%	w(FA@PDA)/%
PLA	100.0	0	0	0	0
8IFR/PLA	92.0	6.4	1.6	0	0
2FA@PDA/PLA	98.0	0	0	0	2.0
0.5FA@PDA-8IFR/PLA	91.5	6.4	1.6	0	0.5
1FA@PDA-8IFR/PLA	91.0	6.4	1.6	0	1.0
2FA@PDA-8IFR/PLA	90.0	6.4	1.6	0	2.0
3FA@PDA-8IFR/PLA	89.0	6.4	1.6	0	3.0

熔融样品取出后,用平板硫化机将样品在压力 10 MPa、温度 180 ℃压片,压制成型后裁成标准样条进行性能测试。

1.5　测试与表征

1.5.1　傅里叶变换红外光谱分析:利用美国 Nicolt Avatar370 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品所含基团进行测试。取一定量的样品粉末与溴化钾压片制样,采用透射法,扫描范围为 400~4000 cm^{-1}。

1.5.2　热重分析:利用美国 PerkinElmer 公司的 STA 6000 型热重分析仪(TGA)对样品在氮气和空气气氛中的热失重过程进行测试。升温速率为 20 ℃/min,温度范围为 30~800 ℃。

1.5.3　阻燃性能测试:按照国标 GB/T 2406—2008《塑料 用氧指数法测定燃烧行为》,采用南京市江宁县分析仪器厂 JF-3 型氧指数测试仪测试 PLA 及阻燃 PLA 的极限氧指数,样品尺寸为 125 mm×6.5 mm×3 mm。

按照国标 GB/T 2408—2021《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》,采用南京市江宁县分析仪器厂 CZF-2 型垂直燃烧测定仪测试 PLA 的垂直燃烧等级,样品尺寸为 125 mm×13 mm×3 mm。

1.5.4　力学性能测试:按照国标 GB/T 1040.2—2006《塑料拉伸性能的测定》,采用深圳凯强利机械有限公司 CTM5504 型万能力学测试机测试 PLA 及阻燃 PLA 的拉伸强度,每个样品测试 5 次,样品厚度为 2 mm,拉伸速率为 20 mm/min。按照国标 GB/T 1843—2008,采用深圳三思纵横科技股份有限公司 PTM1200-B1 型悬臂梁冲击试验机测试 PLA 及阻燃 PLA 的冲击强度,样品厚度为 4 mm,缺口深度为 2 mm。

1.5.5　锥形量热分析:采用英国 Fire Testing Technology 公司 FTT Icone Min 型锥形量热仪(CONE),对纯 PLA 及阻燃 PLA 进行测试。辐射热流量固定为 35 kW/m^2。

1.5.6　拉曼光谱分析:采用美国 Thermo Fisher 的 DXR3 型拉曼光谱仪(Raman)对燃烧行为测试后残炭的石墨化程度进行表征。

1.5.7　热重-红外联用分析:采用美国 PerkinElmer 公司的 TL8000 型热重-红外联用分析仪(TG-IR)分析 PLA 及阻燃 PLA 热分解过程中产生气体的红外谱图。称取 15~20 mg 样品,氮气氛围,升温速率为 20 ℃/min,温度范围为 30~800 ℃。

1.5.8　扫描电子显微镜(SEM)分析:采用日本电子株式会社公司 JSM-IT100 型 SEM 对 PLA 和阻燃 PLA 锥形量热测试后的残炭表面形貌进行观察。试样均进行了喷金处理,加速电压为 10 kV。

2　结果与讨论

2.1　FA@PDA 的结构表征

FA@PDA 的红外光谱图见 Fig.1。FA 的谱图中,3431 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 处较宽的吸收峰为—OH 的伸缩振动峰,1093 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的伸缩振动峰,455 cm^{-1} 为 Si—O 的弯曲振动峰,554 cm^{-1} 为 Al—O 的伸缩振动峰。与 FA 相比,FA@PDA 存在类似的特征吸收峰,同时还出现了新的特征吸收峰,1478 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 为苯环的变形振动峰,1263 cm^{-1} 为 C—N 的弯曲振动峰,3400 cm^{-1} 出现了芳香族仲胺 N—H 的伸缩振动峰,3400 cm^{-1} 和 3200 cm^{-1} 为脂肪伯胺的伸缩振动峰。可见,成功制备了 FA@PDA。

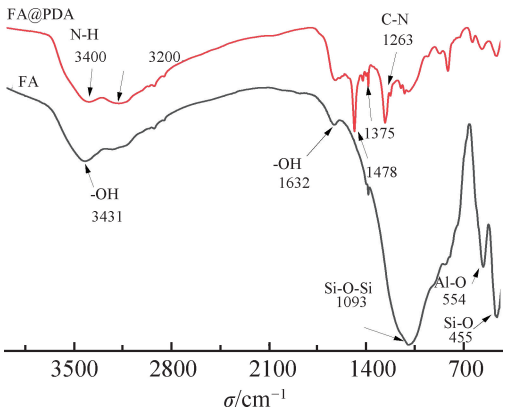


Fig. 1　FT-IR spectra of FA@PDA

2.2　FA@PDA 的热稳定性能分析

FA 和 FA@PDA 在氮气中的 TGA 曲线和 DTG 曲线见 Fig.2。从图中可以看出,FA 在高温时质量有轻微的降低,这可能是由于吸附水损失造成的。表面改性后出现较为明显的降解行为,这可能是包覆在 FA 表面的 PDA 降解所致,说明 FA@PDA 成功制备。此外,FA@PDA 的 $T_{5\%}$ 为 233 ℃,满足材料的实际加工需求。

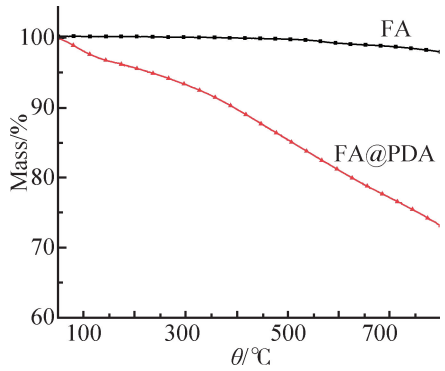


Fig. 2 TGA curves of FA and FA@PDA in N_2

2.3 阻燃聚乳酸的阻燃性能分析

纯 PLA(PLA0),8IFR/PLA 和 FA@PDA-8IFR/PLA 的极限氧指数(LOI)值和 UL-94 垂直燃烧等级见 Tab.2。由表可知,纯 PLA 易燃,LOI 值只有 19.5%,垂直燃烧没有级别。8IFR/PLA 的 LOI 值大幅提高至 26%,但垂直燃烧只有 V-2 级,滴落物点燃脱脂棉。FA@PDA 的引入可有效提高阻燃 PLA 的 LOI 值,且随着 FA@PDA 添加量增加,LOI 值逐渐增加,垂直燃烧也得到了改善,第 1 次点燃后燃烧时间(t_1)呈降低趋势,在添加量高于 0.5% 时,二次点燃后离火自熄($t_2=0$);当 FA@PDA 添加量为 2% 时,阻燃聚乳酸(2FA@PDA-8IFR/PLA)的阻燃性能最优,LOI 值提高至 32%,垂直燃烧过 V-0 级。而单独添加 2%FA@PDA 时,2FA@PDA/PLA 的 LOI 值仅为 20.5%,垂直燃烧只有 V-2 级。可见,FA@PDA 与 IFR 之间存在较好的协效作用。原因可能是 FA@PDA 中苯环结构及金属铁离子的引入提升了阻燃体系的成炭能力,同时存在的 SiO_2 和 Al_2O_3 能够促进阻燃 PLA 燃烧过程中在表面形成更加致密的炭层[17],有效隔绝热量和氧气,防止底层基材的持续燃烧,从而使材料阻燃性能提高。基于上述研究结果,选择 PLA 和 8IFR/PLA 作为比较对象,对 2FA@PDA-8IFR/PLA 的热稳定性能、燃烧行为,燃烧后炭层的结构与形貌以及燃烧过程中的气相组分进行详细研究。

Tab. 2 LOI and UL-94 testing results of PLA and flame-retardant PLA

Samples	LOI/%	UL-94 vertical burning				
		t_1/s	t_2/s	Rating	Dripping	Ignition cotton
PLA0	19.5	>60		NR	Yes	Yes
8IFR/PLA	26.0	6	1	V-2	Yes	Yes
2FA@PDA/PLA	20.5	8	8	V-2	Yes	Yes
0.5FA@PDA-8IFR/PLA	28.5	3	2	V-2	Yes	Yes
1FA@PDA-8IFR/PLA	30.5	2	0	V-2	Yes	Yes
2FA@PDA-8IFR/PLA	32.0	1	0	V-0	Yes	No
3FA@PDA-8IFR/PLA	32.5	1	0	V-2	Yes	Yes

2.4 阻燃聚乳酸的力学性能分析

含有不同 FA@PDA 添加量的阻燃 PLA 力学性能结果见 Tab.3。纯 PLA 的拉伸强度为 70 MPa,断裂伸长率为 9.2%,冲击强度为 3.6 kJ/m^2。阻燃剂的加入使材料力学性能有所下降,这是高分子材料中加入膨胀型阻燃剂的典型特征之一[18]。0.5% FA@PDA 的引入使阻燃 PLA 的拉伸强度降至 61.0 MPa(优于 8IFR/PLA 的 55.9 MPa),随着添加量增加,拉伸强度呈现下降趋势。在低添加量时,断裂伸长率和冲击强度均有明显改善,说明少量 FA@PDA 的加入促进了阻燃剂在 PLA 中的分散。

2.5 阻燃聚乳酸的热稳定性能

Fig.3 为 PLA,8IFR/PLA 和 2FA-8IFR@PDA/PLA 在空气气氛中的 TGA 和 DTG 曲线,相关重要热降解参数见 Tab.4。纯 PLA 的初始降解温度($T_{5\%}$)为 337 ℃,400 ℃时几乎完全降解,没有残留;呈现出 1 个降解阶段,最大热失重速率(V_{max})所对应的温度(T_{max})为 372 ℃。与纯 PLA 相比,2 种阻燃

Tab. 3　Mechanical properties of PLA flame-retarded by FA@PDA synergized with IFR

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Impact strength/(kJ·m^{-2})
PLA	70.0±4.6	9.2±0.8	3.6±0.4
8IFR/PLA	55.9±0.7	10.1±0.6	4.9±0.3
0.5FA@PDA-8IFR/PLA	61.0±1.3	12.2±1.1	8.1±0.1
1FA@PDA-8IFR/PLA	59.1±0.5	12.0±0.4	5.6±0.6
2FA@PDA-8IFR/PLA	45.1±2.5	8.5±1.1	3.2±0.7
3FA@PDA-8IFR/PLA	47.2±3.4	8.5±0.2	2.4±0.2

PLA 同样存在 1 个降解阶段,$T_{5\%}$ 和 T_{max} 变化较小;但阻燃 PLA 的 V_{max} 显著降低,且 700 ℃时具有较高的残留量。2FA@PDA-8IFR/PLA 的 V_{max} 最低,较纯 PLA 降低了近 15%,残留量高达 7.7%,高于 8IFR/PLA。原因可能是 FA@PDA 与 IFR 之间表现出较好的协效作用,促进了 PLA 有效成炭,且形成的炭层更加致密、稳定,从而使得阻燃 PLA 具有较高的炭残留量。

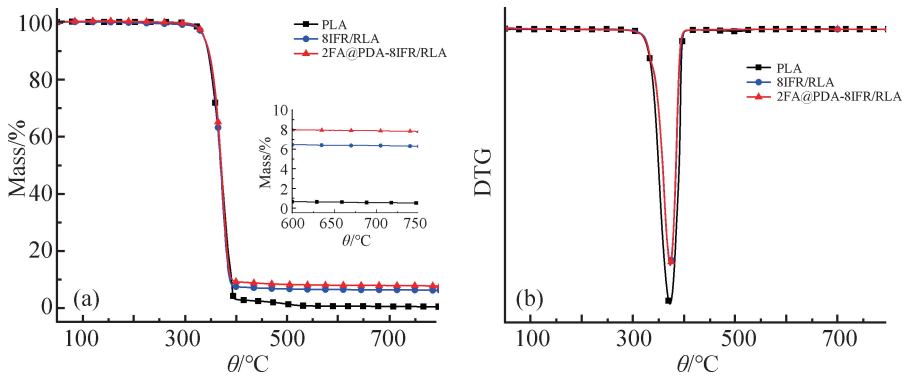


Fig. 3　(a) TGA and (b) DTG curves of PLA and flame retardant PLA in air

Tab. 4　TGA data of PLA and flame-retardant PLA in air

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	V_{max}	Residue at 700 ℃/%
PLA	337	372	65.7	0.0
8IFR/PLA	336	373	56.3	6.2
2FA@PDA-8IFR/PLA	338	373	56.1	7.7

2.6　阻燃聚乳酸的燃烧行为分析

采用锥形量热仪对纯 PLA 和阻燃 PLA 的燃烧行为进行了研究。Fig.4 为纯 PLA 和阻燃 PLA 的热释放速率(HRR)和总释放热(THR)随时间变化的曲线,点火时间(TTI)、热释放速率峰值(pHRR)和 THR 等参数见 Tab.5。纯 PLA 的 TTI 为 74 s,阻燃剂的加入使得 PLA 的 TTI 缩短,这是膨胀型阻燃体系的典型特征[18]。原因可能是阻燃剂受热先于基体分解,有利于形成隔热、隔氧的炭层,最终达到保护底层基体的作用。从 Fig.4(a)中可以看出,与 PLA 相比,阻燃 PLA 的 pHRR 明显降低,8IFR/PLA 的 pHRR 由 365 kW/m^2 降至 310 kW/m^2,且达到 pHRR 所用时间(t_{pHRR})缩短,这可能是由于阻燃剂促进了稳定炭层的快速形成。引入 FA@PDA 后,2FA@

PDA-8IFR/PLA 的 pHRR 达到最低值，为 302 kW/m^2，原因可能是 PDA 有效地将 FA 包覆，且 PDA 在燃烧时会产生炭层，导致 FA 无法脱落，从而形成致密炭层，起到隔绝外界热量的作用。

THR 是评估火灾强烈程度的参数之一。从 Fig.4(b)可知，纯 PLA 的总释热量达到 62.5 MJ/m^2，在火灾中会导致火势的迅速蔓延，造成严重灾难。8IFR/PLA 的 THR 显著降低，主要是由于阻燃剂较快形成稳定炭层，从而隔热、隔氧。协效剂引入后，阻燃 PLA 的 THR 进一步降低，其中，2FA@PDA-IFR/PLA 的 THR 最低，降至 49.2 MJ/m^2，与纯 PLA 相比，降幅超过 20%。由 PLA 及阻燃 PLA 的质量残留曲线(Fig.4(c))可以看到，纯 PLA 燃烧后燃烧完全，无质量残留，添加 8% IFR 后，PLA 的残留量提高至 5.5%，FA@PDA 的引入使阻燃 PLA 的质量残留进一步增加，残留质量达到 8.6%，相较于前者提高了 17.8%。这与前述 FA@PDA-IFR/PLA 的热稳定性能分析结果相一致。

此外，火灾性能指数(FPI)为 TTI 与 pHRR 的比值，是评价火灾安全的重要指标。FPI 值越低，说明发生火灾的可能性越大。PLA 的 FPI 为 0.203，8IFR/PLA 的 FPI 上升至 0.213，这是由于阻燃剂的引入降低了 PLA 发生火灾的可能性。引入协效剂后，2FA@PDA-8IFR/PLA 的 FPI 值提升至 0.238，这

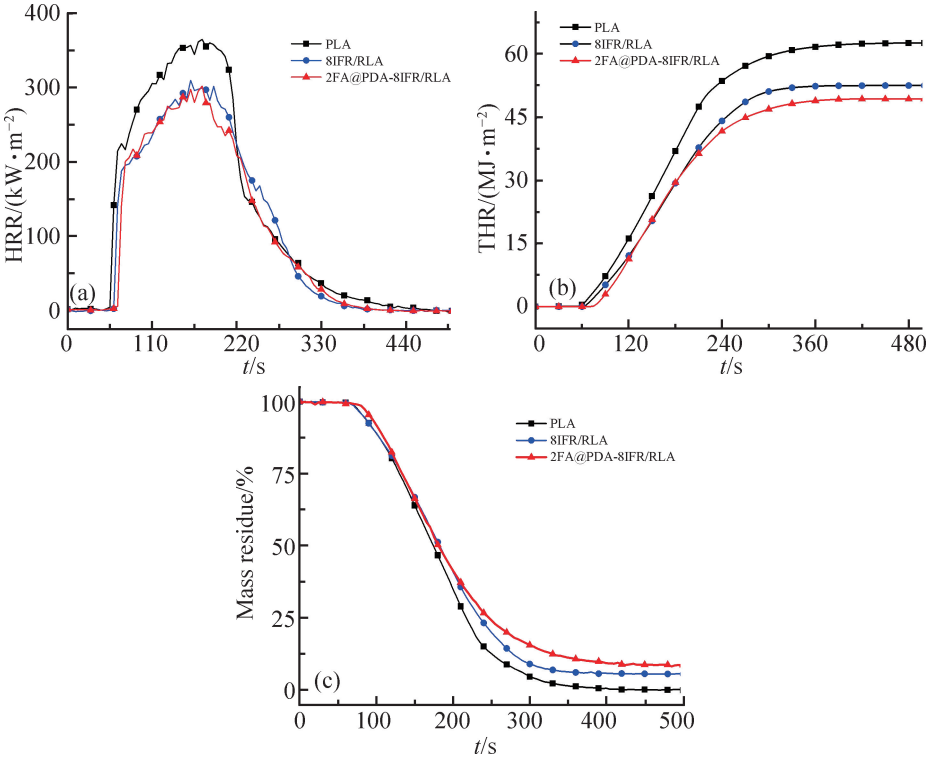


Fig. 4 (a) HRR, (b) THR and (c) mass residue curves of pure PLA and flame retardant PLA

Tab. 5 Cone calorimetry testing results of pure PLA and flame-retardant PLA

Samples	TTI /s	t_{pHRR} /s	pHRR /(kW·m^{-2})	THR /(MJ·m^{-2})	FPI /(m^2·s·kW^{-1})	Mass residue /%
PLA	74	175	365	62.5	0.203	0
8IFR/PLA	66	160	310	52.5	0.213	5.5
2FA@PDA-8IFR/PLA	72	175	302	49.2	0.238	8.6

极大地降低了 PLA 发生火灾的可能性。原因可能是 PDA 包覆在 FA 表面,能协同 IFR 产生更多炭层保护基体材料,从而阻止其燃烧。这与 pHRR 和 THR 降低现象相一致。

2.7　阻燃机理

2.7.1　凝聚相分析:锥形量热残炭的石墨化程度可以通过拉曼光谱进行分析,数据见 Fig.5 和 Tab.6。由图可知,IFR/PLA 和协效阻燃 PLA 中出现了 2 个特征峰,分别是 1360 cm^{-1} 处无定形炭 sp^3 振动的 D 峰和 1582 cm^{-1} 处完全石墨化炭 sp^2 振动的 G 峰,特征峰经过平滑处理后使用高斯拟合来计算各个分峰的面积,R 值为 D 峰面积(A_D)与 G 峰面积(A_G)的比值,与石墨化程度呈反比,结果见 Tab.6。由表可知,2FA@PDA-8IFR/PLA 的石墨化程度高于 8IFR/PLA,说明引入协效剂 FA@PDA 有利于石墨化炭层的产生,高石墨化程度能有效提高残炭的结构刚度,并在燃烧过程中更好地阻止火焰与 PLA 接触,减缓

Tab. 6　Raman spectroscopic analysis of carbon layer of 8IFR/PLA and 2FA@PDA-8IFR/PLA

Sample	A_D	A_G	A_D/A_G
8IFR/PLA	1211	613	1.97
2FA@PDA-8IFR/PLA	1224	675	1.81

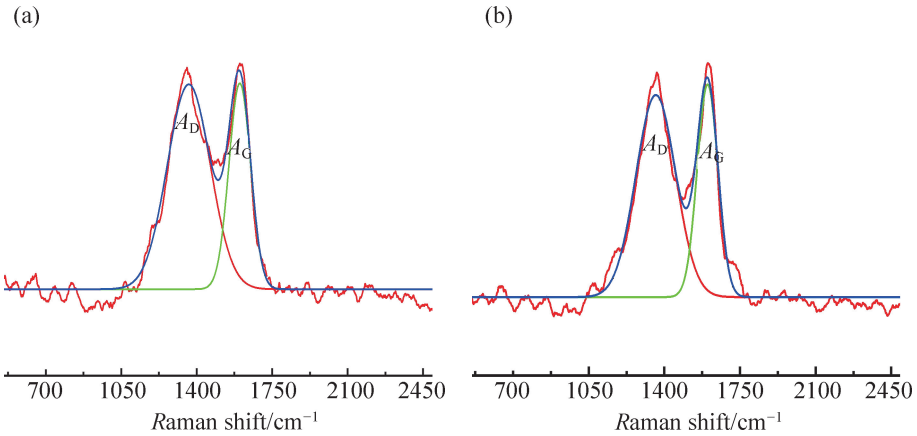


Fig. 5　Raman spectra of residual char of (a) 8IFR/PLA and (b) 2FA@PDA-8IFR/PLA

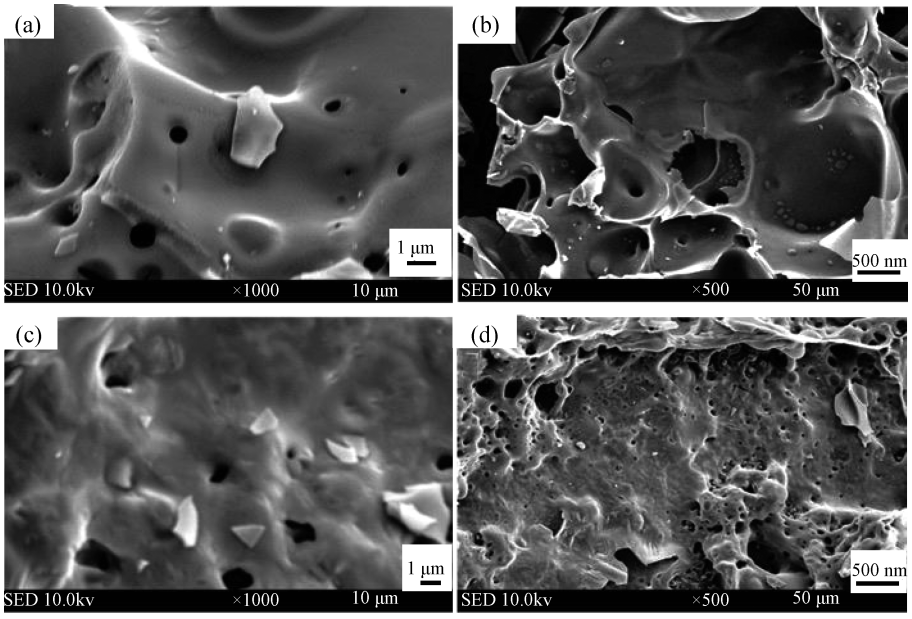


Fig. 6　SEM images for impact fractured cross section of (a, b) 8IFR/PLA and (c, d) 2FA@PDA-8IFR/PLA

其在火灾条件下的质量损失速度,从而降低热释放速率峰值和总释热量,这与上述锥形量热结果分析相一致。

Fig.6 为 8IFR/PLA 和 2FA@PDA-8IFR/PLA 锥量测试残炭的 SEM 照片。由 Fig.6(a, b)可知,8IFR/PLA 的炭层连续致密,仅有较小的分散型孔洞,说明材料在燃烧时,气体释放速率与基体的交联度不匹配。2FA@PDA-8IFR/PLA 所形成炭层具备蜂窝状的特性,同时所形成的膨胀炭层较为紧密、连续,可有效隔热隔氧,阻止材料的进一步燃烧。可见,2FA@PDA-8IFR/PLA 的气体释放速率与 PLA 的交联度更匹配,形成了稳定的膨胀炭,提高了材料的阻燃

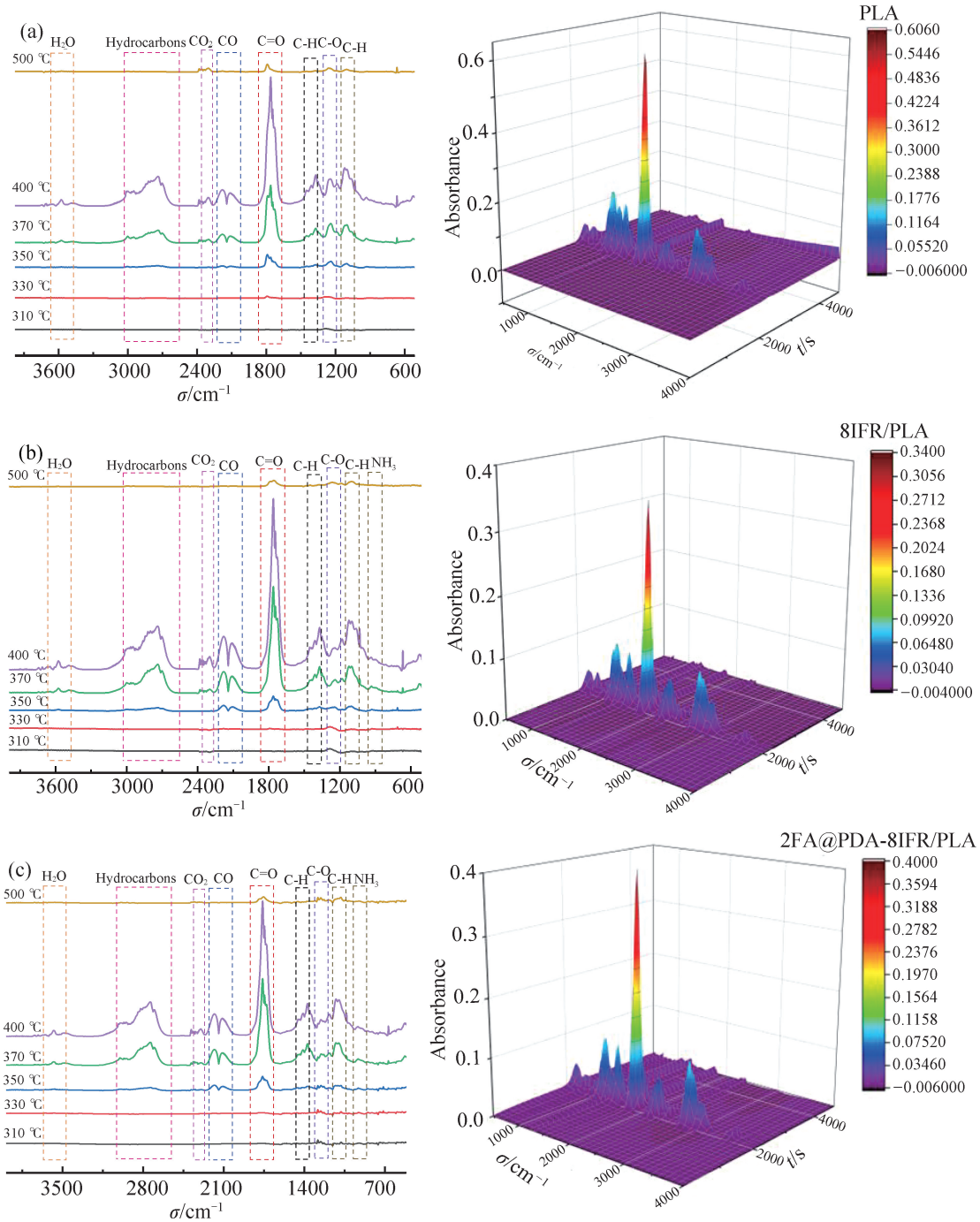


Fig. 7 TG-IR spectra of (a) PLA, (b) 8IFR/PLA and (c) 2FA@PDA-8IFR/PLA at different decomposition temperatures

性能。

2.7.2 气相分析:TG-IR 是研究阻燃 PLA 复合材料热降解行为和气相阻燃机理的最有效方法。选择 PLA,8IFR/PLA 和 2FA@PDA-8IFR/PLA 3 组样品进行研究。Fig.7 显示了阻燃 PLA 在热降解过程中的挥发性产物随时间和温度变化的三维谱图,能明显观察到,3 组样品表现出的形貌相似,都具有类似的特征吸收峰:2900 ~ 3100 cm^{-1} 烷烃、2738 cm^{-1} C—H 、2200 ~ 2400 cm^{-1} CO_2、2115 cm^{-1} CO、1756 cm^{-1} C═O 。但是添加阻燃剂后,8IFR/PLA 的吸收峰强度低于 PLA,说明阻燃剂在燃烧时很好地抑制了可燃气体的释放。引入 FA@PDA 后,2FA@PDA-8IFR/PLA 在 1756 cm^{-1} 处含 C═O 的气体释放量增加,主要是由于 PDA 包覆在 FA 表面,其结构中含有大量的羰基结构,使得阻燃 PLA 在燃烧时产生了更多不可燃气体,稀释材料周围的氧气浓度,2FA@PDA-8IFR/PLA 表现出良好的气相阻燃作用。

3 结论

本文以自制聚多巴胺改性粉煤灰(FA@PDA)为协效剂,研究了其在膨胀阻燃 PLA 中的协效阻燃作用。主要研究结论如下。

2% 协效剂 FA@PDA 的引入,可使 2FA@PDA/8IFR/PLA 复合材料阻燃性能达到最优,LOI 值达 32%,UL-94 垂直燃烧过 V-0 级,优于 8IFR/PLA 体系。热稳定性得到了提高,高温残留量较 8IFR/PLA 增加了 24%,TTI 从 66 s 延长至 72 s,THR 和 pHRR 均降低,火灾危险性下降。低添加量的 FA@PDA 可提高材料力学性能,解决了传统阻燃剂导致的 PLA 力学劣化难题。SEM 与 TG-IR 分析证实,FA@PDA 与 IFR 可协同形成膨胀致密炭层,构建“凝聚相-气相”双路径阻燃体系。为生物可降解材料阻燃改性及绿色阻燃剂的研发提供了参考。

参考文献:

[1] Deng S, Bai H, Liu Z, *et al*. Toward supertough and heat-resistant stereocomplex-type polylactide/elastomer blends with impressive melt stability via in situ formation of graft copolymer during one-pot reactive melt blending[J]. Macromolecules, 2019, 52: 1718-1748.

[2] Shi W, Cheng Z. Mechanical, rheological, and crystallinity properties of polylactic acid/polyethylene glycol-polydimethylsiloxane copolymer blends by melt blending[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: 53346-53356.

[3] Osvaldova L M, Kosutova K, Lee S H, *et al*. Ignition and burning of selected tree species from tropical and northern temperate zones[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2023, 6: 195-202.

[4] 于文灏. 聚乳酸/含磷阻燃剂共混物的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
Yu W H. Preparation and properties of polylactic acid/phosphorus-containing flame retardant blends[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.

[5] Yang W, Zhou Q, Pan W, *et al*. Synthesis of vanillin-based porphyrin for remarkably enhancing the toughness, UV-resistance and self-extinguishing properties of polylactic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 1-10.

[6] 王自博, 吕锦翔, 肖丹. 基于生物材料阻燃 PLA 研究进展[J]. 塑料科技, 2022, 50(7): 96-100.
Wang Z B, Lü J X, Xiao D. Research progress on flame retardant PLA based on biomaterials[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(7): 96-100.

[7] Jing G, Dong W, Li M, *et al*. A bio-based phosphorus-containing flame retardant towards high flame retardancy, improved crystallization and impact toughness of PLA[J]. Reactive & Functional Polymers, 2025, 208: 1-8.

[8] Shu M L, Jie R, Hua Y, *et al*. Influence of ammonium polyphosphate on the flame retardancy and mechanical properties of ramie fiber-reinforced poly (lactic acid) biocomposites[J]. 2010, 59: 242-248.

[9] 闫永欣, 谷晓昱, 张胜, 等. 磷钨酸在膨胀阻燃聚乳酸中的协效作用研究[J]. 现代塑料加工应用, 2017, 29(6): 34-7.
Yan Y X, Gu X Y, Zhang S, *et al*. Study on synergistic effect of phosphotungstic acid in intumescent flame retardant polylactic acid[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2017, 29(6): 34-37.

[10] 赵彦娜, 宋荣君. 炭黑协效 Ni-Mo/MgO 催化剂对 PE/PLA 催化碳化及阻燃性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(5): 34-8.
Zhao Y N, Song R J. Study on carbon black synergistic Ni-Mo/MgO catalysts on catalytic carbonition and flame rerardancy of PE/PLA composite[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(5): 34-38.

[11] Batistella M, Roux J C, Saout L G, *et al*. Use of fly ash as synergistic and reactive component of flame retardant system in polylactide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 211: 1-11.

[12] Pushpalal D, Kashima H. Apparent influence of anhydrite in high-calcium fly ash on compressive strength of concrete[J].

Buildings, 2024, 14: 2899-2909.

[13] Wu C R, Zhan B J, Tang W, *et al*. Synergistic reuse of red mud and circulating fluidised bed fly ash in self-compacting recycled concrete[J]. Construction and Building Materials, 2025, 470: 1-9.

[14] Fatih D, Nazim U. Synergistic effects of fly ash on thermal, combustion, and mechanical properties of polypropylene including intumescent flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: 1-16.

[15] Nguyen T A. Effects of the amount of fly ash modified by stearic acid compound on mechanical properties, flame retardant ability, and structure of the composites[J]. International Journal of Chemical Engineering, 2020, 2020: 1-6.

[16] 宋艳, 林肯, 周宇彤, 等. 含硅-氮木质素协同聚磷酸铵阻燃聚乳酸[J]. 复合材料学报, 2024, 41(7): 3544-3556.
Song Y, Lin K, Zhou Y T, *et al*. Synergistic flame retardant effect of lignin containing silicon-nitrogen with ammonium polyphosphate on polylactic acid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(7): 3544-3556.

[17] Zhou Q Q, Liu C K, Zhou K Q, *et al*. Synergistic effect between solid wastes and intumescent flame retardant on flammability and smoke suppression of thermoplastic polyurethane composites[J]. 2020, 31: 4-14.

[18] Tan W, Tian Y, Zuo C L, *et al*. Curcumin derivative intercalated expandable graphite: imparting flame retardancy, anti-dripping and smoke suppression for polylactic acid composites[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 224: 1-11.

Application of Modified Fly Ash Synergized with Silicon-Nitrogen-Containing Lignin/Ammonium Polyphosphate in Flame-Retardant Polylactic Acid

Yan Song[1], Wanqiu Li[1], Hongyan Cang[1], Ken Lin[1], Xueying Shan[2], Jinchun Li[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;*
2. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT: Fly ash (FA), a by-product of coal-fired power plants, was used as the main raw material, with dopamine hydrochloride and tris(hydroxymethyl)aminomethane as modifiers, to prepare a fly ash-based synergist (FA@PDA) via a one-step method. Flame retardant polylactic acid (PLA) was prepared by compounding FA@PDA combined with self-made silicon nitrogen lignin (Si-NLig) and ammonium polyphosphate (APP) to modify PLA. The flame retardant properties, mechanical properties, thermal stability, and combustion behavior of the materials were studied. The results show that the introduction of FA@PDA can effectively enhance the flame retardant performance of flame-retardant PLA, and the LOI value of flame retardant PLA with 2% FA@PDA loading amount can reach 32.0%, accompanied with UL-94 V-0 rating, which is better than the LOI value 27.0% and V-2 level of flame retardant PLA without synergist. The addition of the synergist improves the mechanical properties of flame retardant PLA, and increases the residual char at high temperature. Cone calorimeter test results show that compared with 8IFR/PLA, the time to ignition (TTI) of 2FA@PDA-8IFR/PLA is extended from 66 s to 72 s, the total heat release (THR) and peak heat release rate (pHRR) are both reduced, and the fire safety is improved. The flame-retardant mechanism research found that the introduction of FA@PDA promotes flame-retardant PLA to exert good flame-retardant effects in both gas-phase and condensed-phase flame retardancy.

Keywords: modified fly ash; lignin with silicon and nitrogen charring agent; polylactic acid; synergistic flame retardancy