

贻贝启发化学品在阻燃领域的应用及研究进展

姜丽娜¹, 赵洁云¹, 左春龙¹, 谭伟¹, 任元林^{1,2*}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘要: 贻贝因其与材料表面性质无关的强大黏附能力而引起人们的极大兴趣, 利用贻贝启发化学品制备高性能的阻燃材料已成为阻燃领域的研究热点。首先, 阐述了贻贝强湿黏附性的主要来源和黏附机理; 然后, 综述了国内外有关贻贝启发化学品在阻燃涂层和阻燃添加剂领域中的最新研究进展, 发现贻贝启发化学品不仅可提高多种材料的阻燃性, 还可赋予高分子材料良好的疏水、抗菌及防紫外线功能; 接着, 展望了贻贝启发化学品在阻燃高分子材料中的应用前景, 尤其是儿茶酚-胺基涂层, 不仅可实现盐酸多巴胺的黏附功能, 还具有稳定性好、易于存储和成本低廉等优点, 在多种材料的阻燃和多功能改性领域具有极大的潜在价值和前景。最后, 指出了合理利用贻贝启发化学品制备多功能和力学性能优良的材料、开发成本低廉的仿贻贝阻燃体系是未来重要的发展方向。

关键词: 贻贝启发化学; 聚多巴胺; 黏附性; 阻燃性能; 功能材料

中图分类号: TS195.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 04-0697-08

Application and research progress of mussel-inspired chemicals in flame retardant field

JIANG Lina¹, ZHAO Jieyun¹, ZUO Chunlong¹, TAN Wei¹, REN Yuanlin^{1,2*}

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials, Ministry of Education, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Mussels have attracted great interest due to their strong adhesion ability independent of the material's surface properties. The use of mussel-inspired chemicals for preparation of high-performance flame retardant materials has become a research hotspot in the field of flame retardant. In this review, the main sources of strong wet adhesion and adhesion mechanism of mussels were introduced. The latest research progress on mussel-inspired chemicals in flame-retardant coatings and flame-retardant additives at home and abroad was then summarized, and it was found that mussel-inspired chemicals could improve the flame-retardant properties of various materials, as well as endow the polymer materials with good hydrophobicity, antibacterial activity and UV resistance functions. The application prospects of mussel-inspired chemicals in the field of flame retardancy were further envisioned, with the focus on the catechol-amine-based coatings achieving the adhesion function of dopamine hydrochloride, and showing the advantages of good stability, easy storage as well as low cost, which have great potential value and development prospects in the field of flame retardancy and multifunctional modification of various materials. Finally, it was pointed out that the future development should focus on the rational use of mussel-inspired chemicals to fabricate multifunctional materials with excellent mechanical properties and developing low-cost mussel-inspired flame-retardant systems.

Key words: mussel-inspired chemistry; polydopamine; adhesion; flame retardant properties; functional materials

收稿日期: 2024-04-07; 定用日期: 2024-05-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240283

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51573134)

作者简介: 姜丽娜 (1992—), 女, 博士生, E-mail: 1140439450@qq.com。联系人: 任元林 (1971—), 男, 教授, E-mail: yuanlinr@163.com。

随着社会的快速发展和环境问题的日益突出,人们对阻燃剂及阻燃材料的性能提出了更高的要求。为了保证阻燃行业的可持续、高质量发展,美国、欧盟等国家和地区相继制定了一系列有关法规,对部分阻燃剂的使用提出更为严苛的规定,其中,五溴二苯醚和八溴二苯醚已于 2004 年起被欧盟禁止使用^[1]。鉴于部分传统阻燃剂会对环境和人体健康造成深远的影响,开发更加安全和绿色环保的阻燃剂具有十分重要的意义,这也是阻燃行业可持续发展的重要前提。

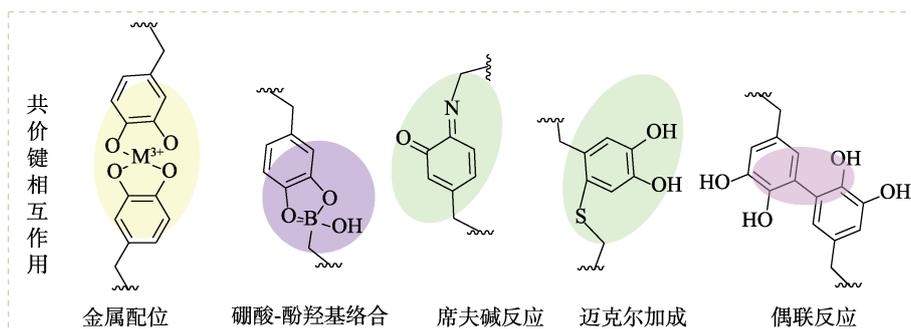
贻贝是一种海洋生物,其分泌的足蛋白具有很强的黏附性能,可以牢固地黏附在各种有机和无机材料表面,如金属构件、玻璃制品、高分子材料、植物以及各种矿物质等。研究表明,尽管贻贝足丝末端的斑块面积仅约 2.8 mm^2 ,但其可以产生高达 $(215 \pm 56) \text{ kPa}$ 的黏附强度^[2]。迄今为止,研究人员已经确定了至少 11 种主要的贻贝黏附蛋白 (MAPs),其中,包括 6 种贻贝足蛋白 (Mfp-1~Mfp-6)、3 种胶原蛋白 (pre-COL-P、pre-COL-D、pre-COL-NG)、足丝基质蛋白 (PTMP) 和远端螺纹基质蛋白 (DTMP)^[3]。6 种贻贝足蛋白 (Mfps) 是贻贝强湿黏附性的主要来源,它们的共同特征是存在不同的残基,如 3,4-二羟基-L-苯丙氨酸 (DOPA)、酪氨酸、苯丙氨酸以及阳离子、阴离子和非带电基团。其中,DOPA 被认为是赋予贻贝黏附性最重要的功能残基^[4]。另有研究表明,DOPA 分子中的儿茶酚功能单元是实现 DOPA 分子与材料表面强黏合的主要原因^[5]。目前,以贻贝黏附蛋白为灵感,人们已经合成和制备了一系列儿茶酚衍生物,如多巴胺 (DA)、去甲肾上腺素、没食子酸和单宁酸 (TA) 等贻贝启发化学品,DA 是贻贝启发化学品最具典型的代表之一,它具有优异的黏附性能,可以沉积并通过自聚合在任何材料的表面形成聚多巴胺 (PDA) 薄膜,这些材料包括具有优异防黏着性的聚四氟乙烯、纳米颗粒、陶瓷、有机高分子材料和贵金属等^[6-7]。PDA 具有优异的亲水性、化学活性和生物相容性,研究人员对其进行了大量的研究,并将其广泛地应用于胶黏剂、分离膜、抗菌膜和微胶囊等领域^[8-10]。

本文介绍了贻贝强湿黏附力的主要来源,并以贻贝黏蛋白的主要黏附组分 DOPA 为例,介绍了贻贝黏附蛋白与不同材料的黏附机理。综述了贻贝启发化学品在阻燃后整理涂层和阻燃添加剂领域中的研究进展。探究了贻贝启发化学品对不同基体材料阻燃性能的影响,为后续贻贝启发化学品在阻燃领域的应用与研究提供了参考。

1 贻贝的黏附机理

在自然界中,贻贝通过其足部分泌的黏附蛋白牢固地附着在物体表面。在黏附过程中,贻贝的足丝腺分泌的一种液态蛋白质在海水中会凝固成足丝,每条足丝则通过末端的“斑块”紧密地黏附在不同基体的表面。20 世纪 80 年代,为解开贻贝的黏附秘密,WAITE 等^[11]对贻贝足丝分泌的蛋白质进行了研究,结果发现,其中含有大量的赖氨酸、3-/4-羟脯氨酸和 DOPA。为探索贻贝蛋白黏附作用机理,研究人员采用原子力显微镜 (AFM)^[12]、表面力测试仪 (SFA)^[13-14]以及单分子力谱^[15]等对贻贝蛋白进行研究,发现 DOPA 和赖氨酸残基是贻贝蛋白产生强大黏附性能的关键^[16]。

贻贝黏蛋白本身存在大量的非共价键和共价键。与贻贝黏蛋白类似,受贻贝化学启发的材料中也存在大量同样的非共价键和共价键,并且协同发挥作用。其中,非共价相互作用主要包括氢键、疏水相互作用、 π - π 堆积作用、静电相互作用、阳离子- π 相互作用;共价键堆积作用主要包括金属配位、硼酸-酚羟基络合、偶联反应、迈克尔加成、希夫碱反应^[3] (图 1)。贻贝黏蛋白或贻贝启发化学品通过以上非共价键和共价键相互作用黏附在各种无机和有机材料的表面 (图 2)。然而,DOPA 中的儿茶酚基团在含氧的环境中极易被氧化,并由此严重削弱黏附蛋白的黏附性能,贻贝可通过自身的酸化机制和分泌含有半胱氨酸的 Mfp-6 作为抗氧化剂来巧妙地缓解,从而维持持久的黏附,遗憾的是,贻贝独特的抗氧化机制还没有在仿贻贝材料中被仿制^[6]。



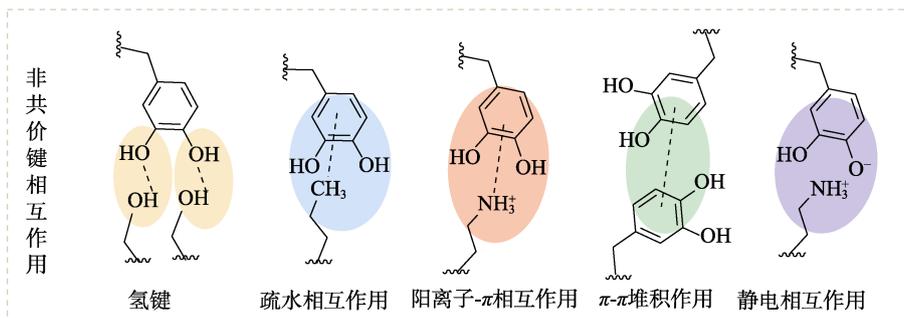


图1 贻贝启发化学品中典型的共价键和非共价键相互作用

Fig. 1 Typical non-covalent and covalent bond interactions in mussel-inspired chemistry

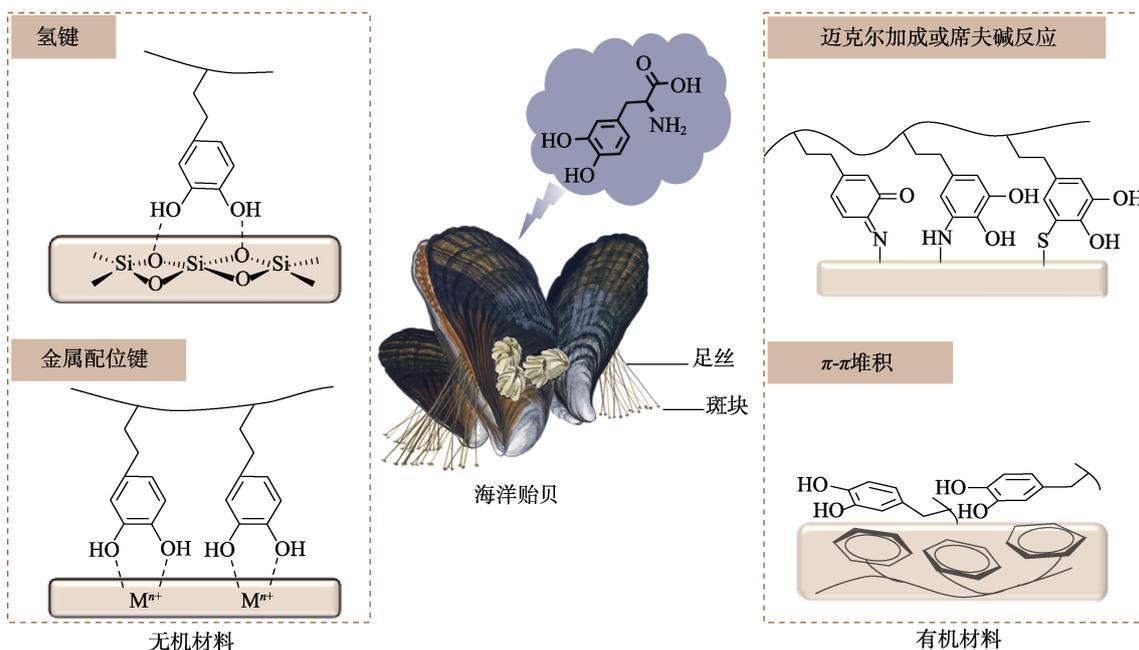


图2 贻贝黏蛋白与贻贝启发化学品对无机和有机材料的黏附机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of adhesion mechanism of mussel mucin and mussel-inspired chemicals to organic and inorganic materials

2 贻贝启发化学品在阻燃领域中的应用

2.1 贻贝启发化学品在涂层后整理中的应用

受贻贝黏蛋白的启发, 2007年, LEE等^[6]以DA为原料, 通过简单的浸渍涂层法, 在有机、无机材料的表面获得了具有良好湿黏附能力和二次改性潜力的PDA涂层。从此, 贻贝仿生化学迅速成为一项研究热点并逐渐被广泛地应用于生物医学、能源以及工程等领域。膨胀型阻燃体系主要由酸源; 碳源和气源构成^[17]。PDA中丰富的儿茶酚基团和伯胺基团可为阻燃体系提供丰富的碳源和气源; 此外, PDA在燃烧过程中还具有优异的成炭能力和自由基清除能力, 因此, PDA改性材料在聚合物阻燃领域受到越来越多的关注^[18-20]。

DA可通过简单的浸渍法沉积到不同的材料表面, 从而实现对材料的表面改性, 相比传统的表面改性, 其工艺更加方便、经济、环保。近年来, 采用贻贝启发化学品对不同材料进行多功能改性的报

道很多。ZAMMARANO等^[21]制备了一种由PDA和三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)或气态氨以及附加组分组成的组合型阻燃涂料, 结果表明, 经过PDA和Tris处理的聚氨酯泡沫, 其总热释放量(THR)和热释放能力(HRC)相较于纯聚氨酯泡沫分别降低了60.0%和78.4%。LEON等^[22]通过将富精氨酸和丝氨酸的蛋白(SR蛋白)、 α 酪蛋白分别与Mfp-5或纤维素的黏附域(CBD)相结合, 制备了一种具有耐久性的阻燃蛋白。相较于纯棉织物, 经含有CBD黏附域的SR蛋白和 α 酪蛋白处理的棉织物的阻燃性分别提高了50.0%和43.3%。此外, 该阻燃蛋白还表现出良好的耐水洗性能。

PDA中丰富的邻苯二酚基团可与金属离子形成强配位键; DA中的儿茶酚基团可以在没有外部还原剂的条件下将 Ag^+ 还原为 Ag^0 ^[23]。受此启发, 研究者通过PDA沉积的方式将金属离子、金属纳米粒子以及金属氧化物等成功地沉积到材料表面^[23-25]。WANG等^[24]首先在棉织物表面沉积了一层PDA, 然

后通过 PDA 中的儿茶酚基团与金属离子的螯合作用，在 PDA 上原位生长层状双氢氧化物 (LDHs)，最后在织物表面涂覆聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 以获得具有耐久性的阻燃防污涂层，经过涂层整理的棉织物的总产烟量 (TSP) 较纯棉织物下降了 94%。除了 PDA，受贻贝化学的启发，一些含有邻苯二酚基团的多酚类物质，如单宁酸、咖啡酸、茶多酚、阿魏酸、没食子酸以及原儿茶醛等也被用来通过浸渍涂层的方式与金属离子 Fe^{2+} 在材料表面发生螯合作用，以提高不同材料的阻燃性能^[26-27]。相关文献表明，经茶多酚与金属离子 Fe^{2+} 改性的真丝织物，其静态水接触角 (CA) 高达 165°，紫外线防护系数 (UPF) 高达 72，改性后的真丝织物表现出优异的疏水性和抗紫外性能^[27]。为了进一步提高材料的阻燃性能，研究人员尝试将含有丰富磷氮元素的聚乙烯亚胺 (PEI)、聚磷酸铵 (APP) 以及有机硅功能化环三磷腈 $[N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]_6]$ 等引入到贻贝启发的阻燃涂层中^[23,28]，结果表明，经过 PDA、PEI 和 APP 复合涂层整理的棉织物的最大热释放速率 (PHRR) 和 THR 分别比未处理的棉织物降低了 59.6% 和 25.7%，织物的阻燃性能获得很大提升^[28]。

聚氨酯泡沫广泛应用于家具、汽车座椅、建筑等行业和领域，是人们日常生活中不可或缺的一种材料。然而，聚氨酯泡沫是一种易燃材料，极易着火而引发火灾。受贻贝启发化学品的推动，聚氨酯类材料的阻燃改性取得了一些进展。CHO 等^[20]通过简单的浸渍工艺制备了具有 PDA 纳米涂层的柔性

聚氨酯泡沫材料。研究发现，随着涂层厚度的增加，聚氨酯泡沫的阻燃性显著提升，经过 3 d 的 PDA 沉积处理的聚氨酯泡沫材料的 PHRR 相比纯聚氨酯材料下降了 67%，泡沫在燃烧测试过程中可迅速实现自熄。为了解和量化 PDA 涂层对阻燃效果的影响，ROBERTS 等^[29]对 PDA 涂层在含氧和惰性气体环境下对聚氨酯泡沫热降解的影响进行了研究，结果表明，PDA 涂层在含氧和惰性气体环境中对聚氨酯的热分解均有抑制作用，并最终导致残炭量的增加。接下来，KIM 等^[30]将氧化石墨烯 (GO) 掺入到 PDA 中，制备了 PDA/GO 涂层。与纯聚氨酯泡沫相比，经 PDA/GO 涂层包覆的聚氨酯泡沫，其 PHRR 和平均热释放速率 (av-HRR) 分别降低了 65% 和 73%。此外，由于 PDA 的邻苯二酚基团具有优异的成炭能力，因此，经过 PDA 复合涂层整理的聚氨酯材料还表现出一定的抗熔滴性能^[31-33]。JIAO 等^[31]以 DA、叔丁基二甲基氯硅烷和二苯基磷酰氯为原料，合成了一种具有儿茶酚基团的阻燃剂 DPDHPP。结果表明，相较于纯柔性聚氨酯材料 (FPUF)，经过 3 d 浸渍整理后的 FPUF，其 PHRR 和 THR 分别降低了 44.2% 和 13.7%，抗压强度由对照样的 12.9 kPa 增加到 22.8 kPa。

PDA 涂层因含有大量的活性基团而具有二次改性潜力，除了常见的 Fe^{3+} 、 Ag^+ 等金属离子外，含有长疏水链的正十六胺和硫醇类物质也常被用来与 PDA 结合以提高材料的疏水性和阻燃性能^[34-36] (图 3)。

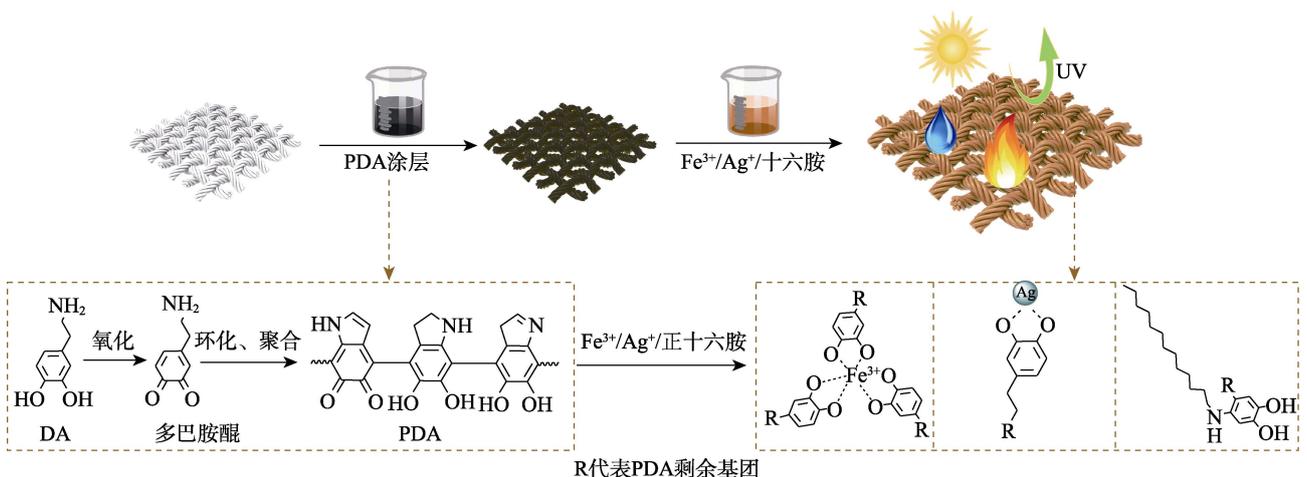


图 3 通过 PDA 沉积工艺制备多功能材料示意图

Fig. 3 Schematic diagram of preparation press of multifunctional materials by PDA deposition process

XIANG 等^[35]在碱性的水/乙醇混合溶液中，将高浓度 DA 溶液和正十二硫醇 (DT) 沉积到三聚氰胺 (ME) 海绵的表面制备了 ME/PDA/DT 海绵。接触角测试表明，ME/PDA/DT 海绵表现出超疏水 (CA=

157.70°) 和超亲油 (油/有机溶剂接触角 0°) 的特性。与纯 ME 海绵相比，ME/PDA/DT 海绵在燃烧 13 s 时自熄，残炭量增加了 4.5%，表现出更好的阻燃性能。类似地，RUAN 等^[36]以 DA 和 1H,1H,2H,2H-全氟

十二烷硫醇为原料制备了一种同时兼具阻燃性、超疏水和高吸附性的 ME 海绵, 结果表明, 经过改性的 ME 海绵的 CA 高达 163.4°, 即使经过 100 次吸收/挤压循环测试, 其 CA 仍可达 158.3°。此外, 在燃烧测试过程中, 改性 ME 海绵在 3 s 内熄灭, 并最终产生相当 ME 海绵原始质量 21% 的黑色残留物, 这说明改性 ME 海绵的阻燃性能得到了明显改善。

除了对 PDA 涂层的二次改性外, QI 等^[37]首先将盐酸多巴胺与磷酸三乙酯通过胺酯交换反应合成聚磷酰胺 (PPA), 然后通过贻贝启发的苯酚-胺共沉

积方法, 在各种基材 (棉花、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚酰胺、聚丙烯织物和柔性聚氨酯泡沫) 表面构建了一层 PDA-PPA 涂层。结果表明, PDA-PPA 涂层显著提高了上述基材的阻燃性。其中, PDA-PPA 涂层棉织物的极限氧指数 (LOI) 提高至 28.3%, PHRR 和 THR 则分别下降了 70.6% 和 48.2%。特别是在垂直和水平燃烧测试中, 所有的 PDA-PPA 涂层样品都可自熄且没有熔滴。

表 1 为贻贝启发化学品在阻燃后整理中的应用和性能对比。

表 1 贻贝启发化学品在阻燃后整理中的应用和性能对比
Table 1 Application and performance comparison of mussel-inspired chemicals in flame retardant finishing

基体	涂层主要成分 ^①	主要性能	参考文献
Lyocell	原儿茶醛、天冬氨酸、Cu ²⁺ /Fe ³⁺	PHRR 和 THR 比纯 Lyocell 织物分别降低 80.0% 和 38.4%	[26]
棉织物	含 CBD 的 SR 蛋白或 α 酪蛋白	阻燃性比纯棉织物分别提高 50.0% 和 43.3%	[22]
	PDA、有机硅功能化环三磷腈、Ag	阴燃消失, 抗菌活性达到 99.99%	[23]
	PDA、LDHs、PDMS	具有耐污性, TSP 比纯棉织物降低了 94%	[24]
	PEI、PDA 和 APP	PHRR 和 THR 比纯棉织物分别降低 59.6% 和 25.7%	[28]
真丝织物	PDA、Fe ²⁺	阻燃等级 B ₁ 级、超疏水 (CA=156°)、抗紫外线 (UPF=38.77)	[25]
	PDA、Fe ²⁺	阻燃 (LOI=28.2%)、超疏水 (CA=165°)、抗紫外线 (UPF=72)	[27]
聚氨酯泡沫	PDA	PHRR 比纯聚氨酯泡沫下降 67%	[20]
	PDA、GO	PHRR 和 av-HRR 比纯聚氨酯泡沫分别降低 65% 和 73%	[30]
	DPDHP	PHRR 和 THR 比纯聚氨酯泡沫分别降低 44.2% 和 13.7%, 抗熔滴	[31]
聚氨酯海绵	PDA、HMDS	自熄、超疏水 (CA=153.21°)	[32]
	PDA、RGO、PFOTES	阻燃、抗熔滴、导电、超疏水 (CA=161°)	[33]
	PDA、BMPs、CTA	阻燃性提高、超疏水 (CA=164°)	[34]

①HMDS 为六甲基二硅亚胺; RGO 为还原氧化石墨烯; PFOTES 为十三氟辛基三乙氧基硅烷; BMPs 为勃姆石颗粒; CTA 为正十六胺。

2.2 贻贝启发化学品在阻燃添加剂中的应用

通过共混阻燃添加剂的方式制备阻燃高分子复合材料是一种常见的高分子材料阻燃改性方法。但一些传统的纳米阻燃添加剂, 如氢氧化铝、氢氧化镁、石墨烯纳米片、碳纳米管以及蒙脱土等, 往往存在与高分子基体相容性差、分散不均匀和严重影响复合材料力学性能等问题。而贻贝启发化学品的出现则非常巧妙地解决了这些问题。鉴于 PDA 涂层在不同材料中所表现出的优异成炭能力和自由基清除能力, PDA 纳米颗粒作为阻燃添加剂也引起了人们极大的兴趣。

近年来, PDA 纳米颗粒^[38]和载铁 PDA 纳米微球 (Fe-PDA)^[19]先后被作为阻燃添加剂来提高环氧树脂的阻燃性能。研究表明, 相较于传统的无机阻燃添加剂, PDA 纳米颗粒表现出更好的环氧树脂相容性和更高的阻燃效率。相较于纯环氧树脂, PDA 纳米颗粒添加量 (占环氧树脂质量的百分数, 下同)

2% 的环氧树脂复合材料的 PHRR 和 THR 分别降低 53.6% 和 12%^[38]。当 Fe-PDA 添加量为 5% 时, 环氧树脂复合材料的 PHRR 降低了 41%, 其 LOI 值高达 31.6%, 并达到 UL-94 的 V-0 等级^[19]。贻贝启发化学品通过 PDA 或 PDA-金属离子对纳米阻燃剂进行表面修饰, 并应用于聚合物材料的共混阻燃改性的文献报道较多^[39-42]。LI 等^[43]采用 PDA 对埃洛石纳米管 (HNT) 进行涂层, 并进一步利用尿素催化工艺制备了超细 Fe(OH)₃ 修饰的埃洛石纳米管 [HNT@PDA@Fe(OH)₃], 其表面改性原理如图 4 所示。当 HNT@PDA@Fe(OH)₃ 添加量为 5% 时, 环氧树脂复合材料的 LOI 值为 33.9%, 与仅添加 5% HNT 的环氧树脂复合材料 (EP/5HNT) 相比, PHRR 降低了 41%。

ZHANG 等^[44]采用 PDA 辅助修饰碳纳米管, 之后, 通过煅烧的方式制备了超细氧化铁修饰的多孔碳纳米管。结果表明, 与纯环氧树脂相比, 经过改性的

功能化碳纳米管在添加量仅为 0.3% 时, 环氧树脂复合材料的 LOI 值提高至 30.1%, PHRR 降低了 42.2%, TSP 降低了 52.6%。不难发现, PDA 中丰富的活性基团不仅提高了纳米阻燃剂在基体材料中的相容性和分

散性, 同时明显提升了聚合物材料的成炭量和力学性能。PDA 具备优异的成炭能力, 可以与金属氢氧化物或金属氧化物进一步相互作用促进聚合物材料形成致密的炭层, 进而抑制聚合物材料燃烧时的烟雾释放量。

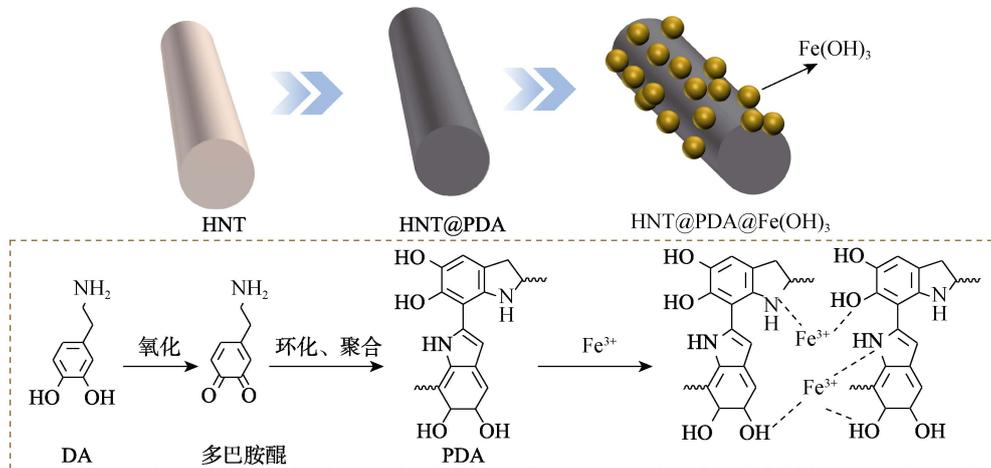


图 4 HNT@PDA@Fe(OH)₃ 纳米杂化物的制备示意图^[43]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation process of HNT@PDA@Fe(OH)₃ nanohybrid^[43]

为进一步提高由贻贝化学改性得到的复合阻燃添加剂的阻燃效率, 研究者将磷元素引入到添加剂中。HOU 等^[45]首先将磷酸三苯酯 (TPP) 封装在金属有机框架材料 ZIF-67 内, 然后将其刻蚀生成 LDHs, 最后通过 PDA 进一步修饰构建了负载 TPP 的复合阻燃剂 (TPP@LDH@Co-PDA)。当该阻燃剂的添加量为 2% 时, 与纯环氧树脂相比, 环氧树脂复合材料的 LOI 值提高到 29.4%, PHRR 降低了 43.1%, 烟雾释放量明显降低。PDA 除了作为纳米阻燃剂的包覆涂层, 还可作为二级反应平台实现对纳米阻燃剂的二次改性。CAI 等^[46]以 PDA、六氯环三磷腈和对苯二酚为原料, 合成了一种表面含有丰富羟基的石墨烯纳米片 (f-GNS), 加入占热塑性聚氨酯 (TPU) 质量 2% 的 f-GNS 后, TPU 复合材料的 PHRR 和 THR 比纯 TPU 分别降低了 59.4% 和 27.1%。

APP 是一种应用普遍的膨胀型阻燃添加剂, 具有磷氮含量高、阻燃效果好等优点。然而, 由于 APP 极性较强, 所以与有机材料的相容性较差, 分散性和耐久性也不好。为了解决这些问题, 研究者采用多种方法对其进行改性, 包括偶联剂改性、三聚氰胺树脂改性、环氧树脂改性以及聚氨酯改性等。不同于传统的改性工艺, 贻贝启发化学品因具有反应条件温和、操作简单等优点, 在 APP 表面改性领域取得了很大进展^[47-49]。WANG 等^[48]将经过 PDA 和 Cu²⁺ 改性制备的 APP-Cu@PDA 作为阻燃添加剂, 对 TPU 进行阻燃改性制备了 TPU 复合材料。结果显示,

与纯 TPU 相比, 加入占 TPU 质量 5% 的 APP-Cu@PDA 后, TPU 复合材料的 PHRR 和 THR 分别降低了 82% 和 25%, LOI 值高达 28%, 并通过 UL-94 的 V-0 等级。TA-Fe³⁺ 是贻贝启发化学品中的一种常见搭配, GAO 等^[50]通过 TA 和 Fe³⁺ 对三聚氰胺树脂包覆聚磷酸铵 (MAPP) 进行表面改性, 成功制备了一种微胶囊化的膨胀型阻燃添加剂 (TMAPP)。结果表明, 当 TMAPP 添加量占复合材料总质量的 15% 时, 环氧树脂复合材料 (EP/TMAPP) 的 LOI 值高达 37.3%。与添加相同量 MAPP 的环氧树脂复合材料 (EP/MAPP) 相比, EP/TMAPP 的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 13.9% 和 27.5%。随后, GAO 等^[51]又采用同样工艺制备了膨胀型阻燃添加剂 (MIFR), 并将其作为添加剂对不饱和聚酯树脂 (UPR) 进行阻燃改性, 结果表明, 当 MIFR 添加量为 UPR 质量的 10% 时, UPR 复合材料的 LOI 值为 27.8%, 并达到 UL-94 的 V-0 等级。

贻贝启发化学品对阻燃添加剂的二次改性, 不仅提高了阻燃剂在聚合物基体中的相容性和分散性, 同时使复合材料阻燃性和力学性能得到明显提升。相比 PDA 涂层, 低成本的 TA-Fe³⁺ 涂层使得阻燃剂获得了更高的阻燃效率。因此, 开发低成本的贻贝化学改性工艺对制备高效、相容性好的阻燃添加剂和实现纳米阻燃剂的产业化应用具有重要意义。

表 2 为贻贝启发化学品在阻燃添加剂领域中的应用及性能对比。

表 2 贻贝启发化学品在阻燃添加剂领域中的应用
Table 2 Application of mussel-inspired chemicals in the field of flame retardant additives

基体	添加剂涂层 ^①	添加剂基体 ^②	添加量/% ^③	主要性能	参考文献	
环氧树脂		PDA	2	与纯环氧树脂相比, PHRR 和 THR 分别降低 53.6%和 12%, 抗拉强度提高了 6%	[38]	
		Fe-PDA	5	LOI 值 31.6%, UL-94 的 V-0 等级, PHRR 比纯环氧树脂降低 41%	[19]	
		PDA、Fe ³⁺	MMT	10 ^④	LOI 值 31%, UL-94 的 V-0 等级	[42]
		PDA、Fe ³⁺	HNT	5	LOI 值 33.9%, UL-94 的 V-1 等级	[43]
		PDA、Fe-C	CNT	0.3	LOI 值 30.1%, 与纯环氧树脂相比, PHRR 降低 42.2%, TSP 降低 52.6%	[44]
		PDA	TPP@LDH	2	LOI 值 29.4%, PHRR 比纯环氧树脂降低 43.1%	[45]
		TA、Fe ³⁺	MAPP	15	LOI 值 37.3%	[50]
聚氨酯		PDA、Fe ³⁺ 、PPA	MCC+EG	3+12	LOI 值 25.3%, 抗拉强度比纯聚氨酯提高 21%	[39]
		PDA	ATH	15	与纯聚氨酯相比, PHRR 下降 39.9%, THR 下降 33.6%	[40]
		PDA、Cu ²⁺	APP	5	LOI 值为 28%, UL-94 的 V-0 等级	[48]
聚酰胺 6	TA、Fe ³⁺	Mg(OH) ₂	45	LOI 值 31.2%, 与纯聚酰胺 6 相比, THR 下降 39.3%, 抗拉强度提高 90%以上	[8]	
不饱和聚酯	TA、Fe ³⁺	MIFR	10	LOI 值 27.8%, UL-94 的 V-0 等级	[51]	

①PPA 为苯膦酸; ②MCC 为微晶纤维素; EG 为膨胀石墨; ATH 为氢氧化铝; ③添加量为阻燃剂占基体总质量的百分比; ④每 100 g 树脂中阻燃剂的添加质量 (g)。

3 结束语与展望

贻贝启发化学品具有不受材料表面性质影响的黏附性和在分子水平的可操作性。其含有丰富的羟基和氨基, 具有良好的成炭和催化成炭的能力, 在阻燃领域具有极大的潜在价值。除阻燃性外, 由贻贝启发化学品制备得到的涂层通常还表现出优良的疏水、抗菌以及防紫外线等功能, 其作为阻燃添加剂的表面改性剂也可提高阻燃剂与聚合物基体的相容性和分散性。尽管这些功能中的部分功能也可通过其他化学法实现, 但由贻贝启发化学品实现的多功能改性仍是其他化学改性法无法替代的。

截至目前, 针对贻贝启发化学品在阻燃领域的应用仍然以多巴胺居多, 尽管人们已经掌握了采用盐酸多巴胺来实现贻贝的黏附功能, 但是往往还存在着许多问题, 主要包括: (1) 成本较高; (2) 储存困难、容易变质; (3) 难以实现大规模的产业化应用; (4) DA 对人体具有一定的神经毒性和细胞毒性^[52]; (5) 虽然由贻贝启发的多酚-金属离子体系也可赋予聚合物材料一定的阻燃性能, 但由于其缺乏氮元素往往需要与含氮阻燃添加剂复配使用。

针对以上问题, 开发绿色、安全、成本低廉且稳定性高的贻贝启发化学品是未来重要的发展方向。含有儿茶酚和伯胺基的化合物也可用于制造儿茶酚-胺基涂层以实现不同材料的表面改性。与 DA 相比, 多酚和多胺在空气中更加稳定, 从而避免了储存困难的问题。重要的是, 酚-胺共沉积涂层不仅具有与 PDA 相当的物理化学性能, 而且具有更好的稳定性且对材料基体的颜色影响更小。可以说,

由贻贝化学启发的儿茶酚-胺共沉积涂层在多种材料的阻燃改性和多功能处理领域具有极大的潜在价值和广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] OU Y X (欧育湘), FANG X M (房晓敏), SHEN Q (沈琦). Newest development of EU risk assessments of flame retardant effects on environment and human health[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2007, 24(12): 1232-1235.
- [2] QURESHI D A, GOFFREDO S, KIM Y, *et al.* Why mussel byssal plaques are tiny yet strong in attachment[J]. *Matter*, 2022, 5(2): 710-724.
- [3] XU S C, KANG M Z, XIN X L, *et al.* Design principles and application research of mussel-inspired materials: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(1): 111655.
- [4] ZHANG C, WU B H, ZHOU Y S, *et al.* Mussel-inspired hydrogels: From design principles to promising applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(11): 3605-3637.
- [5] LEE H, SCHERER N F, MESSERSMITH P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(35): 12999-13003.
- [6] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, *et al.* Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [7] HUANG L (黄玲). The influence of biomimetic polymer construction on the flame retardant performance of materials[J]. *Chemical Engineering & Equipment (化学工程与装备)*, 2023(5): 8-12.
- [8] WANG H, ZHOU X, ABRO M, *et al.* Mussel-inspired general interface modification method and its application in polymer reinforcement and as a flame retardant[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(5): 4891-4898.
- [9] CHEN R R (陈茹茹), SHI D J (施冬健), CHU H (储鸿). Preparation of biomimetic and adhesive polydopamine eugenol antibacterial microcapsules[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1650-1659.
- [10] ZHANG P F (张鹏飞), CHEN X D (陈晓东). Preparation and properties of mussel-inspired MMT-AgNPs/poly(lactic acid) composite antibacterial film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(2): 295-301.
- [11] WAITE J H, TANZER M L. Polyphenolic substance of *Mytilus edulis*: Novel adhesive containing L-dopa and hydroxyproline[J]. *Science*, 1981, 212(4498): 1038-1040.

- [12] LEE H, SCHERER N F, MESSERSMITH P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103(35): 12999-13003.
- [13] ZHOU L, WANG X H, YUAN K, *et al.* Mussel-inspired fabrication of novel superhydrophobic and superoleophilic sponge modified using a high density of nanoaggregates at low concentration of dopamine[J]. RSC Advances, 2016, 6(76): 71905-71912.
- [14] DONG X X, CUI M, HUANG R L, *et al.* Polydopamine-assisted surface coating of MIL-53 and dodecanethiol on a melamine sponge for oil-water separation[J]. Langmuir, 2020, 36(5): 1212-1220.
- [15] DAS P, RECHES M. Revealing the role of catechol moieties in the interactions between peptides and inorganic surfaces[J]. Nanoscale, 2016, 8(33): 15309-15316.
- [16] LYU Q, HSUEH N, CHAI C L L. The chemistry of bioinspired catechol(amine)-based coatings[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2019, 5(6): 2708-2724.
- [17] ZHAO W J (赵文靖), LIU Y S (刘延松), TAN W (谭伟). Research progress of biomass flame retardant coatings on polyester textiles[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 65-73.
- [18] MRÓWCZYŃSKI R. Polydopamine-based multifunctional (nano) materials for cancer therapy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 10(9): 7541-7561.
- [19] ZHANG L, WANG Q, JIAN R K, *et al.* Bioinspired iron-loaded polydopamine nanospheres as green flame retardants for epoxy resin *via* free radical scavenging and catalytic charring[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(5): 2529-2538.
- [20] CHO J H, VASAGAR V, SHANMUGANATHAN K, *et al.* Bioinspired catecholic flame retardant nanocoating for flexible polyurethane foams[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(19): 6784-6790.
- [21] ZAMMARANO M, FOX D, GRUTZMACHER P, *et al.* Flame retardant coatings: US9688867B2[P]. 2017-06-27.
- [22] LEON W I, LO O L I, CHENG F T, *et al.* Using recombinant adhesive proteins as durable and green flame-retardant coatings[J]. Synthetic and Systems Biotechnology, 2021, 6(4): 369-376.
- [23] LI Y Z, WANG B J, SUI X F, *et al.* Durable flame retardant and antibacterial finishing on cotton fabrics with cyclotriphosphazene/polydopamine/silver nanoparticles hybrid coatings[J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 1337-1343.
- [24] WANG W J, WANG J L, WANG X G, *et al.* Improving flame retardancy and self-cleaning performance of cotton fabric *via* a coating of *in-situ* growing layered double hydroxides (LDHs) on polydopamine[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149: 105930.
- [25] YAN B B, ZHOU Q Q, ZHU X W, *et al.* A superhydrophobic bionic coating on silk fabric with flame retardancy and UV shielding ability[J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 929-939.
- [26] LIU Y S, ZHAO W J, YU X, *et al.* Bioinspired phosphorus-free and halogen-free biomass coatings for durable flame retardant modification of regenerated cellulose fibers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 259: 129252.
- [27] ZHOU Q Q, WU W, ZHOU S Q, *et al.* Polydopamine-induced growth of mineralized γ -FeOOH nanorods for construction of silk fabric with excellent superhydrophobicity, flame retardancy and UV resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122988.
- [28] WANG S, DU X S, DENG S, *et al.* A polydopamine-bridged hierarchical design for fabricating flame-retarded, superhydrophobic, and durable cotton fabric[J]. Cellulose, 2019, 26(11): 7009-7023.
- [29] ROBERTS B C, JONES A R, EZEKOYE O A, *et al.* Development of kinetic parameters for polyurethane thermal degradation modeling featuring a bioinspired catecholic flame retardant[J]. Combustion and Flame, 2017, 177: 184-192.
- [30] KIM H, KIM D W, VASAGAR V, *et al.* Polydopamine-graphene oxide flame retardant nanocoatings applied *via* an aqueous liquid crystalline scaffold[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(39): 1803172.
- [31] JIAO D L, SIMA H F, SHI X L, *et al.* Mussel-inspired flame retardant coating on polyurethane foam[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145588.
- [32] LIU C, FANG Y F, MIAO X M, *et al.* Facile fabrication of superhydrophobic polyurethane sponge towards oil-water separation with exceptional flame-retardant performance[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 229: 115801.
- [33] CHEN S P, LIN D M, LI H Q, *et al.* Facile fabrication of superhydrophobic, flame-retardant and conductive polyurethane sponge *via* dip-coating[J]. Materials Letters, 2021, 287: 129307.
- [34] WANG B, LIU X G, MIAO X R, *et al.* Fabrication of polydopamine-boehmite modified superhydrophobic coating for self-cleaning, oil-water separation, oil sorption and flame retardancy[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 38: 102775.
- [35] XIANG Y Q, PANG Y Y, JIANG X M, *et al.* One-step fabrication of novel superhydrophobic and superoleophilic sponge with outstanding absorbency and flame-retardancy for the selective removal of oily organic solvent from water[J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 338-347.
- [36] RUAN C P, AI K L, LI X B, *et al.* A superhydrophobic sponge with excellent absorbency and flame retardancy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(22): 5556-5560.
- [37] QI P, LI Y C, SUN J, *et al.* Flame retardant and anti-dripping surface treatment through a co-deposition of polydopamine/polyphosphonamide for fabric and foam materials[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 247: 110262.
- [38] YANG W M, WU S Y, YANG W, *et al.* Nanoparticles of polydopamine for improving mechanical and flame-retardant properties of an epoxy resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 186: 107828.
- [39] YUN G W, LEE J H, KIM S H. Flame retardant and mechanical properties of expandable graphite/polyurethane foam composites containing iron phosphonate dopamine-coated cellulose[J]. Polymer Composites, 2020, 41(7): 2816-2828.
- [40] LIU X Y, SUI Y L, GUO P Y, *et al.* A flame retardant containing biomass-based polydopamine for high-performance rigid polyurethane foam[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(25): 11985-11993.
- [41] LI W, CAI X M, WANG W Q, *et al.* Simultaneous improvement of the mechanical and flame-retardant properties of a composite elastomer by a biomimetic modified multilayer graphene[J]. Journal of Macromolecular Science: Part B, 2021, 60(9): 708-726.
- [42] LAN J S, LI D S, ZHONG W, *et al.* Bio-inspired iron-loaded polydopamine functionalized montmorillonite as an environmentally friendly flame retardant for epoxy resin[J]. Molecules, 2023, 28(14): 5354.
- [43] LI Z, LIU L, GONZÁLEZ A J, *et al.* Bioinspired polydopamine-induced assembly of ultrafine Fe(OH)₃ nanoparticles on halloysite toward highly efficient fire retardancy of epoxy resin *via* an action of interfacial catalysis[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(26): 3926-3936.
- [44] ZHANG L, YANG D, LI Z, *et al.* Ultrafine iron oxide decorated mesoporous carbon nanotubes as highly efficient flame retardant in epoxy nanocomposites *via* catalytic charring effect[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, 39: e00845.
- [45] HOU B Y, SONG X N, SONG K P, *et al.* Synchronous preparation and modification of LDH hollow polyhedra by polydopamine: Synthesis and application[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 654(Part A): 235-245.
- [46] CAI W, WANG J L, PAN Y, *et al.* Mussel-inspired functionalization of electrochemically exfoliated graphene: Based on self-polymerization of dopamine and its suppression effect on the fire hazards and smoke toxicity of thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 352: 57-69.
- [47] LIU X Y (刘笑言). Preparation of inorganic-organic hybrid flame retardants and study on properties of flame-retardant rigid polyurethane foam[D]. Jilin: Jilin University (吉林大学), 2023.
- [48] WANG Z W, JIANG Y, YANG X M, *et al.* Surface modification of ammonium polyphosphate for enhancing flame-retardant properties of thermoplastic polyurethane[J]. Materials, 2022, 15(6): 1990.
- [49] ZHU S W, WANG W J, ISLAM Z, *et al.* Polydopamine modified ammonium polyphosphate modified shape memory water-borne epoxy composites with photo-responsive flame retardant property[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(3): 49696.
- [50] GAO M, CHEN S Q, WANG H, *et al.* Design, preparation, and application of a novel, microencapsulated, intumescent, flame-retardant-based mimicking mussel[J]. ACS Omega, 2018, 3(6): 6888-6894.
- [51] GAO M, WANG Y X, CHEN X X, *et al.* A mussel-inspired intumescent flame-retardant unsaturated polyester resin system[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138(2): 1097-1106.
- [52] BOZZI Y, BORRELLI E. The role of dopamine signaling in epileptogenesis[J]. Frontiers in Cellular Neuroscience, 2013, 7: 157.