

磷氮改性埃洛石纳米管的制备及 对聚乳酸阻燃、力学及紫外 屏蔽性能的影响

石灵睿, 吴小雨, 曹海良, 何文涛

(黄冈师范学院催化材料制备及应用湖北省重点实验室, 黄冈 438000)

摘要 通过苯基磷酸插层和环磷腈网络包覆有机改性埃洛石, 制备了磷氮改性埃洛石纳米管(HM@PHNT), 系统研究了HM@PHNT作为多功能助剂对聚乳酸(PLA)热稳定性、结晶行为、阻燃性能、力学性能及紫外屏蔽性能的影响. 研究表明, 添加5%(质量分数)的HM@PHNT, PLA的结晶度从7.7%显著增加到21.2%, 拉伸强度和断裂伸长率均得到一定的改善. 阻燃性能测试结果表明, 5%(质量分数)HM@PHNT的引入使PLA的热释放速率峰值和总热释放量分别由510.1 kW/m²和72.5 MJ/m²降低到472.3 kW/m²和67.5 MJ/m². 阻燃机理分析表明HM@PHNT降解产生的P-N结构和HNT促进了炭层的形成, 从而降低了材料的热释放. 此外, PLA复合材料的紫外屏蔽性能显著提高, 在300 nm处的透过率由83.2%降低到1.0%.

关键词 聚乳酸; 埃洛石纳米管; 阻燃性能; 紫外屏蔽性能

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240323

Preparation of Phosphorus and Nitrogen Modified Halloysite Nanotube and Its Effects on the Flame Retardant, Mechanical and Ultraviolet Shielding Properties of Polylactic Acid

SHI Lingrui, WU Xiaoyu, CAO Hailiang, HE Wentao*

(Hubei Key Laboratory for Processing and Application of Catalytic Materials, Huanggang Normal University,
Huanggang 438000, China)

Abstract Phosphorus and nitrogen modified halloysite nanotube (HM@PHNT) was prepared by firstly intercalation of halloysite nanotube (HNT) with phenyl phosphate and then encapsulation of the modified halloysites with a cyclophosphazene network. The effects of the multifunctional additive HM@PHNT on the thermal stability, crystallization behavior, flame retardancy, mechanical properties, and UV shielding performance of polylactic acid (PLA) were systematically investigated. The results indicate that with the addition of 5% (mass fraction) HM@PHNT, the crystallinity of PLA significantly increases from 7.7% to 21.2%, and the tensile strength and elongation at break are both improved to some extent. Flame retardant test shows that the introduction of 5% (mass fraction) HM@PHNT reduces the peak heat release rate and total heat release of PLA from 510.1 kW/m² and 72.5 MJ/m² to 472.3 kW/m² and 67.5 MJ/m², respectively. The analysis of flame retardant mechanism indicates that P-N structure and HNT generated by HM@PHNT degradation promote the formation of the charring layer, thereby reducing the heat release of the material. In addition, the UV shielding performance of PLA composite materials has been significantly

收稿日期: 2024-07-01. 网络首发日期: 2024-10-11.

联系人简介: 何文涛, 女, 博士, 教授, 主要从事聚合物材料阻燃改性方面的研究. E-mail: wentaohe@aliyun.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52103080)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52103080).

improved, with a decrease in transmittance at 300 nm from 83.2% to 1.0%.

Keywords Poly(lactic acid); Halloysite nanotube; Flame retardancy; UV-shielding performance

聚乳酸(PLA)是一种典型的生物来源且生物可降解聚合物,由于其易于加工且具有高透明度和优异的机械性能,在电子电器和食品包装等领域有着广泛的应用前景,有望成为传统石油基聚合物的绿色替代品^[1,2].然而,PLA本身半刚性的骨架结构使其分子运动能力较差,因此存在结晶速率慢、韧性差和易燃性等不足^[3,4].此外,无论聚合物的化学结构和结晶度如何,紫外线都能穿透PLA薄膜/产品,且强度不会显著降低,这些均使PLA的应用受到极大限制^[5,6].因此,制备集阻燃、增强增韧和紫外(UV)屏蔽性能于一体的PLA复合材料具有重要的实用价值.

为了改善PLA的阻燃性,膨胀阻燃剂^[7,8]、含阻燃元素P或P/N或B/N等的化合物^[9,10]和各种无机纳米粒子^[11,12]等阻燃剂已广泛用于PLA的阻燃改性.通常膨胀阻燃体系添加量大,且由于其与PLA的相容性较差,易造成力学性能的损失.近年来设计合成的各种含不同阻燃元素的化合物虽然能在一定程度上降低阻燃剂的含量,但对聚合物的强度或韧性仍有一定的影响.Yang等^[13]将植酸和环磷腈衍生物通过自组装制备了含P/N元素的阻燃剂HACP-PA,发现添加5%(质量分数)的HACP-PA能显著改善PLA的极限氧指数(LOI)和UL-94阻燃等级,但阻燃PLA的拉伸强度和断裂伸长率分别由33.9 MPa和2.6%降低到27.2 MPa和2.2%.Cui等^[14]通过采用4-甲酰基硼酸改性壳聚糖合成了含B/N元素的阻燃剂B-CH,发现添加7%(质量分数)的B-CH可使PLA的LOI由19.1%增加到26.2%,且通过UL-94 V-0级测试,但阻燃PLA的拉伸强度和断裂伸长率均有不同程度的降低.此外,PLA的抗紫外线能力较差,严重影响了其在户外环境的长期使用.引入合成的紫外线稳定剂,如受阻胺和二苯甲酮,可以提高PLA的抗紫外线能力,但合成的酚类抗氧化剂存在潜在的健康和环境危害,不符合环境友好的理念,且存在可能的迁移及与阻燃剂产生对抗作用等问题^[15].因此,开发能同时改善PLA结晶、阻燃、力学和紫外屏蔽性能的多功能填料仍是一项具有挑战性的课题^[16,17].

作为一种天然的一维纳米材料,埃洛石纳米管(HNT)因具有特殊的管状结构、较大的长径比、优异的强度和热稳定性等优点而广泛应用于聚合物的增强和阻燃改性^[11,18].此外,研究证实良好分散的HNT也能增强聚合物材料的紫外屏蔽效果^[19].但因HNT亲水性强,不利于在聚合物中分散,通常需对其进行改性.由于HNT具有带正电的内腔和带负电的表面,不同的内表面和外表面性质意味着HNT可以被选择性地修饰,从而为HNT的多功能化改性提供了可行的途径^[20,21].为了改善HNT在聚合物中的分散性及阻燃效果,采用由六氯环三磷腈(HCCP)和不同亲核试剂交联形成的聚磷腈结构对HNT进行有机包覆改性的研究引起了广泛的兴趣^[22,23].聚磷腈结构中的P-N组分在燃烧过程中既能在气相中起到火焰抑制和稀释的作用,又能在凝聚相中起到催化成炭作用,从而改善聚合物/HNT复合体系的阻燃效率.已有的研究大部分集中在环氧树脂体系,而对HNT在PLA中的应用研究较少关注.此外,对聚合物/HNT体系的研究主要聚焦在材料的阻燃性能方面,如何在提高阻燃性能的同时改善其结晶、力学以及紫外屏蔽性能等仍有待研究.

本文首先通过苯基磷酸(PPA)对HNT内表面进行插层改性,利用PPA和Al-OH之间的选择性反应引入含磷组分,PPA插层不仅可以扩大HNT层间距,还能提高HNT的阻燃效率^[24].进一步采用六氯环三磷腈(HCCP)和三聚氰胺(MA)在HNT表面沉淀聚合,形成磷腈网络结构包覆层,从而获得磷氮改性埃洛石纳米管(HM@PHNT).磷腈网络结构包覆层可以提高HNT与聚合物基体的相容性,改善HNT在聚合物中的分散性及力学性能.由HCCP和MA交联形成的聚磷腈结构富含P和N元素,可作为优异的阻燃剂,采用其包覆改性HNT可进一步增强其阻燃效率.此外,已有研究报告MA在紫外光区有宽的吸收,而HNT已被证实具有一定的紫外屏蔽作用,由MA作为亲核试剂形成的聚磷腈与HNT结合将有助于提高材料的紫外屏蔽性能^[19].因此,设计合成的磷氮改性HNT有望作为集阻燃、力学性能增强和紫外屏蔽于一体的多功能填料用于PLA的改性.本文系统研究了HM@PHNT作为多功能助剂对PLA热稳定性、结晶行为、阻燃性能、力学性能及紫外屏蔽性能的影响,并进一步阐明了其在PLA中的阻燃机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HNT、HCCP和MA, 纯度99%, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; PPA, 纯度98%, 阿拉丁化学有限公司; 三乙胺(TEA)、乙醇和*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 聚乳酸(PLA, 4032D, *D*-Lactide含量为1.4%, 密度为1.24 g/cm³), 美国Nature Work公司。

JEM-F200型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; Tescan MIRA型场发射扫描电子显微镜(SEM), 泰思肯(中国)有限公司; NEXUS670型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国尼高力公司, KBr压片; Thermo ESCALAB型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞公司; Q-50型热失重分析仪(TGA), 美国TA仪器公司, 在N₂气氛下从25 °C加热到700 °C, 升温速率为10 °C/min; DSC 25XX型差示扫描量热仪(DSC), 美国TA仪器公司, 先在N₂气氛下以10 °C/min的升温速率从30 °C加热到200 °C并保持5 min以消除热历史, 然后设置降温速率为5 °C/min, 在200~30 °C区间降温, 再设定升温速率为10 °C/min, 在30~200 °C区间进行升温, 记录冷却和二次升温曲线; Icone型锥形量热仪(CCT), 英国FTT公司, 参照ISO 5660-1标准进行测试, 试样尺寸为100 mm×100 mm×3 mm, 辐射通量为35 kW/m²; WSM-20KB型万能试验机, 长春市智能仪器设备有限公司, 试样尺寸为100 mm×10 mm×0.15 mm; UV-2600型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计, 日本岛津公司, 试样尺寸为4 mm×1 mm×0.15 mm。

1.2 实验过程

1.2.1 磷氮改性埃洛石纳米管的制备 将28 g PPA加入500 mL烧瓶中, 加入300 mL蒸馏水, 溶解后得到PPA溶液; 将16 g HNT加入上述PPA溶液中, 于100 °C下磁力搅拌并回流反应48 h; 将得到的悬浊液用蒸馏水洗涤3次后减压抽滤; 于100 °C下干燥4 h, 研磨后得到苯基磷酸插层改性HNT(PHNT)。

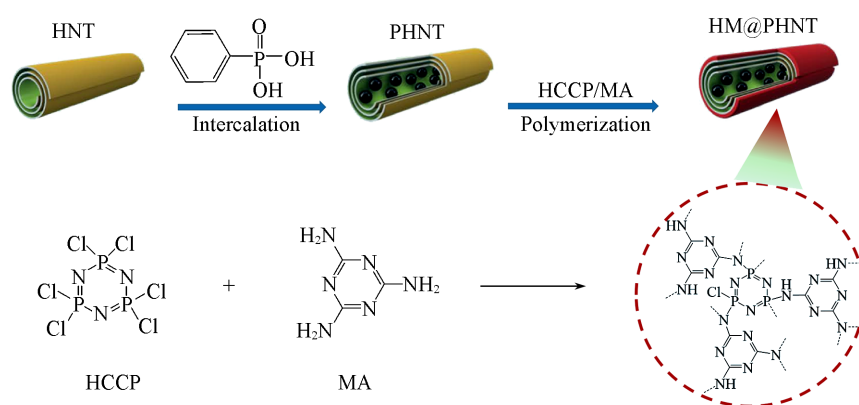
将2 g PHNT分散于20 mL DMF中, 并置于冰浴中; 将1.48 g HCCP加入烧杯中, 用10 mL DMF超声分散后, 逐滴加入至正在搅拌的PHNT分散液中, 待滴加完毕后继续反应30 min; 将1.08 g MA加入烧杯中, 用20 mL DMF超声分散后, 逐滴加入上述分散液中; 将5 mL三乙胺继续逐滴加入上述分散液中, 滴加完毕后继续反应30 min; 将搅拌均匀的分散液倒入高压反应釜中, 于120 °C反应26 h; 待溶液冷却至室温后以10000 r/min的转速离心5 min, 沉淀用乙醇洗涤后再以10000 r/min的转速离心5 min进行分离, 重复乙醇洗涤-离心2次, 再用蒸馏水洗涤1次后以10000 r/min的转速离心5 min进行分离; 将产物于80 °C干燥5 h, 研磨成粉末, 即为HM@PHNT。

1.2.2 PLA复合材料的制备 将PLA, PHNT和HM@PHNT于80 °C干燥4 h后, 采用微型挤出机对PLA和5%(质量分数)的PHNT或HM@PHNT进行熔融共混。采用平板硫化机压片制样, 于常压和180 °C条件下加热10 min, 使其充分熔融, 然后于10 MPa下保压10 min, 放气3次后, 使其自然降温, 获得的样品分别命名为PLA/PHNT和PLA/HM@PHNT, 将样品裁剪成合适的尺寸后用于测试。将PLA和5%(质量分数)的HNT或HM@PHNT添加至一定量的二氯甲烷中, 混合液的固含量为15%(质量分数), 磁力搅拌4 h, 得到分散均匀的混合物; 将该混合物平铺于玻璃皿中, 并置于水平干燥操作台上使其自然流延成膜, 待膜干燥后收集作为光学性能检测的样品备用。

2 结果与讨论

2.1 HM@PHNT的合成

Scheme 1示出了HM@PHNT的合成过程。首先利用Al-OH与PPA之间的脱水反应将PPA插入埃洛石纳米管内壁, 得到PHNT; 然后, 将MA和HCCP通过在水热反应釜中沉淀聚合包覆在PHNT表面, 制得HM@PHNT。图1(A)~(C)示出了HNT功能化前后的形态和结构变化。HNT呈典型的管状结构, 长度在200~700 nm之间, 平均内径和外径分别约为10~20 nm和40~60 nm[图1(A)]。PPA插层改性后, HNT的空腔结构变得模糊, 且管状结构末端可观察到絮状结构, 证实PPA插层到管内壁[图1(B)]。进



Scheme 1 Schematic synthesis process of HM@PHNT

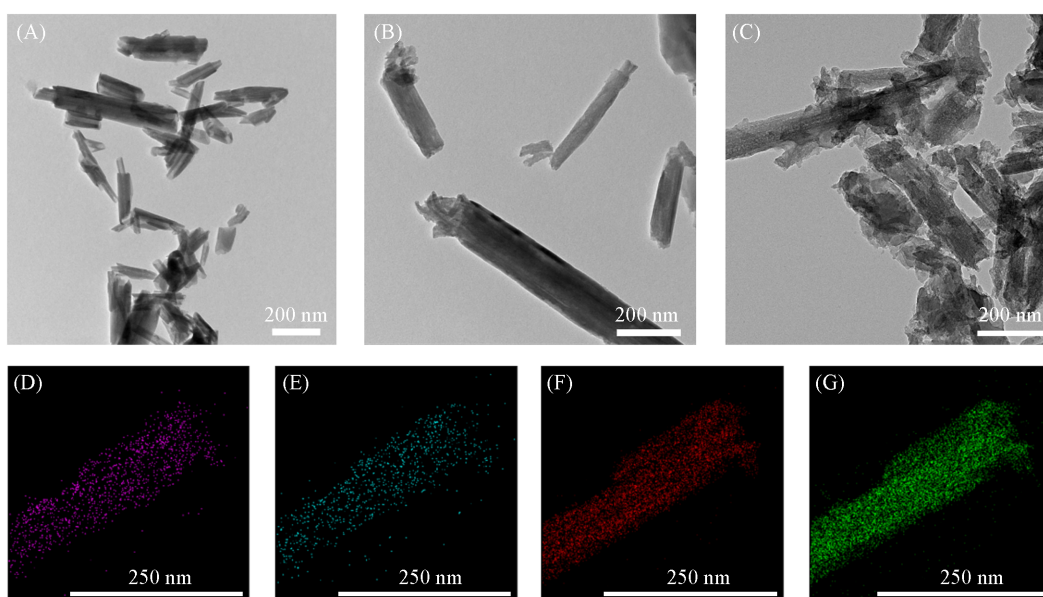


Fig. 1 Typical TEM images of HNT(A), PHNT(B) and HM@PHNT(C) and the corresponding P(D), N(E), Si(F) and O(G) EDX mappings of HM@PHNT

一步引入HCCP和MA对HNT进行有机包覆，HNT外表面可观察到壳层，表明HCCP与MA通过聚合物形成的磷脒网络结构包覆在HNT表面[图1(C)]。HM@PHNT的元素能谱图(EDX)进一步揭示了磷和氮均匀分布在HNT的表面[图1(D)~(G)]。

通过FTIR研究了HNT改性前后的结构信息[图2(A)]。图2(A)谱线a在3694和3619 cm^{-1} 处出现O—H的伸缩振动峰，1637 cm^{-1} 处的变形振动峰可归属于吸附的水，1040 cm^{-1} 处为Si—O的伸缩振动峰。采用PPA对HNT进行插层改性后，谱线b在1165和1103 cm^{-1} 处出现了P=O和P—O基团的吸收峰^[19]。经过聚磷脒进一步包覆改性后，谱线c在3359和3189 cm^{-1} 处出现了源于MA中—NH₂基团和N—H基团的对称和反对称振动峰，同时在1662和1480 cm^{-1} 处出现了归属于C—N和C=N基团的吸收峰，在1210 cm^{-1} 处出现归属于P=N基团和吸收峰^[25,26]。这些特征峰表明PPA成功在HNT上进行插层，而HCCP和MA在HNT表面聚合形成了网状包覆结构。

图2(B)示出了改性前后HNT组成的变化。与HNT相比，PHNT和HM@PHNT除Si和Al元素外，还分别增加了P和P/N元素。与HNT相比，PHNT中C含量增加，P含量为8.48%。进一步在表面进行有机包覆后，HM@PHNT中P和N含量分别达到6.86%和7.08%(表1)。以上分析表明，已成功制备了PPA插层和环磷脒网络包覆的磷氮改性埃洛石纳米管。

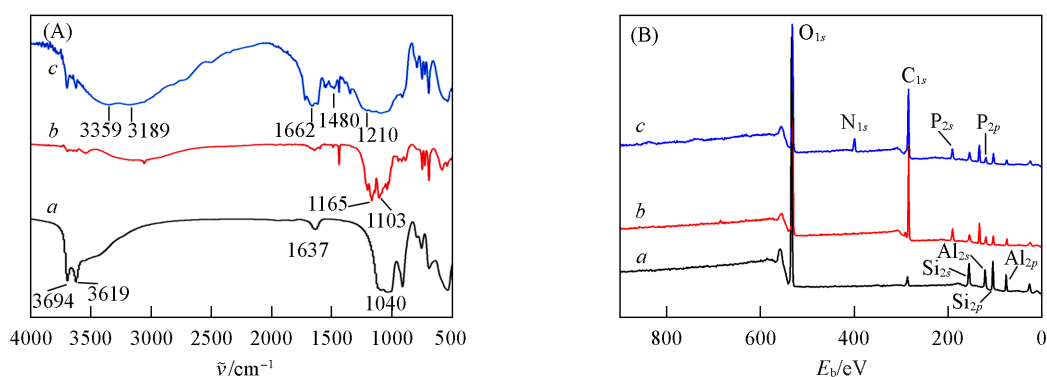


Fig. 2 FTIR(A) and XPS(B) spectra of HNT(a), PHNT(b) and HM@PHNT(c)

Table 1 Atomic fraction(%) of Si, Al, C, O, P and N from the XPS spectra of HNT, PHNT and HM@PHNT

Sample	Si(%)	Al(%)	C(%)	O(%)	P(%)	N(%)
HNT	16.71	13.73	8.42	61.14	—	—
PHNT	4.03	7.01	46.68	33.80	8.48	—
HM@PHNT	6.45	4.87	34.05	40.69	6.86	7.08

2.2 PLA 复合材料的热稳定性

图3示出了PLA及其复合材料的热失重(TG)和微分热重(DTG)曲线. 由图3(A)可以看出, PLA的热降解主要发生在350~400 °C, 其初始热降解温度($T_{5\%}$, °C)为336.9 °C, 最大热降解温度(T_{max} , °C)为368.9 °C. 当向PLA中添加PHNT后, TG和DTG曲线没有明显的变化, 其 $T_{5\%}$ 降低至335.4 °C, T_{max} 上升至370.8 °C. 而向PLA中添加HM@PHNT后, 其 $T_{5\%}$ 降低至317.0 °C, T_{max} 为368.4 °C, 最大热降解速率明显降低[图3(B)插图]. 此外, 加入PHNT和HM@PHNT后, 残炭量(Residue, %)从PLA的0.1%分别上升至1.1%和4.3%[图3(A)插图], 表明改性埃洛石特别是HM@PHNT具有催化PLA分解成炭, 降低其分解速率的作用. 已有的研究表明, 燃烧中形成的残余炭层与耐火性密切相关, 相对较高的焦炭会阻止热解挥发物的逸出, 从而减缓气相和凝聚相之间的热量和质量传递^[27].

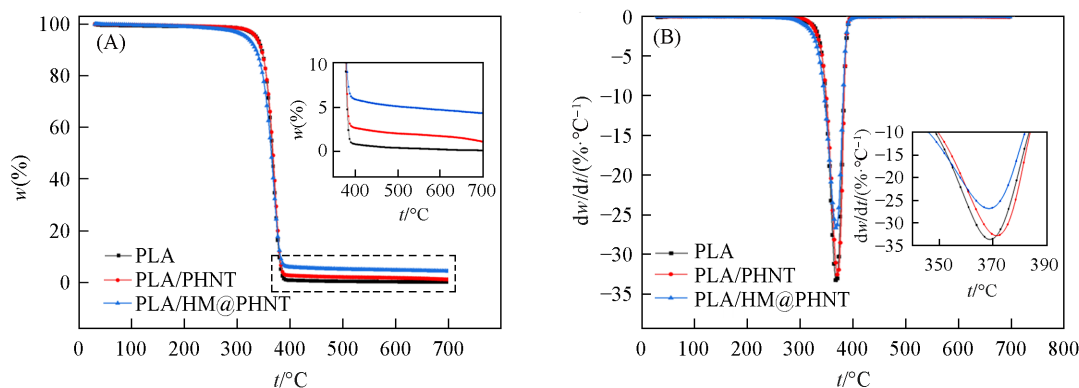


Fig. 3 TG(A) and DTG(B) curves of PLA and PLA composites

Insets: (A) magnification from 400 to 700 °C; (B) magnification from 340 to 390 °C.

2.3 PLA 复合材料的结晶性能

采用DSC研究了PLA及其复合材料的结晶行为, 熔融冷却过程和二次升温过程曲线见图4. 由熔融冷却过程曲线获得结晶温度(T_c , °C), 由二次升温过程曲线获得玻璃化转变温度(T_g , °C)、冷结晶温度(T_{cc} , °C)、熔融温度(T_m , °C)、冷结晶焓(ΔH_{cc} , J/g)和熔融焓(ΔH_m , J/g), 相关数据列于表2. 采用下式计算PLA及其复合材料的结晶度(X_c , %)^[28]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(1-w)\Delta H^*} \times 100\%$$

式中: ΔH^* (J/g) 为 100% 结晶的 PLA 的熔融焓; w (%) 为 HNT 或 HM@PHNT 在复合材料中的质量分数.

由图 4(A) 可以看出, PLA 在熔融冷却过程中并未出现结晶放热峰, 其原因可能是 PLA 大分子链运动能力较差, 降温速率过快, 使其在降温过程中来不及完成从无序到有序结构的变化. PHNT 和 HM@PHNT 的加入使得复合材料分别在 101.8 和 97.3 °C 呈现出强烈的放热峰, 表明 PHNT 和 HM@PHNT 都具有较好的促进 PLA 成核的作用. 由图 4(B) 和表 2 可以看出, 随着 PHNT 和 HM@PHNT 的引入, PLA 复合材料的玻璃化转变温度 (T_g , °C) 略有升高. PLA 在二次升温过程中未观察到冷结晶峰, 而 PLA/PHNT 和 HM@PHNT 表现出宽的冷结晶峰, 且两组材料均出现熔融双峰, 这可能是由于无序的 α' 晶和更完善的 α 晶共存所致^[29]. 此外, 随着 PHNT 和 HM@PHNT 的引入, PLA 的 X_c 从 7.7% 分别增加到 23.2% 和 21.2%, 表明添加少量 PHNT 和 HM@PHNT 可以增强 PLA 的结晶性. 其中 PLA/HM@PHNT 的 X_c 略低于 PLA/PHNT, 这可能是由于 HM@PHNT 与 PLA 较强的相互作用限制了 PLA 链的运动.

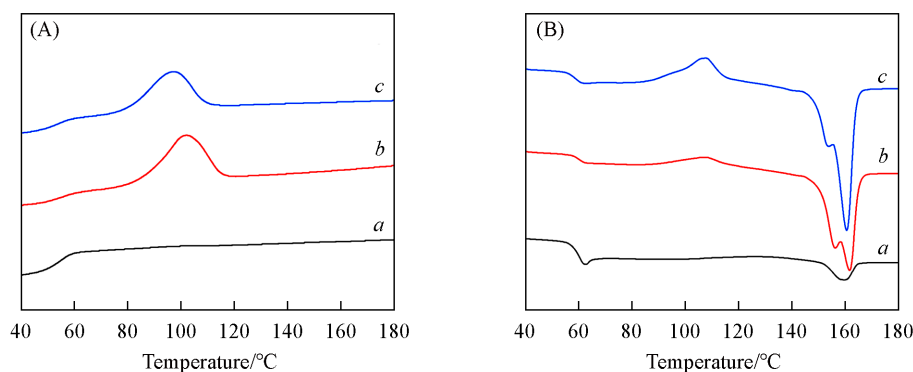


Fig. 4 DSC cooling(A) and reheating(B) curves of PLA(a), PLA/PHNT(b) and PLA/HM@PHNT(c)

Table 2 Results from the DSC curves of PLA and PLA composites

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c(\%)$
PLA	62.1	—	160.1	—	0	7.2	7.7
PLA/PHNT	62.8	101.8	156.3	161.2	7.8	29.5	23.2
PLA/HM@PHNT	63.0	97.3	153.7	160.8	15.5	35.3	21.2

2.4 PLA 复合材料的阻燃性能

CCT 测试结果包括热释放速率 (HRR, kW/m²)、总热释放量 (THR, MJ/m²)、残余物质量分数 (%) 和 CO₂ 产率 (Y_{CO_2} , g/s) 与时间的关系 (图 5), 相关数据列于表 3. 纯 PLA 有明显的热释放峰, 其热释放速率峰值 (PHRR, kW/m²) 达到 510.1 kW/m². 添加 5% (质量分数) 的 PHNT 和 HM@PHNT 后, PHRR 值分别降低到 502.4 和 472.3 kW/m². 与 PLA 相比, PLA/PHNT 复合材料的 THR 没有明显变化, PLA/HM@PHNT 的 THR 从 72.5 MJ/m² 降低到 67.5 MJ/m², 说明 HM@PHNT 的加入有效抑制了 PLA 的燃烧过程. 由图 4(C) 和表 3 可以看出, 与纯 PLA 相比, PLA/PHNT 和 PLA/HM@PHNT 的热降解提前, 且完全燃烧后残炭量明显增加, 分别为 4.9% 和 8.1%, 表明 HM@PHNT 具有明显的催化聚合物成炭的作用.

平均有效燃烧热 (EHC, MJ/kg) 常被用作衡量气相阻燃作用的定量指标^[30]. 纯 PLA 的 EHC 为 21.3 MJ/kg, PLA/PHNT 和 PLA/HM@PHNT 的 EHC 分别为 21.7 和 20.0 MJ/kg, 表明 HM@PHNT 具有一定的气相阻燃抑制作用. 此外, HM@PHNT 的加入导致平均 CO₂ 产率明显下降, 平均 CO/CO₂ 产率 (Mean CO/CO₂ yield) 增加, 说明 HM@PHNT 的加入抑制了聚合物的完全燃烧, 降低了烟毒气体的排放.

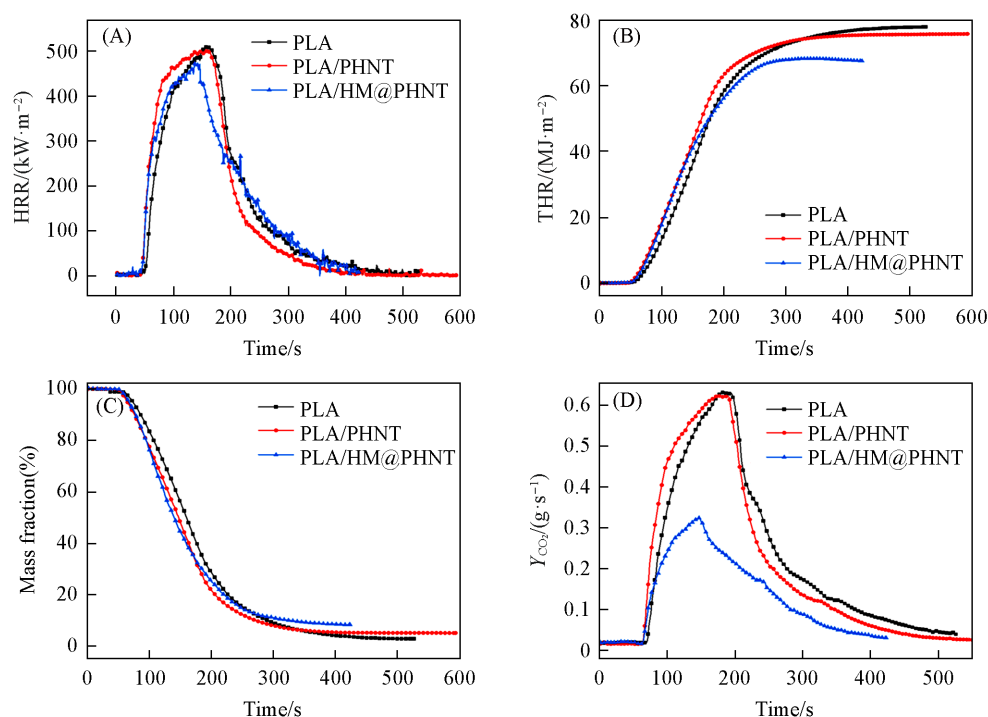


Fig. 5 HRR(A), THR(B), mass fraction(C) and Y_{CO_2} (D) curves of PLA, PLA/PHNT and PLA/HM@PHNT

Table 3 Results from CCT of PLA, PLA/PHNT and PLA/HM@PHNT

Sample	TTI/s	PHRR/ ($kW \cdot m^{-2}$)	THR/ ($MJ \cdot m^{-2}$)	EHC/ ($MJ \cdot kg^{-1}$)	Mean CO yield/($kg \cdot kg^{-1}$)	Mean CO_2 yield/($kg \cdot kg^{-1}$)	Mass fraction of residue (%)
PLA	55	510.1	72.5	21.3	0.0719	6.0138	0.6
PLA/PHNT	57	502.4	73.1	21.7	0.0683	5.5019	4.9
PLA/HM@PHNT	51	472.3	67.5	20.0	1.6436	4.1953	8.1

2.5 PLA复合材料的阻燃机理

图6示出CCT测试后样品炭渣的数码照片和SEM照片. 可见, 纯PLA基本完全燃烧, 底部的铝箔纸也在高温热辐射下发生熔化. PLA/HM@PHNT燃烧后形成了有裂缝的炭层, 其SEM图片显示炭层表

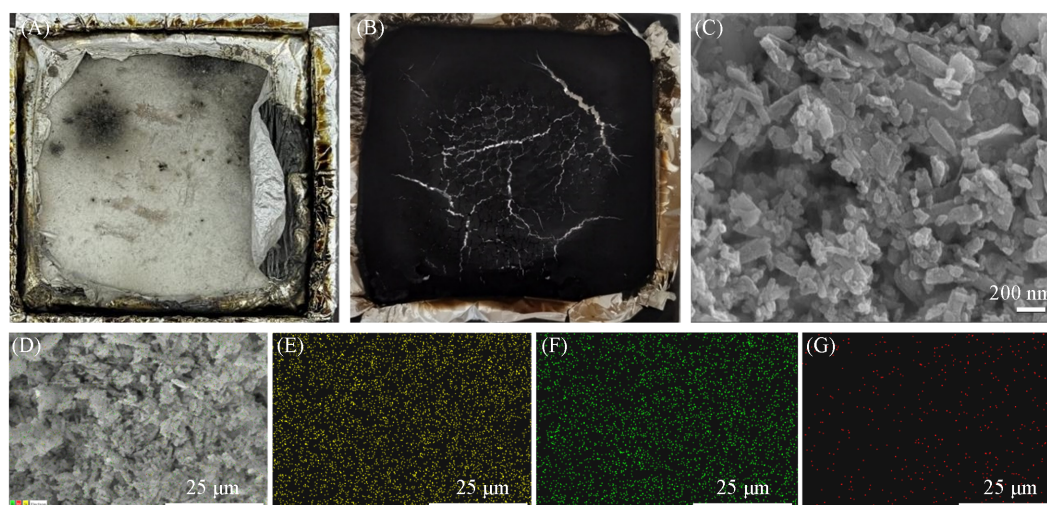


Fig. 6 Digital photos(A, B) and external surface FESEM images(C) of the char residues after the CCT of PLA(A) and PLA/HM@PHNT(B, C) and the EDS mapping(D) and the corresponding Si(E), P(F) and N(G) mapping of the char residues from PLA/HM@PHNT

面连续粗糙,主要由片状的炭层和残留的HNT所组成. PLA/HM@PHNT燃烧后残炭的元素能谱图(EDX)表明硅、磷和氮均匀分布在炭层的表面[图6(D)].

PLA/HM@PHNT残炭的XPS全谱图[图7(A)]说明其中存在Al, Si, C, O, P和N. 在 C_{1s} 高分辨XPS图谱中,3个峰分别归附于C—C/C—H(284.8 eV), C—O(286.6 eV)和C=O(288.7 eV). 在 O_{1s} 高分辨XPS图谱中,3个峰分别归附于P—O(531.1 eV), C—O(532.5 eV)和Al—O—Si(533.6 eV)^[27]. 在 P_{2p} 高分辨XPS图谱中出现的2个峰分别归属于P—N(134.3 eV)和P—O(135.2 eV)^[23]. 在 N_{1s} 高分辨XPS图谱中出现的2个峰分别归属于P=N(398.5 eV), C—N(400.4 eV)和N—O/P—N(402.2 eV)^[31]. 以上分析表明,PLA/HM@PHNT燃烧过程中P-N结构起到了有效的催化成炭作用,炭层主要由HNT和含磷氮结构的炭层组成. 该炭层能够有效地阻隔可燃性降解产物向火焰区的运输以及热量对聚合物基体的热辐射,从而延缓热释放速率.

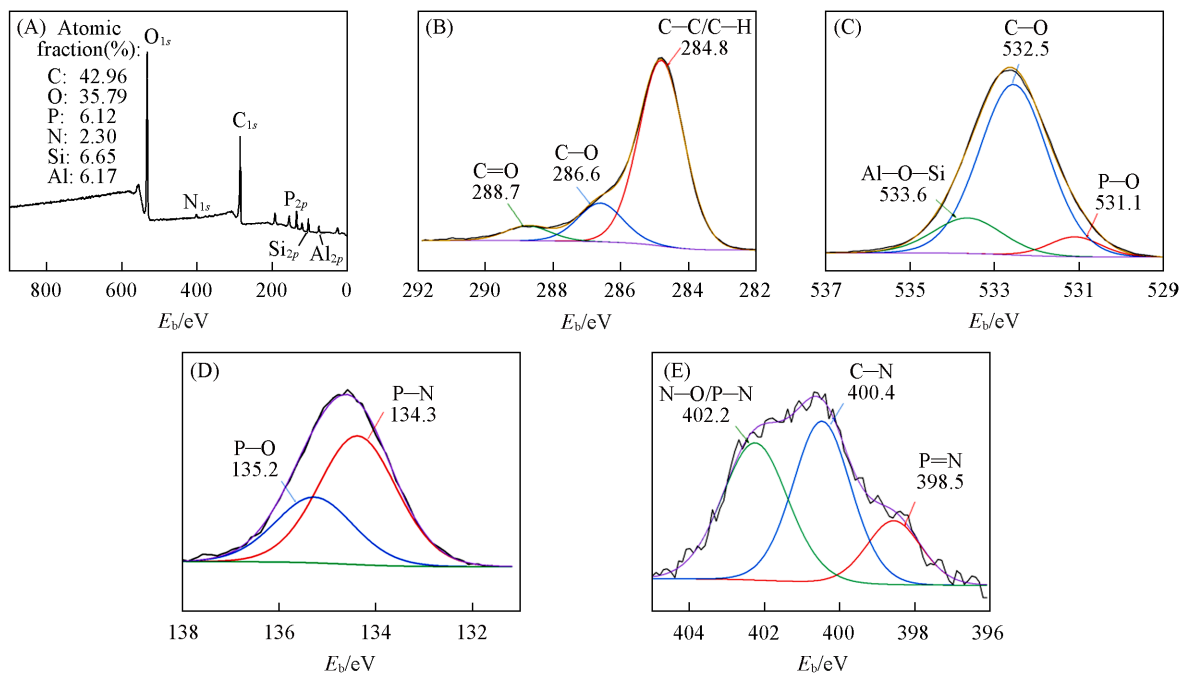
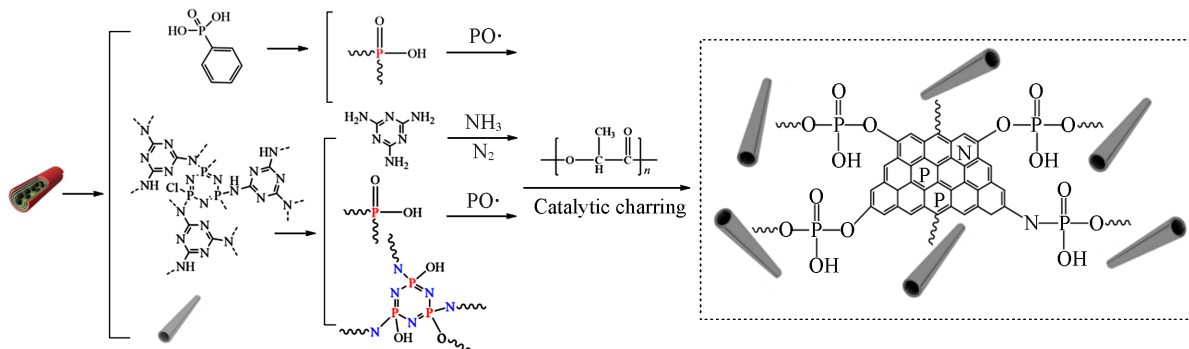


Fig. 7 XPS survey spectra(A) of and high-resolution C_{1s} (B), O_{1s} (C), P_{2p} (D) and N_{1s} (E) XPS spectra of the char residue of PLA/HM@PHNT

结合锥形量热结果和残炭分析,推测PLA/HM@PHNT复合材料的阻燃机理如下(Scheme 2):在燃烧过程中,随着温度升高,HM@PHNT发生降解,分解产生的 $PO\cdot$ 能抑制活性自由基的形成,起到火焰抑制作用,同时分解产生的氨等不可燃气体可稀释可燃气体的浓度,从而发挥气相阻燃作用^[22,23].另外,随着燃烧的进行,HM@PHNT分解产生的P-N化合物能催化聚合物降解成炭,形成含P-N结构的炭



Scheme 2 Proposed flame retardancy mechanism of PLA/HM@PHNT

层. 此外, 残留的HNT迁移到炭层表面, 能进一步增强炭层强度, 由此形成的含Si-P-N结构的炭层能有效阻隔质量和热量传递, 从而提高材料的阻燃性能^[19].

2.6 PLA复合材料的力学性能

图8(A)和(B)分别示出了PLA及其复合材料的应力-应变曲线及相应的力学性能柱状图. 纯PLA的拉伸强度(TS, MPa)和断裂伸长率(EAB, %)分别为35.1 MPa和3.3%. 与PLA相比, 加入PHNT和HM@PHNT后, 复合材料的TS分别增加到46.6和44.1 MPa, 表明改性HNT的加入改善了载荷传递, 起到了增强聚合物力学性能的作用^[32,33]. 此外, 改性HNT引入后结晶度的增加可能也对改善拉伸性能起到了积极的作用. PLA/PHNT和PLA/HM@PHNT复合材料EAB分别增加到5.4%和6.2%. 这可归因于改性HNT和聚合物基体良好的相互作用, PLA/HM@PHNT更高的EAB则是由于磷脒网络包覆进一步改善了HNT和聚合物的相互作用, 从而提高了材料的韧性. PLA/PHNT和PLA/HM@PHNT复合材料的断面形貌分析证实了这一推测. 由图9(A)和(B)可见, 两种复合材料的断面都较粗糙, 有大量的拉丝和坑洞, 且PLA/HM@PHNT复合材料的断面结构更加粗糙.

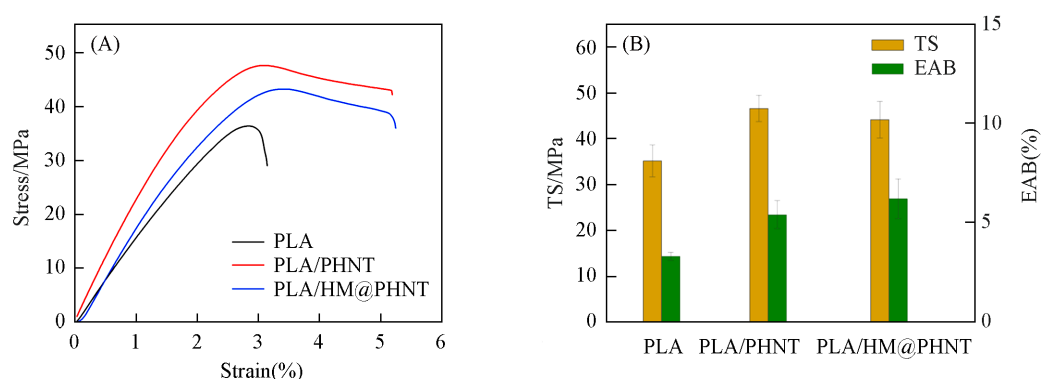


Fig. 8 Stress-strain curves(A) and bar graphs of tensile strength(TS) and elongation at break(EAB)(B) of PLA and PLA composites

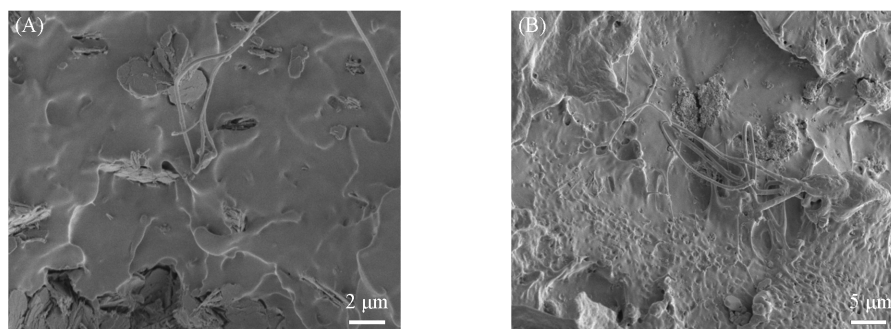


Fig. 9 SEM images of cross-section of PLA/PHNT(A) and PLA/HM@PHNT(B) after tensile failure

2.7 PLA复合材料的紫外屏蔽性能

PLA对紫外线极为敏感, 限制了其在户外环境中的长期使用. 由图10可见, PLA在UVB(280~320 nm)和UVA(320~400 nm)范围都显示出高透光率, 表现出弱的紫外屏蔽性能. PHNT或HM@PHNT的添加导致复合材料在UV区域中的透光率显著降低, 具体地, 在300 nm处的透光率(T_{300} , %)由83.2%分别降低到0.2%和1.0%, 表明改性HNT在改善PLA复合材料的紫外线屏蔽性能方面起着重要作用. 在波长高于400 nm的可见光范围内, PLA/PHNT和PLA/HM@PHNT复合材料的透光率均有不同程度的降低, 与PLA/PHNT相比, PLA/HM@PHNT在600 nm处的透光率仍接近20%, 薄膜外观仍显示出一定的透明性, 这可能是由于表面包覆增强了HM@PHNT与PLA的界面相互作用, 从而改善了HM@PHNT在聚合物基体中的分散及最终复合材料的透明性.

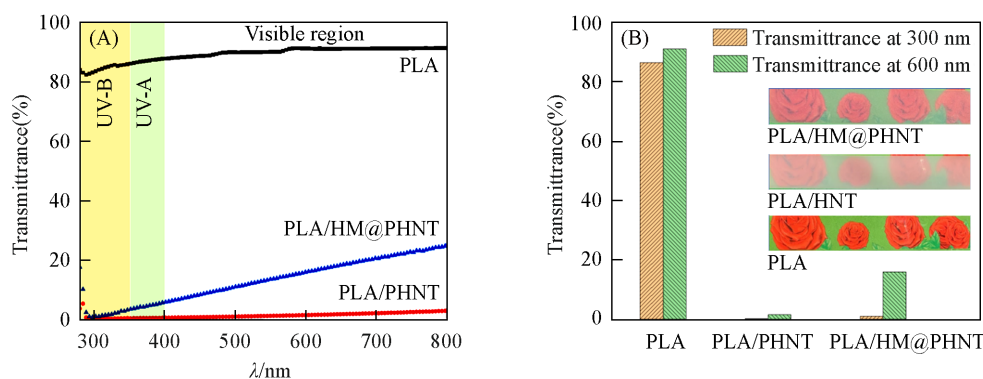


Fig. 10 UV-Vis transmittance(A) and bar graphs of the transmittance values at 300 and 600 nm(B) of PLA, PLA/PHNT and PLA/HM@PHNT composites

The insets show the appearances of PLA, PLA/PHNT and PLA/HM@PHNT.

2.8 PLA 复合材料的综合性能评价

对 PLA 及其复合材料结晶行为、力学、阻燃和紫外屏蔽性能的研究结果表明, HM@PHNT 可作为有效的成核剂, 使 PLA 的 X_c 由 7.7% 增加到 21.2%, 增加了 175.3%。由于其良好的结晶诱导作用及与 PLA 之间优异的界面相容性, PLA/HM@PHNT 复合材料的 TS 和 EAB 与 PLA 相比分别增加了 25.6% 和 87.9%。在阻燃性能方面, 由于 HM@PHNT 可同时在气相和凝固相发挥阻燃作用, PLA/HM@PHNT 复合材料的 PHRR 和 THR 分别比 PLA 降低了 7.4% 和 6.9%。此外, 由于具有紫外屏蔽作用的 HNT 和具有紫外吸收基团的 MA 的存在, PLA/HM@PHNT 复合材料在紫外光区的透过率明显降低, $T_{300\text{nm}}$ 降低到 1.0%。与已报道的其它有机修饰 HNT 用于 PLA 改性的研究相比(表 4), 本文制备的 PLA/HM@PHNT 复合材料具有优异的综合性能, 在扩大 PLA 的应用领域方面具有较好的应用前景。

Table 4 Performance comparison of various reported PLA/modified HNT composites*

Sample	Loading amount, mass fraction (%)	Δ in TS (%)	Δ in EAB (%)	Δ in X_c (%)	Δ in PHRR (%)	Δ in THR (%)	T_{300} (%)	Ref.
PLA/pHNTs	2	+15.3	+253.8	+135.2	-	—	—	[28]
PLA/zinc oxide treated HNT	3	+6.2	+21.6	-	-	-	about 20	[34]
PLA/HNT@MAH@DOPO	5	—	—	+9.6	-20.2	-8.8	-	[35]
PLA/DM-OH8	1.5	-11.3	-12.5	—	-4.5	-2.9	—	[36]
PLA/PNSiHNT	5	+77	+116	—	-18	-12	4.1	[19]
PLA/HM@PHNT	5	+25.6	+87.9	175.3	-7.4	-6.9	1.0	This work

* Δ Means the change in performances such as TS, EAB, X_c , PHRR, THR and T_{300} compared to PLA; + designates increase and - designates decrease; — designates no related report.

3 结 论

合成了苯基磷酸插层和环磷腈网络包覆的磷氮改性埃洛石纳米管 HM@PHNT, 并与 PLA 熔融共混, 研究了 HM@PHNT 对 PLA 结晶、阻燃、力学和紫外屏蔽性能的影响。结果表明, HM@PHNT 能起到成核剂的作用, 当添加量为 5% (质量分数) 时, PLA 的 X_c 从 7.7% 增加到 21.2%。CCT 结果表明, HM@PHNT 的加入能够明显降低 PLA 燃烧过程中的 PHRR 和 THR 等火灾危险性参数, 有效改善材料的阻燃性能。阻燃机理分析表明, PLA/HM@PHNT 燃烧过程中分解产生的 P-N 结构起到了有效的催化成炭作用, 促进了含 HNT 和 P-N 结构的炭层的形成, 从而降低了材料的热释放。在力学性能方面, PLA/HM@PHNT 复合材料的 TS 和 EAB 与 PLA 相比均有不同程度的增加。此外, HM@PHNT 的引入显著改善了 PLA 的紫外屏蔽性能, 在 300 nm 处的透射率由 83.2% 降低到为 1.0%, 且材料仍保持一定的透明性。本文研究结果为多功能 PLA 复合材料的设计合成提供了新的思路。

参 考 文 献

- [1] Xue Y., Feng J., Ma Z., Liu L., Zhang Y., Dai J., Xu Z., Bourbigot S., Wang H., Song P., *Mater. Today Phys.*, **2021**, *21*, 100568
- [2] Feng S., Zhao W., He J., Zhang Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(5), 750—756
- [3] Xue Y., Zhang T., Tian L., Feng J., Song F., Pan Z., Zhang M., Zhou Y., Song P., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *472*, 144986
- [4] Xiao D., Lv J. X., Wu F. J., Wang Z. B., Harre K., Chen J. H., Gohs U., Wang D. Y., *Inter. J. Biol. Macromol.*, **2022**, *215*, 646—656
- [5] Zhou Y., Lin Y., Tawiah B., Sun J., Yuen R. K. K., Fei B., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2021**, *13*, 21876—21887
- [6] Tawiah B., Zhou Y., Yuen R. K. K., Sun J., Fei B., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *402*, 126209
- [7] Jin X., Cui S., Sun S., Gu X., Li H., Liu X., Tang W., Sun J., Bourbigot S., Zhang S., *Compos. Part A: Appl. S.*, **2019**, *124*, 105485
- [8] Sun J. H., Ni J. P., Lu D., Tang Z. B., *Acta Polym. Sin.*, **2019**, *124*, 105485(孙晋皓, 倪金平, 路丹, 汤兆宾. 高分子学报, **2022**, *53*(3), 227—235)
- [9] Cao X., Huang J., Tang Z., Tong Y., Yuen A. C. Y., Zhao W., Huang Q., Li R. K. Y., Wu W., *Inter. J. Biol. Macromol.*, **2023**, *236*, 123947
- [10] Dong L., Xue Y., Huang H., Shen D., Gao W., Xu F., Weng Y., Zhang Y., *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, *214*, 110412
- [11] He W., Song P., Yu B., Fang Z., Wang H., *Prog. Mater. Sci.*, **2020**, *114*, 100687
- [12] Gao J., He W. T., Wang X. X., Xiang Y. S., Long L. J., Qin S. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(3), 20210670(高京, 何文涛, 王欣欣, 向宇姝, 龙丽娟, 秦舒浩. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(3), 20210670)
- [13] Yang W., Zhang H., Hu X., Liu Y., Zhang S., Xie C., *Polym. Degrad. Stab.*, **2021**, *191*, 109664
- [14] Cui X., Wu Q., Sun J., Gu X., Li H., Zhang S., *Polym. Degrad. Stab.*, **2022**, *202*, 110037
- [15] Lu M., Liu P., Wang F., Ding Y., Zhang S., Yang M., *Polym. Int.*, **2018**, *67*(4), 356—373
- [16] Yang W., Zhou Q., Pan W., Zhu S., Wei C., Lu H., Yang W., Yuen A. C. Y., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *469*, 143935
- [17] Qiu S., Sun J., Li H., Gu X., Fei B., Zhang S., *Polym. Degrad. Stab.*, **2022**, *196*, 109831
- [18] He W., Xu H., Song P., Xiang Y., Qin S., *Polym. Degrad. Stab.*, **2022**, *196*, 109847
- [19] Feng J., Luo W., He W., Ai X., Song P., *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, *217*, 110509
- [20] Lou Y., Ma H., Su Y., Ma Y., Yang L., Zhang H., Xu J., *Appl. Clay Sci.*, **2023**, *23*, 106756
- [21] Zhong L., Li T., Zhang J., Wang J., Zhang D., *Eur. Polym. J.*, **2022**, *179*, 111564
- [22] Hong J., Wu T., Wang X., Lu Z., Zhang J., Zeng B., Yuan C., Dai L., *Compos. Part B: Eng.*, **2022**, *230*, 109547
- [23] Hong J., Wu T., Wu H., Zeng B., Zeng S., Chen T., Wang X., Lu Z., Yuan C., Balaji K., Petric D. F. S., Dai L., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *407*, 127087—127099
- [24] Marney D. C. O., Yang W., Russell L. J., Shen S. Z., Nguyen T., Yuan Q., Varley R., Li S., *Polym. Adv. Technol.*, **2012**, *23*, 1564—1571
- [25] Malkappa K., Ray S. S., *ACS Omega*, **2019**, *4*, 9615—9628
- [26] Zhang Z., Han Z., Pan Y. T., Li D., Wang D. Y., Yang R., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *395*, 125076
- [27] Liu Q., Chen X., Zhu G., Gu X., Li H., Zhang S., Sun J., Jin X., *Fire Safety J.*, **2022**, *128*, 103536
- [28] Li Y., Li P., Wu M., Yu X., Naito K., Zhang Q., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, *138*, 49668
- [29] Liu L., Xu Y., Pan Y., Xu M., Di Y., Li B., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *421*, 127761
- [30] Tang G., Tao Y., Deng D., Zhang D. X., Zhang S. H., Liu X. Y., Wu Q., Shen H. F., Sun J. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(4), 20230494(唐刚, 陶熠, 邓丹, 张冬欣, 张诗华, 刘秀玉, 伍强, 沈海峰, 孙俊杰. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(4), 20230494)
- [31] Zhou Y., Qiu S., Guo W., Chu F., Zhou X., Chen W., Wang J., Zhang K., Cheng L., Hu Y., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *427*, 131634
- [32] Guan J., Sun Z., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(5), 741—749
- [33] Gao H., Shi R., Zhu Y., Qian H. Lu Z., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(3), 653—670
- [34] Lim K., Chow W. S., Pung S. Y., *J. Polym. Environ.*, **2019**, *27*, 1746—1759
- [35] Li Z., Expósito D. F., González A. J., Wang D. Y., *Eur. Polym. J.*, **2017**, *93*, 458—470
- [36] Feng J., Lu Y., Xie H., Xu Z., Huang G., Cao C. F., Zhang Y., Chevali V. S., Song P., Wang H., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, *10*, 15223—15232

(Ed.: W, K, M)