

精细化工®

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



扫描二维码关注我们

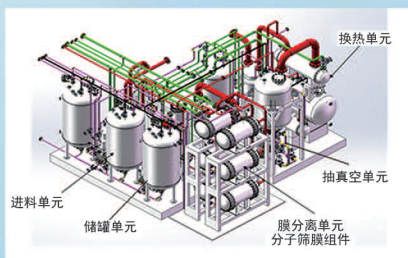
《精细化工®》编辑部

地址：大连市高新区黄浦路201号 电话：0411-84699773/84685669 E-mail: jxhgjb@126.com



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

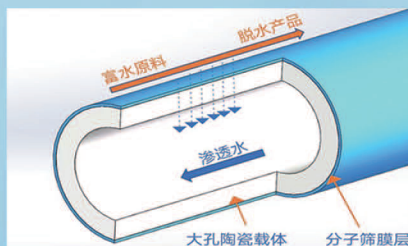


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

界面阻燃化玻璃纤维协同聚磷酸铵 增强阻燃聚乳酸

阮阳阳¹, 陈小随^{1*}, 张爱清¹, 钱立军²

(1. 中南民族大学 化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430070; 2. 北京工商大学 中国轻工业先进阻燃剂工程技术研究中心, 北京 100048)

摘要: 采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对短切玻璃纤维 (GF) 进行氨基化处理, 得到表面富含氨基的 GF-KH550, 以三乙胺为缚酸剂和催化剂、POCl₃ 和 4,4-二氨基二苯甲烷为反应单体, 在 GF-KH550 表面原位聚合, 获得超支化聚磷酰胺界面阻燃化玻璃纤维 (GF@HBPN), 采用 FTIR、XPS、SEM、TGA 对其进行了表征。GF-KH550、GF@HBPN 单独或与聚磷酸铵 (APP) 作为阻燃剂用于聚乳酸 (PLA) 复合材料 (GF-KH550/PLA、GF@HBPN/PLA、APP/GF@HBPN/PLA) 的制备。对复合材料的热稳定性、力学和阻燃性能进行了测试。结果表明, 与 PLA 相比, GF-KH550/PLA 的拉伸强度明显提高, 但 GF 的“烛芯效应”严重恶化了其燃烧性能; GF@HBPN/PLA 复合材料的拉伸强度也有提高, 且燃烧过程中 GF 表面形成的界面残炭抑制其“烛芯效应”, 改善了其燃烧性能 (UL-94 V-2), 但不足以达到理想阻燃效果。当 APP 质量分数 10%、GF@HBPN 质量分数为 30% 时, 制备的复合材料 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的极限氧指数达到 26.8%±0.2%、垂直燃烧等级为 UL-94 V-0 级, 且热释放速率峰值、总热释放量和平均有效燃烧热比 PLA 分别下降了 31.39%、23.57% 和 18.80%, 显示出优异的火安全性能。

关键词: 超支化聚磷酰胺; 玻璃纤维; 聚乳酸; 阻燃; 烛芯效应; 功能材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0829-11

Interfacial flame-retardant glass fiber synergistically reinforced polylactic acid with ammonium polyphosphate

RUAN Yangyang¹, CHEN Xiaosui^{1*}, ZHANG Aiqing¹, QIAN Lijun²

(1. School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430070, Hubei, China; 2. China Light Industry Engineering Technology Research Center of Advanced Flame Retardants, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: GF-KH550 with amino-rich surface was firstly obtained from amination treatment of cut glass fiber (GF) by 3-aminopropyl triethoxysilane (KH550). Hyperbranched polyphosphamide interfacial flame-retardant glass fiber (GF@HBPN) was then synthesized by *in-situ* polymerization on the surface of GF-KH550 using triethylamine as acid binding agent as well as catalyst, POCl₃ and 4,4-diaminodiphenylmethane as monomers, and characterized by FTIR, XPS, SEM and TGA. Finally, polylactic acid (PLA) composites (GF-KH550/PLA, GF@HBPN/PLA and APP/GF@HBPN/PLA) were prepared from GF-KH550, GF@HBPN or mixture of GF@HBPN and ammonium polyphosphate (APP), and further tested for analyses on their thermal stability, mechanics and flame-retardant properties. The results showed that compared with that of PLA, GF-KH550/PLA displayed obviously improved tensile strength but worsened combustion performance due to the "candle wick effect" of GF, while GF@HBPN/PLA exhibited

收稿日期: 2023-03-17; 定用日期: 2023-07-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230211

基金项目: 中国轻工业先进阻燃剂工程技术研究中心石油和化工行业高分子材料无卤阻燃剂工程实验室开放课题 (BTBUFR21-1); 中南民族大学基本科研业务费专项资金项目 (CPT22024)

作者简介: 阮阳阳 (1993—), 男, 硕士生, E-mail: ruanyangok@163.com. 联系人: 陈小随 (1983—), 女, 讲师, E-mail: chenxiaosui@mail.scuec.edu.cn.

increment both in tensile strength as well as combustion performance (UL-94 V-2). The improvement in combustion performance of GF@HBPN/PLA was attributed to the inhibition of "candle wick effect" by the interfacial carbon residue formed on GF surface, however, this improvement was not enough to achieve the ideal flame-retardant effect. The 10%APP/30%GF@HBPN/PLA composites prepared with 10% (mass fraction) APP and 30% (mass fraction) GF@HBPN exhibited excellent fire safety performance with the limit oxygen index of $26.8\% \pm 0.2\%$ and the vertical combustion grade of UL-94 V-0. Moreover, the heat release rate peak value, total heat release rate and average effective heat of combustion rate decreased by 31.39%, 23.57% and 18.80%, respectively, compared with those of PLA.

Key words: hyperbranched polyphosphamide; glass fiber; polylactic acid; flame retardancy; candle wick effect; functional materials

聚乳酸 (PLA) 是通过富含淀粉的可再生材料 (如玉米、小麦等) 发酵成乳酸后聚合而成的聚酯材料, 具有可完全生物降解、透明度高、力学强度高、可加工性好等多种特性, 被广泛应用于包装材料、农业生产、医疗设备等领域^[1]。然而, PLA 的极限氧指数 (LOI) 低, 极易燃烧, 并在燃烧过程中形成大量的带火熔滴, 火灾危险性极大。因此, PLA 的阻燃研究非常必要。

为了进一步扩展可降解 PLA 材料在电子电器、交通运输、航空航天等高分子性能领域的应用, 还需要对 PLA 进行增强改性。利用高性能纤维在聚合物基体中形成的网络结构来承担和分散外来载荷, 可显著提高其复合材料的力学强度^[2-4]。在众多的纤维材料中, 玻璃纤维 (GF) 因其来源丰富、价格低廉、耐热性好、增强效果好, 成为目前工业中应用最为广泛的增强体材料之一^[5]。然而, 当玻璃纤维增强聚乳酸基复合材料 (GF/PLA) 受热或被点燃时, PLA 的熔融流体可润湿玻璃纤维并沿其表面迅速扩散到火焰区, 并分解为可燃气体, 为连续燃烧提供燃料, 产生助燃的“烛芯效应”^[6]。玻璃纤维的“烛芯效应”严重恶化了 PLA 复合材料的阻燃性能, 往往需要添加更高含量的阻燃剂来提高其火安全性, 但这通常会导致 GF/PLA 复合材料力学强度的下降。近年来, 采用反应型阻燃剂对玻璃纤维表面进行阻燃改性处理, 一方面可通过在纤维表面形成惰性和粗糙的界面炭层, 来增加玻璃纤维的表面粗糙度, 降低聚合物熔体在玻璃纤维表面的吸附、润湿、扩散和流动性, 从而抑制纯玻璃纤维产生的“烛芯效应”^[7-8]; 另一方面可提高玻璃纤维与聚合物基体的相容性, 减轻传统阻燃剂带来的力学下降幅度, 成为目前纤维增强聚合物基复合材料研究的热点。超支化聚合物具有立体的三维结构, 内部富含空腔, 分子链无缠结, 端基多且活性高, 这些结构特点赋予其低黏度、高溶解性、可功能化改性等特性, 使其在涂料、催化剂、医药领域有着广泛应用前景。通过分子设计, 将阻燃元素 (如 P、N) 引入到超支

化聚合物中, 在赋予超支化聚合物阻燃特性的同时, 也可与聚合物基体材料间形成反应性界面提高其相容性^[9-10]。

基于此, 本文拟采用原位聚合机理, 以三氯氧磷 (POCl_3) 和 4,4-二氨基二苯甲烷 (DDM) 为原料, 三乙胺为催化剂和缚酸剂来制备超支化聚磷酸胺界面阻燃化玻璃纤维 (GF@HBPN), 将其与传统阻燃剂聚磷酸铵 (APP) 复合来制备一系列 PLA 复合材料, 对其耐热、力学、阻燃性能进行测试, 揭示玻璃纤维界面阻燃处理对“烛芯效应”的抑制机理和 APP/GF@HBPN 复合对 PLA 复合材料的阻燃协同效应, 从而赋予 PLA 复合材料良好的增强和阻燃性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乳酸 (PLA), 4032-D, 美国 Nature Works 公司; 聚磷酸铵 (APP, 聚合度 >1000), 浙江金华天圆合成化工厂; 短切玻璃纤维 (GF), ECDW0304, 直径 $13 \mu\text{m}$, 长度 3mm , 杭州高科复合材料有限公司; 三氯氧磷 (POCl_3)、乙腈、三乙胺、丙酮、无水乙醇, 分析纯, 太仓沪试试剂有限公司; 4,4-二氨基二苯甲烷 (DDM), 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

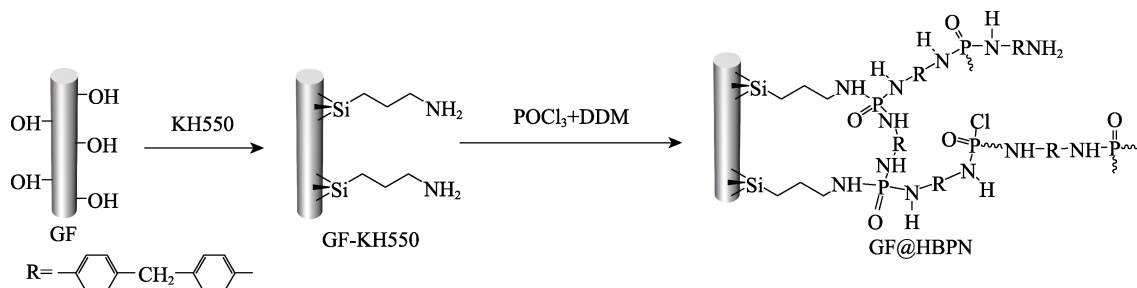
KQ-400KDE 型台式高功率数控超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; Avance III 400 MHz 型核磁共振波谱仪, 瑞士布鲁克公司; Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Nicolet 公司; TG209F3 型热失重分析仪 (TGA), 德国 Netzsch 公司; JSM-5600 LV 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; VG Multilab 2000 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermal Electron 公司; VOUCH 6810 型锥形量热仪 (CCT), 苏州正标燃烧测试技术服务有限公司; HC-2 型氧指数测定仪、CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪 (UL-94), 南京江宁分析仪器

厂; AGS-J 型电子拉伸测试机, 高铁检测仪器有限公司; XC-22 Z 型悬臂梁冲击试验机, 上海精密仪器仪表有限公司; S(X)M-0.5K 型密炼机, 常州苏研科技有限公司; SA600 II /130 型注塑机, 海天塑机集团有限公司。

1.2 GF@HBPN 的制备

将 50 g GF 放入 1000 mL 三颈烧瓶中, 加入丙酮至完全没过瓶中的 GF, 于 70 °C 下冷凝回流 2 h, 以除净 GF 表面残留的有机物质, 反应结束后, 过滤并于 80 °C 下干燥 24 h 后得到 50 g 纯化的 GF; 配制 1000 mL 体积分数为 2% 的 KH550 乙醇溶液, 将 50 g 纯化后的 GF 加入上述溶液中, 于 80 °C 下再次冷凝回流 2 h, 然后过滤、洗涤, 并于 120 °C

下干燥 12 h (提高其接枝率) 后, 获得表面富含氨基的 GF-KH550。在 1000 mL 三颈烧瓶中加入 50 g GF-KH550 和 800 mL 乙腈, 超声分散 1 h 后, 通 N₂ 并在冰浴下加入 54.15 g (0.54 mol) 三乙胺和 31.72 g (0.16 mol) DDM, 控制冰浴温度 < 5 °C; 然后, 在恒压滴液漏斗中加入 40 mL 乙腈和 18.05 g (0.12 mol) POCl₃ 形成透明溶液, 将其逐滴加入上述 GF-KH550/乙腈混合液中, 滴加完成后保持冰浴反应 1 h 后, 再将其升温至 50 °C, 继续保持 N₂ 下回流反应 24 h。待反应结束后, 经抽滤、洗涤、80 °C 下干燥 12 h 后, 获得淡黄色的纤维, 记为 GF@HBPN, 其合成路线如下所示。



为了分析 GF 表面阻燃层的化学结构, 在不加 GF 的情况下, 采用相同试剂和条件进行反应, 制备了单一的超支化聚磷酸胺阻燃剂 (HBPN)。

1.3 PLA 复合材料的制备

将所需原料 PLA、GF-KH550、GF@HBPN 和 APP 于 80 °C 下干燥 4 h 后, 按表 1 各自质量放入到密炼机中, 于 190 °C 下熔融混炼 15 min, 其转速为 60 r/min; 然后, 将混炼产物降至室温后取出, 并粉碎成小颗粒, 再经注塑成型 (成型温度为 180~190 °C), 获得各种 PLA 标准样条。所制备的 PLA 复合材料有 PLA、硅烷改性玻璃纤维增强聚乳酸基复合材料 (x GF-KH550/PLA, 其中, x 代表 GF-KH550 的质量分数, 下同)、阻燃改性玻璃纤维增强聚乳酸基复合材料 (y GF@HBPN/PLA, 其中, y 代表 GF@HBPN 的质量分数, 下同) 及聚磷酸铵协同阻燃改性玻璃纤维增强聚乳酸基复合材料 (z APP/ y GF@HBPN/PLA, 其中, z 、 y 分别代表 APP、GF@HBPN 的质量分数, 下同)。

1.4 性能测试与结构表征

¹HNMR 及 ³¹PNMR 测试: 采用核磁共振波谱仪, 以氘代二甲基亚砷 (DMSO-*d*₆) 为溶剂, 测试样品的 ¹HNMR 及 ³¹PNMR。FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 测试范围为 4000~500 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。XPS 测试: 将粉末制成试片在 X 射线光电子能谱仪上进行测试, 测定条件为 Cu 靶, K_α 射线, 工作电

压 30 kV, 能量分辨率 1.00 eV, 分析面积 500 μm。TGA 测试: N₂ 氛围, 气流流速为 20 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 测试范围为 40~700 °C。LOI 按 GB/T 2406.2—2009 进行测试, 试样尺寸为 100 mm×6.5 mm×3 mm。垂直燃烧性能按 GB/T 2408—2021 进行测试, 试样尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm。锥形量热测试 (CCT) 根据 ISO 5660-1—2015 进行, 将尺寸为 100 mm×100 mm×4 mm 的样品包裹在铝箔中, 采用 35 kW/m² 的热辐射功率进行测试。拉伸性能根据 GB/T 1040—2006 在电子拉伸测试机上进行, 拉伸速率为 5 mm/min。抗冲击性能根据 GB/T 1043.2—2018, 使用悬臂梁冲击试验机测量缺口冲击强度。

表 1 PLA 复合材料的命名及配比

Table 1 Nomenclature and proportioning of PLA composites

样条	PLA/g	GF-KH550/g	GF@HBPN/g	APP/g
PLA	300	0	0	0
10%GF-KH550/PLA	270	30	0	0
20%GF-KH550/PLA	240	60	0	0
30%GF-KH550/PLA	210	90	0	0
10%GF@HBPN/PLA	270	0	30	0
20%GF@HBPN/PLA	240	0	60	0
30%GF@HBPN/PLA	210	0	90	0
2%APP/30%GF@HBPN/PLA	204	0	90	6
4%APP/30%GF@HBPN/PLA	198	0	90	12
6%APP/30%GF@HBPN/PLA	192	0	90	18
8%APP/30%GF@HBPN/PLA	186	0	90	24
10%APP/30%GF@HBPN/PLA	180	0	90	30

2 结果与讨论

2.1 HBPN 的结构表征

采用 ^1H NMR 及 ^{31}P NMR 对 HBPN 的化学结构和支化度进行了测试, 结果如图 1 所示。由图 1A 可知, $\delta=2.5$ 处为 $\text{DMSO}-d_6$ 的溶剂峰, $\delta=3.49$ 处为 HBPN 末端氨基 ($-\text{NH}_2$) 中 H 的化学位移 (f), $\delta=3.66$ 处为 HBPN 中苯环间的亚甲基氢 ($-\text{CH}_2$) 的化学位移 (c), $\delta=6.63\sim 6.75$ 处为 HBPN 端基苯环上氢的化学位移 (a), $\delta=6.79\sim 7.10$ 处为 HBPN 支链中苯环上不同位置氢的化学位移 (b、g、i、j、k、d、h), $\delta=7.66\sim 7.85$ 处为 HBPN 线性单元中与 $\text{P}=\text{O}$ 相连的仲胺氢 ($-\text{NH}-$) 的化学位移 (e) [11]。图 1B 中 $\delta=-8.82$ 、 -5.57 和 -4.58 处分别代表树状单元 (D)、线型单元 (L) 以及末端单元 (T) 处 P 元素的共振吸收峰; 由式 (1) 对其支化度 (DB) 进行计算 [12]:

$$\text{DB} = (S_D + S_T) / (S_D + S_L + S_T) \quad (1)$$

式中: S_D 、 S_L 及 S_T 分别代表 D、L 和 T 的峰面积。经计算获得 HBPN 的 DB 为 0.88。对于完全支化的聚合物分子来说, 其 DB 为 1, DB 越高, 说明其结构中 D、T 含量越多, 所以可证实 HBPN 为超支化结构, 且比较接近树枝型结构。

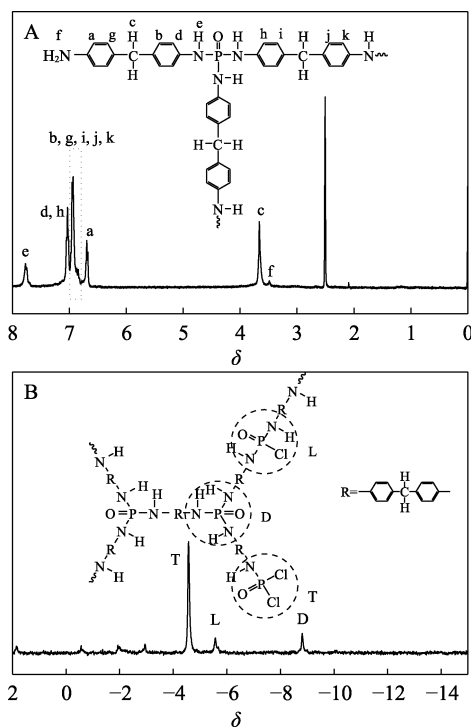
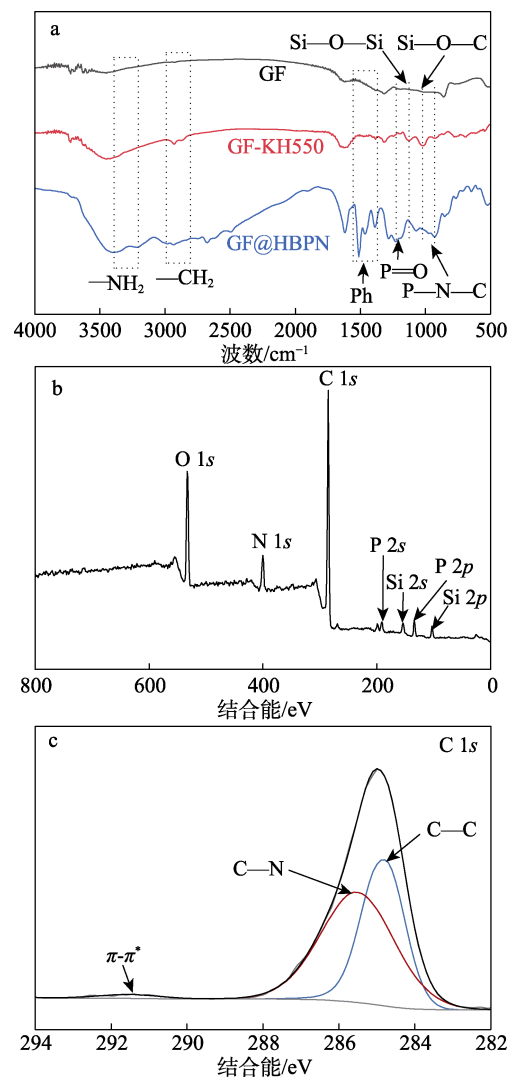


图 1 HBPN 的 ^1H NMR (A) 及 ^{31}P NMR (B) 谱图
Fig. 1 ^1H NMR (A) and ^{31}P NMR (B) spectra of HBPN

2.2 GF@HBPN 的结构和形貌表征

采用 FTIR 和 XPS 对 GF 改性处理前后的表面化学结构进行了表征, 结果如图 2 所示。在图 2a 中, GF 表面几乎无烷基 (如 $-\text{CH}_2-$, 位于 $2700\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) 的特征峰, 表明 GF 表面的纯化处理成功, 其中在 1125 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动吸收峰, 3456 和 862 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{OH}$ 的特征吸收峰。GF-KH550 在

$2700\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 出现了 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, 在 1125 和 1016 cm^{-1} 处分别较明显地出现了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰, 表明 KH550 成功接枝到 GF 表面, 实现了其表面氨基化改性; 再经 HBPN 原位聚合后, GF@HBPN 中由于超支化聚磷酰胺的包覆作用, 使得 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 特征峰几乎消失, 但在 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 出现了来源于 DDM 单体的苯环 (Ph) 的特征峰, 且在 1227 cm^{-1} 出现了 $\text{P}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 在 917 cm^{-1} 出现了 $\text{P}-\text{N}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰, 这些均属于阻燃层 HBPN 的特征结构, 表明成功实现了 GF 表面的阻燃改性。对 GF@HBPN 进行 XPS 全峰扫描 (图 2b)。由图 2b 可见, 分别在 532.57 、 400.05 、 285.11 、 191.04 、 153.77 、 133.93 、 102.81 eV 出现了 $\text{O } 1s$ 、 $\text{N } 1s$ 、 $\text{C } 1s$ 、 $\text{P } 2s$ 、 $\text{Si } 2s$ 、 $\text{P } 2p$ 、 $\text{Si } 2p$ 的特征峰, 再次证实了 HBPN 对 GF 的表面阻燃包覆。进一步对 $\text{C } 1s$ 和 $\text{P } 2p$ 特征峰进行精细扫描, 以分析 HBPN 阻燃层的化学组成结构。如图 2c、d 所示, $\text{C } 1s$ 曲线拟合出了 3 个峰, 分别归属于 $\text{C}-\text{N}$ (285.87 eV)、 $\text{C}-\text{C}$ (284.80 eV) 和 $\pi-\pi^*$ (291.34 eV) 基团; $\text{P } 2p$ 曲线拟合出 2 个峰, 分别归属于 $\text{P}=\text{O}$ (134.81 eV)、 $\text{P}-\text{N}$ (133.63 eV) 基团。FTIR 和 XPS 结果表明, GF@HBPN 的结构与设计的一致。



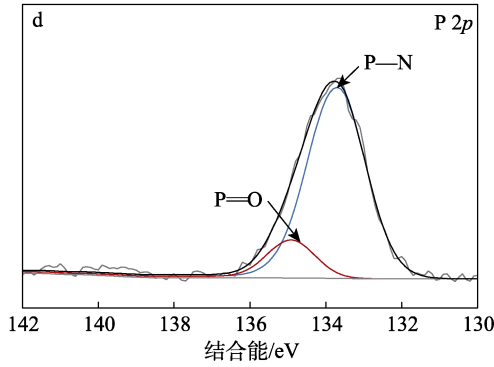


图 2 GF、GF-KH550 和 GF@HBPN 的 FTIR (a) 及 GF@HBPN 的 XPS 全谱 (b)、C 1s 谱图 (c) 和 P 2p 谱图 (d)

Fig. 2 FTIR spectra of GF, GF-KH550 and GF@HBPN (a); XPS full spectra (b), C 1s spectra (c), P 2p spectra (d) of GF@HBPN

图 3 为 GF-KH550 和 GF@HBPN 的 SEM 图。由图 3a 可以看出, 纯化后的 GF 经 KH550 改性处理后表面仍十分光滑, 毛细吸附能力强, 这有助于 PLA 熔体润湿 GF, 并沿着 GF 表面流动进入火焰区, 产生“烛芯效应”; 当 GF-KH550 进一步被界面阻燃化后 (图 3b), GF 表面生长着一层致密且厚实的阻燃层 (HBPN), 纤维表面变得凹凸不平, 粗糙度极大, 这会降低 GF@HBPN 的表面润湿和吸附能力、减缓 PLA 熔体的扩散速率, 进而抑制 GF 的“烛芯效应”。

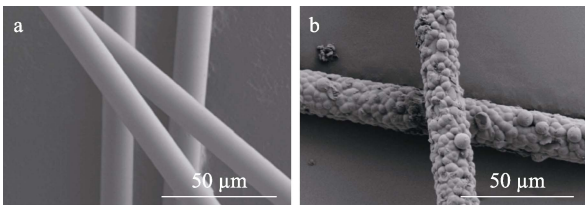


图 3 GF-KH550 (a) 和 GF@HBPN (b) 的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of GF-KH550 (a) and GF@HBPN (b)

2.3 GF@HBPN 的热稳定性分析

采用热重分析仪 (TGA) 在 N₂ 气氛下对 GF 阻燃改性前后的热稳定性进行了分析, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 因硅烷偶联剂在 GF 表面只有很薄的一层, 故 GF-KH550 经 700 °C 高温处理后仍然保持了较好的热稳定性, 只有 2.41% 的质量损失, 这可能是由 GF 表面的硅烷偶联剂降解导致的; HBPN 在 N₂ 气氛下一步降解, 热降解温度范围在 190~600 °C 之间, 最大热降解速率约 3.0%/min, 700 °C 下残炭率为 47.74%, 显示出优异的成炭性能; GF@HBPN 在 N₂ 下分两步降解, 总体热降解温度范围在 190~450 °C 之间, 基本覆盖纯 PLA 的降解温度范围, 700 °C 下残炭率为 64.39%。由上述单一材料的残炭量计算出 GF@HBPN 中 GF 质量分数为 31.85%; 在高热稳定性 GF 的阻隔作用下, 其表面阻燃层 HBPN

的最大热降解速率降至 2.0%/min。GF@HBPN 的高成炭率和低热解速率有助于延缓 PLA 的热分解, 提高 GF@HBPN/PLA 复合材料的阻燃性能。

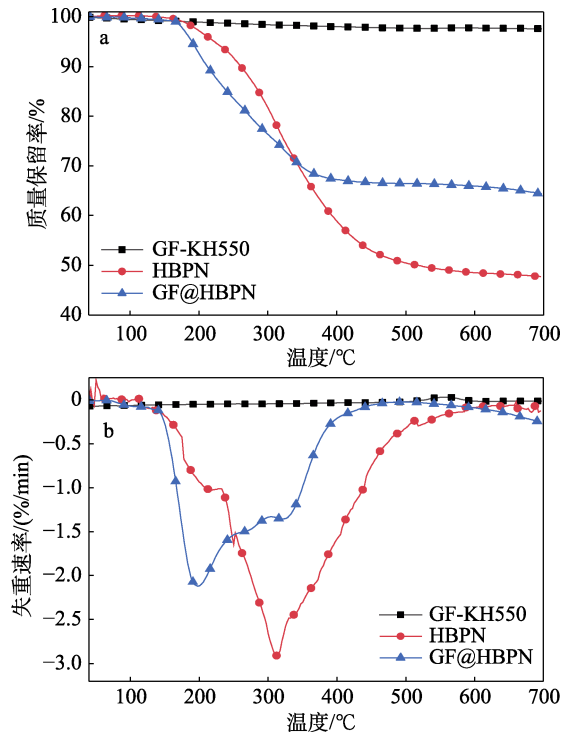


图 4 GF-KH550 和 GF@HBPN 的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 4 TGA (a) and DTG (b) curves of GF-KH550 and GF@HBPN

2.4 PLA 复合材料的力学性能分析

为了研究各种改性 GF 对 PLA 复合材料力学性能的影响, 测量了其拉伸性能和缺口冲击性能, 具体数据见表 2、3。

表 2 PLA 和 GF-KH550/PLA 的拉伸和缺口冲击性能
Table 2 Tensile and notched impact properties of PLA and GF-KH550/PLA

样条	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/(kJ/m ²)
PLA	49.63±0.04	14.08±0.25	4.33±0.44
10%GF-KH550/PLA	53.06±0.81	5.40±0.18	5.08±0.08
20%GF-KH550/PLA	62.85±1.18	2.07±0.07	5.61±0.06
30%GF-KH550/PLA	68.10±0.59	1.87±0.05	6.65±0.87

表 3 PLA 和 GF@HBPN/PLA 的拉伸和缺口冲击性能
Table 3 Tensile and notched impact properties of PLA and GF@HBPN/PLA

样条	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/(kJ/m ²)
PLA	49.63±0.04	14.08±0.25	4.33±0.44
10%GF@HBPN/PLA	52.80±1.00	3.12±0.02	5.74±0.23
20%GF@HBPN/PLA	54.67±0.27	2.27±0.06	5.55±0.12
30%GF@HBPN/PLA	57.51±0.38	2.25±0.08	5.53±0.11

众所周知, 纤维的加入可以显著提高聚合物基复合材料的硬度和强度, 但改善程度取决于纤维的分散状态和纤维-基质间的界面相容性。经 KH550 改性后的 GF 表面富含氨基, 活性高, 既可以与 PLA 分子链中的羧酸反应形成强极性的酰胺基团, 又可与 PLA 分子链中酯基产生氢键作用, 这均有助于改善 GF-KH550 在 PLA 基体中的分散性和界面相容性, 进而提高 GF 对 PLA 复合材料的力学增强效果。然而, 当 GF-KH550 质量分数过高时, 由于 GF-KH550 难以完全被 PLA 基体浸润, 反而导致 GF-KH550 聚集成团, 引起应力集中效应而导致 GF-KH550/PLA 的力学性能下降。如表 2 所示, GF-KH550 质量分数为 30% 时, 其 PLA 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度最高, 分别为 (68.10 ± 0.59) MPa 和 (6.65 ± 0.87) kJ/m², 比纯 PLA 提高了 37.2% 和 53.6%。

对于 GF@HBPN/PLA, 由于 GF 表面包覆的 HBPN 层含有大量的芳香环, 其产生的空间位阻效应抑制了端氨基的活性, 削弱了 GF@HBPN 和 PLA 基体间的界面反应性, 降低了 PLA 基质与 GF@HBPN 间的应力传递效率, 导致 GF@HBPN/PLA 的缺口冲击强度随着阻燃剂质量分数的增加而下降, 而且 30%GF@HBPN/PLA 的拉伸强度和缺口冲击强度低于 30%GF-KH550/PLA。如表 3 所示, 与 PLA 相比, GF@HBPN/PLA 的拉伸强度和缺口冲击强度还是有所改善, 其中, 30%GF@HBPN/PLA 的拉伸强度和缺口冲击强度分别比 PLA 提高了 15.9% 和 27.7%。表 4 为 GF@HBPN/PLA 和 APP/GF@HBPN/PLA 的拉伸和缺口冲击性能。

表 4 GF@HBPN/PLA 和 APP/GF@HBPN/PLA 的拉伸和缺口冲击性能

Table 4 Tensile and notched impact properties of GF@HBPN and APP/GF@HBPN/PLA

组分	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/(kJ/m ²)
30%GF@HBPN/PLA	57.51±0.38	2.25±0.08	5.53±0.11
2%APP/30%GF@HBPN/PLA	57.49±0.13	2.24±0.02	6.57±0.81
4%APP/30%GF@HBPN/PLA	56.49±1.69	2.22±0.03	6.29±0.39
6%APP/30%GF@HBPN/PLA	54.03±0.58	2.17±0.06	6.43±0.26
8%APP/30%GF@HBPN/PLA	53.57±1.73	1.91±0.28	6.45±0.34
10%APP/30%GF@HBPN/PLA	52.36±0.76	1.89±0.14	6.35±0.42

由表 4 可知, 当 APP 复合 GF@HBPN (保持 30% 质量分数不变) 共同加入到 PLA 基体中, 随着 APP 质量分数的增加 (2%~10%), APP/GF@HBPN/PLA 的拉伸强度及断裂伸长率进一步下降。其中 10% APP/30%GF@HBPN/PLA 的拉伸强度及断裂伸长率较 30%GF@HBPN/PLA 分别下降了 9.0% 和 16.0%,

但是其缺口冲击强度反而有所上升, 提高了 14.8%。一般情况下, 当阻燃剂与玻璃纤维共同混入聚合物基体中时, 由于阻燃剂颗粒会物理吸附在玻璃纤维表面, 这会阻隔玻璃纤维与聚合物基体间的直接接触, 削弱玻璃纤维与聚合物基体间的界面相容性, 恶化玻璃纤维在聚合物基体中的分散性, 导致玻璃纤维的力学增强效果都会出现有不同程度的下降^[13]。

比较了玻璃纤维增强通用聚合物 (如聚丙烯、聚乙烯等) 基复合材料的力学性能, 结果见表 5。由表 5 可知, 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的拉伸强度接近或高于 GF 增强的聚丙烯 (PP) 或高密度聚乙烯 (HDPE) 基复合材料, 表明其可以代替传统的玻璃纤维增强聚丙烯 (聚丙烯) 基复合材料, 应用于交通运输、电子电器、建筑、日常用品等领域, 以减轻难降解的石油基塑料材料废弃后对自然环境和生物体造成的巨大污染和损害。

表 5 玻璃纤维增强不同聚合物基复合材料的力学性能比较

Table 5 Comparison of mechanical properties of glass fiber reinforced polymeric composites

组分	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/(kJ/m ²)	参考文献
30%GF-KH550/PLA	68.10	1.87	6.65	本文
10%APP/30%GF@HBPN/PLA	52.36	1.89	6.35	本文
20%GF/PP	55.7	—	—	[13]
20%GF/30%IFR/PP	47.1	—	—	[13]
50%LGF/PP	43.1	0.48	—	[14]
28.6%WF/14.4GF%/HDPE	~16	—	~4.2	[15]
20%GF/HDPE	~42	~12	—	[16]

注: PP 为聚丙烯; IFR 为膨胀型阻燃剂; LGF 为硅烷偶联剂改性的长玻璃纤维 (长度为 12 mm); WF 为纤维素粉; HDPE 为高密度聚乙烯; “—” 为未测。

2.5 PLA 复合材料阻燃性能分析

LOI 和 UL-94 等级是工业上评价聚合物材料阻燃性能优劣的最常用方法。PLA、GF-KH550/PLA、GF@HBPN/PLA 及 APP/GF@HBPN/PLA 的 UL-94 等级和 LOI 见表 6~8。

由表 6 可见, PLA 的 LOI 仅为 21.7%±0.2%, 极易燃烧, 并伴随着连续不断的滴落, 该滴落会点燃置于 PLA 样品下方的脱脂棉, 易引起二次火灾。当 GF-KH550 加入 PLA 基体后, 在燃烧过程中, 易熔化的 PLA 流体可以润湿并沿着 GF-KH550 的光滑表面扩散到火焰区, 进一步裂解为可燃气体, 为连续燃烧链反应提供燃料, 这反而延长了 GF-KH550/PLA 的燃烧时间, 表现为第 1 次的燃烧时间 > 103 s, 同时伴随着连续不断的带火熔滴。此时, GF-KH550 在 PLA 基体中起到了类似蜡烛燃烧中烛芯的作用,

通常被称为“烛芯效应”, 导致 GF-KH550/PLA 的 LOI 较 PLA 低。纤维含量越高, “烛芯效应”越明显, 所以 30%GF-KH550/PLA 的 LOI 仅 $19.9\% \pm 0.2\%$ 。可见, “烛芯效应”的产生严重恶化了 GF-KH550/PLA 的阻燃性能, 通常需要添加比平时更多含量的阻燃剂才能达到工业要求的阻燃等级。

表 6 PLA 和 GF-KH550/PLA 的 UL-94 等级及 LOI
Table 6 UL-94 rating and LOI of PLA and GF-KH550/PLA

样条	UL-94				LOI/%
	$t_1/t_2/s$	是否引燃 滴落	是否引燃 脱脂棉	等级	
PLA	20.0/124.4	是	是	NR	21.7±0.2
10%GF-KH550/PLA	110.7/—	是	是	NR	20.9±0.2
20%GF-KH550/PLA	113.5/—	是	是	NR	20.4±0.2
30%GF-KH550/PLA	103.2/—	是	是	NR	19.9±0.2

注: NR 为无等级; t_1 、 t_2 分别为水平燃烧测试中第 1 次燃烧时间和第 2 次燃烧时间, s; “—”为未点燃。

为了遏制玻璃纤维引起的“烛芯效应”, 需要从本质上破坏玻璃纤维的光滑表面, 减弱玻璃纤维产生的毛细吸附流体作用。因此, 采用原位聚合在 GF-KH550 表面生长超支化聚磷酸铵阻燃层, 形成的界面阻燃化 GF@HBPN 具有粗糙度极大的表面形貌 (见图 3), 将严重降低 PLA 熔体在玻璃纤维表面的润湿性和扩散速率, 减缓 PLA 作为火焰区燃料的供应速率。随着燃烧的进行, GF 表面的 HBPN 阻燃层开始裂解, 形成耐高温的聚磷酸及焦磷酸中间体, 同时产生大量的不可燃气体, 如 NH_3 和 H_2O 等, 扩散至燃烧区, 稀释了可燃气体和氧气的浓度, 有助于减小火焰区的燃烧速率。在高温下, GF 表面分解的含磷中间体进行交联成炭反应, 或完全包封 GF, 或将 GF 连接起来形成“竹筏”式的连续炭层。由于界面炭层的阻隔效应, GF 表面的 PLA 熔体难以扩散至火焰区, 进一步削弱了火焰区的燃烧链反应速率, 进而强烈削弱玻璃纤维的“烛芯效应”。由表 7 可见, 各组分 GF@HBPN/PLA 的垂直燃烧总时间 (t_1+t_2) 均急剧缩短至 30 s 以内, 伴随着的快速的小滴落也转变成了缓慢的、大体积的滴落, 虽然熔滴数量不多, 但仍可点燃底部放置的脱脂棉, 仅评为 UL-94 V-2 等级。此外, GF@HBPN/PLA 的 LOI 也随 GF@HBPN 质量分数增多而缓慢增大。

表 7 PLA 和 GF@HBPN/PLA 的 UL-94 等级及 LOI
Table 7 UL-94 rating and LOI of PLA and GF@HBPN/PLA

样条	UL-94				LOI/%
	$t_1/t_2/s$	是否引燃 滴落	是否引燃 脱脂棉	等级	
PLA	20.0/124.4	是	是	NR	21.7±0.2
10%GF@HBPN/PLA	16.5/4.4	是	是	V-2	21.9±0.2
20%GF@HBPN/PLA	14.4/6.1	是	是	V-2	22.4±0.2
30%GF@HBPN/PLA	2.2/16.1	是	是	V-2	22.9±0.2

由上述分析可知, 30%GF@HBPN/PLA 的阻燃性能最佳, 以此为对比样条, 逐渐加入传统阻燃剂 APP, 制成 APP 质量分数为 2%~10%的 APP/30%GF@HBPN/PLA, 其 LOI 和垂直燃烧数据见表 8。

由表 8 可以发现, 6%APP/30%GF@HBPN/PLA 滴落已不会点燃脱脂棉, 其 UL-94 等级达 V-1 级别, LOI 提升至 $25.7\% \pm 0.2\%$; 而 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 几乎点不着, 离火立刻自熄, UL-94 等级为 V-0 级, 其 LOI 也增至 $26.8\% \pm 0.2\%$, 显示出优异的阻燃性能和火安全性。

表 8 GF@HBPN/PLA 和 APP/GF@HBPN/PLA 的 UL-94 等级及 LOI

Table 8 UL-94 rating and LOI of GF@HBPN/PLA and APP/GF@HBPN/PLA

样条	UL-94				LOI/%
	$t_1/t_2/s$	是否引燃 滴落	是否引燃 脱脂棉	等级	
30%GF@HBPN/PLA	2.2/16.1	是	是	V-2	22.9±0.2
2%APP/30%GF@HBPN/PLA	20.9/4.9	是	是	V-2	23.4±0.2
4%APP/30%GF@HBPN/PLA	18.9/4.0	是	是	V-2	25.3±0.2
6%APP/30%GF@HBPN/PLA	13.4/2.9	是	否	V-1	25.7±0.2
8%APP/30%GF@HBPN/PLA	0.7/11.3	否	否	V-1	25.9±0.2
10%APP/30%GF@HBPN/PLA	1.4/2.4	否	否	V-0	26.8±0.2

为了进一步了解 PLA 系列复合材料在燃烧过程中释放出的热量和烟雾情况, 采用可模拟真实火灾场景的 CCT 来研究在热辐射功率为 35 kW/m^2 条件下 PLA 复合材料的燃烧行为。CCT 测试可以提供多种重要参数, 包括了点火时间 (TTI)、热释放速率 (HRR) 峰值、总热释放量 (THR)、总烟气产生量 (TSP)、质量损失率 (ML) 和平均有效燃烧热 (av-EHC)、最终残炭率等。

图 5 为 PLA、30%GF-KH550/PLA、30%GF@HBPN/PLA 及 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的 HRR、THR、TSP 和 ML 曲线, 其重要数据见表 9, 其燃烧后的残炭形貌如图 6 所示。

由图 5 可表 9 可见, PLA 点燃时间较长, 需要 64 s, 但燃烧过程中释放出大量的热量, 其 HRR 峰值高达 772.80 kW/m^2 , THR 达 140 MJ/m^2 , 并于 540 s 左右完全烧毁, 残炭率为 0.01%。烟雾一般是因聚合物不完全燃烧导致的, 而 PLA 易分解, 不成炭, 属于完全燃烧, 故 PLA 燃烧过程中几乎无烟雾产生。对于 30%GF-KH550/PLA, 由于 GF-KH550 具有非常高的热稳定性, 基本不分解 (见图 4), 无热量和烟雾产生, 因此此复合材料燃烧过程主要是 PLA 基体在分解及与氧气反应产生热量, 无烟雾, 故其 HRR 峰值降至 609.38 kW/m^2 , THR 降至 109 MJ/m^2 , TSP

为 0.04 m²。另外, 30%GF-KH550/PLA 燃烧后的残炭呈白色(图 6a), 质量约为原始复合材料的 28.35%。从图 6b、c 可见, GF-KH550/PLA 燃烧后

的 GF 表面光滑, 纤维之间无界面连接, 可知燃烧过程中 GF 很好地充当了“烛芯”, 加速了 PLA 的分解和燃烧, 使 PLA 完全燃烧, 仅余 GF。

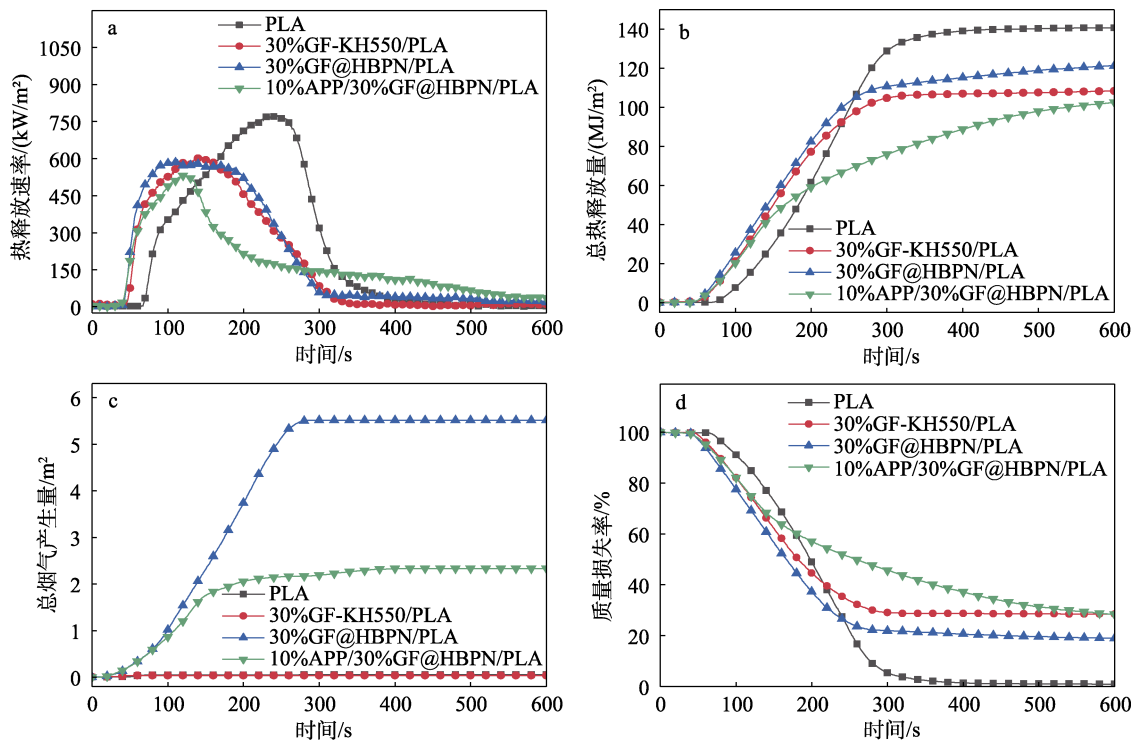


图 5 PLA、30%GF-KH550/PLA、30%GF@HBPN/PLA 及 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的 HRR (a)、THR (b)、TSP (c) 和 ML (d) 曲线

Fig. 5 HRR (a), THR (b), TSP (c) and ML (d) curves of PLA, 30%GF-KH550/PLA, 30%GF@HBPN/PLA and 10%APP/30%GF@HBPN/PLA

表 9 PLA、30%GF-KH550/PLA、30%GF@HBPN/PLA 及 10%APP/30%GF@HBPN/PLA CCT 测试获得的燃烧性能关键数据

Table 9 Key data of PLA, 30%GF-KH550/PLA, 30%GF@HBPN/PLA and 10%APP/30%GF@HBPN/PLA obtained from CCT

样条	TTI/s	HRR 峰值/(kW/m ²)	THR/(MJ/m ²)	TSP/m ²	av-EHC/(MJ/kg)	残炭率/%
PLA	64	772.80	140	0.05	29.63	0.01
30%GF-KH550/PLA	46	609.38	109	0.04	30.50	28.35
30%GF@HBPN/PLA	39	593.21	122	5.52	28.73	18.83
10%APP/30%GF@HBPN/PLA	34	530.20	107	2.34	24.06	25.76

当 GF-KH550 进一步被超支化聚磷酰胺阻燃层修饰后 (GF@HBPN), 由于 HBPN 阻燃层的热稳定性不如 GF-KH550, HBPN 会提前分解, 导致 30%GF@HBPN/PLA 的 TTI 降低至 39 s。与 30%GF-KH550/PLA 相比, 30%GF@HBPN/PLA 拥有更高的 THR 和 TSP, 这是因为, HBPN 阻燃层进行了不完全燃烧产生热量和烟雾, 此现象也在文献[17]中有相似报道。如前文分析, 燃烧时, HBPN 热分解产生的含磷中间体会交联成炭, 黏附在 GF 表面, 形成了整体并连续的炭层(图 6d)。GF 的界面成炭作用, 增加了其表面粗糙度, 降低了其表面能, 削弱了其“烛芯效应”。从图 6e、f 观察到, 大部分 GF 被埋入了残炭中, 而部分裸露的 GF 表面也附着明

显的残炭, 这证实了上述推测。在高耐热的 GF 参与成炭的阻隔和保护作用下, PLA 熔体的扩散速率和热裂解速率被有效抑制, 由此减少了火焰区燃料的供给, 进而导致 30%GF@HBPN/PLA 的 av-EHC 从 30%GF-KH550/PLA 的 30.50 MJ/kg 降至 28.73 MJ/kg。对于 10%APP/30%GF@HBPN/PLA, 当 APP 协同 GF@HBPN 共同受热时, APP 分解产生更多并高活性的含磷中间体, 可与 HBPN 裂解产物一起, 共同黏附在 GF 表面并连接起来, 形成更多、更致密的残炭层 (25.76%), 如图 6h、i 所示。这连续、厚实的残炭层可完全抑制玻璃纤维的“烛芯效应”。同时 APP 与 HBPN 共同分解产生了更多的不可燃气体 (如 NH₃、H₂O) 也使残炭膨胀起来(图 6g), 这种

空心的残炭导热性更低, 隔热效果更好, 既抑制了火焰区的燃烧热辐射到固相中未分解的 PLA 基体上, 也阻碍了 PLA 降解产生的可燃气体扩散至火焰区。APP 与 GF@HBPN 复合产生的优质膨胀炭层, 隔热、隔氧/可燃气体效果优异, 较好地保护了内部 PLA 基体免于分解, 从而减少了热量和烟雾的释放。10%APP/30%GF@HBPN/PLA 显示出最低的 HRR 峰值 (530.20 kW/m^2)、THR (107 MJ/m^2) 和 av-EHC (24.06 MJ/kg), 比 PLA 分别下降了 31.39%、23.57% 和 18.80%, 同时, 比 30%GF@HBPN/PLA 的 TSP 也有明显下降, 降低了 57.61%。

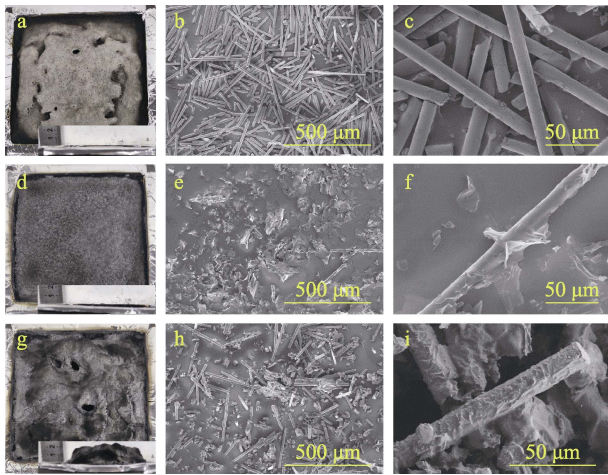


图 6 30%GF-KH550/PLA (a, b, c)、30%GF@HBPN/PLA (d, e, f) 及 10%APP/30%GF@HBPN/PLA (g, h, i) CCT 测试后的残炭照片 (a, d, g) 以及 SEM 图 (b, c, e, f, h, i)

Fig. 6 Digital photos (a, d, g) and SEM images (b, c, e, f, h, i) of char residues of 30% GF-KH550/PLA (a, b, c), 30% GF@HBPN/PLA (d, e, f), 10%APP/30%GF@HBPN/PLA (g, h, i) after CCT test

2.6 PLA 复合材料热稳定性能分析

图 7 为 PLA、30%GF-KH550/PLA、30%GF@HBPN/PLA 及 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 在 N_2 气氛下的 TGA 和 DTG 曲线, 表 10 为其重要数据。由图 7 和表 10 可知, 所有 PLA 复合材料的热分解温度范围与 PLA 大致相同, 但因阻燃剂 (HBPN 及 APP) 的提前分解, 会降低 PLA 复合材料的起始分解温度 ($T_{5\%}$), 如 30%GF@HBPN/PLA 及 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的 $T_{5\%}$ 分别降至 283 和 265 $^{\circ}\text{C}$ 。PLA 的最大质量损失速率 (MLR_{max}) 为 $28.32\%/ \text{min}$, 高温残炭极少, 仅 1.63%, 表明 PLA 几乎完全降解, 本身成炭能力极弱, 这也是导致 PLA 易燃的主要原因之一; 经硅烷偶联剂改性处理后的 GF-KH550 耐热性好, 几乎无质量损失 (见图 4)。这些高耐热的玻璃纤维富集在 PLA 基体表面, 起到一定的阻隔效应, 从而使 PLA 基体的 MLR_{max} 下降为 $23.32\%/ \text{min}$, 但因 GF-KH550 的“烛芯效应”, 使 PLA 基体几乎完全降解, 仅留

下不分解的纯 GF, 产生 27.88% 的残炭量 (质量分数与 GF-KH550 相近)。而由于 GF@HBPN 表面包覆了厚实的超支化聚磷酸胺 (HBPN) 阻燃层, 其在高温下会降解生成大量的不可燃气体 (如 NH_3 、 H_2O 等) 及含 P 自由基 (可捕捉自由基抑制燃烧链反应) 挥发至气相, 致其热稳定较 GF-KH550 差, 30%GF@HBPN/PLA 的残炭率降至 18.43%。但是残炭的阻隔效应不仅与质量分数有关, 也与其品质有关。如图 6 所示, 30%GF-KH550/PLA 的残炭率虽高, 但是残炭质量较差, 玻璃纤维间缺少连接, 存在大量裂缝和孔洞 (图 6a~c), 有助于热量的传递和氧气、可燃气体亲密接触, 阻燃效果差 (表 6 和表 9); 而 30%GF@HBPN/PLA 的残炭率虽低, 但玻璃纤维间由高活性的含磷衍生物连接一体, 玻璃纤维起到残炭骨架作用, 可有效抵抗可燃气体的冲击, 无气孔和裂缝产生 (图 6d~f), 阻隔效果更优异, 缓解了 PLA 基体的降解, 使其 MLR_{max} 从 $23.32\%/ \text{min}$ 降至 $18.29\%/ \text{min}$ (表 10), 使 GF@HBPN/PLA 比 GF-KH550/PLA 具有更低的垂直燃烧总时间及更高的 LOI (表 6、7)。而当 APP 与 GF@HBPN 复合阻燃时, 其 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的残炭率提升至 33.62%, 残炭品质保持优异 (图 6g~i), 进一步抑制了 PLA 基体的分解, 使其 MLR_{max} 降至最低为 $14.34\%/ \text{min}$, 显示出两者间优异的阻燃协同效应。

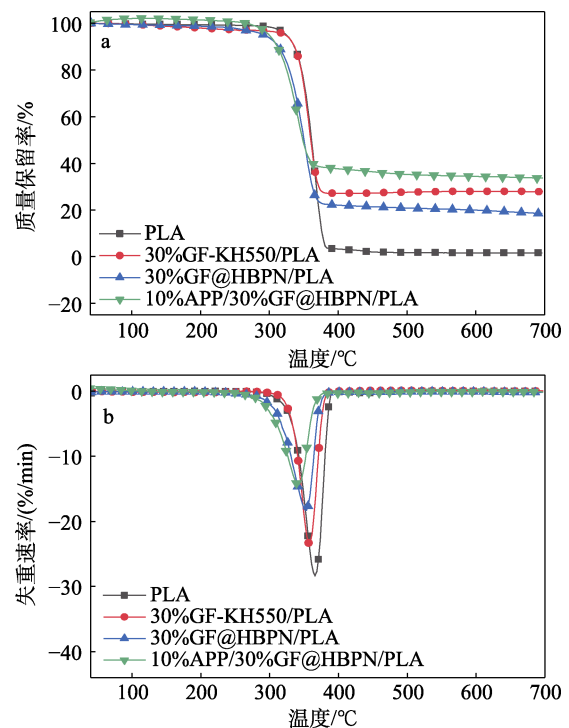


图 7 PLA、30%GF-KH550/PLA、30%GF@HBPN/PLA 及 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 7 TGA (a) and DTG (b) curves of PLA, 30%GF-KH550/PLA, 30%GF@HBPN/PLA and 10%APP/30%GF@HBPN/PLA

表 10 PLA、30%GF-KH550/PLA、30%GF@HBPN/PLA 及 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的 TGA 和 DTG 重要数据

Table 10 Key data of PLA, 30%GF-KH550/PLA, 30%GF@HBPN/PLA and 10%APP/30%GF@HBPN/PLA obtained from TGA and DTG

样条	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	MLR _{max} / (%/min)	700 °C 下 残炭率/%
PLA	320	360	28.32	1.63
30%GF-KH550/PLA	316	356	23.32	27.88
30%GF@HBPN/PLA	283	353	18.29	18.43
10%APP/30%GF@HBPN/PLA	265	342	14.34	33.62

注： T_{max} 为最大分解温度。

表 11 为 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 与其他玻璃纤维增强聚合物基复合材料的阻燃和力学性能比较。由表 11 可知，在 GF 质量分数为 20%~30% 时，为使其聚合物基复合材料的垂直燃烧等级达到 UL-94 V-0 级别，一般需要添加质量分数为 15%~34% 的传统型阻燃剂。高质量分数阻燃剂的加入虽然极大地降低了复合材料的 PHRR，提高了 LOI，但造成复合材料的拉伸强度和冲击强度剧烈下

降。而经超支化聚磷酰胺阻燃处理后的 GF@HBPN，仅需添加质量分数为 10% 的 APP，即可使 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的垂直燃烧等级达到 UL-94 V-0 级，虽然其 LOI 和 PHRR 变化幅度不是很大，但 APP 的添加对 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的拉伸强度和冲击强度的恶化没有那么严重，尤其对于冲击强度来说，几乎是无影响的。而采用小分子含 P、N、Si 的阻燃剂 (A-T) 对 GF 表面阻燃处理后与膨胀型阻燃剂 (IFR, 10%) 复合增强阻燃聚丙烯材料，显示出优异的阻燃效果^[18]，但是其力学性能下降幅度较本文更显著。这是因为，与小分子改性剂相比，超支化聚合物独有的三维立体结构和大量空腔结构，使其拥有较大的自由体积，受力时起缓冲作用而改善复合材料的韧性^[19]。另外，超支化聚磷酰胺阻燃层表面富含的高活性官能团 (—NH₂, P—Cl) 可继续与 PLA 基体分子链的端基 (—COOH, —OH) 反应，形成反应性界面，提高 GF@HBPN 与 PLA 基体间的界面相容性，减缓因阻燃剂的加入破坏聚合物基体的连续性而造成聚合物基复合材料力学性能的剧烈恶化。

表 11 玻璃纤维增强聚合物基复合材料的力学及阻燃性能比较

Table 11 Comparison of mechanical and flame retardant properties of glass fiber-reinforced and ploymer-based composites

样条	LOI/%	UL-94 等级	HRR 峰值变化率/%	拉伸强度变化率/%	冲击强度变化率/%	文献
10%APP/30%GF@HBPN/PLA	26.8	V-0	-13.0	-23.1	-4.5	本文
30%IFR/20%MGF/PP	29.5	V-0	-66.1	-15.7	—	[13]
8%DPOH/8%AIPi/20%GF/PA66	33.9	V-0	-33.6	—	—	[20]
15%ADP/30%GF-GO/PA6	31.2	V-0	-45.6	-8.1	-18.1	[21]
25%AP/30%GF/PLA-PC	30.0	V-0	-62.0	-23.1	-22.2	[22]
15%PN-DOPO/35%GF/PA6T	28.9	V-0	-19.6	-13.2	-11.6	[23]
4%A-T/20%GF/PLA	25.2	V-0	+2.2	-24.0	-63.1	[18]
10%IFR/30%FGF/PP	35.1	V-0	-42.8	-47.1	-16.1	[18]
20%GF/20%FR-1420/PP	—	V-0	—	-23.5	-12.9	[24]
34%PM-027/20%GF/PP	—	V-0	—	-3.8	-7.7	[25]

注：HRR 峰值 (拉伸强度或冲击强度) 变化率：指加入阻燃剂后的玻璃纤维增强聚合物基复合材料的 HRR 峰值 (拉伸强度或冲击强度) 与未添加阻燃剂的玻璃纤维增强聚合物基复合材料的 HRR 峰值 (拉伸强度或冲击强度) 差占未添加阻燃剂的玻璃纤维增强聚合物基复合材料的 HRR 峰值 (拉伸强度或冲击强度) 的百分数；②PA66、PA6、PA6T 为聚酰胺；PC 为聚碳酸酯；PP 为聚丙烯；IFR 为膨胀型阻燃剂；MGF 为硅烷改性玻璃纤维；DPOH、PN-DOPO 为 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物；AIPi、ADP 为二乙基磷酸铝；GF-GO 为氧化石墨烯改性玻璃纤维；AP 为次磷酸铝；A-T 为多羟基聚磷酸盐；FGF 为以多羟基聚磷酸盐喷涂的玻璃纤维；FR-1420、PM-027 为无卤膨胀型阻燃剂；“—”代表未给出此项数据。

3 结论

(1) 成功地将超支化聚磷酰胺原位生长在玻璃纤维表面，形成界面阻燃化 GF@HBPN，具有厚实且极度粗糙的阻燃层可极大削弱玻璃纤维的“烛芯效应”。TGA 测试表明，GF@HBPN 中 GF 质量分数为 31.85%，其最大热降解速率为 2.0%/min，700 °C 下残炭率为 47.74%，成炭性能较好。

(2) 30%GF@HBPN/PLA 的拉伸强度和缺口冲击强度较 30%GF-KH550/PLA 有所下降，但较 PLA 仍有改善，分别提高了 15.9%和 27.7%；而 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 的拉伸强度较 30%GF@HBPN/PLA 略有下降，但仍接近或高于纯玻璃纤维增强聚丙烯 (聚乙烯) 基复合材料，可拓宽 PLA 材料的应用领域，减少废弃塑料造成的环境污染。

(3) 将 10%APP/30%GF@HBPN/PLA 燃烧时，

高活性含磷残炭层成功将 GF 连接起来形成致密、结实的膨胀炭层, 阻隔效应优异, 使其 PLA 复合材料的 LOI 可提升至 $26.8\% \pm 0.2\%$, 垂直燃烧为 UL-94 V-0 级, 且 HRR 峰值、THR 和 av-EHC 分别比 PLA 下降了 31.39%、23.57% 和 18.80%, 显示出优异的阻燃和火安全性能。

参考文献:

- [1] WANG G L, ZHANG D M, WAN G P, *et al.* Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability[J]. *Polymer*, 2019, 181: 121803.
- [2] XIAO Y L, MU X W, WANG B B, *et al.* A novel phosphorous-containing polymeric compatibilizer: Effective reinforcement and flame retardancy in glass fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 205: 108536.
- [3] ZHANG Y, JING J, LIU T, *et al.* A molecularly engineered bioderived polyphosphate for enhanced flame retardant, UV-blocking and mechanical properties of poly(lactic acid)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128493.
- [4] CHEN M F, LIN X H, LIU C P, *et al.* An effective strategy to enhance the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin by using hyperbranched flame retardant[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(9): 5956-5974.
- [5] ZHANG L, ZHANG J, WANG D Y. Hierarchical layered double hydroxide nanosheets/phosphorus-containing organosilane functionalized hollow glass microsphere towards high performance epoxy composite: Enhanced interfacial adhesion and bottom-up charring behavior[J]. *Polymer*, 2020, 210: 123018.
- [6] YARGICI K C, NOFAR M, GHANBARI A. Synergistic enhancement of flame retardancy behavior of glass-fiber reinforced polylactide composites through using phosphorus-based flame retardants and chain modifiers[J]. *Polymers (Basel)*, 2022, 14(23): 5324.
- [7] YANG W, ZHANG Y R, YUEN A C Y, *et al.* Synthesis of phosphorus-containing silane coupling agent for surface modification of glass fibers: Effective reinforcement and flame retardancy in poly(1,4-butylene terephthalate)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 257-267.
- [8] CHEN W H, LIU P J, LIU Y, *et al.* Interfacial carbonation for efficient flame retardance of glass fiber-reinforced polyamide 6[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(24): 4409-4414.
- [9] MA C, QIU S L, YU B, *et al.* Economical and environment-friendly synthesis of a novel hyperbranched poly(aminomethylphosphine oxide-amine) as co-curing agent for simultaneous improvement of fire safety, glass transition temperature and toughness of epoxy resins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 618-631.
- [10] MA C, QIU S L, WANG J L, *et al.* Facile synthesis of a novel hyperbranched poly(urethane-phosphine oxide) as an effective modifier for epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 154: 157-169.
- [11] YE X M, WANG Y H, ZHAO Z L, *et al.* A novel hyperbranched poly(phosphorodiamidate) with high expansion degree and carbonization efficiency used for improving flame retardancy of APP/PP composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 142: 29-41.
- [12] YAN H, ZHAO Z L, GE W J, *et al.* Hyperbranched polyurea as charring agent for simultaneously improving flame retardancy and mechanical properties of ammonium polyphosphate/polypropylene composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(30): 8408-8415.
- [13] XUE Y, ZHAO R J, ZHANG L, *et al.* Flame retardant synergy between interfacial and bulk carbonation in glass fiber reinforced polypropylene[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(6): 1725-1732.
- [14] YANG X J, YU Z W, FANG W J, *et al.* Improving antistatic and mechanical properties of glass fiber reinforced polypropylene composites through polar adsorption and anchoring effect of organic salt[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 220: 109285.
- [15] YANG C X, LI G, QI R R, *et al.* Glass fiber/wood flour modified high density polyethylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(4): 2084-2089.
- [16] ALMAADEED M A, OUEDERNI M, NOORUNNISA K P. Effect of chain structure on the properties of glass fibre/polyethylene composites [J]. *Materials & Design*, 2013, 47: 725-730.
- [17] CHEN X S, MA Y H, CHENG Y J, *et al.* Synergistic effect between a novel silane-containing hyperbranched polyphosphamide and ammonium polyphosphate on the flame retardancy and smoke suppression of polypropylene composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 181: 109348.
- [18] DING B (丁宝). Study on preparation and performance of flame retardant glass fiber reinforced thermoplastic composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2021.
- [19] ZHANG J H, MI X Q, CHEN S Y, *et al.* A bio-based hyperbranched flame retardant for epoxy resins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122719.
- [20] CAO Y F, QIAN L J, CHEN Y J, *et al.* Synergistic flame-retardant effect of phosphaphenanthrene derivative and aluminum diethylphosphinate in glass fiber reinforced polyamide 66[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(30): 45126.
- [21] ZHU J W, SHENTU X Y, XU X, *et al.* Preparation of graphene oxide modified glass fibers and their application in flame retardant polyamide 6[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(8): 1709-1718.
- [22] LIN L, DENG C, LIN G P, *et al.* Mechanical properties, heat resistance and flame retardancy of glass fiber-reinforced PLA-PC alloys based on aluminum hypophosphite[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, 53(6): 613-625.
- [23] GAO J, HUANG W J, HE W T, *et al.* Superior flame retardancy of glass fiber-reinforced polyamide 6T composites by synergism between DOPO-based derivative and carbon nanotube[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(2): 1265-1274.
- [24] LYU Q (吕强). Preparation of glass-fiber reinforced polyamide 6 with halogen-free flame retardant and permanent antistatic performance[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2021, 35(7): 58-62.
- [25] YANG J S (杨继生), LI X H (李小辉), LIU G Z (刘光志). Study on the flame retardancy of a new type of halogen-free flame retardant in glass fiber reinforced polypropylene[J]. *Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用)*, 2018, 47(3): 36-38.