http://pmse.scu.edu.cn

退火处理对MXene/聚乳酸复合材料结构和性能的影响

戚新宇，宗 艺，强 涛
（西安工业大学 材料与化工学院，陕西 西安 710021）

摘要：通过改进有机溶剂辅助插层（OAIC）方法制备了具有单层结构和优异的有机溶剂分散性能的二维过渡金属碳/氮化物（MXene）纳米片层，采用溶解-分散结合溶液浇铸方法制备了不同MXene含量的聚乳酸（PLA）复合薄膜并进行了退火处理，研究了热处理对MXene/PLA复合材料结构和性能的影响。结果表明，HCl-LiF可以刻蚀掉Ti_3AlC_2中的Al，制备出能够均匀、稳定地分散在有机溶剂中的单层MXene纳米片层。热处理不会改变PLA的结晶结构。热处理过程增加了PLA大分子链的活性，减小了MXene片层间距，使MXene的取向更一致。MXene含量是影响PLA复合材料T_{cc}和结晶速率的关键因素，3.5 phr是MXene用于PLA共混改性的浓度阈值。热处理降低了PLA的T_{cc}，提高了其结晶速率，使PLA出现结晶细化和热收缩。$MXene_{3.5}$PLA的拉伸强度增加至热处理前的9.2倍，断裂方式转变为脆性断裂。

关键词：聚乳酸；二维过渡金属碳/氮化物；热处理；力学性能；热收缩
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）06-0033-07

逐年剧增的废弃石油基高分子材料，对全球生态环境带来巨大挑战，对生物体的生存和健康造成越来越高的风险[1]。作为一种原料可再生、制品可降解、具有生物相容性的环境友好高分子材料，“玉米塑料”聚乳酸（PLA）能在实现“从环境中来，到环境中去”完美闭环的同时，整个生命周期不额外向环境中排放CO_2，有效解决了传统石油基高分子材料带来的环境风险。近年来，PLA受到全球学术界和产业界越来越多的重视。然而，强度低、紫外屏蔽性能差、结晶速度慢等固有属性限制了PLA在食品包装、药物载体等领域的应用[2]。

二维过渡金属碳/氮化物（MXene）是一种二维层状纳米材料，具有丰富且可调的表面官能团、优异的力学性能和导电性能[3]。用作高聚物增强相时，单层MXene在聚合物中的增强效果优于多层MXene[4]。制备出可以在有机溶剂中均匀、稳定分散的单层MXene，就可以通过溶液共混法，方便地制备各种MXene改性高分子复合材料[5]。为此，本文改进了Qu等[6]报道的有机溶剂辅助插层（OAIC）方法，制备了可在有机溶剂中均匀、稳定分散的单层MXene纳米片层用于PLA改性，采用溶解-分散结合溶液浇铸方法制备了不同MXene含量的PLA复合薄膜。

退火处理引起聚合物热收缩的同时，能够促进大分子链段重排，使其分布均匀化[7]。随着PLA大分子链的有序化程度增加，分散在PLA中的MXene片层的取向将更加一致，进而能增强MXene与PLA之间的黏结作用，改善MXene/PLA复合材料的性能。为改善PLA的强度、结晶速率和耐热性能，本文对MXene/PLA复合材料进行了热处理[8]，研究了热处理时间对PLA复合薄膜结构和性能的影响，并建立了相应的物理模型。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0098
收稿日期：2024-04-24
基金项目：陕西省教育厅服务地方专项计划项目（22JC038）
通讯联系人：强涛，主要从事环境友好高分子复合材料研究，E-mail: qiangtao2005@163.com

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA：NatureWorks，3052D，白色球形颗粒，密度1.24 g/cm^3，熔融指数14.0 g/10 min（210 ℃，2.16 kg）；MAX相（Ti_3AlC_2）：纯度99%，400目，宁波金雷纳米材料科技有限公司；LiF：分析纯，天津化学试剂三厂；HCl：分析纯，四川西隆科技有限公司；二氯甲烷（DCM）、二甲亚砜（DMSO）：分析纯，天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 单层MXene的制备：本文对Qu[6]等报道的OAIC方法进行改进，制备单层MXene。

使用HCl-LiF体系对MAX相刻蚀24 h；水洗、离心后，使用DMSO辅助插层MXene，通过离心分离，收集上层清液，真空过滤收集MXene。

其中，改进内容为：MAX相在与HCl/LiF溶液共混后，每隔8 h对混合溶液进行15 min的超声处理。这是因为，超声过程中的空化作用可以增大MAX相的反应面积，使得MAX相层间的Al元素更容易被剥离，有效提高H^+对Al元素的刻蚀效率，同时增强Li^+的插层效果。

1.2.2 MXene/PLA复合材料的制备和热处理：本文设计、制备的复合材料，PLA均为2.0 g，MXene分别为0.02 g，0.04 g，0.06 g，0.07 g，0.08 g和0.1 g；复合材料分别记为$MXene_{1.0}$PLA，$MXene_{2.0}$PLA，$MXene_{3.0}$PLA，$MXene_{3.5}$PLA，$MXene_{4.0}$PLA和$MXene_{5.0}$PLA。MXene/PLA复合材料的制备流程和热处理工艺如Fig.1所示：

1.3 测试与表征

1.3.1 结晶结构分析：采用XRD（D2，德国Bruker）研究热处理对PLA复合材料结晶结构的影响。扫描范围为5°~50°，扫描速率为5(°)/min。

1.3.2 结晶形貌表征：采用光学显微分析（DM2500P + 7HMS，德国Leica）观察纯PLA和MXene/PLA复合材料的结晶形貌。1 mm×1 mm试样以20 ℃/min从室温加热到200 ℃，保温5 min消除热历史。然后，以10 ℃/min冷却至130 ℃，分别记录5 min，10 min，15 min和20 min的结晶形貌。

1.3.3 热性能分析：采用DSC（DSC 823e，瑞士Mettler-Toledo）测试氮气气氛下的热性能。5 mg左右试样装入铝坩埚，以25 ℃/min从室温加热到200 ℃，保温5 min消除热历史；然后，以10 ℃/min冷却至25 ℃；最后，以10 ℃/min再次加热至200 ℃，记录二次升温曲线。

1.3.4 力学性能测试：采用万能材料试验机（DRS-50KG，东莞东日仪器有限公司）根据国标GB/T1040.3-2006测试5个有效试样，其算术平均值记为测试结果。

1.3.5 断面形貌表征：采用扫描电镜（S4800，日本Hitachi）表征MXene/PLA复合材料的拉伸断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 结晶结构

MXene和MXene/PLA复合材料的XRD谱图如Fig.2所示。HCl-LiF刻蚀24 h后，(002)衍射峰向低衍射角位置移动，同时39°附近强衍射峰消失，表明Ti_3AlC_2中的Al被成功刻蚀[5]。

热处理前，$MXene_{3.5}$PLA的XRD谱图中可见PLA的漫衍射峰和MXene (002) 晶面的特征衍射

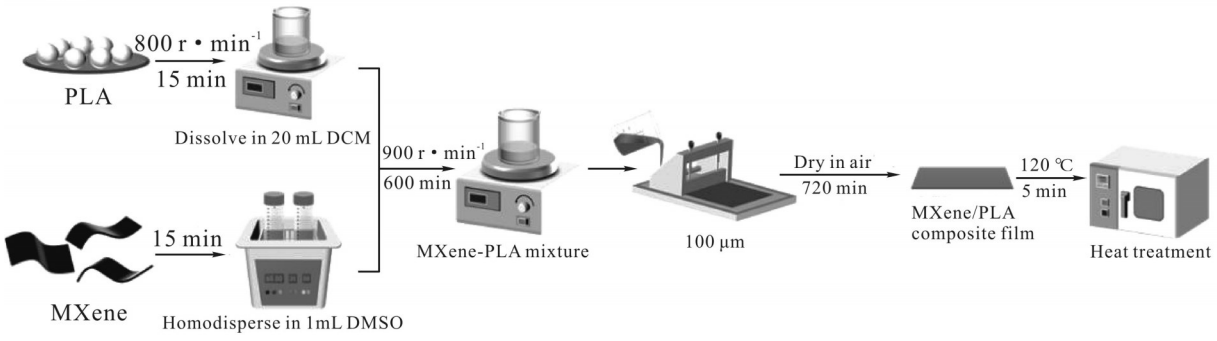


Fig. 1 Preparation and annealing process of the MXene/PLA composite films

峰，表明MXene与PLA为物理结合[9]。热处理后，

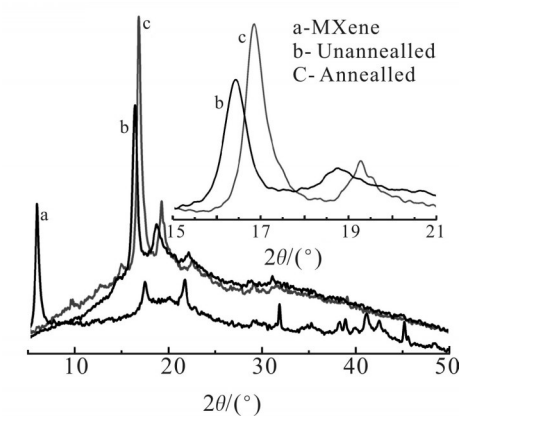


Fig. 2 XRD patterns of the MXene/PLA composites

$MXene_{3.5}$PLA的(002)衍射峰向高衍射角位置偏移。这表明，热处理增加了PLA大分子链的活性，链段重排使复合材料结构更加致密，PLA基体中MXene的间距减小。同时，MXene (002)衍射峰强度增加，衍射峰更尖锐。由Scherrer公式知，热处理使复合材料中的PLA发生晶粒细化。这种效应有助于提高复合材料的力学性能[10]。

2.2　结晶形貌

在玻璃化转变温度与熔融温度之间对高分子材料进行热处理，可以促进大分子链段重排，完善其结晶结构，提高结晶速率，提升共混物的热力学稳定性和力学性能[11]。

不同MXene含量的PLA复合材料热处理5 min后的结晶性能如Fig.3所示。由Fig.3(a)知，热处理后的MXene/PLA复合材料，偏光显微镜下具有明显的Maltase黑十字消光现象，呈现PLA典型的球晶结构。这证实，热处理不会改变PLA的结晶形貌。

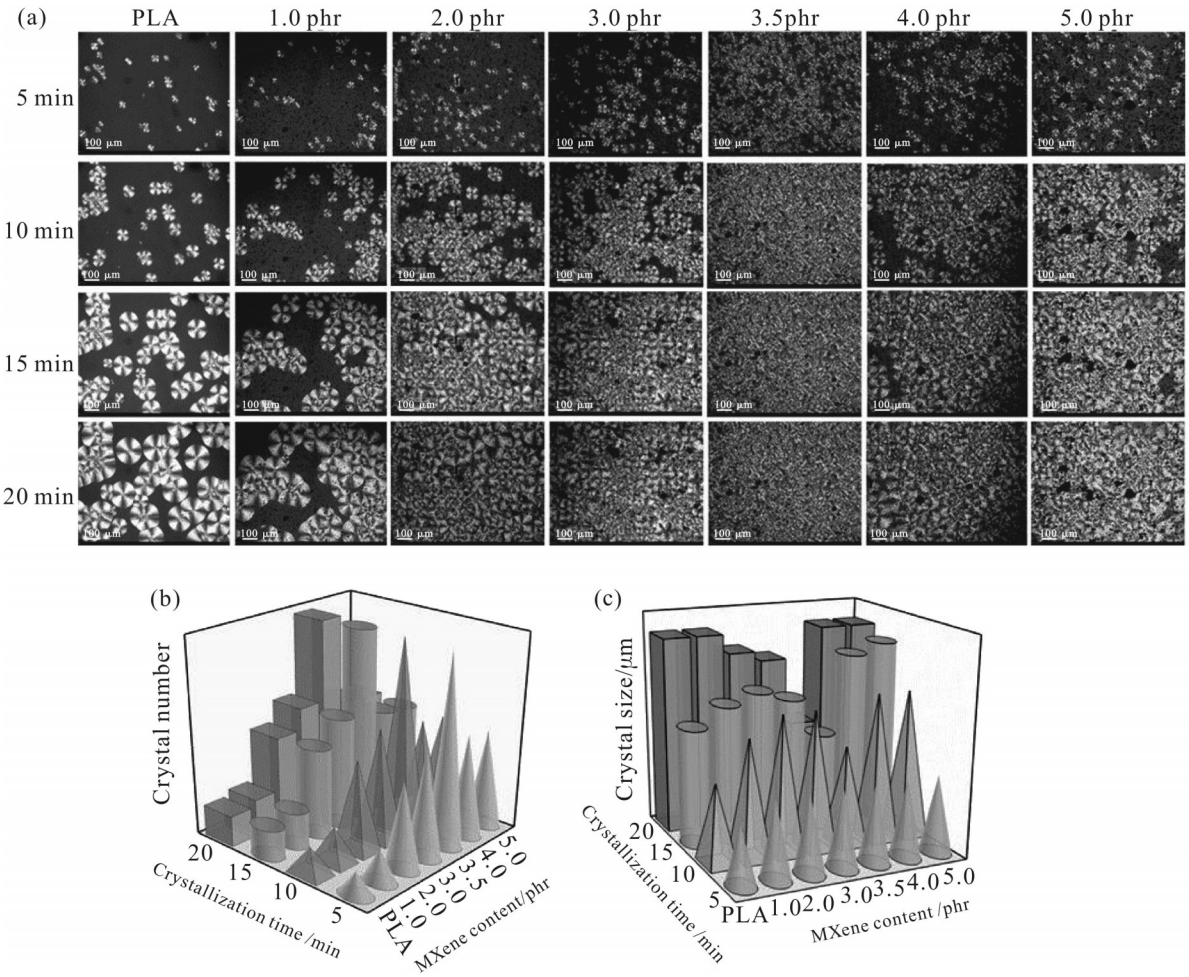


Fig. 3 Crystallization behavior of the PLA composites with different MXene content: (a) crystal morphology under polarizing microscope; (b) crystal number; (c) crystal size

结合Fig.3(b)和Fig.3(c)可知，PLA复合材料的结晶速率随着MXene含量的增加先增大后减小。10 min时，$MXene_{3.5}$PLA已接近完全结晶，球晶数量最多。$MXene_{3.5}$PLA的结晶速率最快，其球晶尺寸最小。含量为3.5 phr时，MXene片层在PLA中的排列更有序，与PLA充分接触，为PLA提供结晶位点，加快了PLA的结晶速率。含量高于3.5 phr后，部分MXene在PLA基体中发生团聚，异相成核作用减弱，同时限制了PLA大分子链的运动，导致PLA的结晶速率减小。

这表明，3.5 phr MXene含量为PLA复合材料的浓度阈值。同时，热处理增强了MXene对PLA的异相成核作用，使PLA大分子链排列更加有序，从而加快了PLA的结晶速率。

2.3 热分析

Fig.4为MXene/PLA复合材料的DSC测试结果。由Fig.4(A)可知，热处理后，纯PLA和MXene/PLA复合材料的玻璃化转变温度（T_g）和熔融温度（T_m）基本不变，冷结晶温度（T_{cc}）随着MXene含量增加先降低后升高。复合材料热处理后的T_m在175 ℃附近，表明PLA复合材料中存在β晶型[12]。并且，在复合材料达到T_m前存在1个小的放热峰，这是由α'型晶体结构转变为更为稳定的α型晶体结构所致[13]。

Fig.4(B)表明，随着MXene含量增加，热处理前后PLA复合材料的T_{cc}均呈现先减小后增加的规律，这说明MXene含量是影响PLA复合材料T_{cc}和结晶速率的关键因素。

随着MXene含量增加，热处理前后MXene/PLA复合材料T_{cc}的差值逐渐减小。$MXene_{1.0}$PLA和$MXene_{3.5}$PLA的T_{cc}比热处理前分别降低2.60%和1.13%，$MXene_{1.0}$PLA热处理前后的T_{cc}相近。原因在于，MXene是层状结构的二维纳米材料，存在空间位阻效应，会阻碍PLA大分子链段的重排。同时再次证实，3.5 phr MXene含量是其用于PLA物理改性的浓度阈值。

2.4 力学性能

高分子材料退火过程中，结晶区的各种非平衡缺陷逐渐得以改善，靠近界面处的结晶区域折射率增加，结晶结构逐步完善；因此，常通过退火处理来改善高分子材料的力学性能[14]。热处理前后，纯PLA和MXene/PLA复合材料的力学性能如Fig.5所示。

Fig.5(a)和Fig.5(b)分别为热处理前后MXene/PLA复合材料的应力-应变曲线以及$MXene_{3.5}$PLA拉伸断面的微观形貌。热处理前，MXene含量高于4.0 phr后，PLA复合材料拉伸强度急剧降低，呈现韧性断裂。热处理后，MXene/PLA复合材料的拉伸强度增加，断裂伸长率有所下降，断裂方式转变为脆性断裂。

Fig.5(c)为热处理前后PLA和MXene/PLA复合材料的拉伸强度。$MXene_{3.5}$PLA的拉伸强度增加至11.84 MPa，是热处理前的9.2倍；同时，比热处理后的纯PLA提高8.3%。热处理过程增加了MXene片层与PLA基体的黏结作用[15]，MXene可以有效地传递应力。同时，与热处理前相比，分布更加均一的MXene片层为PLA提供了更多结晶位点，使

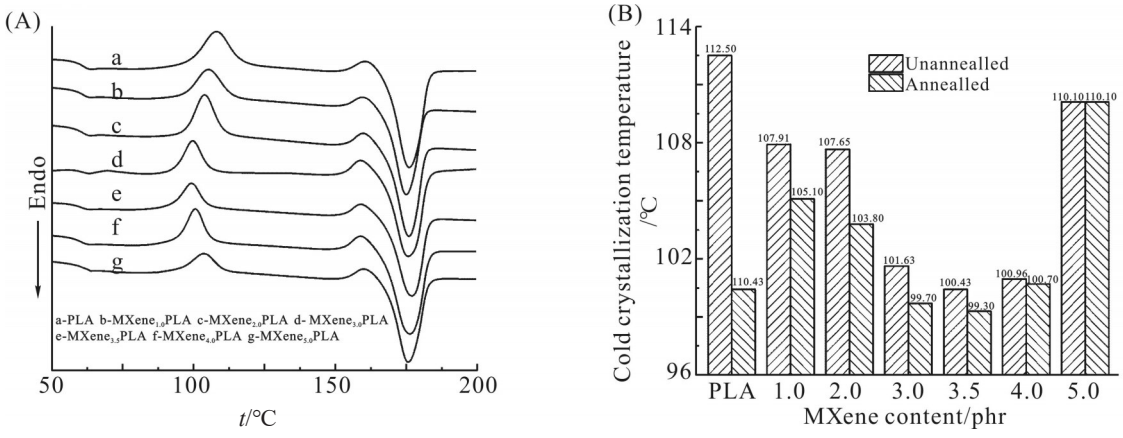


Fig. 4 DSC results of the MXene/PLA composites: (A) second heating curves after annealing; (B) cold crystallization temperature before and after annealing

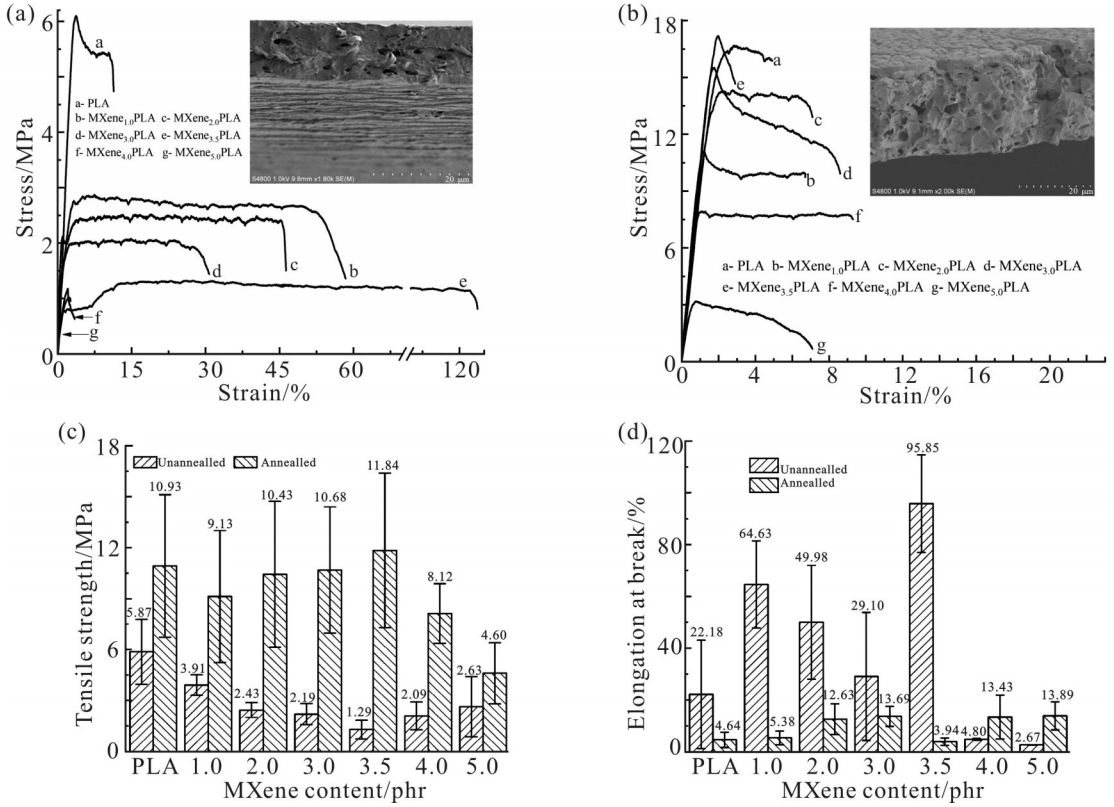


Fig. 5 Mechanical properties of the MXene/PLA composites: (a) and (b) typical stress-strain curves and tensile fractured surface of $MXene_{3.5}$PLA through SEM before and after annealing, respectively; (c) tensile strength; (d) elongation at break

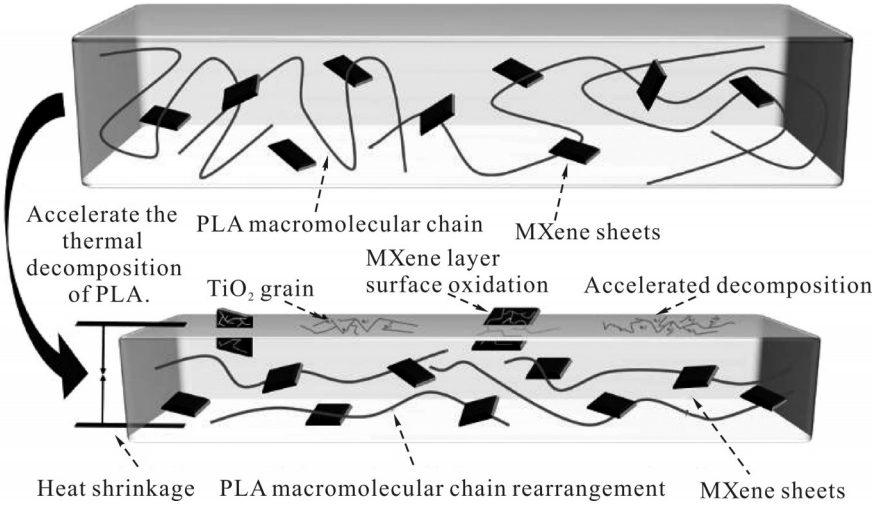


Fig. 6 Heat shrinkage model of the MXene/PLA composites subjected to annealing

PLA出现晶粒细化现象，进而提高了复合材料的拉伸强度[16]。然而，随着MXene含量进一步增加，空间位阻效应加剧，部分MXene暴露在PLA表面，热处理过程中氧化生成TiO_2[17]，MXene与PLA的黏结作用减弱。

由Fig.5(d)可知，热处理后PLA和MXene/PLA复合材料的断裂伸长率明显降低，$MXene_{3.5}$PLA的断裂伸长率下降至3.94%。热处理过程中，PLA基体产生热收缩，MXene片层的密集程度增加，无法为PLA大分子链的滑移提供足够的空间；同时，MXene的导热性优于PLA，MXene与PLA的界面处在热处理过程中存在较大的温差，增加了PLA基体的内应力和

应力集中点[18]。二者共同作用，PLA复合材料的断裂伸长率有所降低。

退火处理增强了PLA大分子链的运动能力[19]，增加了链段排列有序程度；同时，MXene纳米片层的取向也更加一致，聚集密度增加，与PLA的界面黏结作用增强，PLA基体出现热收缩[7]（Fig.6）。这种情况下，PLA复合材料的拉伸强度增加[20]。

3 结论

本文采用改进的OAIC策略合成的单层MXene纳米片层，能够均匀、稳定地分散在DMSO中；在此基础上，采用溶解-分散结合溶液浇铸方法，制备了不同MXene含量的PLA环境友好高分子复合薄膜并进行了热处理，研究了退火对MXene/PLA复合材料结构和性能的影响。

结果表明，HCl-LiF可以刻蚀掉Ti_3AlC_2中的Al，制备出具有单层结构的MXene。热处理不改变PLA的结晶类型，可以增加PLA大分子链的活性，减小MXene片层间的距离，使MXene取向更加一致。热处理降低了PLA的T_{cc}，提高了PLA的结晶速率，出现结晶细化现象。MXene的含量是影响PLA复合材料T_{cc}和结晶速率的关键因素，3.5 phr是MXene用于PLA共混改性的浓度阈值。热处理增加了MXene/PLA复合材料的拉伸强度，断裂方式转变为脆性断裂。

本文提供了一种通过溶液共混制备MXene改性PLA复合材料的新方法，并揭示了热处理对MXene/PLA复合材料结构和性能的调控作用，有助于拓展PLA复合材料在食品包装、药物输送、农用薄膜等领域的应用。

参考文献:

[1] Tamayo B M, Venâncio C, Fernandez P F, *et al*. Effects of petroleum-based and biopolymer-based nanoplastics on aquatic organisms: a case study with mechanically degraded pristine polymers[J]. Science of the Total Environment, 2023, 883: 163447.

[2] Kost B, Basko M, Bednarek M, *et al*. The influence of the functional end groups on the properties of polylactide-based materials[J]. Progress in Polymer Science, 2022, 130: 101556.

[3] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2: 16098.

[4] Li X, Liu F, Huang D, *et al*. Nonoxidized MXene quantum dots prepared by microexplosion method for cancer catalytic therapy [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2000308.

[5] Qiang T, Qi X Y, Gao H, *et al*. UV-shielding, flexible and enhanced thermal-conductive polylactide composites modified with single-layered, large-sized MXene nano-sheets[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81: 12243-12265.

[6] Qu D, Jian Y, Guo L, *et al*. An organic solvent-assisted intercalation and collection (OAIC) for $Ti_3C_2T_x$ MXene with controllable sizes and improved yield[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 237412849.

[7] Kim K C, Jang S. Effect of thermal shrinkage temperatures and comonomers on thermal shrinkage of uniaxially-stretched PET copolymer film: molecular dynamics simulation approach[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42: 4991-4997.

[8] Kalb B, Pennings A J. General crystallization behaviour of poly(l-lactic acid)[J]. Polymer, 1980, 21: 607-612.

[9] Zeng J, Srinivansan M, Li S L, *et al*. Nonisothermal and isothermal cold crystallization behaviors of biodegradable poly(p-dioxanone) [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 4471-4477.

[10] Yamashita S, Yamamoto R, Miyake S. Crystallite size analysis of Al/Ni multilayer powder by synchrotron radiation X-ray diffraction[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2021, 60: SCCL07.

[11] Bair H E, Salovey R, Huseby T W. Melting and annealing of polyethylene single crystals[J]. Polymer, 1967, 8: 9-20.

[12] Hoogsteen W, Postema A R, Pennings A J, *et al*. Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers[J]. Macromolecules, 1990, 23: 634-642.

[13] Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, *et al*. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC [J]. Macromolecules, 2008, 41: 1352-1357.

[14] Wang G, Zhang D, Li B, *et al*. Strong and thermal-resistance glass fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composites enabled by heat treatment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129: 448-459.

[15] 娄淑梅, 陈鹏, 陈志远, 等. 热处理工艺对玻纤增强聚酰胺66抗老化性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 81-87.

Lou S M, Chen P, Chen Z Y, *et al*. Effect of hygrothermal treatment processes on mechanical properties and microstructure of hygrothermally aged glass fiber reinforced polyamide 66[J].

Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 81-87.

[16] Heather S, Praphulla T, Colwell J E, *et al*. Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing[J]. Polymer Degradation & Stability, 2019, 166: 248-257.

[17] Xia F, Lao J, Yu R, *et al*. Ambient oxidation of Ti_3C_2 MXene initialized by atomic defects[J]. Nanoscale, 2019, 11: 23330-23337.

[18] Ji L, Zhou T R. Finite element simulation of temperature field in fused deposition modeling[J]. Advanced Materials Research, 2010, 97-101: 2585-2588.

[19] Wang X, Lu H, Wu N, *et al*. Cooperative principle in multiple glass transitions and strain relaxations of thermochemically responsive shape memory polymer[J]. Smart Materials and Structures, 2019,28(8): 85011.

[20] 张永成, 李学哲. 蒙脱土/水基聚氨酯纳米复合材料的动态力学分析Ⅰ: 离子含量和热处理的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(5): 44-46.

Zhang Y C, Li X Z. Dynamic mechanical analysis of montmorillonite/waterborne polyurethane nanocomposites Ⅰ: effect of ion content and heat treatment[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2006, 4(5): 44-46.

Annealing on the Structure and Properties of MXene/Polylactide Composites

Xinyu Qi, Yi Zong, Tao Qiang

(*School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi 'an 710021, China*)

ABSTRACT: Two- dimensional transition metal carbon/nitride (MXene) nanosheets with single layer structure and excellent organic solvent dispersibility were prepared by updated organic solvent-assisted intercalation (OAIC) method. Polylactide (PLA) composite films with different MXene content were prepared by solution casting method. Then, the effects of annealing on the structure and properties of the MXene/PLA composites were investigated. Results show that annealing does not change the spherulitic structure of PLA. The annealing process decreases the interplanar crystal spacing of MXene and makes its arrangement more consistent by increasing the mobility of macromolecule chains of PLA. The content of MXene is the key factor that determines both T_{cc} and crystallization rate of the resultant PLA composites. When MXene was used to modify PLA, 3.5 phr is its threshold concentration. Furthermore, annealing improves the crystallization rate of PLA and refines its grains via reducing its cold crystallization temperature, and enables the composite crystallization thinning phenomenon. The tensile strength of the annealed $MXene_{3.5}$PLA is enhanced by 9.2 folds, compared with its unannealed counterpart. Also, its fracture mode changes from ductile fracture before annealing to brittle mode.

Keywords: polylactide; MXene; annealing; mechanical properties; thermal shrinkage