http://pmse.scu.edu.cn

MXene与PBAT复合改性聚乳酸的制备及其结晶、力学与阻燃性能

梁文俊，吴 磊，樊 静，任文涛，张 军，朱 艳，张瑶瑶，贾仕奎
（陕西理工大学 材料科学与工程学院 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室，陕西 汉中 723001）

摘要：先使用氢氟酸(HF)刻蚀Ti_3AlC_2获得MXene，之后以MXene为负载基体，焦磷酸钠和磷酸镍为改性剂，通过一步水热法合成了一种具有二维结构的阻燃助剂M@Ni。将M@Ni、DOPO与聚己二酸对苯二甲酸丁二酯（PBAT）复合改性聚乳酸（PLA）以制备阻燃增韧聚乳酸复合材料PLA/PBAT/M@Ni/DOPO，并对复合材料的结晶、力学、阻燃、热稳定性、燃烧行为等进行了测试分析。结果表明，协效阻燃剂的引入可提高PLA的结晶、力学和阻燃性能。与纯PLA相比，添加5%的M@Ni_2/D_3阻燃剂后，复合材料的结晶度由2.71%增加到21.23%，拉伸强度仍保持在40 MPa左右，断裂伸长率由8.8%提升至9.8%，LOI值由20.6%提升至27.9%。

关键词：MXene; 聚乳酸; 结晶性能; 力学性能; 阻燃性能
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0105-12

随着现代社会对可持续发展理念与环境能源问题的逐渐重视，具有生物来源且可生物可降解的高分子材料受到了人们的广泛关注[1~4]。聚乳酸（PLA）是一种以淀粉类生物质为原料，通过一系列发酵、缩合聚合制备的，具有良好生物可降解性、较好加工性与力学强度等优点的聚合物，在生物医药、食品包装、3D打印制品等领域产生了明显的经济和环境效益[2~5]。然而，PLA低的冲击韧性、低的结晶速率和易燃烧等问题限制了其在航空航天、生物组织工程等领域更为广泛的应用[6,7]。因此，通常采用熔融共混法，将纳米粒子[8]、纤维[9]或有机-无机杂化功能性粒子[10]引入到PLA中，以实现PLA材料的力学性能、结晶性能和阻燃性能的改善。

MXene是一种具有独特二维网络结构的材料，具有优异的物理性能，如高的模量、导电、导热、阻隔和阻燃等特性，因此常常将MXene通过熔融、溶液或原位混合方式加入到高分子材料中来提高其导电、导热、阻燃或电磁屏蔽等性能[11~13]。Huang等[13]将0.5%的MXene和11.5%的膨胀型阻燃剂（IFR）引入到PLA基体中发现，复合材料的阻燃性能可达到UL-94 V-0等级，并且LOI值为33.0%。此外，有机磷系阻燃剂被认为是最有效的无机卤素阻燃剂，这种阻燃剂在气相与凝聚相中都能发挥阻燃作用，其中，9,10-二氢-9-氧杂-10-磷脂菲-10-氧化物（DOPO）及其衍生物因其高阻燃性和低毒性而引起了人们的极大关注[14]。Zhou等[15]将DOPO与Ti_3C_2-MXene进行化学改性后，与PLA进行熔融共混，结果发现，在PLA基体中添加3%的Ti_3C_2-DOPO后，其复合材料的热释放速率峰值相较于纯PLA降低了约33.7%。这2种方法虽然一定程度上提高了PLA的阻燃性能，但是并没有考虑PLA的韧性与可加工性能。聚己二酸对苯二甲酸丁二酯（PBAT）具有优异的生物可降解性、延展性、热稳定性和良好的可加工性等，常被用于增韧改性PLA[16, 17]。Wang等[3]通过添加30%的PBAT与5%的碳酸钙（$CaCO_3$）改性PLA制备了全生物可降解的PLA/PBAT复合材料，复合材料

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0074
收稿日期：2024-09-24
基金项目：陕西省大学生创新训练计划项目（S202410720128）；陕西理工大学自然科学基金重点项目（SLGKYXM2305）
通讯联系人：贾仕奎，主要从事聚合物基复合材料先进成型，微观结构及功能化研究，E-mail：shikuijia@snut.edu.cn

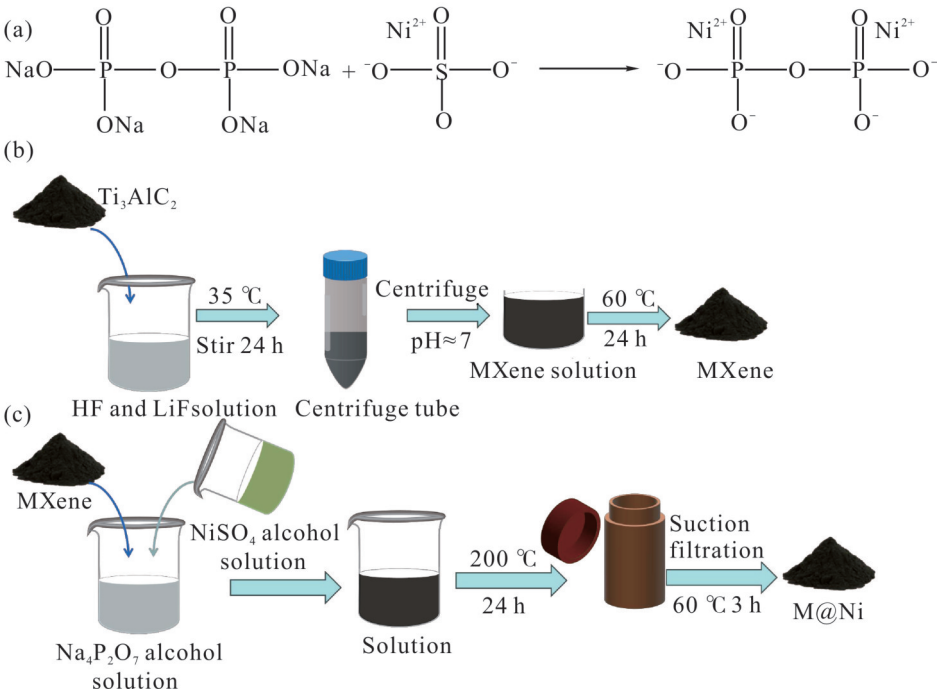


Fig. 1 Preparation flow charts for (a) $Ni_2P_2O_7$, (b) MXene and (c) M@Ni

的拉伸强度和冲击韧性分别较纯PLA的提高了15%与27.9%。

基于此，本文先使用氢氟酸(HF)刻蚀Ti_3AlC_2获得MXene，之后以MXene为载体，焦磷酸钠和磷酸镍为改性剂，通过一步水热法合成了一种具有二维结构的阻燃助剂M@Ni。通过熔融共混法将M@Ni，DOPO和PBAT引入到PLA中以制备增韧阻燃PLA复合材料，再对复合材料的结晶、力学和阻燃性能进行了测试分析并给出了相应的阻燃机理，为多相有机-无机杂化助剂及阻燃型PLA复合材料的开发提供了实验数据及理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乳酸：4032D，美国Nature Works；聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯：P909229，上海麦克林生化科技股份有限公司；氢氟酸：H811354，上海麦克林生化科技股份有限公司；氟化锂（LiF）、焦磷酸钠和硫酸镍(II)六水合物：试剂级，上海麦克林生化科技股份有限公司。

转矩流变仪：POLYLAB QC型，德国哈克有限公司；平板硫化机：CREE-6014型，东莞市科锐仪器科技有限公司；水热反应釜：KH-200型，郑州杜甫仪器厂。

1.2 MXene负载焦磷酸镍的制备

首先配置100 mL质量分数为40%的HF溶液，将HF溶液倒入聚四氟乙烯烧杯中，加入磁子与10 g氟化锂，之后将10 g Ti_3AlC_2缓慢加入到聚四氟乙烯烧杯中，超声1 h使其分散均匀，然后将加热台温度设定为35 ℃，以350 r/min的速度搅拌24 h获得反应物。之后将反应物置于离心管中以10000 r/min的速度离心30 min，去除上层清液并加入去离子水，之后充分震荡使附着于离心管上的反应物分散到溶液中，经过多次重复离心至上层清液pH接近7，将洗涤后的反应产物倒入蒸发皿中，在60 ℃干燥24 h，之后将产物充分研磨，得到产物MXene。然后将1.314 g硫酸镍和1.329 g焦磷酸钠加入200 mL乙醇溶液中，使用玻璃棒充分搅拌使其完全溶解，加入0.6 g MXene超声1 h，将混合均匀的溶液倒入水热反应釜中，之后在200 ℃反应24 h，将反应后的溶液过滤后置于真空干燥箱中，在60 ℃烘干6 h得到灰黑色粉末1.8 g，即为目标产物M@Ni，合成路线图见Fig.1。

1.3 改性聚乳酸的制备

按照Tab.1中的组分比分别称取各组分，通过熔

Tab. 1 Formula of modified PLA composites

Samples	*w*(PLA)/%	*w*(PBAT)/%	*w*(MXene)/%	*w*($Ni_2P_2O_7$)/%	*w*(DOPO)/%
Pure PLA	100				
L/B	70	30			
L/B/M_5	70	25	5		
L/B/M@Ni_5	70	25	2.5	2.5	
M@Ni_2/D_3	70	25	1	1	3

融共混来制备复合改性聚乳酸。制备前各组分物料均在60 ℃干燥12 h。转矩流变仪温度设定为175 ℃，转速为20 r/min，时间为8 min，充分熔融混合后剪成小块，干燥备用。然后将平板硫化机温度设置为180 ℃，将改性聚乳酸置于模具中，在10 MPa压力下热压6 min，之后再冷压5 min定型，成型后进行性能测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 晶体型态分析：采用日本电子株式会社的D/Max-2400型X射线衍射仪（XRD）对样品的晶体型态进行表征。扫描角度为3°~80°，扫描步进为5(°)/min。

1.4.2 化学位移分析：采用美国Thermo Scientific公司的Kα型X射线光电子能谱仪（XPS）对样品的元素组成及化学键位进行分析。

1.4.3 结晶性能分析：采用瑞士Mettler toledo公司的DSC-1/500型差示扫描量热仪（DSC）对样品的结晶性能进行分析。在氮气氛围下，以10 ℃/min的升温速率将样品从30 ℃升温到200 ℃，等温3 min，再以10 ℃/min的降温速率从200 ℃降温到30 ℃，等温3 min，再以10 ℃/min的升温速率从30 ℃升温到200 ℃。

1.4.4 晶体形貌分析：采用德国Carl Zeiss的Scope Al型偏光显微镜（POM）对样品的非等温结晶形貌进行观察。

1.4.5 力学性能测试：按照国标GB/T 1040.2-2006《塑料拉伸性能的测定》，利用高铁检测仪器有限公司的AI-7000-MU2型万能拉伸机对样品的拉伸强度进行表征。哑铃形试样标距为50 mm，宽度为10 mm，厚度为4 mm，拉伸速率为20 mm/min。

1.4.6 微观形貌与元素分析：采用日本电子株式会社的JSM-670型台式扫描电子显微镜（SEM）对样品的拉伸断裂面及试样燃烧后残碳的微观形貌与元素进行表征。测试前均喷金处理，加速电压为15 kV。

1.4.7 热稳定性分析：采用德国Netzsch公司的TG 209 F3Tarsus型热重分析仪（TG）进行热分解测试。称取5~10 mg样品，以10 ℃/min的速率升温，温度范围为30~600 ℃，以50 mL/min的气体流量维持氮气氛围。

1.4.8 阻燃性能分析：按照国标GB/T2406-2008《塑料用氧指数法测定燃烧行为》，采用莫帝斯燃烧技术有限公司的OI型氧指数测量仪测量样品的极限氧指数（LOI），样品尺寸为100 mm×4 mm×2 mm。

1.4.9 燃烧行为分析：根据GB/T16172-2007《建筑材料热释放速率试验方法》，采用英国FTT公司的FTT0007型锥形量热仪进行燃烧测试。样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm，辐射强度为35 kW/m^2。

1.4.10 残炭化学成分分析：采用美国赛默飞世尔公司的DXR3型拉曼光谱仪对残炭的石墨化程度进行分析。

2 结果与讨论

2.1 MXene负载焦磷酸镍阻燃剂的表征

Fig.2呈现了MXene、焦磷酸镍（Ni）和M@Ni的XPS、SEM照片与X射线光电子能谱。从Fig.2(a)中可以发现，MXene在8.9°处有衍射峰出现，这表明Ti_3AlC_2被刻蚀后层间距扩大，并呈现出独特的层状结构，MXene位于38.77°处衍射峰的消失也证实了手风琴状MXene的成功制备[12, 18]。从Fig.2(b)中可以看到，MXene被刻蚀前，其片层结构紧密结合在一起，刻蚀后，片层结构部分被打开并呈现类似手风琴的形貌，如Fig.2(c)所示。MXene与焦磷酸镍复配后，其位于8.9°的衍射峰减小到了6.5°，并且从Fig.2(d)的电镜照片中也可以看到，Mxene的层间距进一

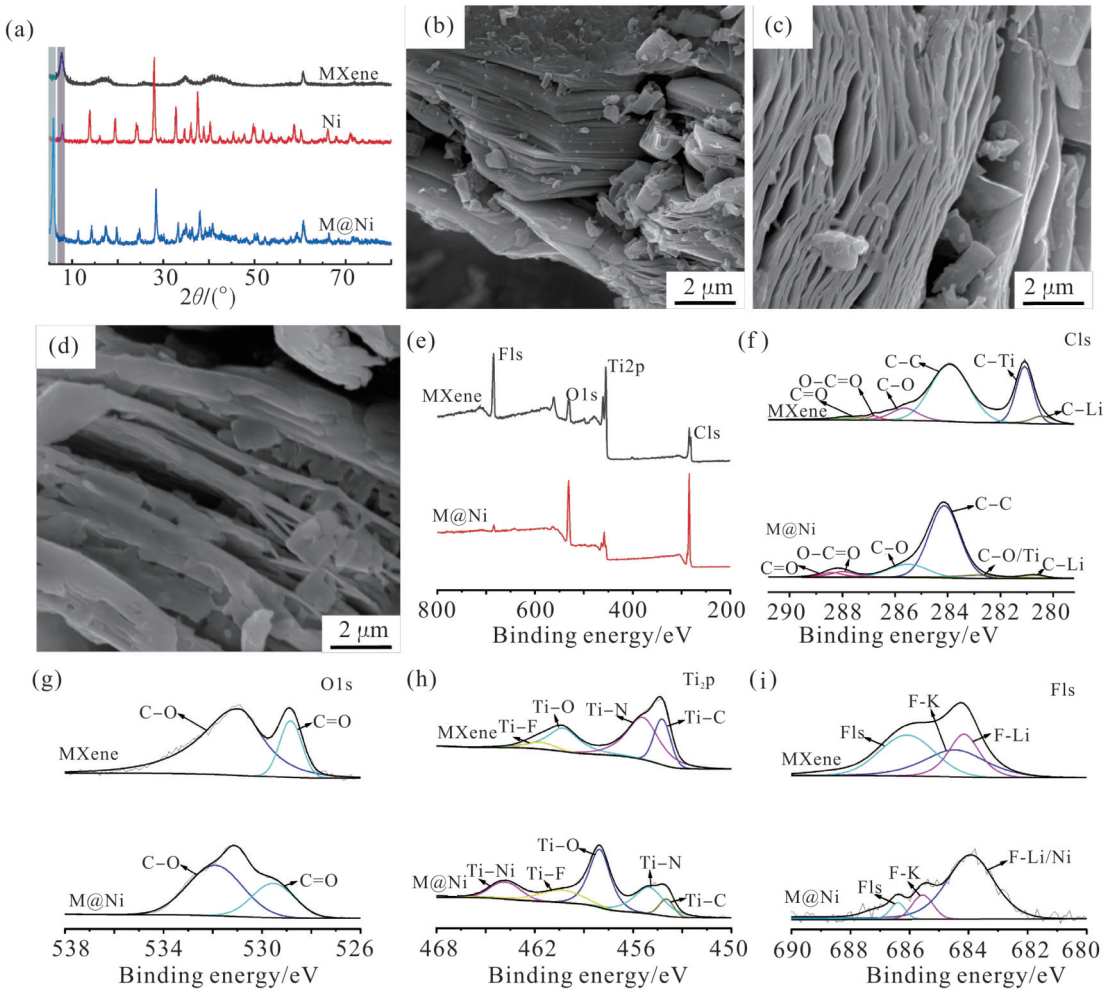


Fig. 2 XRD of (a) modified flame retardant; SEM images of (b) Ti_3AlC_2, (c) MXene, (d) M@Ni; (e) XPS full spectra of MXene and M@Ni; XPS fine spectra of (f) C 1s, (g) O 1s, (h) Ti 2p and (i) F 1s regions of MXene and M@Ni

步扩大。这表明，M@Ni衍射峰位置的降低可能原因是在M@Ni的制备过程中，焦磷酸镍进入到了MXene的片层结构中，使MXene的层间距扩大。为进一步分析制备的阻燃助剂内部发生的化学键位变化，通过X射线光电子能谱仪对MXene与M@Ni进行了测试，结果如Fig.2(e~i)所示。从Fig.2(f)中发现，MXene在复配前有明显的位于281.1 eV和280.4 eV的C—Ti和C—Li键，而在复配之后，MXene的C—Ti和C—Li键的峰强均发生明显降低。从Fig.2(h)中可以看到，MXene复配后在463.8 eV处出现了新的Ti—Ni键，且位于454.3 eV处的Ti—C键峰强降低，证明在制备M@Ni时，焦磷酸镍与MXene之间的Ti层有化学结合，部分Ti—C键被Ti—Ni键取代，从而造成Ti—C键峰强变弱，新的Ti—Ni键峰出现，在Fig.2(i)中，MXene复配后于683.9 eV的F—Li键位发生明显偏移，同时衍射峰强度变强，可能是因为出现了F—Ni键。基于上述分析，M@Ni被成功合成。

2.2 复配阻燃剂对聚乳酸复合材料结晶性能的影响

为研究改性后PLA结晶性能的变化，采用DSC，XRD与POM研究了改性PLA的晶体型态、结晶性能与晶体形貌，结果如Tab.2，Fig.3与Fig.4所示。从Fig.3中可以看出，纯PLA与改性后PLA的玻璃化转变温度（T_g）无明显变化，基本都在60 ℃左右，但其冷结晶温度（T_{cc}）与熔融温度（T_m）随着其他改性材料的引入呈明显下降趋势，加入M@Ni_5阻燃剂后，其冷结晶峰面积明显下降。以上结果表明，PBAT，MXene和M@Ni_5阻燃剂发挥了一定的异相成核和促进晶体长大的作用，降低了PLA的冷结晶焓值。从Tab.2中可以看出，纯PLA的冷结晶焓值（ΔH_{cc}）为29.60 J/g，

并且结晶度(X_c)仅有2.71%，添加了5%的M@Ni阻燃剂后，其冷结晶焓值(ΔH_{cc})降低到了8.15 J/g，

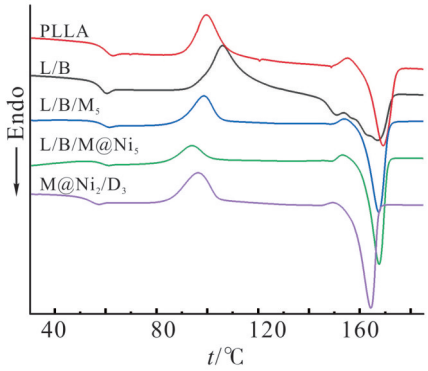


Fig. 3 DSC curves of pure PLA and modified PLA composites

X_c提高到了36.18%；添加M@Ni_2/D_3阻燃剂后，其X_c相较于M@Ni_5改性PLA的降低了14.95%，这是因为，M@Ni_2/D_3中能提供成核点位的成分为焦磷酸镍和MXene，在整体添加量相同的情况下，M@Ni_2/D_3阻燃剂较M@Ni_5的成核点位减少，降低了PLA在结晶过程中晶核的快速形成，导致在非等温结晶过程中M@Ni_2/D_3改性PLA复合材料的X_c降低。

为了进一步研究阻燃剂对PLA晶体型态和晶体形貌的影响，分别采用XRD和POM对PLA和改性PLA复合材料进行分析，结果见Fig.4。从Fig.4(a)中可以看出，纯PLA在2θ=16.7°出现了微弱的馒头峰，该处代表了α晶体的衍射峰，对应晶面为(110)，但衍射峰强度十分微弱，表示其结晶度较低。添加M@Ni_5之后，衍射峰位置没有发生偏移，证明其仍是α晶体，但衍射峰强度明显提高，并且在2θ=14.8°，18.9°和22.3°处出现了PLA均晶的特征峰，对应晶面分别为(010)，(203)和(015)。Fig.3(b~f)分别为纯PLA，L/B，L/B/M_5，L/B/M@Ni_5和tM@Ni_2/D_3非等温结晶的偏光照片。由Fig.3(b)可得，纯PLA基本无明显的晶体，主要原因是PLA是均相成核，同时，PLA

Tab. 2 DSC thermal parameters of pure PLA and modified PLA composites

Samples	T_g/℃	T_{cc}/℃	T_m/℃	ΔH_{cc}/(J·g^{-1})	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
PLLA	60.2	104.6	169.8	29.6	32.1	2.7
L/B	62.5	108.1	168.2	18.9	30.2	12.0
L/B/M_5	60.8	98.9	167.3	13.9	37.1	24.7
L/B/M@Ni_5	61.3	93.9	167.4	8.2	42.0	36.2
M@Ni_2/D_3	59.4	96.3	164.0	16.0	35.9	21.2

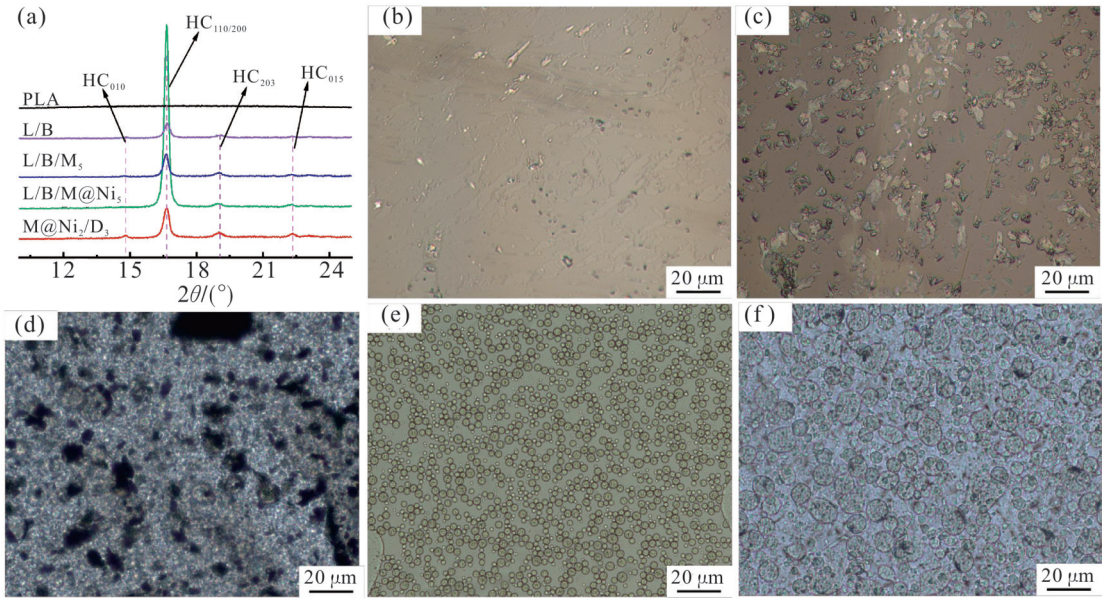


Fig. 4 (a) XRD patterns of pure PLA and modified PLA; POM of (b) pure PLA, (c) L/B, (d) L/B/M_5, (e) L/B/M@Ni_5 and (f) M@Ni_2/D_3

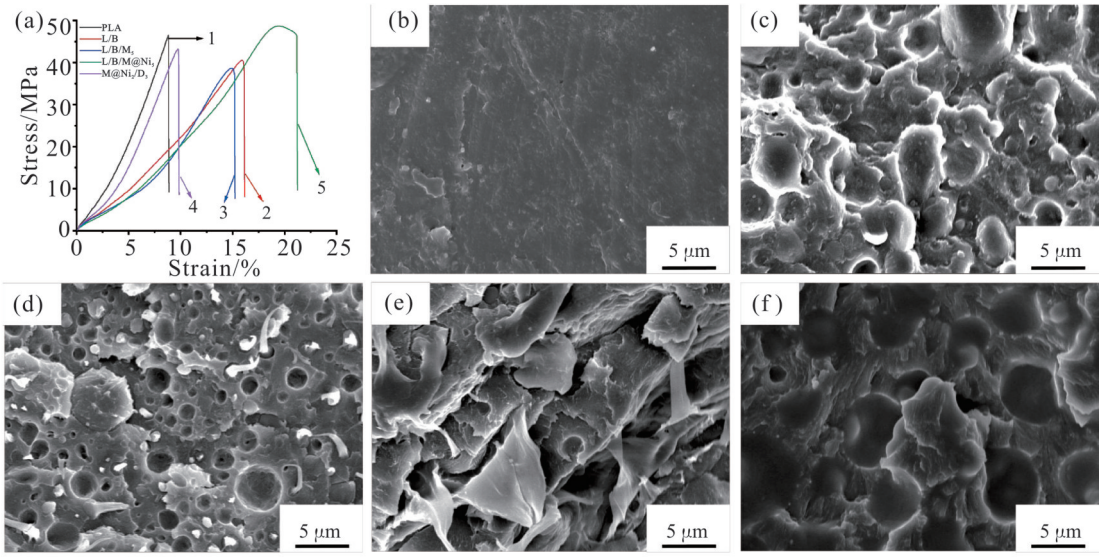


Fig. 5 (a) Stress-strain curves of pure PLA and modified PLA; SEM images for tensile fracture interface of (b) pure PLA, (c) L/B, (d) L/B/M_5, (e) L/B/M@Ni_5 and (f) M@Ni_2/D_3

链的手性结构导致链节难以进入晶格，因此成核速率和结晶长大均缓慢，最终其结晶度低。在Fig.3(c)，(d)和(f)中只有部分未成形的晶体，大部分未成形晶体显示出无定形的状态。这是因为，M@Ni_5中提供成核点位的主要成分为焦磷酸镍；从Fig.3(e)中可以发现，加入M@Ni_5之后，出现了大量的规整的球形晶体，晶体边界十分清晰，晶体形态也没有太大的变化，基本都以球晶形式存在。进一步表明，M@Ni_5的引入可以增加PLA的成核点位，降低其结晶表面自由能垒，使结晶时间极大缩短，成核剂提高了PLA的结晶速率，导致结晶过程过于快速，使得晶体的生长方向和形态受到抑制，而在过快的成核过程中，聚合物链的运动受限，导致形成了大量细小的规整球形晶体，而不是大尺寸的球晶。此外，与M@Ni_5相比，L/B，L/B/M_5和M@Ni_2/D_3由于引入的成核点相对较少，其结晶度较低，Fig.4(a)中衍射峰强度的变化也可以证明这一点，且与DSC结果一致。

2.3 复配阻燃剂对聚乳酸复合材料断面形貌及力学性能的影响

材料的力学性能是材料在使用加工时的重要指标，为进一步研究改性PLA的力学性能，分别通过万能试验机和扫描电子显微镜对样品的力学性能与断面形貌进行了分析。

Fig.5给出了纯PLA与改性PLA复合材料的应力-应变曲线。纯PLA由于自身刚性大，其拉伸曲线主要呈现脆性断裂，而经过改性的PLA曲线明显变得平滑，断裂伸长率有所增加，证明引入改性助剂会使PLA的韧性有所提高，并且PLA的拉伸强度基本都保持在40 MPa左右。引入PBAT和M@Ni_5之后，PLA的断裂伸长率明显提高，与纯PLA的相比（8.8%），添加M@Ni_5的PLA复合材料的断裂伸长率达到了21.2%。这归因于M@Ni_5改性PLA复合材料晶粒细化与整体结晶度的提高，以及复合材料中增韧相PBAT粒径的降低。加入M@Ni_2/D_3之后，断裂伸长率仅增加到了9.8%，可能是由于DOPO属于无机粒子，过多的加入会影响PLA与PBAT之间界面的结合情况，同时，PBAT相的粒径也明显增加，最终其拉伸强度和断裂伸长率有所降低。从Fig.5(b)中可以看出，纯PLA的断裂形貌基本呈现出光滑平整的形态，Fig.5(f)中断裂形貌基本光滑，中心空洞处主要为PBAT相，可能是因为M@Ni_2/D_3的引入使得PLA与PBAT的界面结合不紧密，从而使复合材料的韧性没有得到明显的提升。从Fig.5(c~e)中可以看出，PLA与PBAT两相之间结合的更紧密，留下了相对粗糙的空洞和断裂面，从而使其复合材料在拉伸时可以更好的将应力分散到PBAT相中，特别是Fig.5(e)中可以明显看到PBAT相在拉伸过程中的剪切形变情况，断裂面也呈现出不规则的形状，证明在拉伸时，PBAT一定程度上承载了部分应力，使改性后的PLA具有更好的拉伸强度和断裂韧性。

2.4　复配阻燃剂对聚乳酸复合材料阻燃性能的影响

LOI是材料阻燃性能的一个重要指标。PLA及其改性PLA的LOI数据如Fig.6所示。从Fig.6中可以看到，纯PLA的LOI在20.6%，L/B的LOI也在20.6%，这是因为PLA和PBAT没有引入其他组分，均为易燃高分子材料，因此其LOI并没有发生大的变化。加入MXene与M@Ni_5之后，PLA的LOI分别提高到了23.9%与25.3%。引入M@Ni_2/D_3之后，复合材料的LOI提高到了27.9%，相比于纯PLA的LOI有着显著的增加，这归因于制备的M@Ni阻燃剂可以与DOPO发生协同效应，使MXene更快形成C/TiO_2碳层，进而隔绝热量与氧气的传递，从而有效提高复合材料的LOI[10]。

2.5　复配阻燃剂对聚乳酸复合材料热稳定性的影响

PLA与改性PLA的TG与DTG如Fig.7(a)和(b)所示，主要热性能参数见Tab.3。纯PLA在380 ℃左右就已完全燃烧，最后残余质量仅为1.71%。与纯PLA相比，改性后的PLA残余质量都有所提高，从最低的1.19%最高可到9.23%，并且完全燃烧的温度也延后了大约50 ℃左右，而改性PLA在380 ℃到430 ℃的残余质量相对于纯PLA剩余更多，原因可能为燃烧时，改性后的PLA中M@Ni阻燃剂与DOPO先发生协同效应，使空气进入到MXene内部生成致密碳层，并且DOPO与焦磷酸镍可以生成强脱水能力的衍生物，保护基体材料，从而承受更长时间热量，提高热分解温度。

2.6　复配阻燃剂对聚乳酸复合材料燃烧行为的影响

Fig.8为M@Ni_2/D_3完全燃烧后的EDS图，其中元素最多的为Ti与Ni元素，分别占所有元素质量的22.03%与35.25%，主要原因为MXene燃烧时，会逐

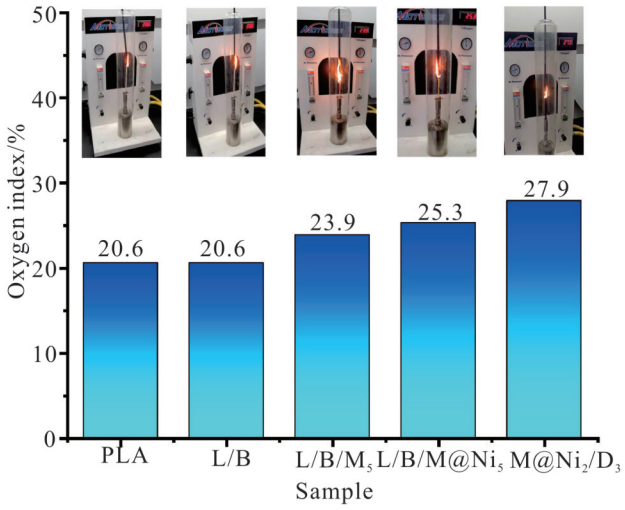


Fig. 6　Oxygen index of pure PLA and modified PLA composites

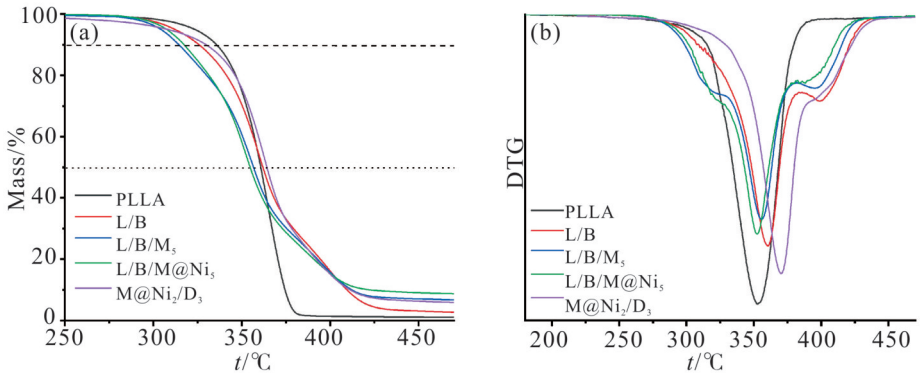


Fig. 7　(a) TG and (b) DTG curves of PLA and modified PLA composites in N_2

Tab. 3 TGA data of PLA and modified PLA composites in N_2

Sample	$T_{10\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	$T_{430℃}$/%
PLLA	335	360	352		1.19
L/B	325	361	358	399	3.47
L/B/M_5	314	351	356	397	7.27
L/B/M@Ni_5	317	354	352	394	9.23
M@Ni_2/D_3	330	364	371	403	6.43

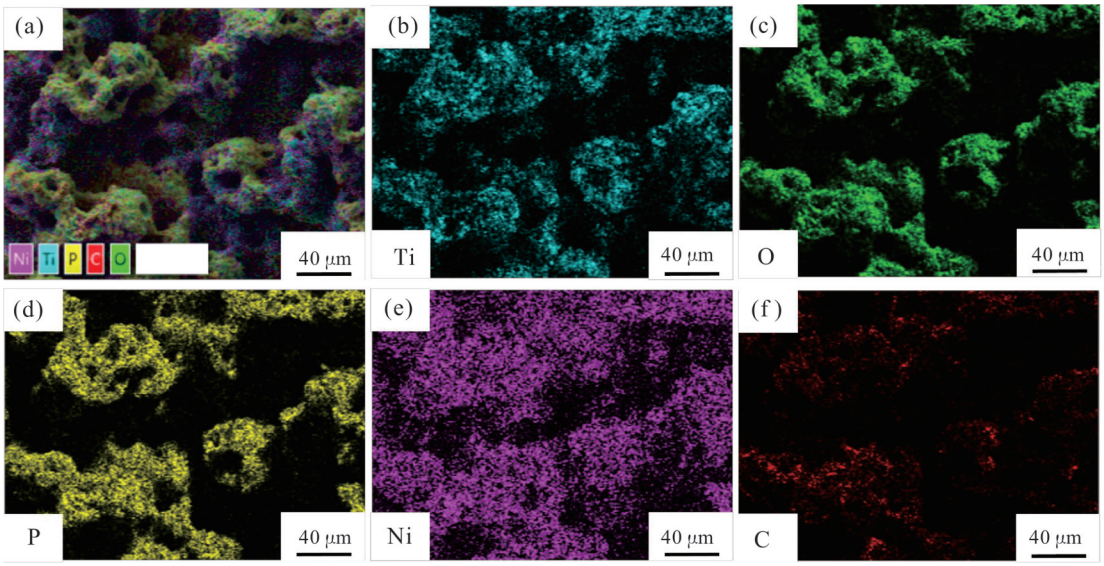


Fig. 8 EDS of (a) element layered image, (b) Ti element, (c) O element, (d) P element, (e) Ni element and (f) C element

渐氧化生成C/TiO_2的混合物，这种混合物会在热分解过程中保留下来，从而导致Ti元素与O元素作为残余物而保留下来，而焦磷酸镍在高温条件下会保持部分稳定，从而形成了Ni元素的残余。P元素主要来自于未完全分解的焦磷酸镍与DOPO，这一现象的可能原因为，在高温条件下MXene形成的致密氧化层会将部分焦磷酸镍与DOPO保存在形成的氧化层中，从而导致了P元素与Ni元素的大量残留。

Fig.9为材料燃烧完全后的数码照片、扫描电子显微镜照片与拉曼图谱数据，从Fig.9(a)中可以看出，L/B完全燃烧后只剩余一点片状残留物，并且整体呈黄灰色。从Fig.9(d)中可以看出，材料完全燃烧后还残留有致密的碳层，而(b)和(c)中残留的碳层相对(d)并没有那么致密。Fig.9(e~h)分别为复合材料燃烧后剩余样品的扫描电镜照片，PLA/PBAT的电镜照片中显示出残碳只有大小不一的孔洞，并且呈现出光滑面，而加了MXene和与M@Ni_5的复合材料中则呈现出数量较多且规则不一的孔洞，M@Ni_2/D_3呈现出尺寸均一的孔洞结构，说明阻燃剂与PLA、PBAT燃烧后，产生了多孔的碳网络，从而隔绝氧气进入，降低热量释放速率，起到了良好的阻燃效果[18]。

拉曼图谱可以通过1360 cm^{-1}对应的无定形碳sp^3振动的D峰与1582 cm^{-1}处对应的完整石墨化结构的sp^2振动的G峰的面积之比来表征碳层的石墨化程度，比值越小证明其残碳的石墨化程度越高[19]。如Fig.9(i~l)所示，M@Ni_2/D_3的石墨化程度明显高于PLA/PBAT，A_D/A_G的值从0.65降低到了0.42。良好的石墨化程度表明，避免材料在燃烧过程与火焰的直接接触，一定程度上可以使质量损失速率降低，从而使热释放速率峰值降低，使材料获得更好的阻燃效果。

Fig.10与Tab.4为复合材料锥形量热仪测试数据，Fig.10(a)和(b)中可以看出，添加阻燃剂后的释放

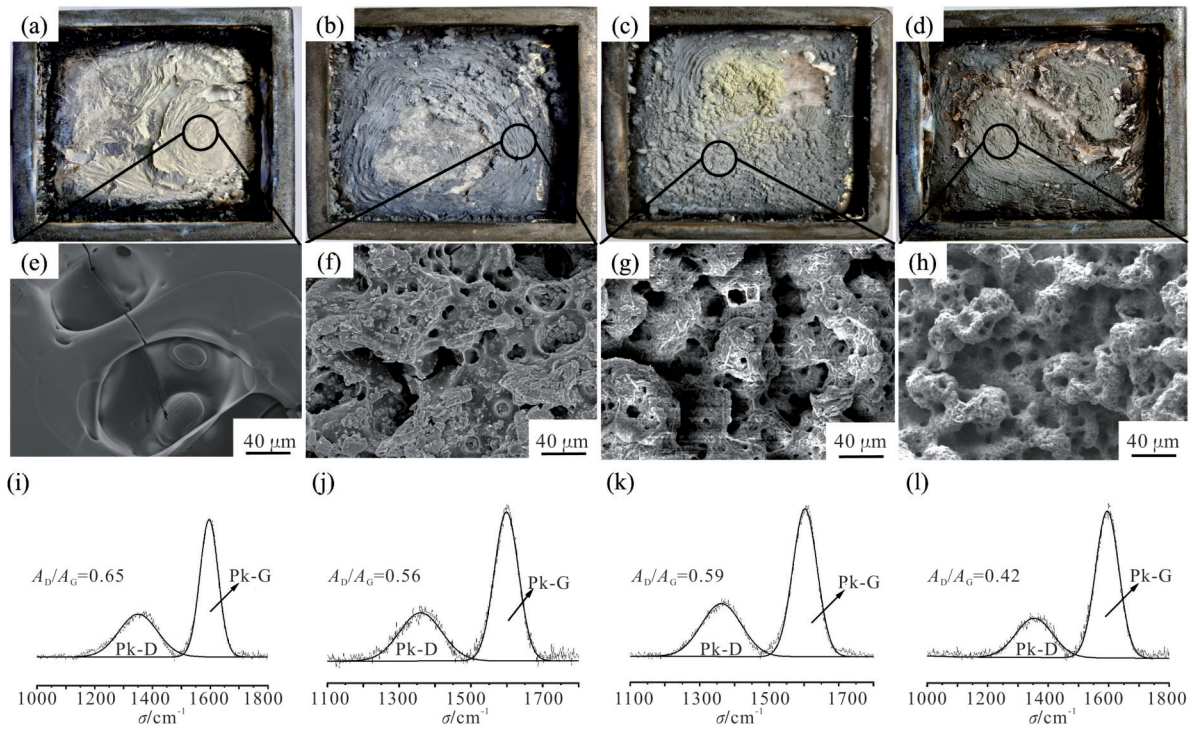


Fig. 9 Digital photos of (a) L/B, (b) L/B/M_5, (c) L/B/M@Ni_5 and (d) M@Ni_2/D_3; SEM images of sample after burning of (e) L/B, (f) L/B/M_5, (g) L/B/M@Ni_5 and (h) M@Ni_2/D_3; Raman spectra of sample after burning of (i) L/B, (j) L/B/M_5, (k) L/B/M@Ni_5 and (l) M@Ni_2/D_3

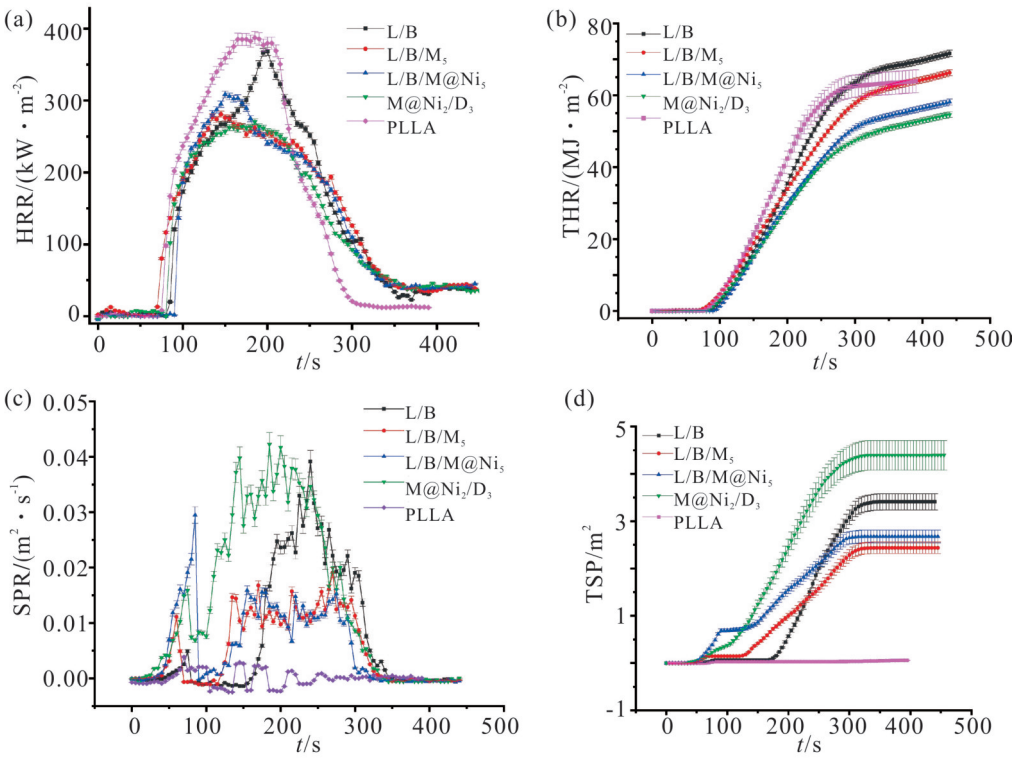


Fig. 10 PLA and modified PLA composites of (a) HRR, (b) THR, (c)SPR and (d)TSP

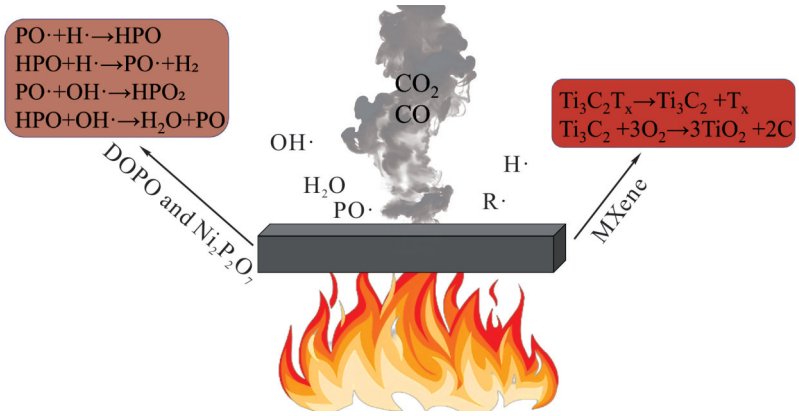


Fig. 11 Flame retardant mechanism diagram of M@Ni_2/D_3 for PLA/PBAT-based composite

Tab. 4 Cone calorimeter data for PLA and modified PLA

Sample	TTI/s	t_{PHRR}/s	PHRR/(kW·m^{-2})	TSP/m^2
L/B	77	200	368.42	3.41
L/B/M_5	80	155	280.94	2.44
L/B/M@Ni_5	84	150	308.53	2.68
M@Ni_2/D_3	75	185	263.82	4.39
PLLA	70	185	385.15	0.05

热量的总和(THR)有了明显的降低,从71.65 MJ/m^2减少到了54.61 MJ/m^2。并且纯PLA在200 s时就达到了热释放速率峰值,同时有着较高的总释放热量,加入5%的M@Ni_2/D_3后,达到热释放速率峰值的时间提前了15 s,热释放速率峰值也降低了28.4%,说明添加阻燃剂的PLA可以燃烧更长时间,并有着更好的阻燃性能。虽然加了MXene与M@Ni_5达到热释放速率峰值的时间更短,但从总体性能来讲,加入了M@Ni_2/D_3有着更优异的阻燃性能。排烟率(SPR)通常与燃烧过程的瞬时热释放速率(HRR)密切相关,反映的是燃烧的动态过程,而总排烟量是整个燃烧过程中的累计排烟量,受材料的燃烧时间和燃烧程度影响。加入阻燃剂后,阻燃剂可能促进了材料燃烧的后期阶段或加速了某些分解反应,导致排烟率在中后期急剧上升。从Fig.10(d)中可以看出,改性PLA的总排烟量远远高于L/B,原因可能为阻燃剂与DOPO发生协同效应,能够促进难燃气体的生成,使总排烟量增加。

锥形量热仪可以最大程度模拟真实火灾发生时材料的变化情况,因此目前广泛应用于阻燃材料的测试,可以获得材料的点燃时间(TTI)、热释放速率(HRR)、热释放速率峰值(PHRR)、THR、排烟率(SPR)和总排烟量(TSP)等相关参数[18]。由Tab.4可得,PLA及其改性PLA的点燃时间差别不大,但热释放速率峰值的时间改性后的PLA比纯PLA有所减少。火灾性能指数(FPI)为TTI与PHRR的比值,FPI越低说明火灾发生的可能性越大[20]。L/B的FPI为0.209 m^2·s/kW,M@Ni_2/D_3的FPI为0.284 m^2·s/kW,相较于L/B来说,M@Ni_2/D_3的FPI提高了约33.33%,而L/B/M_5与L/B/M@Ni_5的FPI分别为0.284和0.272 m^2·s/kW,但整体来说添加了M@Ni_2/D_3的复合材料具有更好的阻燃性能。

2.7 复配阻燃剂改性聚乳酸的阻燃机理

由上述分析可知,M@Ni_2/D_3在PLA燃烧过程中的气相与凝聚相中都发挥了阻燃作用,如Fig.11所示。首先复合材料在燃烧中产生的气体会使MXene的层间具有许多孔隙,外界的氧气会更多的进入到这些孔隙中,使MXene逐渐被氧化为C/TiO_2混合物,该混合物能进一步阻止氧气与热量向内部传递,从而达到较好的阻燃效果[10, 11, 19]。并且DOPO与焦磷

酸镍在受热降解时会生成具有强脱水能力的偏磷酸（HPO_3）、磷酸（H_3PO_4）等衍生物，这些衍生物可以进一步促进碳层的形成和难燃气体的生成，难燃气体生成后会进一步增加MXene的层间孔隙，还可以占据氧气的位置，在这种相互促进的协同作用下，M@Ni_2/D_3发挥了更好的阻燃性能。

3　结论

本文以MXene为负载基体，通过一步水热法成功合成了M@Ni，并采用熔融混合法制备了PLA/PBAT，PLA/PBAT/MXene，PLA/PBAT/M@Ni 和PLA/PBAT/M@Ni/DOPO复合材料。

（1）结晶性能分析发现，PBAT，MXene，M@Ni和M@Ni/DOPO复配阻燃剂的添加，使PLA基复合材料的冷结晶峰降低；与纯PLA相比，复合材料的结晶度从2.71%分别提高到了12.00%，24.71%，36.18%和21.23%，其中，M@Ni改性PLA复合材料获得了均一细小的晶体。

（2）力学性能测试发现，PBAT，MXene，M@Ni和M@Ni/DOPO复配阻燃剂改性PLA复合材料的拉伸强度较纯PLA的未发生明显的降低，均维持在40 MPa左右，而断裂伸长率均有一定程度的增加，且M@Ni改性PLA复合材料拉伸断裂面呈现出明显的剪切形变和韧性特性。

（3）LOI和热分解温度测试发现，仅添加5%的MXene，M@Ni和M@Ni_2/D_3，其复合材料的LOI从纯PLA的20.6%分别提升至23.9%，25.3%和27.9%；与纯PLA相比，添加PBAT，MXene，M@Ni和M@Ni/DOPO复配阻燃剂后，PLA基复合材料的热分解温度均有轻微地降低。

（4）残炭组成及锥形量热仪相关数据表明，DOPO与M@Ni发生了协同阻燃效应并提高PLA基复合材料的阻燃性能。

参考文献：

[1] Mingru K, Zheng Q, Ping Z, *et al*. Study on modified poplar wood powder/polylactic acid high toughness green 3D printing composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 228: 311-322.

[2] Yi Z, Yang J, Liu X, *et al*. Enhanced mechanical properties of poly (lactic acid) composites with ultrathin nanosheets of MXene modified by stearic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48621.

[3] Wang M, He C, Yang X, *et al*. Preparation and properties of PLA/PBAT composites modified with different filler particles[J]. Materials Letters, 2024, 372: 136960.

[4] Yusuke K, Shuichi O, Hiroki Y, *et al*. Adipose tissue regeneration in a 3D- printed poly(lactic acid) frame- supported space at rat inguinal region[J]. Bio-Medical Materials and Engineering, 2020, 31: 203-210.

[5] Ray S S, Okamoto M. New polylactide/layered silicate nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2003, 288: 936-944.

[6] 黄晓兰. 绿色可降解生物高分子聚乳酸改性及应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021 49(7): 162-166.
Huang X L. Research progress on modification and application of green degradable biopolymer PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2021 49(7): 162-166.

[7] Xu W, Pranovich A, Uppstu P, *et al*. Novel biorenewable composite of wood polysaccharide and polylactic acid for three dimensional printing[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 187: 51-58.

[8] Santoro M, Shah R S, Walker L J, *et al*. Poly(lactic acid) nanofibrous scaffolds for tissue engineering[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 206-212.

[9] Mayandi K, Rigesh K, Iyyappan K, *et al*. The effect of infill density on tensile properties of 3D printed chopped carbon fiber reinforced PLA composites materials[J]. Interactions, 2024, 245: 241-241.

[10] Wang Z, Zheng B, Yu X, *et al*. Promoting neurovascularized bone regeneration with a novel 3D printed inorganic- organic magnesium silicate/PLA composite scaffold[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 277: 134185.

[11] Lin B, Yuen A C, Chen T B, *et al*. Experimental and numerical perspective on the fire performance of MXene/chitosan/phytic acid coated flexible polyurethane foam[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 4684.

[12] Zhang Y, Yu J, Lu J, *et al*. Facile construction of 2D MXene (Ti_3C_2Tx) based aerogels with effective fire- resistance and electromagnetic interference shielding performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870: 159442.

[13] Huang H, Dong D, Li W, *et al*. Synergistic effect of MXene on the flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant biodegradable poly (lactic acid) composites[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28: 1981-1993.

[14] Deng Z, Shi M, Liang Y, *et al*. Phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant (PNFR) towards epoxy resin with excellent flame retardancy and satisfactory mechanical strength: an insight

into pyrolysis and flame retardant mechanism[J]. Polymer Testing, 2024, 131: 108352.

[15] Zhou Y Y, Lin Y C, Tawiah B, *et al*. DOPO-Decorated two-dimensional MXene nanosheets for flame-retardant, ultraviolet-protective, and reinforced polylactide composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13:21876-21887.

[16] Liu W, Wang Y, Xiang S, *et al*. Unveiling the effect of enhanced interfacial compatibility on the mechanical properties of PLA/PBAT blends[J]. Polymer, 2024, 296: 126815.

[17] Kanwal A, Zhang M, *et al*. Polymer pollution and its solutions with special emphasis on Poly (butylene adipate terephthalate (PBAT))[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79: 9303-9330.

[18] Bi X, Song K, Zhang Z, *et al*. Joint exfoliation of MXene by dimensional mismatched SiC/ZIF-67 toward multifunctional flame retardant thermoplastic polyurethane[J]. Small, 2024, 2403375.

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

[20] 宋艳, 杨晓涵, 林肯, 等. 含P/N/Si木质素基阻燃剂的制备及其阻燃聚乳酸[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40 (3): 12-22.
Song Y, Yang X H, Lin K, *et al*. Lignin-based flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon elements for flame retardant polylactic acid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 12-22.

Preparation, Crystallization, Mechanical and Flame Retardant Properties of MXene and PBAT Modified Polylactic Acid Composite

Wenjun Liang, Lei Wu, Jing Fan, Wentao Ren, Jun Zhang, Yan Zhu, Yaoyao Zhang, Shikui Jia
(*School of Materials Science and Engineering, National & Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China*)

ABSTRACT: A flame retardant additive with HF etched Ti_3AlC_2 two-dimensional network structure (M@Ni) in which MXene was considered as support matrix and sodium pyrophosphate and nickel phosphate were considered as modifiers was synthesized by one-step hydrothermal method. Subsequently, M@Ni, DOPO and polybutylene adipate terephthalate (PBAT) were introduced into polylactic acid (PLA) matrix to prepare flame retardant toughened polylactic acid composites PLA/PBAT/M@Ni/DOPO. The crystallization properties, mechanical properties, flame retardant properties, thermal stability and combustion behavior of the composites were studied. The results show that the addition of hybrid flame retardant could improve the crystallization, mechanical and flame retardant properties of PLA-based composites. Compared with pure PLA, the crystallinity of the PLA composite with 5% $M@Ni_2/D_3$ flame retardant increases from 2.71% to 21.23%; its tensile strength remains at about 40 MPa, and the elongation at break increases from 8.8% to 9.8%, and the LOI value is improved from 20.6% to 27.9%.

Keywords: MXene; polylactic acid; crystallization properties; mechanical properties; flame retardant properties