

有机蒙脱土协同含磷木质素基成炭剂阻燃聚乳酸

宋艳¹, 王楠¹, 李锦春^{*1}, 单雪影², 邹国享¹, 赵彩霞¹

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 213164; 2. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 213164)

摘要: 将自制含磷木质素基成炭剂(Lig-P)和聚磷酸铵(APP)复配用于制备阻燃聚乳酸(PLA)基复合材料, 考察了协效阻燃剂有机蒙脱土(OMMT)对阻燃 PLA 性能的影响。采用极限氧指数(LOI)仪、垂直燃烧(UL-94)测试仪、锥形量热仪、热失重分析仪分别对 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料的阻燃性能、热稳定性和燃烧行为进行了研究。结果发现, OMMT 与 Lig-P-APP 存在明显的协同阻燃作用, 当 OMMT 替代 3wt% 的 Lig-P-APP 时, Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料的 LOI 由 27% 增加至 32%, UL-94 等级由 V1 级提高至 V0 级; 且 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料的最大热降解速率有所降低, 800℃ 的残炭量提高了将近 50%; 此外, OMMT 的引入使 PLA 阻燃复合材料的热释放速率明显降低, 热释放速率峰值(PHRR)、烟释放速率峰值(PSPR)及总烟释放量(TSR)分别降低了 26.4%、60% 及 26.3%。OMMT 可明显提高阻燃 PLA 炭层的致密度及石墨化程度。

关键词: 含磷木质素基成炭剂; 有机蒙脱土; 阻燃聚乳酸; 协效作用; 复合材料

中图分类号: TQ323.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)01-0060-09

Synergistic effect of organic montmorillonite and lignin-based charring agent with phosphorus on flame retardant poly(lactic acid)

SONG Yan¹, WANG Nan¹, LI Jinchun^{*1}, SHAN Xueying², ZOU Guoxiang¹, ZHAO Caixia¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Jiangsu 213164, China;

2. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Jiangsu 213164, China)

Abstract: The self-made lignin-based charring agent with phosphorus (Lig-P) and ammonium polyphosphate (APP) were used for the preparation of flame retardant poly(lactic acid) (PLA), and organic montmorillonite (OMMT) was also incorporated into flame retardant PLA, and the synergistic effect of OMMT on the flame retardant properties of PLA was studied in detail. The flame retardancy, thermal degradation and fire performance of the Lig-P-APP-OMMT/PLA composites were investigated by limiting oxygen index (LOI), vertical burning test (UL-94), cone calorimetric test and TGA, respectively. The analysis results show that there is significantly synergistic effect between OMMT and Lig-P-APP for Lig-P-APP-OMMT/PLA composites, in which the LOI value of PLA increase from 27% to 32%, accompanied with the PLA passing V-0 rating in UL-94 test at 3wt% of OMMT substitution for Lig-P-APP. The peak thermal degradation rate of Lig-P-APP-OMMT/PLA flame retardant composites reduces, and its charring residue at 800℃ increases by nearly 50%. Cone calorimetry results indicate that the heat release rate of Lig-P-APP-OMMT/PLA flame retardant composites dramatically reduces, and the peak heat release rate (PHRR), the peak smoke produce rate (PSPR) and the total smoke production (TSP) decrease by 26.4%, 60% and 26.3%, respectively with the optimum loading of 3wt% OMMT. The incorporation of OMMT benefits to the formation of much more compact and more graphitic char layer during the combustion of Lig-P-APP-OMMT/PLA flame retardant composites.

收稿日期: 2018-01-25; 录用日期: 2018-04-05; 网络出版时间: 2018-05-02 13:51

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180428.003>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51473024); 江苏省高校自然科学基金面上项目(16 KJD430001)

通讯作者: 李锦春, 硕士, 教授, 博士生导师, 研究方向为无卤阻燃高分子材料 E-mail: lijinchun88@163.com

引用格式: 宋艳, 王楠, 李锦春, 等. 有机蒙脱土协同含磷木质素基成炭剂阻燃聚乳酸[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 60-68.

SONG Yan, WANG Nan, LI Jinchun, et al. Synergistic effect of organic montmorillonite and lignin-based charring agent with phosphorus on flame retardant poly(lactic acid)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1): 60-68 (in Chinese).

Keywords: lignin-based charring agent with phosphorus; organic montmorillonite; flame retardant Poly(lactic acid); synergistic effect; composites

随着石油资源的日益枯竭及石油基衍生物对环境污染的日渐严重,生物基高分子材料受到了极大关注。聚乳酸(PLA)作为一种可再生的脂肪族聚酯,具有较好的生物相容性、力学性能及加工性能,已被广泛应用于电子、电器、建筑、汽车等领域^[1-3]。然而,PLA易燃,极限氧指数(LOI)仅为21%,且燃烧时熔滴现象严重,大大限制了其实际应用^[4-5]。赋予PLA阻燃性能最行之有效的办法之一,就是添加阻燃剂。膨胀型阻燃剂(IFR)主要成分包括炭源(即成炭剂,如季戊四醇等富碳多羟基化合物)、酸源(如磷酸、磷酸铵盐磷酸酯等)和气源(如三聚氰胺、聚磷酸铵等)^[6-7],因其高效、环境友好,受到了人们的青睐。传统的成炭剂存在易吸湿、易迁移、与聚合物基体相容性差等问题,会导致高分子材料的主要性能恶化。改变传统膨胀型阻燃体系,可以得到适用于PLA的新型膨胀型阻燃体系。Reti等^[9]分别用淀粉和木质素代替传统成炭剂季戊四醇,与聚磷酸铵(APP)复配用于阻燃PLA,结果发现淀粉或木质素作为成炭剂,当IFR添加量为40wt%时,PLA的垂直燃烧(UL-94)等级为V0级;此外,Lucie等^[10]将自制的P-N改性木质素用于阻燃PLA,研究发现当阻燃剂添加量为20%时,相比于纯PLA,未改性木质素的加入降低了PLA的初始分解温度和点燃时间,且UL-94无等级;而加入改性木质素,阻燃PLA的热稳定性明显提高,UL-94等级为V1级。此外,IFR阻燃PLA存在严重的熔滴现象,体系中引入有机蒙脱土(OMMT)可有效解决该问题。Li等^[11]通过在PLA/IFR体系中添加5%OMMT和15%IFR,有效克服了阻燃PLA复合材料严重的熔滴现象,而LOI稍有降低。本文将自制的含磷木质素基成炭剂(Lig-P)与APP进行复配用于阻燃PLA,并在此基础上引入OMMT作为协效剂,对阻燃PLA的阻燃性能、热稳定性能及燃烧行为进行了详细研究,并对其成炭行为进行了探讨,以期获得综合性能良好的无卤阻燃PLA,对进一步拓宽PLA的应用范围具有重要的理论指导意义。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚乳酸(PLA),4032D,购自美国 Nature

Work 公司;聚磷酸铵(APP),聚合度为3 000,由江门市高端化工科技有限公司提供;含磷木质素基成炭剂(Lig-P),自制;有机蒙脱土(OMMT),DK3型,浙江丰虹黏土化工有限公司生产。上述物质均在干燥后使用。

1.2 Lig-P 的制备

在装有温度计、搅拌器和恒压滴液漏斗的250 mL三口烧瓶中,依次加入10 g木质素(Lig)和50 mL四氢呋喃(THF),室温下搅拌至Lig分散均匀;接着加入2.5 g三乙胺,搅拌;然后缓慢滴加5 g二苯氧基磷酸酐(溶于30 mL THF),滴加完毕后,体系升温至67℃,保温回流反应12 h。将反应体系冷却至室温,旋蒸出大部分溶剂,加入蒸馏水使产物析出,并用高速离心机离心得到沉淀,上述操作重复3次。最后,将所得沉淀于80℃真空干燥至恒重,即得目标产物。放入干燥器中待表征。其中Lig-P的热失重相关重要参数为:在空气气氛中,初始降解温度($T_{5\%}$)为226℃,500℃残炭量为35%。

1.3 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料制备

以PLA为基体,Lig-P和APP复配体系为膨胀型阻燃剂,OMMT为协效剂,按照表1配方设计,制备了一系列Lig-P-APP/PLA和Lig-P-APP-OMMT/PLA阻燃复合材料。具体步骤如下:先将一定量的PLA基材加入双辊密炼机,待其熔融后,

表1 含磷木质素基成炭剂-聚磷酸铵-有机蒙脱土/聚乳酸(Lig-P-APP-OMMT/PLA)阻燃复合材料的配方

Table 1 Formulation of lignin-based charring agent with phosphorus-ammonium polyphosphate-organic montmorillonite/poly(lactic acid) (Lig-P-APP-OMMT/PLA) flame retardant composites

No.	Components/wt%				
	PLA	APP	Lig-P	APP : Lig-P	OMMT
PLA0	100	0	0	0	0
PLA1	77	15.3	7.7	2 : 1	0
PLA2	77	17.2	5.8	3 : 1	0
PLA3	77	18.4	4.6	4 : 1	0
PLA4	77	19.2	3.8	5 : 1	0
PLA5	77	17.6	4.4	4 : 1	1
PLA6	77	16.8	4.2	4 : 1	2
PLA7	77	16.0	4.0	4 : 1	3
PLA8	77	15.2	3.8	4 : 1	4
PLA9	97	0	0	0	3

Note: The total amount of flame retardant composites is 85 g.

加入阻燃剂,密炼 10 min,设定温度为 180℃,转速为 30 r/min。利用平板硫化机压制 1 mm 和 3 mm 厚的标准板材,模压温度为 180℃,压力为 10 MPa,所得板材在室温下放置 24 h 后进行裁样,测试。

1.4 测试方法

采用 TG 209 F3 型热重分析仪(美国 TA 公司)对样品进行热失重测试,测试温度范围为 50~800℃,升温速率为 20℃/min,气体流量为 25 mm/min,在 N₂ 氛围中进行测试;采用 JF-3 型氧指数测定仪(江宁县分析仪器厂)按照 GB/T 2406—1993^[12] 标准进行 LOI 测试,试样尺寸为 130 mm×6.5 mm×3 mm;采用 CZF-2 型垂直燃烧测定仪(江宁县分析仪器厂)按照 GB/T 2408—2008^[13] 标准进行 UL-94 测试,试样尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm;采用 Stanton Redcroft 锥形量热仪(英国 Fire Testing Technology 公司)对样品的燃烧性能进行测试,热辐射功率为 35 kW·m⁻²,试样尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm;采用 JSM-6360 型 SEM(日本电子株式会社)和 DXR 型拉曼光谱仪(美国赛默飞世尔公司)对锥形量热仪测试后的残留物进行表征;采用 X 射线荧光光谱仪(日本 HORIBA 公司)测试 LOI 燃烧后残炭中的 Si、P 和 Al 元素。

2 结果与讨论

2.1 Lig-P-APP-OMMT/PLA 的阻燃性能

纯 PLA(PLA0)、Lig-P-APP/PLA 和 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料的 LOI 和 UL-94 等级如表 2 所示。可见,纯 PLA 的 LOI 值仅为 21%,且 UL-94 无级别。而 Lig-P-APP/PLA 复合材料的 LOI 值均明显高于纯 PLA,且随着 APP 和 Lig-P 质量比的增加呈先增加后降低的趋势,其中 APP 与 Lig-P 质量比为 4:1 时即 PLA3 的 LOI 值达到最大,为 27%;同时,Lig-P-APP/PLA 复合材料的 UL-94 等级均可达 V1 级。故以下研究选择 PLA3 作为参考体系。

由上述分析结果可知,Lig-P-APP/PLA 复合材料仍存在熔滴现象,UL-94 等级仅为 V1 级,难以满足实际应用中的 V0 级要求。根据文献[14-17]报道,OMMT 的引入有利于缓解阻燃高分子材料在燃烧过程中的熔滴现象。故本论文采用 OMMT 取代部分 IFR 阻燃剂,制得了一系列阻燃

表 2 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料的极限氧指数 (LOI)和垂直燃烧 (UL-94)测试结果

Table 2 Limiting oxygen index (LOI) and vertical burning test (UL-94) testing results of Lig-P-APP-OMMT/PLA flame retardant composites

No.	LOI/ %	UL-94			
		Ranking	Ignition of cotton	Flaming dripping	<i>t</i> ₁ / <i>t</i> ₂
PLA0	21	NC	Yes	Yes	>30
PLA1	25	V1	No	Yes	8/3
PLA2	26	V1	No	Yes	6/0
PLA3	27	V1	No	Yes	1/2
PLA4	25.5	V1	No	Yes	8/2
PLA5	28	V1	No	Yes	5/3
PLA6	30.5	V1	No	Yes	3/2
PLA7	32	V0	No	No	0/0
PLA8	31	V0	No	No	6/1
PLA9	21.5	NC	Yes	Yes	>30

Note: *t*—Time.

PLA 纳米复合材料(PLA5~PLA8),结果见表 1。可知,引入 OMMT 阻燃 PLA 可有效提高 LOI 值,随着 OMMT 添加量的增加,LOI 值呈先增加后降低的趋势;当添加量为 3wt% 时,LOI 值达到最大,为 32%,UL-94 等级为 V0 级,有效解决了 Lig-P-APP/PLA 复合材料存在的熔滴问题。但单独添加 OMMT 时(即 PLA9),其 LOI 值只有 21.5%,且不能自熄,UL-94 等级没有级别,几乎无阻燃效果。可见,适量 OMMT 和 Lig-P-APP 之间存在显著的协效阻燃作用。原因可能是当 OMMT 添加量较低时,OMMT 和 Lig-P-APP 表现出协效作用,且随着添加量的增加,协效作用更加明显;而当 OMMT 添加量较高时,OMMT 和 Lig-P-APP 之间存在着反协效作用,OMMT 的层状结构阻碍了阻燃体系产生的水蒸气及其他不燃气体的逸出,不利于熔融体系的膨胀发泡,且 OMMT 的插层剂季铵盐较早分解,释放出的氯离子使阻燃剂提前分解,从而降低了阻燃效率。同时膨胀型阻燃剂(Lig-P-APP)用量大幅降低,从而最终导致 PLA 阻燃性能降低。

图 1 为 PLA3 和 PLA7 垂直燃烧后的样条数码照片。可以看出,OMMT 的加入使 Lig-P-APP/PLA 阻燃复合材料的熔滴问题得到明显改善,一方面可能是由于在燃烧过程中 OMMT 发生热裂解,在 PLA 表面形成多层的含碳硅酸盐层,并与聚磷酸铵作用形成 Al-P 陶瓷结构,作为优良的绝缘和传质屏障,有效抑制熔滴的产生,进一步强化

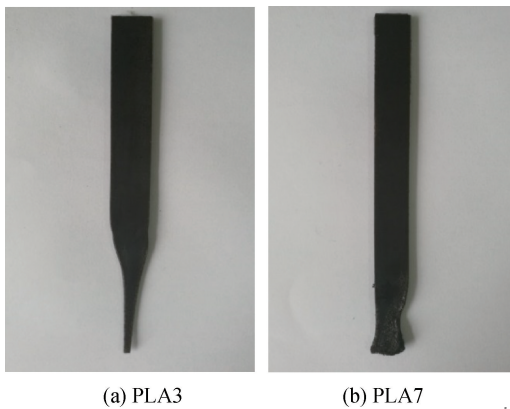


图1 UL-94 测试后 PLA3 和 PLA7 样品的数码照片
Fig.1 Digital photos of PLA3 and PLA7 after UL-94 test

了炭层的稳定性, 达到提高材料阻燃性能的目的; 另一方面, OMMT 可以降低 PLA 熔体树脂的流动性, 提高其熔体的稳定性, 从而起到抑制 PLA 熔体树脂滴落的作用^[16-19]。

综上所述, 以阻燃协效剂 OMMT 替代量为 3wt%, APP 与 Lig-P 的质量比为 4 : 1 复配所得 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料 (PLA7) 的阻燃性能较佳, LOI 值高达 32%, UL-94 等级为 V0 级。因此, 本论文以 PLA0、PLA3 和 PLA9 样品作为对比样, 详细探究了 PLA7 的热稳定性、燃烧行为及燃烧后炭层的结构和形貌。

2.2 Lig-P-APP-OMMT/PLA 的热稳定性

图 2 为 PLA0、PLA3、PLA7 及 PLA9 四组样品的 TG 和 DTG 曲线, 所得的重要热失重数据见表 3。采用材料失重 5% 所对应的温度 (初始分解温度, $T_{5\%}$)、材料失重 50% 所对应的温度 ($T_{50\%}$)、材料达到最大热失重速率所对应的温度 (T_{max}) 及高温时的残炭量等参数来表征材料的热稳定性。可知, 纯 PLA 的初始分解温度为 327℃, 当温度达到 400℃ 时, 残炭量仅为 0.9%, 几乎分解完。PLA9 和纯 PLA 的 TGA 曲线类似, 但 OMMT 的加入使 PLA 的热稳定性有所提高, $T_{5\%}$ 和 T_{max} 分别提高了 7℃ 和 8℃, 这可能是因为 OMMT 热降解时, 其表面形成了酸性点, 有助于促进聚酯链发生交联反应, 所以提高了 PLA 的热稳定性能。相比于纯 PLA, PLA3 和 PLA7 的初始分解温度稍有降低, 但两者的最大热降解速率 (v_{max}) 均明显降低, 且 800℃ 残炭量显著增加, 其中 PLA7 的残炭量最高, 可达 16.2%, 提高了 48.6%。原因可能是 OMMT 与 APP 反应形成一层磷酸铝陶瓷炭层, 保护聚合

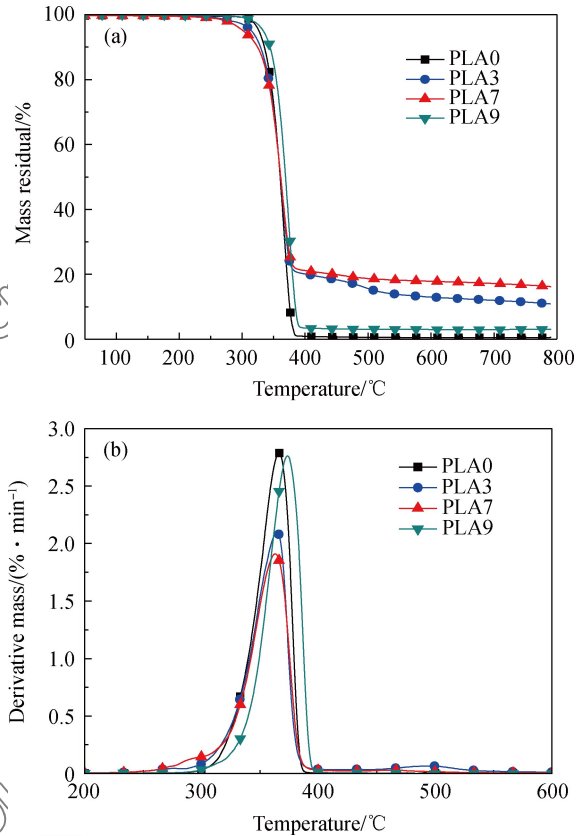


图2 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料在 N₂ 气氛下的 TG(a) 和 DTG(b) 曲线
Fig.2 TG(a) and DTG(b) curves of Lig-P-APP-OMMT/PLA flame retardant composites in N₂

表 3 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料在 N₂ 条件下的 TGA 数据

Table 3 TGA data of Lig-P-APP-OMMT/PLA flame retardant composites in N₂

No.	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	v_{max}	Residue/ %		
				400℃	600℃	800℃
PLA0	327	366	2.8	0.9	0.5	0.5
PLA3	315	365	2.1	20.1	13.0	10.9
PLA7	302	363	1.9	21.1	17.8	16.2
PLA9	334	374	2.8	3.5	3.0	3.0

Notes: $T_{5\%}$ —Temperature corresponding to weight loss 5% of material; T_{max} —Temperature corresponding to maximum thermal degradation rate; v_{max} —Maximum thermal degradation rate.

物基体免受热辐射; 同时, 体系中除了 Lig-P 成炭外, OMMT 对 PLA 成炭具有催化作用^[20], 促使阻燃体系的成炭速率与气体释放速率更加匹配, 从而有利于致密炭层的形成。通常, 阻燃剂会先于基体树脂分解, 有利于在基体表面形成炭层, 达到保护基体和阻止或延缓进一步燃烧的目的。图 3 为 PLA0、Lig-P-APP、OMMT、PLA7 和 PLA7 (理论) 在 N₂ 气氛下的 TG 曲线, 其热失重中成炭数据列

于表 4。可知, PLA7 高温炭残余量明显高于其理论值, 其中在 800℃ 时的实际炭残余量为 16.2%, 明显高于其理论值 7.2%。可见在 PLA7 体系中, OMMT 与 IFR 之间存在着显著的协同作用。

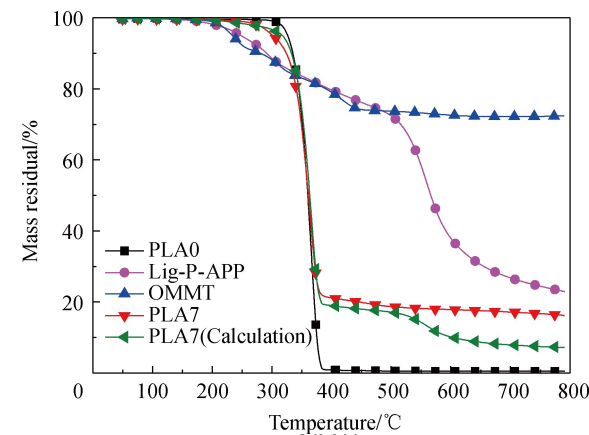


图 3 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料及其理论值在 N₂ 气氛下的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of Lig-P-APP-OMMT/PLA flame retardant composites and its calculation in N₂

表 4 相关物质和 PLA7 在 N₂ 气氛下的的热失重中的成炭性能数据

Table 4 TG data of related substances and PLA7 residue in N ₂							%
	400℃		600℃		800℃		
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	
PLA0	0.9	—	0.5	—	0.5	—	
Lig-P-APP	79.7	—	38.6	—	22.9	—	
OMMT	79.0	—	72.6	—	72.4	—	
PLA7	21.1	19.0	17.8	10.2	16.2	7.2	

Notes: Exp—Residue obtained from TG curves; Cal—Residue by calculation according mass ratio of components.

2.3 Lig-P-APP-OMMT/PLA 的燃烧行为

图 4 为 PLA0、PLA3 和 PLA7 复合材料的热释放速率(HRR)及总热释放量(THR)曲线, 重要锥形量热数据见表 5。可知, 相比于纯 PLA, PLA3 的热释放速率峰值(PHRR)及 THR 分别下降了 38.4% 和 37.3%, 这是由于 Lig-P 在酸源 APP 的催化下脱水成炭, 形成具有隔绝热、氧及可燃性气体的保护炭层, 抑制了材料的界面更新, 从而阻止材料的进一步降解燃烧。另外, PLA7 的 PHRR 比 PLA3 降低了 26.4%, 大大降低了基材的热释放速率, 原因可能是 OMMT 与 IFR 的协效作用, 形成了热稳定性能较高的铝磷酸盐和硅磷酸盐, 保护底层材料与热源隔绝, 抑制了材料进一步高温分解。

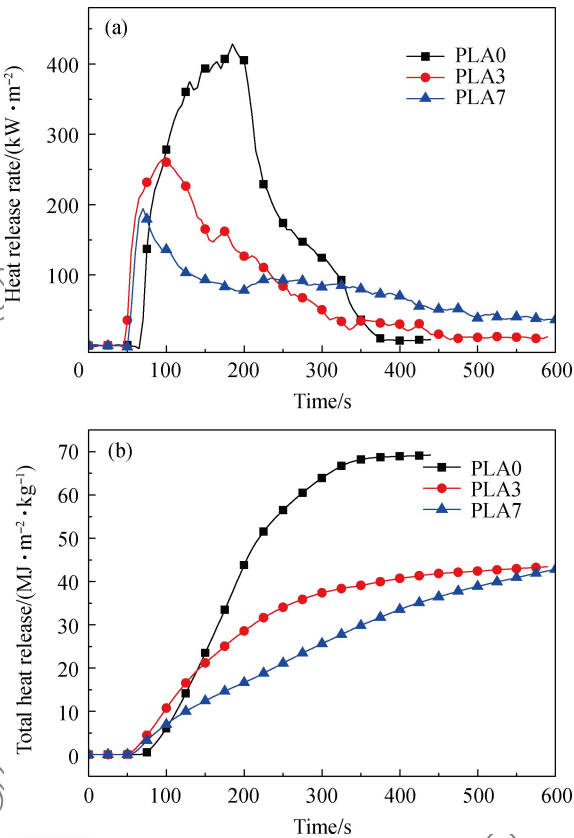


图 4 PLA0、PLA3 和 PLA7 的热释放速率和总热释放量曲线
Fig. 4 Heat release rate and total heat release curves of PLA0, PLA3 and PLA7

在实际火灾中, 材料生烟量的多少至关重要。烟的释放量严重影响逃生及救援时的能见度, 烟太大会导致被困人员窒息死亡。因此, 阻燃材料的生烟性也是火灾安全系数的重要指标之一。图 5 是 PLA 和阻燃 PLA 复合材料燃烧过程中的烟释放速率 (SPR) 及总烟释放量 (TSP) 的变化曲线。结合图 5 和表 5 可知, 相比于纯 PLA0, PLA3 的烟释放速率峰值 (PSPR)、TSP 分别下降了 58.3% 和 32.1%, 可能是 Lig-P 在 APP 的催化作用下脱水成炭, 在基材表面形成具有阻隔作用的炭层, 有效抑制了阻燃 PLA 复合材料在燃烧过程中 SPR 和 TSP。PLA7 相比于 PLA3, 其 PSPR 及 TSP 明显降低, 分别降低了 60% 和 26.3%, 一方面, 可能是 OMMT 自身的夹层结构, 阻止了可燃性物质的传递, 并形成炭化反应的热量中心; 另一方面, 可能是 OMMT 与 IFR 产生了良好的协效作用, 促进材料表面形成的炭层更加均质连续, 有效地束缚了炭层表面未完全燃烧的可燃性物质, 从而减少了烟的释放量。

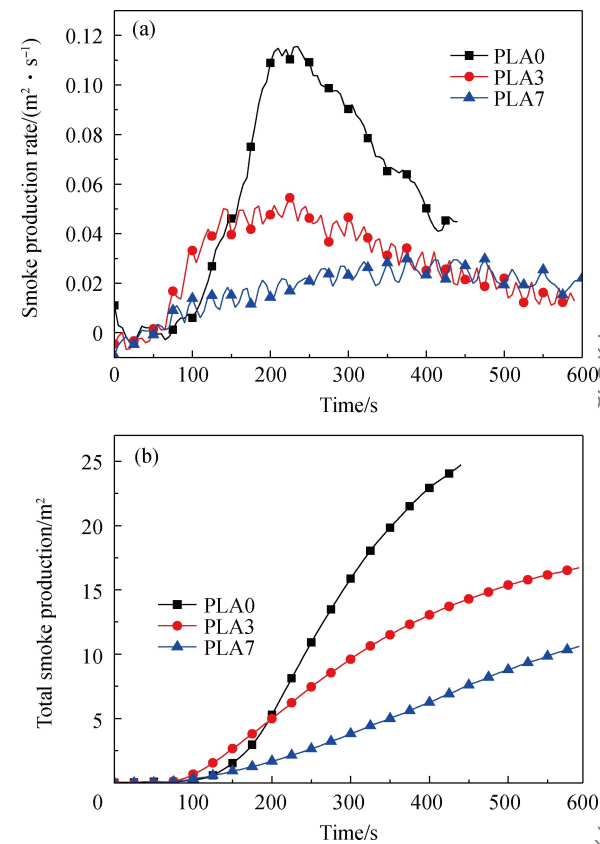


图5 PLA0、PLA3 和 PLA7 的烟释放速率和总烟释放量曲线
Fig. 5 Smoke production rate and total smoke production curves of PLA0, PLA3 and PLA7

图6为 PLA、Lig-P-APP/PLA 和 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料的锥形量热测试中热失重率的变化曲线。结合图6和表5可知, 燃烧结束后, PLA0 几乎没有残炭量, PLA7 的残炭量最高, 达 38.3%, 相较于 PLA3(29.2%)提高了 31%, 与前述 TGA 分析结果相吻合。原因可能是在燃烧过程中, OMMT 与聚磷酸铵或其降解衍生物反应,

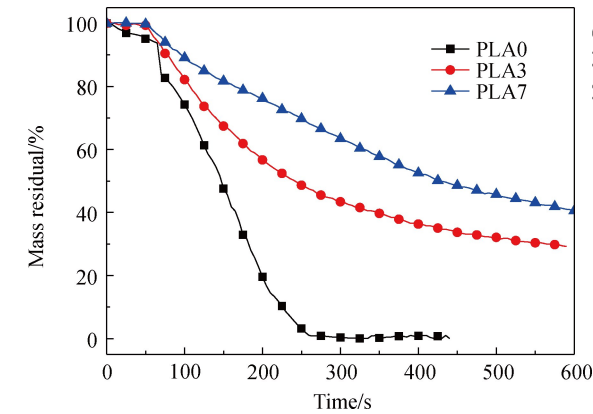


图6 PLA0、PLA3 和 PLA7 的质量损失曲线
Fig. 6 Mass loss curves of PLA0, PLA3 and PLA7

生成了热稳定性能更高的硅铝磷酸盐保护层; 同时 OMMT 作为成炭促进剂, 促进了体系的快速成炭, 最终使体系炭残留量增加。稳定炭层的增加, 可抑制底层聚合物的氧化分解, 并隔绝外部热源的反馈; 同时, 使释放到空气中的固体颗粒物减少, 使阻燃 PLA 复合材料的生烟量越少, 这与前面烟释 SPR 及 TSP 分析的结果一致。综上所述, OMMT 与 IFR 在燃烧过程中具有良好的协同作用。

表5 PLA0、PLA3 和 PLA7 的锥形量热分析数据

Table 5 Cone calorimetric analysis data for PLA0, PLA3 and PLA7

No.	PHRR/ (kW · m ⁻²)	THR/ (MJ · m ⁻²)	PSPR/ (m ² · s ⁻¹)	TSP/ m ²	Residual mass/%
PLA0	428.4	69.2	0.12	24.6	0
PLA3	264.1	43.4	0.05	16.7	29.2
PLA7	194.5	42.8	0.02	12.3	38.3

Notes: PHRR—Peak of heat release rate; THR—Total heat release amount; PSPR—Peak of smoke producing rate; TSP—Total smoke producing.

2.4 Lig-P-APP-OMMT/PLA 的成炭行为

图7为 PLA、Lig-P-APP/PLA 和 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料的锥形量热测试后所得残炭的数码照片。可见, PLA 已完全燃烧殆尽, PLA3 和 PLA7 体系的燃烧物表层均形成连续的炭层, 但前者表面有明显裂痕, 凹凸不平, 后者表面相对连续平整, 且炭层表面更致密, 表明 OMMT 的引入使炭层更加稳定。

炭层表面的致密度、完整度与材料阻燃性能有直接联系, 炭层越致密, 对外界热和氧的阻隔能力越强。图8是阻燃 PLA3 和 PLA7 复合材料锥形量热测试后残炭表面的 SEM 图像。由图8(a)~8(c)可知, PLA3 体系在燃烧过程中形成凹凸不平、不连续的炭层, 且表面有较多孔洞生成, 导致炭层在燃烧过程中难以有效地阻隔可燃性气体和热量的传递, 因而 PLA3 的阻燃效果不佳; 由图8(d)~8(f)可知, PLA7 体系燃烧后出现了连续、较致密的膨胀炭层, 其炭层的致密度明显优于 PLA3。可见, OMMT 的加入促进了成炭反应, 使整个阻燃体系在燃烧过程中气体释放速率、阻燃剂酯化交联反应及基体黏度的变化更加匹配, 形成了致密度更好的炭层。

残炭的石墨化程度对阻燃材料的阻燃性能有很大影响, 石墨化程度越高, 阻隔外界热和氧的能力越强, 而炭层的石墨化程度可以借助拉曼光谱仪进

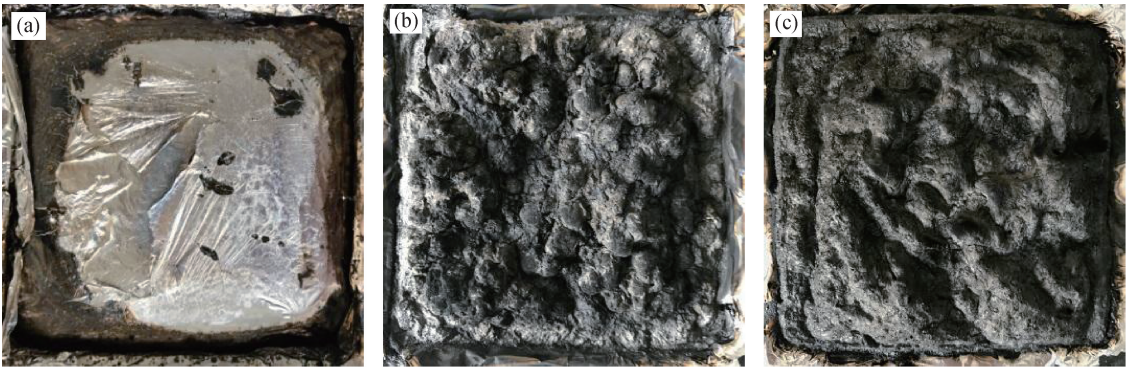


图 7 PLA0(a)、PLA3(b)和 PLA7(c)在锥形量测试后残炭的数码照片
Fig. 7 Digital photos of residual char of PLA0(a), PAL3(b) and PLA7(c) after cone calorimeter test

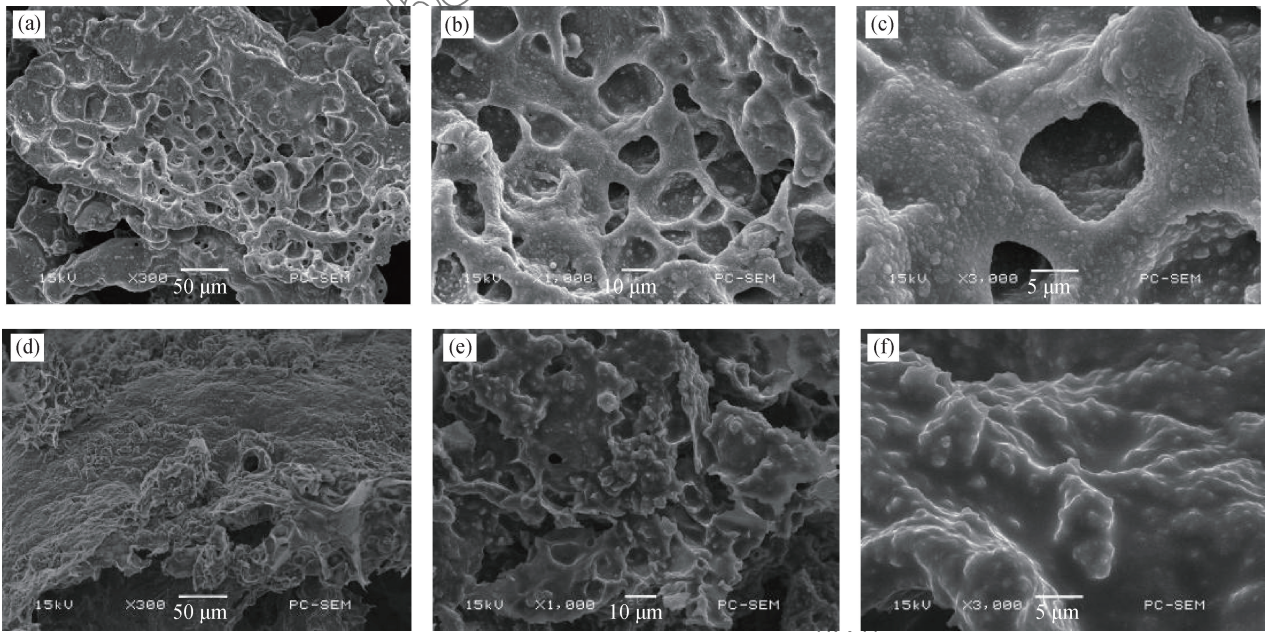


图 8 PLA3((a)~(c))和 PLA7((d)~(f))在锥形量热仪测试后所得残炭在不同放大倍率时的 SEM 图像
Fig. 8 SEM images of residual char of PLA3((a)–(c)) and PLA7((d)–(f)) with different magnifications after cone calorimeter test

行测试。拉曼光谱能灵敏反映出碳晶体结构的变化^[21]，即能表征炭层的石墨化程度。图 9 为 Lig-P-APP/PLA 和 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料锥形量热测试后炭层的拉曼图谱。可知，1 350 cm⁻¹处对应着无定形碳 sp³ 振动的 D 峰，1 580 cm⁻¹处对应着完整石墨化结构的 sp² 振动的 G 峰，通常用 D 峰和 G 峰面积的比值(*R*)来表征炭层的石墨化程度，*R* 值越小，石墨化程度越高^[22]。通过对图 9 曲线进行高斯分峰处理及峰面积计算，结果如表 6 所示。研究表明，PLA7 炭层的石墨化程度高于 PLA3，可见 PLA7 阻燃体系在 OMMT 的协同作用下形成炭层的强度更高，坚固的炭层能有效提高其阻隔热和氧的能力，从而达到阻燃的目的。

表 6 PLA3 和 PLA7 残炭的拉曼光谱分析结果

Table 6 Raman analysis results of residual char of PLA3 and PLA7

No.	<i>A</i> _D	<i>A</i> _G	<i>R</i>
PLA3	88234	41276	2.14
PLA7	16889	8491	1.99

Notes: *A*_D—Peak area of deformed carbon band; *A*_G—Peak area of graphitized carbon band; *R*—Area ratio value of *A*_D and *A*_G.

表 7 为 PLA3 和 PLA7 的 LOI 测试后残炭的 EDS 相关数据。分析表明，与 Lig-P-APP/PLA 复合材料相比，加入 OMMT 的 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料残炭中除含有 Si 和 P 元素外，还存在着 Al 元素。可见 OMMT 参与了炭层的屏蔽作

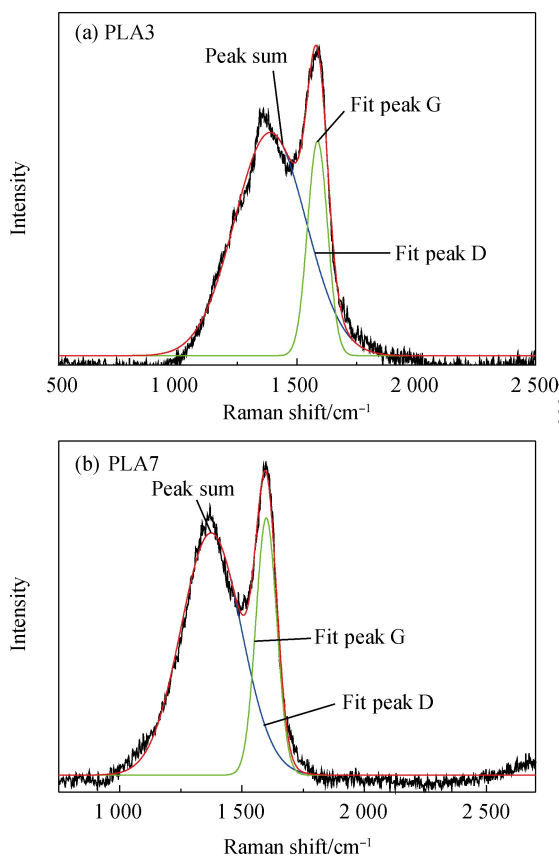


图 9 PLA3 和 PLA7 残炭的拉曼光谱

Fig. 9 Raman spectra of char residues of PLA3 and PLA7

用, 且可促进更加致密炭层的形成, 最终使 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料的阻燃性能提高。

表 7 PLA3 和 PLA7 LOI 测试后残炭的 EDS 相关数据

Table 7 EDS related data of residuals of PLA3 and PLA7 after LOI testing

No.	Si/wt%	P/wt%	Al/wt%
PLA3	1.69	25.49	—
PLA7	12.53	43.51	3.72

3 结 论

采用聚磷酸铵(APP)与自制含磷木质素基成炭剂(Lig-P)以质量比 4 : 1 复配形成膨胀型阻燃剂(IFR), 以有机蒙脱土(OMMT)为阻燃协效剂, 通过熔融共混技术制备了性能优异的 Lig-P-APP-OMMT/聚乳酸(PLA)复合材料; 研究了 OMMT 对 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料热稳定性、阻燃性能、燃烧行为等的影响, 并初步探究了其成炭行为。

(1) OMMT 替代量为 3wt% 时, 所得 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料的阻燃性能最好, 极

限氧指数(LOI)由 27% 提高至 32%, 且有效抑制阻燃 PLA 的熔滴现象, 垂直燃烧(UL-94)等级为 V0 级。

(2) OMMT 与 IFR 产生显著的协效作用, 使 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料的最大降解速率明显降低, 且 800℃ 高温残炭提高了 48.6%。

(3) OMMT 在 Lig-P-APP-OMMT/PLA 阻燃复合材料中的引入, 除了降低 Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料的热释放速率外, 还有抑烟作用, 且最终残炭量也提高了 31%。

(4) 在 OMMT 与 IFR 的协效作用下, Lig-P-APP-OMMT/PLA 复合材料燃烧后形成的炭层更加致密, 石墨化程度更高, 有效提高了炭层的阻隔性能。

参考文献:

[1] WERTZ J T, MAULDIN T C, BODAY D J. Poly lactic acid with improved heat deflection temperatures and self-healing properties for durable goods applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(21): 18511-18516.

[2] MARIUS M, ANNE L D, LEILA B, et al. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(5): 889-900.

[3] 贾仕奎, 朱艳, 王忠, 等. POE-g-MA 对纳米 CaCO₃/聚乳酸复合材料热及流变性能影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 256-262.

JIA S K, ZHU Y, WANG Z, et al. Influences of POE-g-MA on thermal and rheological properties of nano-CaCO₃/PLA composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 256-262 (in Chinese).

[4] 姜鹏. 新型含磷阻燃剂的合成及其阻燃聚乳酸复合材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.

JIANG P. The synthesis of novel phosphorus contained flame retardants and their application on improving the fire resistance of poly(lactic acid) composites[D]. Beijing: Beijing University Chemical Technology, 2016 (in Chinese).

[5] FENG C M, LIANG M Y, JIANG J L, et al. Flame retardant properties and mechanism of an efficient intumescent flame retardant PLA composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(5): 693-700.

[6] 欧育湘. 阻燃剂-性能、制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

OU Y X. Flame retardant manufacture, performance and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).

- [7] KE C H, LI J, FANG K Y, et al. Synergistic effect between a novel hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant and anti-dripping properties of polylactide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(5): 763-770.
- [8] 王春红, 任子龙, 李姗, 等. 苧麻织物表面改性对其增强热固性聚乳酸复合材料力学及阻燃性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 444-450.
- WANG C H, REN Z L, LI S, et al. Effect of surface modification on properties of mechanical and flame retardant of ramie fabrics reinforced thermosetting polylactic acid composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2): 444-450 (in Chinese).
- [9] RETI C, CASETTA M, DUQUESNE S, et al. Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6): 628-635.
- [10] LUCIE C, FOUAD L, MARIO A, et al. Phosphorus and nitrogen derivatization as efficient route for improvement of lignin flame retardant action in PLA[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 84: 652-667.
- [11] LI S M, YUAN H, YU T, et al. Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly(lactic acid)[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20(12): 1114-1120.
- [12] 国家技术监督局. 塑料燃烧性能试验方法 氧指数法: GB/T 2406—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- State Bureau of Technical Supervision. *Plastics: Determination of flammability by oxygen index: GB/T 2406—1993*[S]. Beijing: China Standards Press, 1994 (in Chinese).
- [13] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法: GB/T 2408—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics: Determination of burning characteristics: Horizontal and vertical test: GB/T 2408—2008*[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [14] WANG Y H, ZHANG S, WU X M, et al. Effect of montmorillonite on the flame-resistant and mechanical properties of intumescent flame-retardant poly(butylene succinate) composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(3): 1417-1427.
- [15] YE L, REN J, CAI S Y, et al. Poly(lactic acid) nanocomposites with improved flame retardancy and impact strength by combining of phosphinates and organoclay[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(6): 785-796.
- [16] 金静, 王昊. 纳米协同膨胀阻燃聚丙烯增韧共混物的阻燃组分分配比研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(9): 70-74.
- JIN J, WANG H. Research on the proportion of toughened polypropylene blends synergistically modified by organic-montmorillonite and intumescent flame retardant[J]. *Materials Review*, 2016, 30(9): 70-74 (in Chinese).
- [17] 袁小亚. 纳米膨胀阻燃季戊四醇二磷酸酯双磷酸酰胺—有机改性蒙脱土/聚乳酸复合材料的制备及阻燃性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(3): 36-41.
- YUAN X Y. Preparation and intumescence flame-retardant properties of spirocyclic pentaerythritol bisphosphate disphosphoryl melamine-organomodified montmorillonite/polylactide nanocomposite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(3): 36-41 (in Chinese).
- [18] 李煜丹, 许家友, 刘杰. MCA-MMT 的制备及其对玻璃纤维增强聚丙烯复合材料阻燃性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(3): 712-720.
- LI K D, XU J Y, LIU J. Preparation of MCA-MMT and its effects on flame retardant properties of glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(3): 712-720 (in Chinese).
- [19] ZANETTI M, CAMINO G, REICHERT P, et al. Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, 22(3): 176-180.
- [20] 李建军, 欧青湘. 阻燃机理[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- LI J J, OU Q X. *Flame retardant mechanism*[M]. Beijing: Science Press, 2013 (in Chinese).
- [21] DALIMOVAAG N, ABUDUAZIMOV K A. Lignins of herbaceous plants[J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 1994, 30(2): 146-159.
- [22] MA H, TONG L, XU Z, et al. A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2007, 92(4): 720-726.