

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.01.010

植酸铵包覆微晶纤维素的制备及结构表征

黄伟江, 田丽倩, 涂春云, 张杰, 王奎, 田琴, 许晓璐, 杨春林, 严伟

(贵阳学院材料科学与工程学院, 贵阳 550005)

摘要: 以生物基微晶纤维素(MCC)为原料,通过逐步加入三聚氰胺(MEL)和植酸(PA)对MCC进行包覆改性,制备了植酸铵包覆微晶纤维素(MEL-PA-MCC)生物基杂化结构。利用傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、X射线光电子能谱仪、能谱分析仪、X射线衍射仪等对MEL-PA-MCC的结构、元素组成和形貌进行了表征。结果表明,经MEL-PA改性后的MCC分别在1 624,1 328,785 cm^{-1} 处表现出了C=N,P=O和P—O的特征吸收峰,且最大热分解速率显著降低,残炭率增加;MEL-PA-MCC杂化结构的表面密集地附着圆形颗粒,同时N,P元素明显提升,结晶行为也显著改变。上述结果共同表明植酸铵成功实现对MCC的包覆改性。利用MEL-PA-MCC对聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)进行改性,当MEL-PA-MCC添加质量分数为5%时,该复合材料可达到垂直燃烧UL-94测试V-1等级,极限氧指数提高到25.5%,抗熔滴性能显著改善。此外,PBAT/5%MEL-PA-MCC复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量比纯PBAT分别提高了87.31%和41.30%。因此,通过引入制备的MEL-PA-MCC阻燃杂化结构可显著改善PBAT的阻燃效果、提高材料的拉伸性能。

关键词: 植酸;三聚氰胺;微晶纤维素;阻燃;杂化结构

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)01-0065-09

Preparation and structural characterization of microcrystalline cellulose coated with phytic acid amine

HUANG Weijiang, TIAN Liqian, TU Chunyun, ZHANG Jie, WANG Kui, TIAN Qin, XU Xiaolu, YANG Chunlin, YAN Wei

(College of Materials Science and Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China)

Abstract : Using bio based microcrystalline cellulose (MCC) as raw material, a bio-based hybrid structure of phytic acid amine coated microcrystalline cellulose (MEL-PA-MCC) was prepared by gradually adding melamine (MEL) and phytic acid (PA) for coating modification of MCC. The structure, elemental composition, and morphology of MEL-PA-MCC were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction. The test results show that MCC modified by MEL-PA exhibits characteristic absorption peaks of C=N, P=O, and P—O at the peak positions of 1 624, 1 328, 785 cm^{-1} , respectively, and the maximum thermal decomposition rate significantly decreases, while the residual carbon rate increases. The surface of the MEL-PA-MCC hybrid structure is densely coated with circular particles, while N and P elements are significantly enhanced, and the crystallization behavior is also significantly changed. The above results collectively indicate that phytamine has successfully achieved encapsulation modification of MCC. MEL-PA-MCC is used to modify poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT). When the addition of MEL-PA-MCC is 5 wt%, the composite can reach V-1 rating of UL-94 test in vertical combustion, the limiting oxygen index is increased to 25.5%, and the melt drop resistance is significantly improved. In addition, the tensile strength and tensile elastic modulus of PBAT/5%MEL-PA-MCC composites are increased by 87.31% and 41.30%, respectively, compared with pure PBAT. Therefore, the introduction of the prepared MEL-PA-MCC flame-retardant hybrid structure can significantly improve the flame retardancy and tensile properties of PBAT.

Keywords : phytic acid ; melamine ; microcrystalline cellulose ; flame retardant ; hybrid structure

基金项目: 国家自然科学基金项目(52063005),贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2024]—一般 529),贵阳市科技计划项目(筑科合同[2024]2-10号),贵阳学院科研资金项目[GYU-KY-(2024)],贵州省大学生创新创业训练计划项目(S202310976040)

通信作者: 严伟,教授,博士,主要从事功能高分子材料制备及结构设计

收稿日期: 2024-11-21

引用格式: 黄伟江,田丽倩,涂春云,等.植酸铵包覆微晶纤维素的制备及结构表征[J].工程塑料应用,2025,53(1):65-73.

HUANG Weijiang, TIAN Liqian, TU Chunyun, et al. Preparation and structural characterization of microcrystalline cellulose coated with phytic acid amine[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1): 65-73.

微晶纤维素(MCC)是由 β -1,4-葡萄糖苷键连接而成的一种多糖类物质,结晶度一般为55%~80%^[1-2],MCC因可生物降解、成本较低、来源广泛等特性^[3-6]被广泛应用于食品、医药、包装等领域^[7-10],具有较高的科研价值。此外,MCC在高温下具有炭化作用,可以形成炭化层,从而阻止燃烧产物扩散到物质内部^[11],MCC表现出较高的热稳定性,因而在阻燃聚合物方面具备优异的应用潜力。因此,通过对MCC进行阻燃改性,构筑富含阻燃元素的杂化结构,并应用于聚合物基体中,已逐步受到阻燃领域的关注。目前,常见的MCC改性主要包含酸化改性^[12]、醚化改性^[13]、酯化改性^[14]、氧化改性^[15]、离子液体改性^[16]等方法。在MCC表面通过化学改性方法引入其他元素制备生物质杂化阻燃剂成为现阶段的研究热点之一。

近年来,通过对有机或无机粒子引入富含P,N阻燃元素来制备杂化阻燃剂,用于改性复合材料的研究备受关注。植酸(PA)是一种高含磷量的磷酸化合物,具有良好的生物相容性、绿色环保和一定的阻燃特性。在高温条件下,PA分解时会产生磷酸和水,其中磷酸具有降低材料燃烧性的作用^[17-19]。如肖文成^[18]以壳聚糖水凝胶为载体,与PA形成三维网状结构,将纳米级硅溶胶掺杂其中制备阻燃涤纶织物,结果表明整理后的织物具有更好的热稳定性,成炭率提高了41.5%,无熔滴现象,实现了磷、氮和硅三者之间的协同阻燃效应。此外,三聚氰胺(MEL)由于氮含量高、廉价易得,可在膨胀性阻燃剂中作为气源,在燃烧时可以释放出大量的惰性气体,在气相中发挥优异的协效阻燃作用^[20]。何文平^[21]以邻苯二胺和三氯氧磷为原料,与MEL进一步反应合成邻苯二胺磷酸酯三聚氰胺盐(DPMS),并与尼龙6熔融共混。结果表明,DPMS能显著提高尼龙6复合材料的阻燃性能,通过UL-94测试为V-0级。罗敏仪^[22]以MEL和磷酸为主要原料制备了聚磷酸盐(MPP),并添加到聚乙烯醇(PVA)中。当添加质量分数16.6%的MPP时,PVA复合材料阻燃等级可达V-0级,热释放速率显著降低,力学性能也明显提升。

将PA和MEL引入到载体中,制备出MEL-PA杂化阻燃剂结构,用于改性聚合物基体。据报道,李文雄^[23]将制备的MEL-PA再与过渡金属离子 Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 进一步反应制备出生物基杂化阻燃

剂,用于阻燃聚丙烯。张冰等^[24]将自制的MEL-PA与硬质聚氨酯泡沫(RPUF)按一定配比通过熔融混合方式制备出MEL-PA/RPUF复合材料,研究表明,相比于纯RPUF,MEL-PA/RPUF复合材料的热稳定性更高,残炭率大幅提高到20.6%。王益文等^[25]将MEL-PA与尼龙66熔融共混制备出复合材料,测试结果表明MEL-PA提升了尼龙66的阻燃性能,当MEL-PA的质量分数达到8%时,复合材料的UL-94测试等级可达V-0级,极限氧指数(LOI)大于27%,且烟雾释放总量明显降低。尽管PA与MEL作为原料对原材料进行阻燃改性均具有较好的阻燃效果,但是采用PA与MEL对MCC进行包覆改性,制备杂化阻燃剂的研究鲜有报道。

因此笔者以MCC为载体,采用PA和MEL对MCC进行包覆改性,制备出植酸胺包覆MCC(MEL-PA-MCC)生物基杂化阻燃材料。探究不同物质的量比的PA和MEL对MCC的结构和组成的影响规律。分别对MEL-PA-MCC的结构、形貌、元素组成和热稳定性进行系统表征。将MEL-PA-MCC应用于可生物降解基体——聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT),并对PBAT/MEL-PA-MCC复合材料的阻燃和拉伸性能进行分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MCC:柱层析,国药集团化学试剂有限公司;
PA:纯度70%,上海麦克林生化科技有限公司;
MEL:纯度99%,上海麦克林生化科技有限公司;
甲醛:纯度37%,上海麦克林生化科技有限公司;
PBAT:1908,注塑级,山西金晖兆隆高新科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS50,美国Thermo Fisher公司;

热重(TG)分析仪:219 F3,德国Netzsch仪器公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC 214,德国Netzsch仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 250 FEG,美国FEI公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:ESCALAB QXi X,美国Thermo Fisher公司;

能谱分析仪(EDS):INCA-350,英国Oxford公司;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-6100,日本岛津公司;

转矩流变仪:HAAKE Polylab OS,德国哈克技术有限公司;

电动硫化成型机:ZHY-W,河北承德试验机有限公司;

LOI仪:JF-3,南京江宁分析仪器厂;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3,南京江宁分析仪器厂;

万能试验机:INSTRON3365,英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司。

1.3 MEL-PA-MCC的制备

研究不同物质的量的植酸铵对MCC的包覆改性效果。首先,分别将3 mL 13.5 mol/L的甲醛溶液和一定量的MEL加到150 mL的去离子水中,在80 °C下快速搅拌反应。待溶液澄清后,加入5 g MCC、滴加5 mL的13.5 mol/L甲醛溶液,基于图1所示化学反应式,PA与MEL的物质的量比为1:6,缓慢添加一定量的1.5 mol/L的PA溶液并快速搅拌,在80 °C下反应5 h,详细配方见表1。最后真空

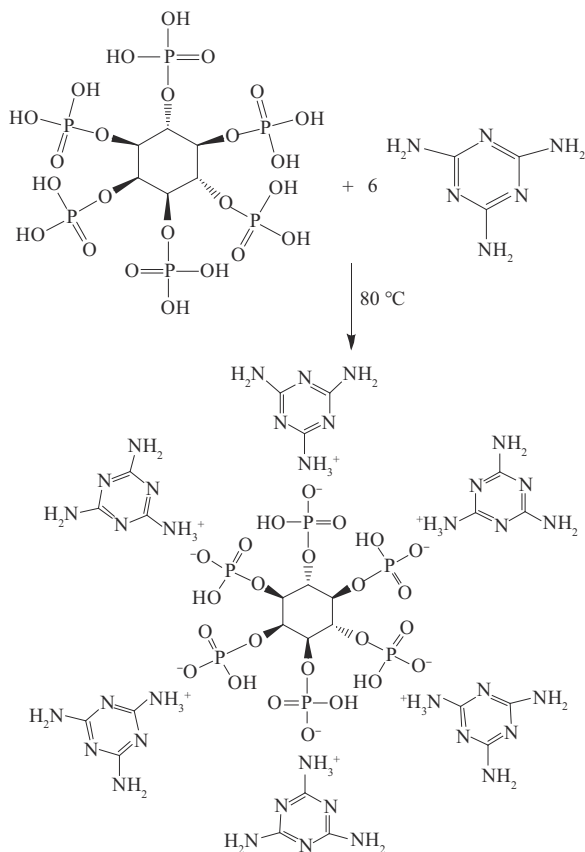


图1 植酸胺的反应式

Fig. 1 Reaction formula of phytamine

表1 MEL-PA-MCC的配方

Tab. 1 Formulation of MEL-PA-MCC

Samples	g		
	MEL	PA	MCC
MEL-PA-MCC-1	3.78	3.30	5
MEL-PA-MCC-2	7.56	6.60	5
MEL-PA-MCC-3	15.12	13.20	5

抽滤收集沉淀产物,用80 °C去离子水反复洗涤三次,直至清洗滤液的pH值为7,将水洗后的产物在100 °C下真空干燥12 h后得到MEL-PA-MCC粉末,并研磨装袋。

1.4 PBAT/MEL-PA-MCC复合材料的制备

PBAT颗粒和MEL-PA-MCC阻燃剂使用前在85 °C下真空干燥12 h。PBAT/MEL-PA-MCC复合材料是通过转矩流变仪在160 °C和60 r/min条件下熔融共混8 min制备而成的。具体配方的组成列于表2。取出混炼样品放入模具中,在电动硫化成型机中热压成型,热压成型温度为170 °C,热压15 min,排气10次,然后在20 °C温度下冷压8 min成型。按照UL-94垂直燃烧试验,LOI及拉伸性能的相关测试表征要求,分别将试样裁剪成所需标准尺寸样条进行阻燃性能及拉伸性能测试。

表2 不同PBAT/MEL-PA-MCC复合材料的配比

Tab. 2 Composition ratios of different PBAT/MEL-PA-MCC

Samples	composites	
	PBAT/%	MEL-PA-MCC/%
PBAT	100	0
PBAT-1	99	1
PBAT-2	97	3
PBAT-3	95	5
PBAT-4	93	7

1.5 测试与表征

FTIR分析:扫描范围为400~4 000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描16次后得到FTIR谱图。

TG分析:样品质量为5 mg左右,用Al₂O₃坩埚盛装,在N₂气氛下,以10 K/min的升温速率从50 °C升温至800 °C,吹扫气流量设为40 mL/min,保护气流量设为60 mL/min。记录样品的TG和一次微分曲线。

DSC分析:样品质量为5 mg左右,用铝坩埚盛装,在N₂气氛下,以10 K/min的升温速率从20 °C升温至250 °C,吹扫气流量设为40 mL/min,保护气流量设为60 mL/min。记录样品的DSC曲线。

XRD表征:工作电压为60 kV,电流为40 mA,扫描步宽为0.02°,扫描范围衍射角2θ为0°~80°。

XPS测试:扫描纯MCC和MEL-PA-MCC的表层,以确定元素组成和含量,进一步确定所含元素的价键结构。

SEM观察:将样品烘干研磨后,均匀地平铺在导电胶上,进行表面喷金处理,在10 kV扫描电压下观察纯MCC及其改性后的微观形貌。

EDS测试:在相同的加速电压下分析纯MCC和MEL-PA-MCC的元素含量。

阻燃性能测试:采用垂直燃烧测定仪,参照GB/T 2408-2021对样品进行垂直燃烧测试;采用LOI测定仪,参照GB/T 2406.3-2022对样品进行LOI值测定。

拉伸性能测试:采用万能试验机,参照GB/T 1040.1-2018对样品进行拉伸测试,拉伸速率为50 mm/min。每个组分至少测量5个样品,结果取平均值,标准偏差范围在5%以内。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

纯MCC与MEL-PA-MCC的FTIR谱图如图2所示,纯MCC样品在 $3\,340\text{ cm}^{-1}$ 处为O—H键的伸缩振动峰, $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为C—H键的伸缩振动峰, $1\,653, 1\,428\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应O—H键和C—H键的弯曲振动峰, $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,107\text{ cm}^{-1}$ 则归属于C—O—C和C—C键的伸缩振动峰, $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 为C—O键的振动峰, 890 cm^{-1} 对应为C—H面外的弯曲振动峰。MEL-PA-MCC除了与MCC具有相同的峰之外,还明显表现出不同的特征吸收峰,如 $1\,624\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,526\text{ cm}^{-1}$ 对应为MEL三嗪环中的C=N峰和—NH的变形振动峰, 812 cm^{-1} 处为C—N键的伸缩振动峰。此外, $1\,328\text{ cm}^{-1}$ 和 785 cm^{-1} 处为PA结构中的P=O和P—O的特征峰, 936 cm^{-1} 代表C—H基团吸收峰。上述结果表明,MEL-PA-MCC

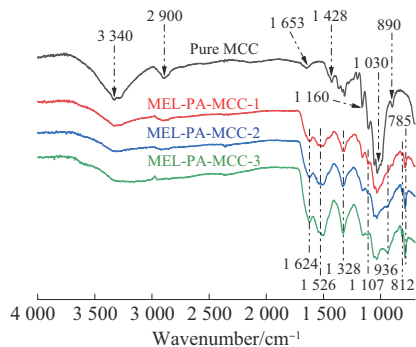


图2 纯MCC和MEL-PA-MCC的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of pure MCC and MEL-PA-MCC

复合材料检测出相应的官能团吸收峰,随着PA和MEL添加量的增加,各MEL-PA-MCC的FTIR谱图无明显差异。因此,可以初步判断植酸胺实现对MCC的包覆改性。

2.2 热稳定性分析

图3为纯MCC和MEL-PA-MCC的TG与DTG曲线,对应的相关数据见表3。纯MCC的初始分解温度为 $315.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,残炭率为2.78%。而MEL-PA-MCC的TG数据变化明显,相比于纯MCC,尽管MEL-PA-MCC的初始分解温度下降,但分解速率明显降低,残炭率大幅提高。如MEL-PA-MCC-3的初始分解温度为 $230.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,最大热分解速率仅为 $2.92\%/min$,残炭率可达26.51%。基于文献查阅^[26-27],初步判断

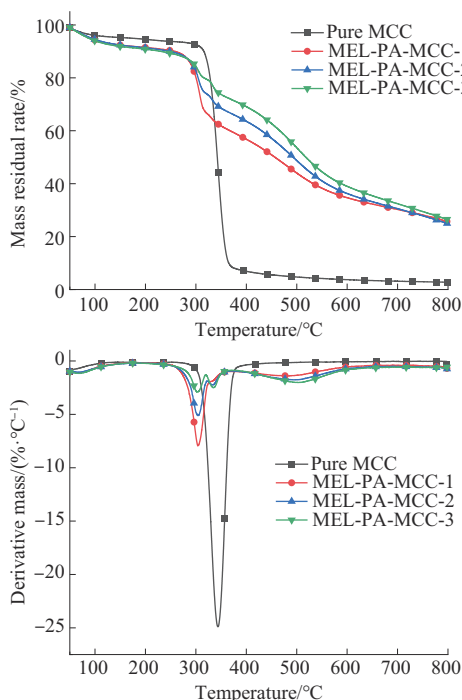


图3 纯MCC和MEL-PA-MCC的TG曲线和DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of pure MCC and MEL-PA-MCC

表3 纯MCC和MEL-PA-MCC的TG和DTG分析数据

Tab. 3 TG and DTG data of pure MCC and MEL-PA-MCC

Samples	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	Maximum thermal decomposition rate/ $(\% \cdot \text{min}^{-1})$	Char residue rate/%
Pure MCC	315.9	344.1	24.87	2.78
MEL-PA-MCC-1	257.7	303.9	7.96	25.72
MEL-PA-MCC-2	248.0	304.2	5.12	24.98
MEL-PA-MCC-3	230.7	302.9	2.92	26.51

Notes: $T_{10\%}$ is temperature of 10% weight loss; $T_{\max}$ is temperature of maximum mass loss rate.

MEL-PA-MCC的第一个降解阶段是由于PA分解产生了磷酸,并与物质表面的游离基团形成磷酸盐等^[28],PA分解会释放大量的热,所以此阶段的失重速率较高;第二个阶段为MEL分解生成了氮气和氨气等^[29];第三个阶段是物质分解产生的炭化反应和剩余磷酸盐物质、无机盐类的分解等^[30]。由此可知,MEL-PA-MCC中PA的磷酸基团在温度较低时先分解形成保护层,保持了较好的初始热降解,而降解后期包覆改性MCC催化成炭大幅提高,残炭率增加,说明植酸铵的包覆改性后明显改善MCC的成炭能力。TG分析结果可为后续MCC杂化结构阻燃改性聚合物的研究提供参考依据。

2.3 DSC 分析

图4为MCC和MEL-PA-MCC样品在氮气气氛下的DSC曲线,对应的数据列于表4。如图4所示,纯MCC和MEL-PA-MCC均表现出单一的熔融峰,纯MCC的熔融温度为61.84 °C,熔融焓为145.8 J/g。MEL-PA-MCC的熔融峰值相比于纯MCC的熔融峰值明显提升,同时熔融焓也显著增加。但随着植酸铵物质的量进一步增加,MEL-PA-MCC的熔融峰值略有降低。其中,MEL-PA-MCC-3的熔融温度为62.8 °C,熔融焓为205.6 J/g,因此,MEL-PA-MCC的结晶行为发生明显改变,这是由于植酸铵包覆于MCC表面导致。

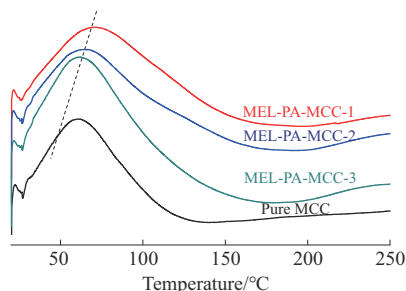


图4 纯MCC和MEL-PA-MCC的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of pure MCC and MEL-PA-MCC

表4 纯MCC和MEL-PA-MCC的DSC数据

Tab. 4 DSC data of pure MCC and MEL-PA-MCC

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
Pure MCC	61.84	145.8
MEL-PA-MCC-1	71.64	189.5
MEL-PA-MCC-2	67.08	187.4
MEL-PA-MCC-3	62.80	205.6

Notes: T_m is melting temperature; ΔH is enthalpy value.

2.4 XRD 分析

为进一步比较纯MCC和MEL-PA-MCC的晶体结构变化,进行了XRD测试,分析纯MCC与MEL-

PA-MCC在晶型结构的差异。纯MCC与MEL-PA-MCC的XRD谱图如图5所示,纯MCC在衍射角 2θ 为14.9°和16.2°处出现两个弱峰,分别对应MCC的(101)和(10 $\bar{1}$)晶面;在 2θ 为22.4°处出现的强衍射峰,为MCC的(002)晶面;34.5°处的衍射峰对应(040)晶面^[31-32]。MEL-PA-MCC在 2θ 为14.9°和16.2°处的衍射峰由原来的两个小尖峰变成了一个宽峰,同时在 2θ 为22.4°和34.5°处的峰强度明显降低,并且 $2\theta=34.5^\circ$ 处的衍射峰随着植酸铵添加量的增加开始慢慢消失。因此,结果表明MEL-PA-MCC的结晶行为一定程度上发生弱化,晶体结构发生明显变化,这与上述DSC中结晶行为的变化相对应。

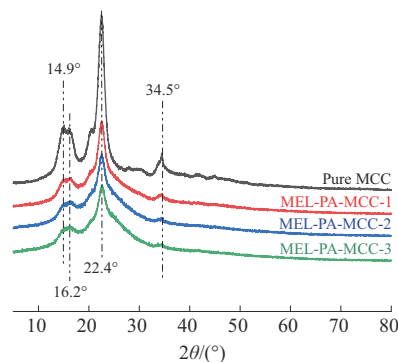


图5 纯MCC和MEL-PA-MCC的XRD谱图

Fig. 5 XRD spectra of pure MCC and MEL-PA-MCC

2.5 XPS 分析

为研究产物的元素组成及各元素含量,分别对MCC和MEL-PA-MCC进行了XPS分析。图6为纯MCC和MEL-PA-MCC的XPS能谱图,对应数据见表5。如图6所示,位于286.81, 532.75, 399.47,

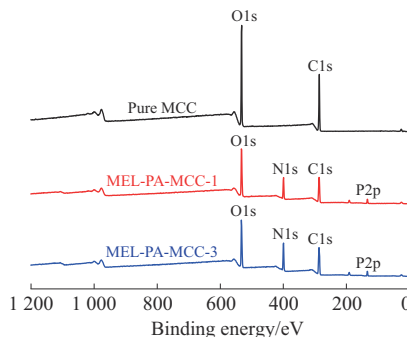


图6 纯MCC和MEL-PA-MCC的XPS图

Fig. 6 XPS spectra of pure MCC and MEL-PA-MCC

表5 纯MCC和MEL-PA-MCC的XPS测试数据

Tab. 5 XPS test data for pure MCC and MEL-PA-MCC

Samples	C/%	O/%	N/%	P/%
Pure MCC	58.92	41.08	0	0
MEL-PA-MCC-1	46.70	29.55	20.04	3.71
MEL-PA-MCC-3	46.63	25.91	23.63	3.83

133.57 eV结合能位置分别为C 1s, O 1s, N 1s和P 2p的吸收峰。通过对比可知,纯MCC只出现C 1s和O 1s的吸收峰,而MEL-PA-MCC中相比于MCC增加了N 1s和P 2p,分别为引入的MEL上的氮元素和PA上的磷元素。由表5可知,相比于纯MCC, MEL-PA-MCC-3中C, O元素的相对含量分别从58.92%, 41.08%降到了46.63%和25.91%,而N, P元素的相对含量分别增到了23.63%和3.83%。由以上数据分析可知,植酸胺成功包覆于MCC上,且与FTIR谱图的分析相符。

2.6 结构形貌分析

纯MCC和MEL-PA-MCC的SEM形貌图如图7所示,从图7a~图7c可以看出,MCC呈现出排列整齐的棒状结构,表面比较光滑,在高倍数下可以看到棒状结构的表面呈现出褶皱或具有纹路样式的区域;从图7d~图7f MEL-PA-MCC-1的SEM图可以看出,经过植酸胺包覆改性后的表面密集地附着圆形颗粒,均匀地包覆于MCC表面。随着PA和MEL物质的量的增加,图7g~图7i中MEL-PA-MCC-3的

表面仍均匀地附着大量的圆形颗粒物,完整地MCC进行包覆。SEM图可直观说明植酸胺成功实现对MCC的包覆并且稳定地附着于MCC表面。

2.7 元素组成分析

纯MCC和MEL-PA-MCC的EDS元素分布如图8所示,从图8可以看出,纯MCC和MEL-PA-MCC中的各元素分布都比较均匀。纯MCC含有C和O两种元素,C元素的相对含量为67.18%,O元素的相对含量为32.82%。而MEL-PA-MCC明显比纯MCC增加了N和P两种元素,其中MEL-PA-MCC-1中C元素的相对含量为57.65%,N元素的相对含量为13.23%,O元素的相对含量为26.10%,P元素的相对含量为3.03%。而MEL-PA-MCC-3中的N, P元素较MEL-PA-MCC-1仍有进一步提升,说明随着PA和MEL物质的量的增加,更大程度上实现对MCC的包覆改性。经过EDS测试分析也进一步印证上述SEM分析中MCC表面附着的圆形颗粒为植酸胺,同时也与FTIR和XPS等分析测试结果相符,进一步证实了植酸胺成功地包覆在MCC表面。

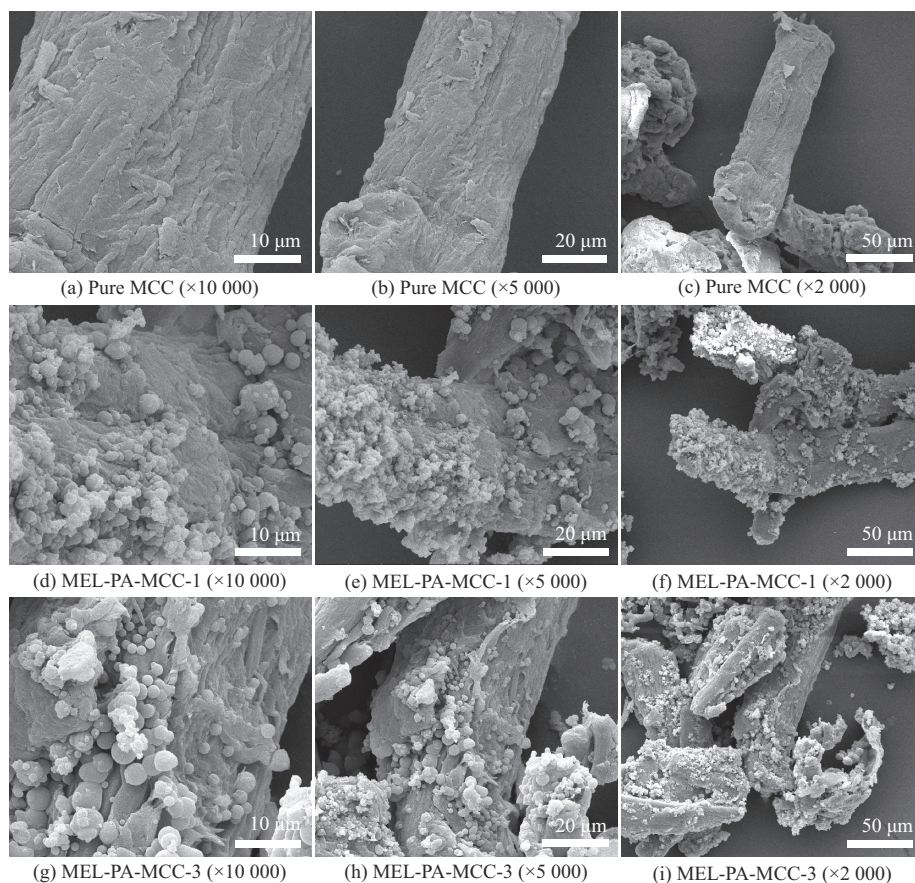


图7 纯MCC和MEL-PA-MCC的SEM形貌

Fig. 7 SEM morphologies of pure MCC and MEL-PA-MCC

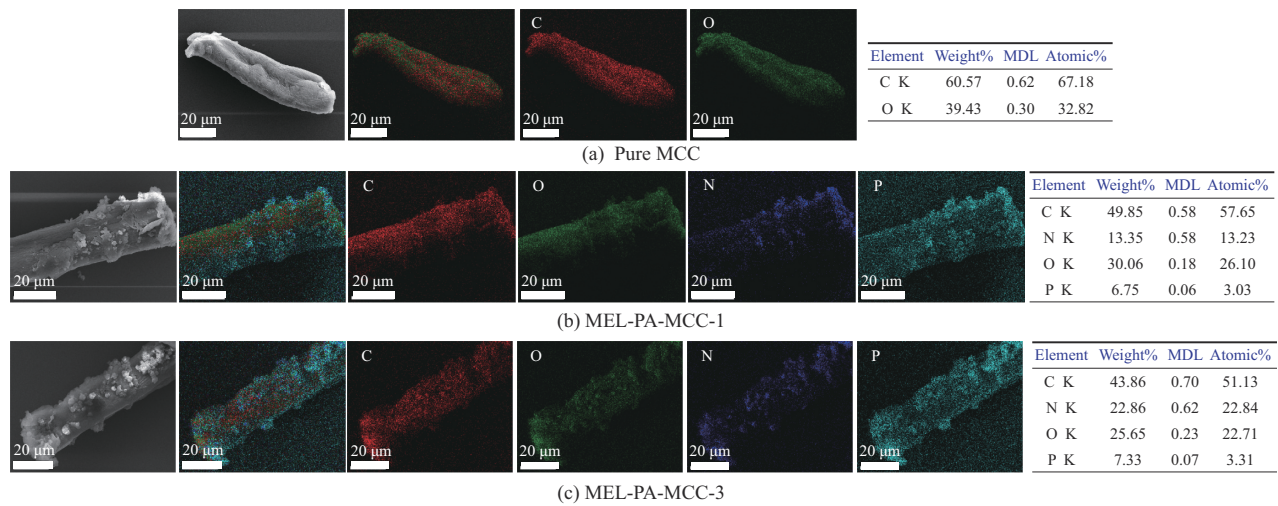


图8 纯MCC与MEL-PA-MCC的EDS元素图

Fig. 8 EDS element diagram of pure MCC and MEL-PA-MCC

2.8 MEL-PA-MCC 对 PBAT/MEL-PA-MCC 复合 材料性能的影响

表6为不同配比PBAT/MEL-PA-MCC复合材料阻燃性能的测试结果。由表6可见,纯PBAT燃烧滴落严重,没有阻燃等级,且LOI值为21.3%。添加MEL-PA-MCC后,PBAT/MEL-PA-MCC复合材料的滴落现象明显得到抑制,阻燃等级逐渐提升,LOI值显著增加。其中当MEL-PA-MCC的添加质量分数为5%和7%时,复合材料均达到UL-94测试的V-1级,样品无滴落现象。此外PBAT/7%MEL-PA-MCC复合材料的LOI值提高到26.4%。MEL-PA-MCC的引入明显改善PBAT的阻燃性能,表现出优异的阻燃效果。

表6 不同PBAT/MEL-PA-MCC复合材料的阻燃性能

Tab. 6 Flame retardancy of different PBAT/MEL-PA-MCC composites

Samples	UL-94		LOI/%
	Dripping	Rating	
PBAT	Yes	NR	21.3
PBAT-1	Yes	V-2	22.1
PBAT-2	Yes	V-2	23.6
PBAT-3	No	V-1	25.5
PBAT-4	No	V-1	26.4

Note: NR refers to not reaching flame-retardant rating.

图9为不同含量MEL-PA-MCC对PBAT/MEL-PA-MCC复合材料拉伸性能的影响。由图9可知,纯PBAT的拉伸强度和拉伸弹性模量分别为11.43 MPa和45.62 MPa。随着MEL-PA-MCC含量的增加,PBAT/MEL-PA-MCC复合材料的拉伸强度呈现先增加后降低的变化,但均高于纯PBAT;同时复合材料的拉伸弹性模量随着MEL-PA-MCC加入

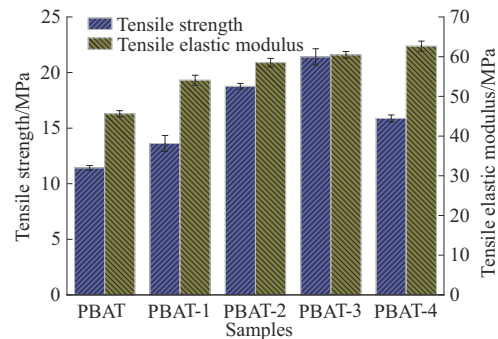


图9 不同含量MEL-PA-MCC对PBAT/MEL-PA-MCC复合材料拉伸性能的影响

Fig. 9 Effects of different contents of MEL-PA-MCC on tensile properties of PBAT/MEL-PA-MCC composites

量的增多而不断增大。其中,当MEL-PA-MCC添加质量分数为5%时,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量达到21.41,64.46 MPa,较纯PBAT分别提高87.31%和41.30%。结果表明,引入MEL-PA-MCC除了改善PBAT基体的阻燃性能,还可提高材料的拉伸性能。

3 结论

以MCC为载体,采用PA和MEL对其进行包覆改性,制备出MEL-PA-MCC杂化阻燃结构。探究添加不同物质的量的PA和MEL对比对MCC的结构、元素组成、形貌和热稳定性的影响。将MEL-PA-MCC引入到PBAT树脂中,研究其对基体的阻燃性能和拉伸性能的影响。根据试验数据结果主要得到以下结论。

(1) FTIR分析表明,MEL-PA-MCC相比于纯MCC主要在1 624,1 526,1 328 cm^{-1} 和785 cm^{-1} 位置处表现出三嗪环结构的C=N,N—H,P=O和P—

O的特征峰。通过SEM微观形貌分析,MEL-PA-MCC仍具有排列整齐的棒状结构,并且表面均匀附着了大量的圆形颗粒,主要表现为C,O,N,P等元素均匀附着于MCC表面。上述结果表明,植酸胺已成功包覆于MCC表面。

(2)由热稳定性分析可知,经包覆改性后对MCC的热稳定性有一定程度影响,相对于纯MCC,MEL-PA-MCC最大热降解速率大幅降低,残炭率显著提高,最高残炭率可达到26.51%,说明植酸胺经包覆后明显改善了MCC的成炭能力。

(3)植酸胺包覆MCC的结晶行为发生明显变化,衍射峰显著降低,结晶行为降低或弱化。

(4)引入MEL-PA-MCC可有效提高PBAT基体的阻燃性能和拉伸性能。当MEL-PA-MCC的添加质量分数为5%时,复合材料达到阻燃V-1级,LOI提高到25.5%;相较于纯PBAT,PBAT/5%MEL-PA-MCC复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了87.31%和41.30%。

参考文献

- [1] TRACHE D, HUSSIN M H, HUICHUIN C T, et al. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and biocomposites application a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93: 789–804.
- [2] 张静贤. 微晶纤维素/淀粉基复合包装膜制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
ZHANG Jingxian. Preparation and performance of microcrystalline cellulose/starch-based composite packaging films[D]. Wuxi: Jiangnan university, 2022.
- [3] ZHAO T, CHEN Z Z, LIN X R, et al. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 184: 164–170.
- [4] 王硕, 李森, 李嘉怡, 等. 咖啡果壳微晶纤维素制备及其吸附性能研究[J]. 食品与机械, 2021, 37(10): 150–154.
WANG Shuo, LI Sen, LI Jiayi, et al. Preparation and adsorption properties of microcrystalline cellulose from coffee fruit shells[J]. Food & Machinery, 2021, 37(10): 150–154.
- [5] THIANGTHAM S, RUNT J, SAITO N, et al. Fabrication of biocomposite membrane with microcrystalline cellulose (MCC) extracted from sugarcane bagasse by phase inversion method[J]. Cellulose, 2020, 27(3): 1 367–1 384.
- [6] SHAO X Y, WANG J, LIU Z T, et al. Preparation and characterization of porous microcrystalline cellulose from corn cob[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 151: 114 257–114 263.
- [7] AHSAN H M. 微晶纤维素对食品 Pickering 乳液的稳定与调控[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
AHSAN H M. Surface modification of microcrystalline cellulose and its performance in food Pickering emulsions[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020.
- [8] 夏邳. EBTP 口服固体制剂制备工艺及其质量研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2021.
XIA Zhi. Study on the preparation and quality of EBTP oral solid dosages[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2021.
- [9] 宋振源, 贾智. 纳米微晶纤维素/阳离子淀粉涂布对食品包装用纸性能影响的研究[J]. 中国造纸, 2022, 41(1): 56–61.
SONG Zhenyuan, JIA Zhi. Study on effect of nanocrystalline cellulose/cationic starch coating on properties of food packaging paper[J]. China Pulp & Paper, 2022, 41(1): 56–61.
- [10] 王小宇. 聚苯胺/纳米微晶纤维素复合材料的制备及其在涂布导电纸中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020.
WANG Xiaoyu. Preparation of polyaniline/nanocrystalline cellulose composite materials and its application in Coated electroconductive paper[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2020.
- [11] 骆晓蕾. 纤维素隔热气凝胶的阻燃设计与机理研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022.
LUO Xiaolei. Flame retardant design and mechanism of Cellulose aerogel with thermal insulation[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2022.
- [12] 韩丽娜. 改性微米/纳米纤维素的制备及其对淀粉膜性能的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.
HAN Lina. Preparation of modified micro/nanocellulose and its effect on the performance of starch films[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020.
- [13] 王文涛, 韩丽娜, 翟晓松, 等. 微晶纤维素的醚化改性及其在淀粉膜中的应用[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 65–71.
WANG Wentao, HAN Lina, ZAI Xiaosong, et al. Etherification of microcrystalline cellulose for application in starch films[J]. Food Science, 2021, 42(4): 65–71.
- [14] 孙旭, 王玮, 杨帆, 等. 柠檬酸酯化纳米纤维素的制备及其在PMMA中的应用[J]. 塑料工业, 2021, 49(5): 134–138.
SUN Xu, WANG Wei, YANG Fan, et al. The preparation of nanocellulose modified by citric acid and its application in polymethyl methacrylate[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(5): 134–138.
- [15] 王保营, 马发来, 康星雅, 等. 氧化微晶纤维素交联壳聚糖复合膜的制备及性能[J]. 包装工程, 2023, 44(13): 27–34.
WANG Baoying, MA Falai, KANG Xingya, et al. Preparation and properties of oxidized microcrystalline cellulose cross-linked chitosan composite films[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(13): 27–34.
- [16] GAMAL A S H, HAMAYOUN M, HILMI B N, et al. Cellulose nanocrystals preparation from microcrystalline cellulose using ionic liquid-DMSO binary mixture as a processing medium[J].

- Journal of Molecular Liquids, 2022, 346. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.118208.
- [17] 胡旭,李娟,李星.生物基阻燃剂在聚乳酸中的应用研究进展[J].工程塑料应用,2020,48(3):7-13.
- HU Xu, LI Juan, LI Xing. Progress in research of bio-based flame retardants and its application in polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):7-13.
- [18] 肖文成.基于植酸对涤纶织物的阻燃整理[D].苏州:苏州大学,2019.
- XIAO Wencheng. Flame retardant finishing of polyester fabric based on phytic acid[D]. Suzhou:Soochow University, 2019.
- [19] WANG Z S, MA Z G, WANG S B, et al. Cellulose nanocrystal/phytic acid reinforced conductive hydrogels for antifreezing and antibacterial wearable sensors[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 298:120 128-120 137.
- [20] NICOLETA L, MIHAI C C, ZINA V. Bio-based polyamide 1010 with a halogen-free flame retardant based on melamine-gallic acid complex[J]. Polymers, 2020, 12(7):1 482-1 501.
- [21] 何文平.三聚氰胺基磷系阻燃剂的合成及其性能研究[D].武汉:武汉工程大学,2019.
- HE Wenping. Study on synthesis and properties of melamine-based phosphorus-containing flame retardants[D]. Wuhan:Wuhan Institute of Technology, 2019.
- [22] 罗敏仪.阻燃聚乙烯醇复合材料的制备及其性能研究[D].广州:广州大学,2022.
- LUO Minyi. Preparation and properties of flame-retardant polyvinyl alcohol composite materials[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2022.
- [23] 李文雄.生物基纳米阻燃剂的制备及高效阻燃聚丙烯的应用研究[D].绵阳:西南科技大学,2020.
- LI Wenxiong. Preparation of bio-based nano flame retardant and its application research on high-efficiency fire retardant polypropylene[D]. Mianyang:SouthWest University of Science and Technology, 2020.
- [24] 张冰,杨素洁,杨亚东,等.三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及其热解动力学特性[J].复合材料学报,2021,38(8):2 505-2 516.
- ZhANG Bing, YANG Sujie, YANG Yadong, et al. Preparation and pyrolysis kinetics of melamine phytates/rigid polyurethane foam composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2 505-2 516.
- [25] 王益文,周杰睿,冯新星,等.新型P、N协效阻燃剂的制备及其在PA66中的应用[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2022,47(6):806-813.
- WANG Yiwen, ZHOU Jierui, FENG Xinxing, et al. Preparation of new P-N synergistic flame retardants and its application in PA66 [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2022, 47(6):806-813.
- [26] 李艳秋.金属离子改性生物基阻燃剂的制备及其对聚氨酯的阻燃抑烟性研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2022.
- LI Yanqiu. Preparation of metal ion modified bio-based flame retardants and research on flame retardancy and smoke suppression in polyurethane[D]. Huhehaote: Inner Mongolia University, 2022.
- [27] 邢亚琳.生物基阻燃剂的合成及其对聚氨酯的阻燃改性研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2018.
- XING Yalin. Synthesis of bio-based flame retardants and research of flame retardant in polyurethane[D]. Huhehaote: Inner Mongolia University, 2018.
- [28] CHENG L Y, WU W H, MENG W H, et al. Application of metallic phytates to poly(vinyl chloride) as efficient biobased phosphorous flame retardants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(33):46 601-46 613.
- [29] 吴宇晖.植酸及其与锌盐或三聚氰胺复合处理杨木的性能[D].北京:北京林业大学,2020.
- WU Yuhui. Properties of poplar wood treated with phytic acid/and zinc salt or melamine[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [30] 王冬.植酸基阻燃剂的制备及其阻燃机理研究[D].无锡:江南大学,2022.
- WANG Dong. Preparation of phytate based flame retardants and study on the flame-retardant mechanism[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.
- [31] 黄华.茶渣微晶纤维素的氧化改性及水凝胶的制备、表征及其应用[D].广州:华南理工大学,2018.
- HUANG Hua. Preparation and characterization of modified tea microcrystalline cellulose materials and its application[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [32] 张瑞敏.玉米芯微晶纤维素的绿色提取及应用[D].西安:陕西科技大学,2022.
- ZhANG Ruimin. Research on the green extraction of corn cob microcrystalline cellulose and its application[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2022.