

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2016.06.012

PHBV/PBAT 复合阻燃材料的燃烧性能、 力学性能及流变性能研究

易 爱, 刘跃军

(湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用熔融共混的方法, 将 MMT 和聚磷酸铵基阻燃剂添加到 PHBV/PBAT 复合材料中, 研究复合阻燃材料的力学性能、流变性能以及燃烧性能。极限氧指数和垂直燃烧结果表明, 聚磷酸铵基阻燃剂的添加提高了复合材料的极限氧指数, MMT 的加入使得极限氧指数进一步提高, 当 MMT 的质量分数为 1% 时通过了 UL-94 垂直燃烧 V-0 级别测试。结合流变性能测试与力学性能测试表明, 聚磷酸铵基阻燃剂恶化了复合材料的力学性能, 而 MMT 提高了粉体在基体材料中的分散性能, 提高了复合阻燃材料的力学性能。锥形量热测试表明, MMT 的加入明显降低了复合材料的热释放速率以及产烟量。

关键词: PHBV; 燃烧性能; 力学性能; 流变性能

中图分类号: TQ320.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2016)06-0061-08

Research on the Combustion Performance, Mechanical and Rheological Properties of PHBV/PBAT Flame Retardant Composites

YI Ai, LIU Yuejun

(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract : By adopting the method of melt blending, with an addition of MMT and ammonium-phosphate-based flame retardant to PHBV/PBAT composites, a research has been carried out on the combustion performance, mechanical and rheological properties of PHBV/PBAT composites. Results concerning the limiting oxygen index and vertical burning show that the ammonium-phosphate-based flame retardant helps to improve the limit oxygen index of the PHBV/PBAT composites, and the addition of MMT contributes to a further improvement of the limit oxygen index, followed by the V-0 level of UL-94 vertical combustion tested, with MMT 1% of the content. Experimental results of the rheological and mechanical properties show that the ammonium-phosphate-based flame retardant deteriorates the mechanical properties of the composites, while MMT helps to improve the dispersion properties of the powder in matrix materials, as well as the mechanical properties of the flame retardant composites. The cone calorimeter test shows that an addition of montmorillonite significantly decreases the heat release rate and the amount of smoke production of the composites.

Keywords : PHBV; combustion performance; mechanical property; rheological property

收稿日期: 2016-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11372108), 湖南省自然科学基金资助项目(14JJ5021)

作者简介: 易 爱(1989-), 女, 湖南衡阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物降解材料,

E-mail: 1069279471@qq.com

通信作者: 刘跃军(1970-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事功能包装材料方面的教学与研究,

E-mail: yjliu_2005@126.com

0 引言

生物降解材料聚羟基丁酸戊酯 (poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), PHBV) 是由植物、稻草、淀粉等, 经微生物发酵, 合成碳源和能源, 储存在微生物体内的生物材料^[1]。PHBV 的刚性和气体阻隔性能与聚丙烯 (polypropylene, PP) 和聚酯 (polyethylene terephthalate, PET) 相当, 并且 PHBV 可以完全生物降解为 CO₂ 和 H₂O, 因此 PHBV 不会对环境造成负面影响。但 PHBV 本身也存在一些缺点, 如热稳定性差、结晶速率低、结晶时间长、结晶度低, 这也是一直制约其发展的瓶颈, 大大地影响了其市场化推广应用进度^[2]。在 PHBV 中加入聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (poly (butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) 可以改善 PHBV 的结晶性能, 提高材料的加工和应用性能。

PHBV 可被用于制作一次性垃圾袋、购物袋、集装箱、纸张、建材家居装饰材料、地毯、包装袋以及堆肥袋等。在 PHBV 的这些应用中, 必须提高其阻燃性能^[3]。应用于塑料中的阻燃剂种类繁多, 其中卤素阻燃剂, 添加少量就可以达到较好的阻燃效果^[4]。但是, 卤素阻燃剂在燃烧过程中会释放出有毒、腐蚀性气体或者烟雾尘埃, 污染环境且对人体有害^[5]。

聚磷酸铵基复合阻燃剂是一种复配阻燃剂, 主要通过凝聚相阻燃发挥阻燃作用, 延缓或者中断燃烧^[6]。聚磷酸铵基阻燃剂集酸源、碳源、气源于一体, 能够在聚合物的表面形成一层隔热、隔氧、抑烟和抗熔滴的碳层结构^[7]。

将聚磷酸铵基阻燃剂添加到 PHBV/PBAT 复合材料中, 复合材料的氧指数可以得到较大提高。但是在燃烧的过程中, 添加聚磷酸铵基阻燃剂后的 PHBV/PBAT 复合材料还有熔滴滴落现象, 而且其力学性能下降。将有机改性蒙脱土 (montmorillonite, MMT) 加入 PHBV/PBAT 聚磷酸铵基复合材料中, MMT 能够改善聚磷酸铵基阻燃剂恶化 PHBV/PBAT 复合材料力学性能的现象, 并大大降低聚合物的热释放速率, 而且纳米 MMT 能够改善聚合物的机械性能^[8]。所以添加 MMT, 不仅可以提高材料的阻燃性能, 而且可以改善复合材料的机械性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

PHBV, EM944I, 密度为 1.33 g/cm³, 结晶度为 12%, 德国巴斯夫公司;

PBAT, Ecoflex C1200, 密度为 1.25~1.27 g/cm³, 结

晶度为 30%, 德国巴斯夫公司;

聚磷酸铵 (ammonium polyphosphate, APP), 工业级, 纯度为 96%, 合肥精汇化工研究所;

三聚氰胺 (melamine, MEL), 分析纯, 纯度为 99.5%, 天津科密欧化学试剂有限公司;

季戊四醇 (pentaerythritol, PER), 分析纯, 纯度为 99.5%, 天津科密欧化学试剂有限公司;

蒙脱土, DK4, 纯度为 98%, 株洲时代新材料科技股份有限公司。

1.2 主要设备

电热鼓风干燥箱, WGL-125B 型, 天津市泰斯特仪器有限公司生产;

真空干燥箱, DZ-2BC II 型, 上海实验仪器厂有限公司生产;

电子天平, JA2003 型, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;

高速混料机, SHR-10A 型, 张家港格兰机械有限公司生产;

双螺杆挤出机, Brabender PLD-651 型, 德国 Brabender 公司生产;

注塑机, HTF90WE 型, 宁波海天集团股份有限公司生产;

微机控制电子万能试验机, CMT 6104 型, 深圳新三思材料检测有限公司生产;

塑料摆锤冲击试验机, 501B-4 型, 深圳万测试验设备有限公司生产;

旋转流变仪, ARex2000 型, 美国 TA 仪器公司生产;

氧指数仪, C01 型, 南京上元分析仪器有限公司生产;

垂直燃烧仪, CZF-4 型, 南京上元分析仪器有限公司生产;

锥形量热仪 (cone calorimeter test, CCT), FTT0007 型, 南京上元分析仪器有限公司生产。

1.3 材料的制备

第一步, 先将粒料 PHBV 和 PBAT 放在鼓风干燥箱中于 70 °C 下干燥 12 h, 然后将 PHBV 与 PBAT 按照 80:20 的质量比混匀, 用挤出机挤出造粒, 放在干燥箱内在 60 °C 下干燥 12 h; 第二步, 制备复配聚磷酸铵基阻燃剂, 将 APP、MEL 和 PER 放在真空干燥箱内在 70 °C 下干燥 12 h, 然后按照 25:5:6 的质量比混合均匀, 备用; 第三步, 制备复合阻燃体系, 将 MMT 在 70 °C 下干燥 12 h, 然后将 PHBV/PBAT 复合材料粒料、复配的聚磷酸铵基阻燃剂和 MMT 按照不同的比例高速物理混合均匀。在文中, PHBV/PBAT 复合材

料标记为PL, 复配的聚磷酸氨基阻燃剂标记为PFR, 各物料的质量比例如表1所示。

表1 PHBV/PBAT/PFR/MMT复合阻燃材料的配比及命名

Table 1 Formulation and naming of PHBV/PBAT/IFR/MMT composites %			
编号	PL	PFR	MMT
PM-0	100	0	0
PM-1	90	10.0	0
PM-2	90	9.5	0.5
PM-3	90	9.0	1.0
PM-4	90	7.0	3.0
PM-5	90	5.0	5.0

1.4 表征测试

材料的拉伸性能参照GB/T1040.2—2006测试, 拉伸速率为2 mm/min; 弯曲性能参照GB/T9341—2008测试, 夹头下降速率为2 mm/min; 冲击性能按照GB/T1043—2008测试。

材料的流变测试温度设定为180 °C, 测试剪切储能模量 G' 、剪切损耗模量 G'' 的扫描频率范围为0.1~100 rad/s, 测试剪切黏度 η 的剪切速率扫描范围为0.1~100 s⁻¹。

静态燃烧测试分为水平垂直燃烧测试和氧指数测试。水平垂直燃烧测试采用水平垂直燃烧测试仪, 参照标准UL94—2014; 氧指数测试采用氧指数测试仪, 参照标准ISO4589—2实行。

动态燃烧测试采用锥形量热测试仪, 参照标准ISO5660—1。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图1a为PHBV/PBAT复合阻燃材料的拉伸强度与断裂伸长率曲线, 图1b为PHBV/PBAT复合阻燃材料的弯曲强度和冲击强度曲线。

由图1a可知, 添加聚磷酸铵基阻燃剂的PHBV/PBAT的复合材料的拉伸强度仅28 MPa, 断裂伸长率接近于0。当MMT添加质量分数为0.5%时, PHBV/PBA复合阻燃体系的拉伸强度达到了50 MPa, 断裂伸长率增加到3.0%, 弯曲强度和冲击强度增加的速率最高。再增加蒙脱土的含量, 各项指标增加的速率反而降低。当MMT的添加质量分数为1.0%时, PHBV/PBA复合阻燃体系的拉伸强度为53 MPa, 断裂伸长率增加到5.0%。当MMT的添加质量分数为3.0%时, 拉伸强度基本不变, 断裂伸长率反而大幅度增加, 这也说明PHBV/PBAT复合阻燃材料的韧性随着MMT添加量的增加而改善。总的来说, MMT的加入能够改善因聚磷酸铵基阻燃剂恶化PHBV/P

PBAT复合材料的力学性能, 达到了预期的效果^[9]。这是因为MMT提高了复合材料中粉体在基体材料中的分散性能, 减少了粉体颗粒之间发生团聚的现象, 同时也增加了复合体系中粒子粉末与基体的相容性能^[10]。

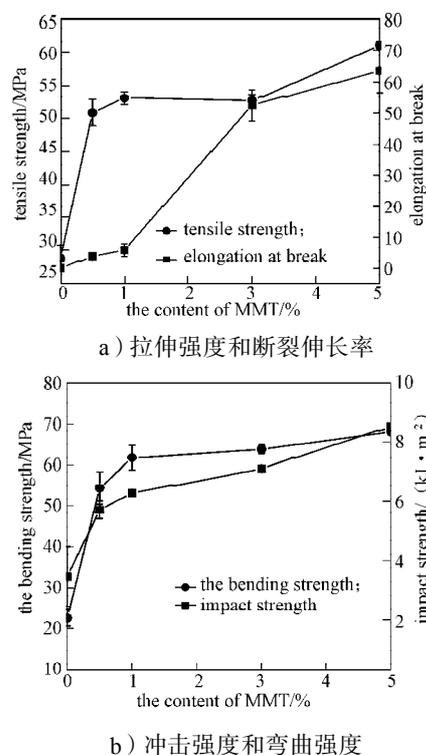
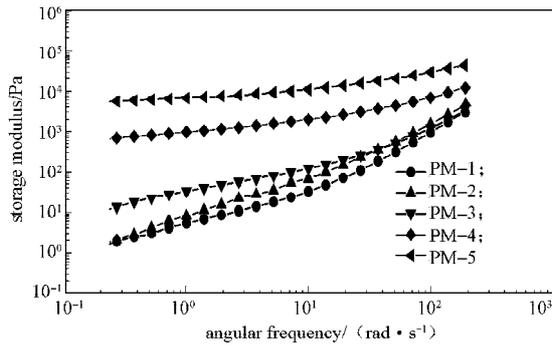


图1 PHBV/PBAT复合阻燃材料的机械性能
Fig. 1 Mechanical properties of PHBV/PBAT flame retardant composites

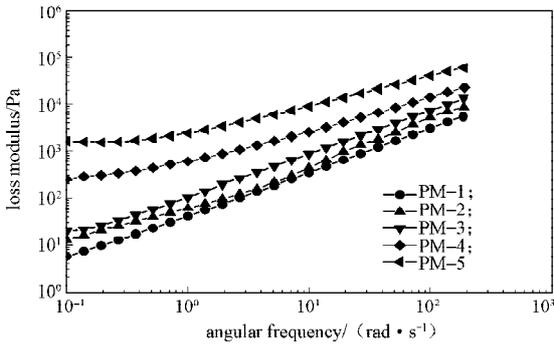
2.2 流变性能分析

为了研究蒙脱土与聚磷酸铵基阻燃剂对PHBV/PBAT复合材料力学性能影响的内在原因, 结合流变性能测试来分析研究蒙脱土与聚磷酸铵基阻燃剂对PHBV/PBAT复合材料力学性能影响的演变过程。图2为PHBV/PBAT复合阻燃材料的储能模量(storage modulus, G')和损耗模量(loss modulus, G'')。

储能模量 G' 和损耗模量 G'' 是弹性和黏性的具体表现形式, 储能模量 G' 代表形变过程中系统储存外界能量的能力, 损耗模量 G'' 代表形变过程中系统需要消耗的能量^[12]。从图2可以看出, 加入有机改性蒙脱土之后, 储能模量 G' 和损耗模量 G'' 都有所增加, 这是因为加入的蒙脱土是一种纳米离子, 能够增加两相之间的结合力^[11]。储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的增加也说明了PHBV/PBAT复合阻燃材料的弹性和黏性增加, 这也进一步说明MMT能够达到改善因聚磷酸铵基阻燃剂恶化PHBV/PBAT复合阻燃材料力学性能的效果。



a) 储能模量



b) 损耗模量

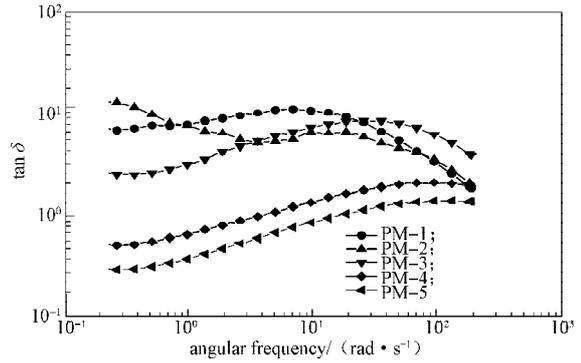
图2 PHBV/PBAT复合阻燃材料的储能模量和损耗模量

Fig. 2 Storage modulus and loss modulus of PHBV/PBAT flame retardant composites

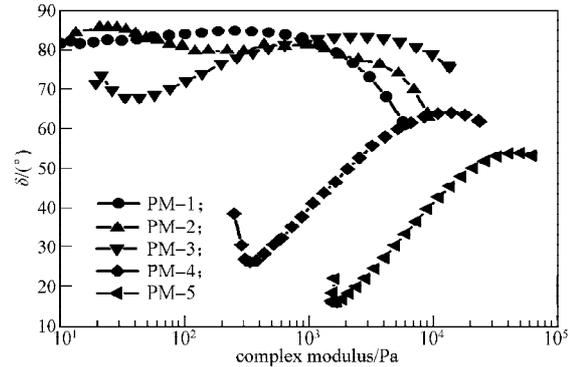
图3为PHBV/PBAT复合阻燃材料的损耗因子 (loss factor, $\tan \delta$) 和 vGp (van Gorp-Palmen) 曲线图。损耗因子代表了聚合物在频率扫描下对黏弹性的响应行为。 $\tan \delta$ 为1时出现聚合物黏弹性的转折点, 对应的频率为转变点频率, 这个点即为黏弹性转折点; 当 $\tan \delta$ 大于1时, 整个复合体系表现为黏性占优势的响应行为; 当 $\tan \delta$ 小于1时, 整个复合体系表现为弹性占优势的响应行为^[13]。

由图3a可知, PM-1没有黏弹性转折点。当MMT的添加量为0.5%, 1.0%时, PM-2、PM-3的 $\tan \delta$ 曲线慢慢靠近黏弹转折点。PM-1、PM-2和PM-3的损耗因子都大于1, 说明它们都是呈现黏性占优势的行为。当MMT的添加质量分数为3.0%, 5.0%时, 复合体系出现了黏弹性转折点, 随着频率的增加, 体系由黏性行为转变为弹性性能。这也进一步说明, MMT的加入能够改变复合体系的黏弹性, 改善力学性能。

图3b为复合材料的 vGp 曲线图。 vGp 曲线是说明聚合物黏弹性的一种有效方法。当 δ 为0时, 体系属于纯的弹性体, 当 δ 为 $\pi/2$ 时, 体系属于纯的黏性体^[14]。由图可知, PM-1、PM-2和PM-3的值靠近于 $\pi/2$, 体系属于黏性占优势。随着复数黏度的增加, PM-4、PM-5出现了黏弹性转变的现象。



a) 损耗因子

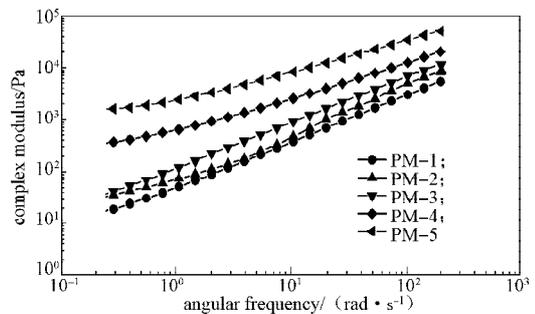


b) vGp曲线

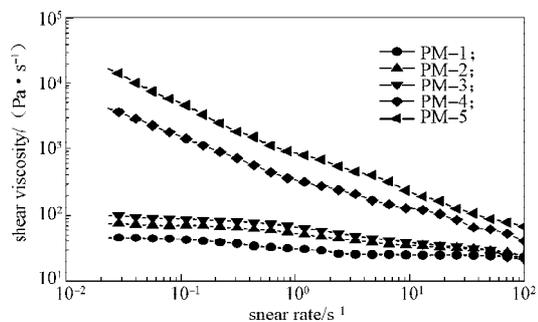
图3 PHBV/PBAT复合阻燃材料的损耗因子和vGp曲线

Fig. 3 Loss factors and vGp curves of PHBV/PBAT flame retardant composites

图4为PHBV/PBAT复合阻燃材料的复数黏度和剪切黏度。



a) 复数黏度



b) 剪切黏度

图4 PHBV/PBAT复合阻燃材料的复数黏度和剪切黏度

Fig. 4 Complex viscosity and shear viscosity of PHBV/PBAT flame retardant composites

图4a为复合阻燃材料的复数黏度,由图可知,随着MMT的增加,复合材料的复数黏度呈现增加的趋势。图4b为复合阻燃材料的剪切黏度,由图可知,随着MMT含量的增加,复合体系的剪切黏度呈现增加的趋势,说明MMT的加入有利于复合体系剪切黏度的增加。这是因为添加的MMT能够提高复合材料粉体在基体材料中的分散性能,减少颗粒之间发生团聚的可能性^[15]。PM-1、PM-2和PM-3的剪切黏度随着剪切速率的增加,变化不大,PM-4、PM-5的剪切黏度随着剪切速率的增加而呈现下降的变化趋势,这就是“剪切变稀”的现象。这说明MMT的加入能够降低体系的剪切黏度,减少复合材料高温时的流动性能,增加复合材料的摩擦性能,复合材料的加工性能得到了有效的改善。

图5是PHBV/PBAT复合阻燃材料在温度为180℃,频率为0.1 Hz时,动态黏弹性行为的应变扫描。动态黏弹性是聚合物材料在交变应力的作用下所表现出来的力学响应行为^[16]。

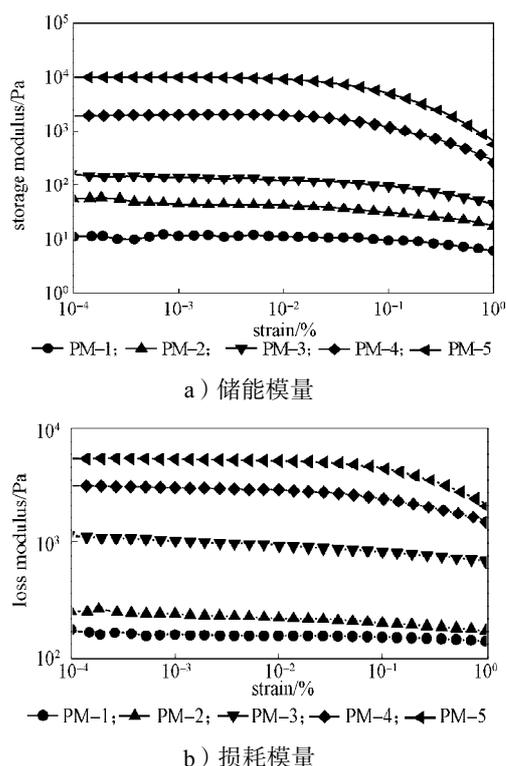


图5 PHBV/PBAT 复合阻燃材料的模量与应变关系
Fig. 5 The relationship between modulus and strain of PHBV/PBAT flame retardant composites

由图5可知,在整个应变扫描范围内,随着MMT含量的增加,复合阻燃材料的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随之增加。当应变在0.1%之前,储能模量 G' 和损耗模量 G'' 不随应变的增加而改变,表现出典型的线性黏弹性行为。随着MMT含量的增加,复合阻

燃材料线性区域减小,当应变增加到一定程度时,体系的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 逐渐下降,应变越大,模量下降得越明显,这种现象叫做Payne效应^[17],随着MMT含量的增加,复合阻燃材料的Payne效应增加。这是因为添加纳米级别的有机改性MMT,能够降低复合体系中粒子粉末的团聚,同时也增加了粒子粉末与聚合物基体的相容性。

2.3 静态燃烧性能分析

表2为PHBV/PBAT复合阻燃材料的静态燃烧性能测试结果,由表2可知,PM-0的氧指数(limit oxygen index, LOI)为18%,空气中氧浓度为21%,这说明PHBV/PBAT复合材料在空气中就可以燃烧旺盛,PM-1的阻燃性能得到了提高,达到了V-1级别,LOI为29%,但是在燃烧过程中有熔滴滴落,而且滴落的熔滴能够引燃脱脂棉。添加质量分数为1.0%的MMT时,熔滴滴落的现象得到了缓解,而且燃烧的级别达到了V-0级别,LOI达到了最大值,为36%,燃烧性能得到改善。当MMT添加质量分数为3.0%时,LOI呈现下降的趋势,这是因为无机纳米MMT的大量存在,反而会降低复合阻燃材料中聚磷酸铵基阻燃剂在燃烧过程中形成的炭层结构,影响炭层的致密性和强度^[18]。

表2 PHBV/PBAT/PFR 阻燃体系静态燃烧性能分析

Table 2 An analysis of the static combustion of PHBV/PBAT flame retardant composites

Sample	t_1/s	t_2/s	t_f/s	dripping	ignite cotton	UL-94 rate	LOI/%
PM-0	7	16	112	Yes	Yes	NR	18
PM-1	0	1	5	Yes	No	V-1	29
PM-2	0	1	3	No	No	V-0	32
PM-3	0	1	6	No	No	V-0	36
PM-4	0	1	8	No	No	V-0	35
PM-5	1	2	12	No	No	V-1	33

2.4 动态燃烧性能分析

图6为PHBV/PBAT复合阻燃材料的热释放速率(heat release rate, HRR)曲线图。热释放速率是指单位面积样品释放热量的速度。在燃烧过程中HRR随着时间动态变化,其最大值即为峰值热释放速率^[19]。

由图6可知,PM-0点燃之后,热释放速率峰值达到了373 MJ/m²。HRR峰值越大,说明更多的热量被传递到了材料的表面,增加了材料的热裂解速率,产生更多的挥发性可燃物。PM-1的热释放速率峰值为313 MJ/m²,其值明显降低了。这是因为加入了聚磷酸铵基阻燃剂后,通过聚磷酸铵、三聚氰胺以及季戊四醇共同作用,形成了P-N-C结构,发挥阻燃作用,降低了体系热释放速率。加入0.5%的纳米级有机改性的蒙脱土后,体系的热释放速率继续降低,

峰值为 199 MJ/m^2 ，当蒙脱土的质量分数为 1.0% 时，体系的热释放速率峰值降为 192 MJ/m^2 ，而且达到热释放速率峰值所需要的时间延长，这说明纳米级的有机蒙脱土能够提高复合阻燃体系的热稳定性能，降低体系的热释放速率，而且可以避免系统热量的集中释放，发挥凝聚相阻燃作用，再增加纳米级的有机改性蒙脱土的含量，体系的热释放速率峰值反而增加，这说明一定量的蒙脱土含量能够与聚磷酸铵基阻燃剂一起发挥阻燃作用，增加系统的热稳定性能，继续增加蒙脱土的含量反而会影响复合体系的热稳定性能和阻燃作用。

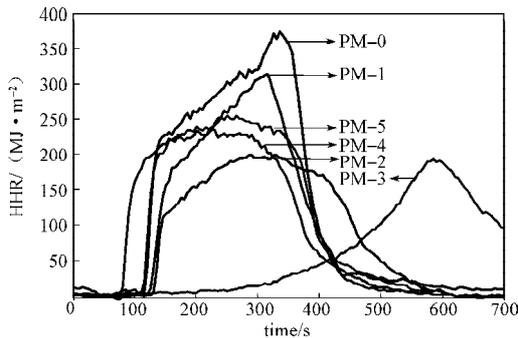


图6 PHBV/PBAT 复合阻燃材料热释放速率曲线
Fig. 6 Curves of the heat release rate of PHBV/PBAT flame retardant composites

图7为PHBV/PBAT复合阻燃材料的总热释放(total heat release, THR)曲线图。总释放热是指单位面积的材料从开始到结束所释放的热量，THR越大，复合材料在燃烧过程中释放的热量越多，火灾危险系数越大。

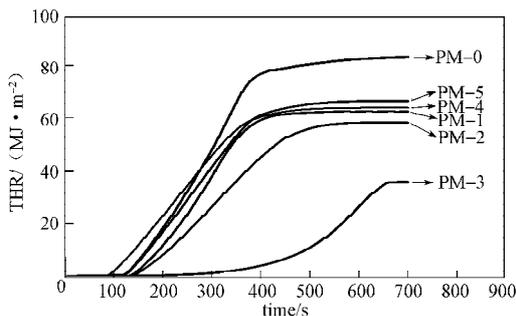


图7 PHBV/PBAT 复合阻燃材料总热量释放曲线
Fig. 7 A total heat release of PHBV/PBAT flame retardant composites

从图7可以看出，PM-0的THR最大，加入聚磷酸铵基阻燃剂之后的PHBV/PBAT复合阻燃材料的THR明显降低。当蒙脱土的添加质量分数为 0.5% 时，PHBV/PBAT复合阻燃材料的总热释放延缓，当蒙脱土的添加质量分数为 1.0% 时，总热释放值降低，这也进一步说明将纳米级有机改性蒙脱土加入PHBV/PBAT聚磷酸铵基复合阻燃材料中，能够降低体系热

量释放，延缓和抑制基材的热降解。进一步增加纳米级有机改性蒙脱土的添加质量分数，并不能降低体系的热释放。

图8为PHBV/PBAT复合阻燃材料的生烟速率(smoke produce rate, SPR)曲线图。生烟速率是指单位质量的样品裂解所产生的烟尘质量^[20]。评价复合阻燃材料的阻燃性能的好坏，还需要检测复合阻燃材料在燃烧过程中生烟速率，生烟速率的大小也是预测火灾危害性的重要参数之一。

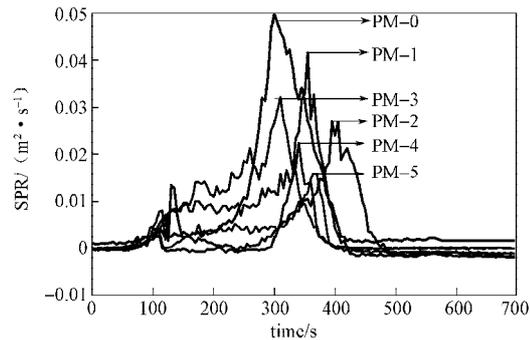


图8 PHBV/PBAT 复合阻燃材料的生烟速率曲线
Fig. 8 Curves of the smoke produce rate of the PHBV/PBAT flame retardant composites

由图8可以看出，PM-0的SPR峰值为 $0.05 \text{ m}^2/\text{s}$ ，加入聚磷酸铵基阻燃剂的PHBV/PBAT复合阻燃材料的SPR峰值为 $0.04 \text{ m}^2/\text{s}$ ，SPR值降低了 20% 。加入 0.5% 的MMT后，体系的SPR峰值降为 $0.026 \text{ m}^2/\text{s}$ ，相比于PHBV/PBAT复合材料降低了 48% 。这表明聚磷酸铵基阻燃剂能够降低体系的生烟速率，加入MMT后，MMT与聚磷酸铵基阻燃剂能够更好地降低复合体的生烟速率，从而降低火灾的危险系数。当蒙脱土的添加质量分数超过 1.0% 后，体系的生烟速率在前期进一步降低，这说明MMT能够抑制烟量的生成。

图9为PHBV/PBAT复合阻燃材料的烟生成量(total smoke release, TSR)曲线图。烟生成量是指在燃烧过程中单位样品面积累积生烟总量。在火灾中烟生成量越多，对人体的危害越大，影响人的视线，因此降低烟生成量也至关重要^[22]。

从图9中可以看出，加入聚磷酸铵基阻燃剂的复合材料的烟生成量相比于PHBV/PBAT复合材料降低了 24% 。加入蒙脱土后，复合阻燃材料的烟生成量继续降低，当蒙脱土的添加质量分数超过 1.0% 时，烟生成量增加。体系中蒙脱土含量增加，聚磷酸铵基阻燃剂的含量降低，阻燃性能反而降低，适量的蒙脱土能够抑制烟生成量，过量的蒙脱土反而不能够与聚磷酸铵基阻燃剂发挥更好的阻燃作用。

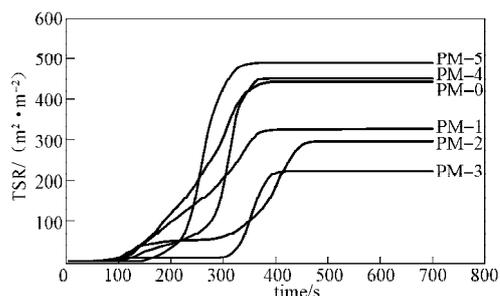


图9 PHBV/PBAT复合阻燃材料的烟生成量曲线
Fig. 9 The total smoke release of the PHBV/PBAT flame retardant composites

表3为PHBV/PBAT复合阻燃材料的锥型量热测试结构的主要数据表。从表中可以得知,PHBV/PBAT复合材料的点燃时间(time to ignition, TTI)最

小。点燃时间是指使材料表面出现持续发光火焰时所需要的时间,TTI越长,表明聚合物材料在燃烧过程中不易被点燃,材料的阻燃性能就越好^[23]。加入聚磷酸铵基阻燃剂之后,TTI为115 s,相比于没有添加阻燃剂的PHBV/PBAT复合材料的点燃时间增加,再加入MMT,点燃时间继续增加,当MMT的质量分数为1.0%时,点燃时间达到了最大值,为149 s,点燃的难度更大。加入聚磷酸铵基阻燃剂能够降低体系的热释放和烟生成,但是却增加了CO的释放量,CO的释放量也反映了火灾的危险性,加入MMT之后,CO的释放量降低,进一步说明MMT与聚磷酸铵能够形成一种稳定的阻燃结构,可降低火灾危险性。

表3 PHBV/PBAT复合阻燃材料锥型量热测试主要数据

Table 3 Test results of cone calorimeter for PHBV/PBAT flame retardant composites

Sample	点燃时间 TTI/s	热释放速率 HRR/ (kW·m ⁻²)	质量损失速率 MLR/ (g·s ⁻¹)	CO产率/ (kg·kg ⁻¹)	CO ₂ 产率/ (kg·kg ⁻¹)	总热释 THR/ (MJ·m ⁻²)	总发烟 TSR/ (m ² ·m ⁻²)
PM-0	89	141 ^a 373 ^b	15.27 ^a 38.52 ^b	0.013 ^a 2.6 ^b	1.49 ^a 115.15 ^b	82.6	422.2
PM-1	115	134 ^a 313	8.65 ^a 23.86 ^b	0.019 4 ^a 3.493 6 ^b	1.22 ^a 108.7 ^b	62.4	324.0
PM-2	123	96 ^a 199 ^b	6.57 ^a 15.89 ^b	0.019 00 ^a 2.233 8 ^b	1.19 ^a 98.39	58.1	280.8
PM-3	149	66 ^a 192 ^b	6.3 ^a 20.88 ^b	0.014 5 ^a 1.199 4 ^b	0.04 ^a 95.32 ^b	35.2	215.0
PM-4	121	100.4 ^a 236.44 ^b	6.33 ^a 18.87 ^b	0.013 2 ^a 0.947 4 ^b	1.31 ^a 112.66 ^b	63.8	435.6
PM-5	110	116.3 ^a 254.38 ^b	7.18 ^a 18.84 ^b	0.009 4 ^a 7.403 9 ^b	1.34 ^a 168.21 ^b	66.3	480.8

注: ^a为6 min内的平均值, ^b为峰值。

3 结论

1) 添加聚磷酸铵基阻燃剂的PHBV/PBAT复合材料的氧指数得到很大的提高,燃烧级别达到了V-1级,但是在燃烧的过程中,还有一定的熔滴滴落,而且复合材料的力学性能下降。

2) 添加MMT之后,复合材料的力学性能得到了很大程度的完善,当蒙脱土的质量分数增加到1.0%时,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度增加速率达到最大,再增加蒙脱土的含量,增加的幅度变缓。

3) 添加MMT后,复合阻燃材料的阻燃性能得到了进一步的提高,燃烧级别达到了V-0级,LOI为36%,同时也缓解了熔滴滴落的现象,降低了熔滴引燃的危害。添加1.0%的蒙脱土与聚磷酸铵基阻燃剂能够达到较好地协助阻燃PHBV/PBAT复合材料的作用,既能够明显地提高复合材料的阻燃性能,又能

够改善无机聚磷酸铵基阻燃剂恶化复合材料力学性能的现象。

参考文献:

- [1] MOFOKENG J P, LUYT A S. Morphology and Thermal Degradation Studies of Melt-Mixed Poly(Lactic Acid) (PLA)/Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) Biodegradable Polymer Blend Nanocomposites with TiO₂ as Filler[J]. Polymer Testing, 2015, 45(10): 3812-3824.
- [2] 伍文宗, 孙鹏, 石璞. 气泡液膜界面法制备纳米级碳酸氢钠[J]. 湖南工业大学学报, 2016, 30(4): 41-47. WU Wenzhong, SUN Peng, SHI Pu. Preparation of Nano-Sized Sodium Bicarbonate Utilizing Bubble Liquid Membrane Interfaces[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2016, 30(4): 41-47.
- [3] WANG S, SONG C, CHEN G, et al. Characteristics and

- Biodegradation Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/Organophilic Montmorillonite (PHBV/OMMT) Nanocomposite[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2005, 87(1): 69-76.
- [3] SURYANEGARA L, NAKAGAITO A N, YANO H. The Effect of Crystallization of PLA on the Thermal and Mechanical Properties of Microfibrillated Cellulose-Reinforced PLA Composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2009, 69(7/8): 1187-1192.
- [4] 周涛, 段昊, 唐文江, 等. 混合纳米SiO₃和纳米TiO₂颗粒在添加 FCC 的流态化研究[J]. *湖南工业大学学报*, 2014, 28(4): 1-7.
- ZHOU Tao, DUAN Hao, TANG Wenjiang, et al. Mixed SiO₃ and Nano TiO₂ Particles in Adding FCC Fluidized Research[J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2014, 28(4): 1-7.
- [5] FERREIRA B M P, ZAVAGLIA C A C, DUEK E A R. Films of PLLA/PHBV: Thermal, Morphological, and Mechanical Characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(11): 2898-2906.
- [6] MATHEW A P, OKSMAN K, SAIN M. The Effect of Morphology and Chemical Characteristics of Cellulose Reinforcements on the Crystallinity of Polylactic Acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(1): 300-310.
- [7] CIOU C Y, LI S Y, WU T M. Morphology and Degradation Behavior of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/Layered Double Hydroxides Composites [J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 136-143.
- [8] TEN E, JIANG L, WOLCOTT M P. Crystallization Kinetics of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhiskers Composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(1): 541-550.
- [9] WANG D Y, LEUTERITZ A, WANG Y Z, et al. Preparation and Burning Behaviors of Flame Retarding Biodegradable Poly(Lactic Acid) Nanocomposite Based on Zinc Aluminum Layered Double Hydroxide[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2010, 95(12): 2474-2480.
- [9] GELFER M Y, SONG H H, LIU L, et al. Effects of Organoclays on Morphology and Thermal and Rheological Properties of Polystyrene and Poly(Methyl Methacrylate) Blends[J]. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, 2003, 41(1): 44-54.
- [10] MIAO L, QIU Z, YANG W, et al. Fully Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate)/Poly(Ethylene Succinate) Blends: Phase Behavior, Crystallization and Mechanical Properties[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68(2): 446-457.
- [11] PILLA S, KIM S G, AUER G K, et al. Microcellular Extrusion Foaming of Poly(Lactide)/Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2010, 30(2): 255-262.
- [12] QUERO E, MULLER A J, SIGNORIF, et al. Isothermal Cold-Crystallization of PLA/PBAT Blends with and Without the Addition of Acetyl Tributyl Citrate[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2012, 213(1): 36-48.
- [13] 唐义祥, 梁多平, 楼白杨. 聚丁二酸丁二醇酯/聚羟基烷酸酯熔融共混物的结晶及流变力学行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012(6): 28-31.
- TANG Yixiang, LIANG Duoping, LOU Baiyang. The Crystallization and Rheological Mechanical Behavior of Poly(Butyl Diacid Butyl Glycol Ester/Poly Hydroxy Alkyl Esters Melting Blend)[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012(6): 28-31.
- [14] LI K, PENG J, TURNG L S, et al. Dynamic Rheological Behavior and Morphology of Polylactide/Poly(Butylenes Adipate-co-Terephthalate) Blends with Various Composition Ratios[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2011, 30(2): 150-157.
- [15] 曾春霞, 杨文斌, 徐建锋. 竹粉/低密度聚乙烯复合材料的动态流变行为[J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2014(1): 110-114.
- ZENG Chunxia, YANG Wenbin, XU Jianfeng. The Dynamic Rheological Behavior of Bamboo Powder/Ldpe Composite [J]. *Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science Edition*, 2014(1): 110-114.
- [16] TAKASE H, MORITA K, SHIBITA A, et al. Polymer Networks Prepared From 4-Arm Star-Shaped L-Lactide Oligomers with Different Arm Lengths and Their Semi-Interpenetrating Polymer Networks Containing Poly(L-Lactide)[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(11): 1-10.
- [17] CHOW W S. Polyamide Blend-Based Nanocomposites: A Review[J]. *Express Polymer Letters*, 2015, 9(3): 211-232.
- [18] OZKOC G, KEMALOGU S. Morphology, Biodegradability, Mechanical, and Thermal Properties of Nanocomposite Films Based on PLA and Plasticized PLA [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(4): 2481-2487.
- [19] NAR M, STAUFENBERG G, YANG B, et al. Osteoconductive Bio-Based Meshes Based on Poly(Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends[J]. *Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2014, 38(1): 315-324.
- [20] TAO J, SONG C J, CAO M F, et al. Thermal Properties and Degradability of Poly(Propylene Carbonate)/ Poly(β -Hydroxybutyrate-co- β -Hydroxyvalerate) (PPC/ PHBV) Blends[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 94(4): 575-583.

(责任编辑: 申剑)