

DOI: 10.11949/0438-1157.20251409

二维纳米片增强间位芳纶纳米纤维及其阻燃性能

韩珂, 杨韵颖, 赵纯, 方静, 吴兴江, 李浩

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 间位芳纶(聚间苯二甲酰间苯二胺, PMIA)纳米纤维具有耐高温、耐化学腐蚀等优势,被广泛应用于特种防护等领域,但其实际应用仍受限于较差的力学性能。基于此,采用静电纺丝策略制备二维纳米片原位增强的PMIA纳米纤维,如MXene、氧化石墨烯(GO)、二硫化钼(MoS_2)、六方氮化硼(h-BN)。其中, MXene和GO具有丰富的含氧官能团,能够与PMIA分子链形成丰富的氢键网络,进而增强PMIA纳米纤维的界面相互作用,减少局部应力集中。因此, MXene/PMIA(抗拉强度59 MPa)和GO/PMIA(抗拉强度56 MPa)纳米纤维具有优异的力学性能,远高于PMIA纳米纤维(抗拉强度16 MPa)。值得注意的是, MoS_2 和h-BN含氧官能团匮乏,与PMIA分子链主要通过范德华力作用。因此, MoS_2 /PMIA(抗拉强度44 MPa)和h-BN/PMIA(抗拉强度43 MPa)纳米纤维的力学性能低于MXene/PMIA和GO/PMIA,但仍远高于PMIA纳米纤维。基于凝聚相阻燃机理,二维纳米片的加入协同强化了PMIA纳米纤维的阻燃性,在高性能特种防护服领域具有广阔的应用前景。

关键词: 二维纳米片; 间位芳纶; 静电纺丝; 纳米纤维; 力学性能; 复合材料

中图分类号: TQ 342.7

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 06-3652-11

Two-dimensional nanosheet reinforced *meta*-aramid nanofibers and their flame retardancy

HAN Ke, YANG Yunying, ZHAO Chun, FANG Jing, WU Xingjiang, LI Hao

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: *Meta*-aramid (polyisophthaloil metaphenylene diamine, PMIA) nanofibers exhibit excellent properties such as high temperature resistance and chemical corrosion resistance, thus being widely used in the field of special protection. However, their practical applications are still limited by poor mechanical properties. Based on this, two-dimensional nanosheet-reinforced PMIA nanofibers, such as MXene, graphene oxide (GO), molybdenum disulfide (MoS_2), and hexagonal boron nitride (h-BN), were prepared using an electrospinning strategy. Among these nanofillers, MXene and GO possess abundant oxygen-containing functional groups, which can form extensive hydrogen-bonding networks with PMIA molecular chains. This not only enhances the interfacial interactions of PMIA nanofibers but also reduces local stress concentration. Consequently, MXene/PMIA (tensile strength 59 MPa) and GO/PMIA (tensile strength 56 MPa) nanofibers achieve superior mechanical properties, which are much higher than those of pure PMIA nanofibers (tensile strength 16 MPa). It is worth noting that MoS_2 and h-BN lack oxygen-

收稿日期: 2025-12-15 修回日期: 2026-02-03

通信作者: 吴兴江(1992—),男,博士,教授, wuxingjiang@hebut.edu.cn; 李浩(1986—),男,博士,教授, ctstlihao@hebut.edu.cn

第一作者: 韩珂(2001—),男,硕士研究生, 13106537691@163.com; 杨韵颖(2006—),女,本科生, m18649014136@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22025801, 22478094, 22208190); 河北省燕赵黄金台聚才计划骨干人才项目(教育平台类)(HJYB202507); 河北省科技研发平台专项项目(25361502D)

引用本文: 韩珂, 杨韵颖, 赵纯, 方静, 吴兴江, 李浩. 二维纳米片增强间位芳纶纳米纤维及其阻燃性能[J]. 化工学报, 2026, 77(6): 3652–3662

Citation: HAN Ke, YANG Yunying, ZHAO Chun, FANG Jing, WU Xingjiang, LI Hao. Two-dimensional nanosheet reinforced *meta*-aramid nanofibers and their flame retardancy[J]. CIESC Journal, 2026, 77(6): 3652–3662

containing functional groups, and their interaction with PMIA molecular chains is dominated by van der Waals forces. As a result, the mechanical properties of MoS₂/PMIA (tensile strength 44 MPa) and h-BN/PMIA (tensile strength 43 MPa) nanofibers are lower than those of MXene/PMIA and GO/PMIA nanofibers, but still far exceed those of pure PMIA nanofibers. Based on the condensed-phase flame-retardant mechanism, the incorporation of 2D nanosheets synergistically enhances the flame retardancy of PMIA nanofibers, endowing them with broad application prospects in the field of high-performance special protective clothing.

Keywords: two-dimensional nanosheets; *meta*-aramid; electrospinning; nanofiber; mechanical properties; composite material

引 言

芳纶纤维(全称芳香族聚酰胺纤维)因其具备超高的强度和模量(强度是钢的5~6倍,模量是钢丝和玻璃纤维的2~3倍)、优异的热稳定性(分解温度普遍高于400℃)与耐化学腐蚀性,在航空航天、国防军工、高端防护、电子信息等关键领域发挥着不可替代的作用^[1-2]。根据分子链中酰胺键与芳香环连接位置的差异,芳纶纤维主要分为对位芳纶纤维(聚对苯二甲酰对苯二胺,PPTA)和间位芳纶纤维(聚间苯二甲酰间苯二胺,PMIA)两大类。相比于PPTA纤维,PMIA纤维分子链呈现独特的锯齿状柔性排列,使其具有本征耐高温、耐腐蚀的核心优势,属于典型的阻燃纤维,能够有效抑制火焰蔓延并减少有毒气体释放^[3]。这种独特的性能组合使其在高温过滤(如工业粉尘过滤^[4-5]、高温烟气净化^[6-7])和高安全电池隔膜(如锂离子电池^[8-9]、锂硫电池^[10])等对材料稳定性要求较高的场景中具有不可替代的价值。

PMIA纤维的制备方法主要包括湿法纺丝^[11-12]、干湿法纺丝^[13-14]与微流控纺丝^[15-18]。湿法纺丝将纺丝液经喷丝孔挤出后直接浸入凝固浴,通过溶剂与凝固剂双扩散实现固化,进而制备PMIA纤维。干湿法纺丝是纺丝液从喷丝孔挤出形成细流后,先进入空气层短暂拉伸,再浸入凝固浴中通过溶剂与凝固剂的双扩散实现固化成型,最终得到PMIA纤维。微流控纺丝是通过微通道精准控制纺丝溶液的流动和凝固液的传质,精确调控PMIA纤维的表面形貌和微纳结构,进而制备高性能PMIA纤维。然而,上述纺丝技术难以将PMIA加工成兼具纳米尺度和优异力学性能的纤维材料,限制了其在高端防护领域的应用。静电纺丝技术通过高压电场将纺丝液拉伸成纳米纤维,溶剂在纳米纤维成型过程中快速挥发,进而实现PMIA纳米纤维的高效制备^[19]。例

如,Yao等^[20]通过研究PMIA在4种不同的溶剂体系(DMAc、DMF、NMP和DMSO)以及2种不同助溶剂(LiCl和CaCl₂)下的静电纺丝性能,最终确定在PMIA溶液浓度为11%(质量分数)的LiCl/DMAc体系中,纳米纤维表现出最佳的力学性能,抗拉强度可达到1.6 MPa。康卫民等^[21]在LiCl/DMAc体系中采用单因素变量法探讨了电纺工艺对PMIA纳米纤维形态的影响,结果表明在PMIA浓度为14%(质量分数),电压25 kV,进液速率0.2 ml/h,接收距离16 cm时,PMIA纳米纤维性能最优。从现有研究进展来看,PMIA纳米纤维的力学性能易受聚合物分子量、溶剂体系组成及静电纺丝工艺参数(如电压、接收距离、纺丝速率等)的协同影响,其抗拉强度呈现1.6~16 MPa的宽范围波动^[6,20]。尽管通过溶剂体系优化或纺丝工艺参数调控可在一定程度上改善PMIA纳米纤维的力学表现,但此类单一维度的调控策略难以突破其分子链堆砌方式、界面作用强度等固有结构特性带来的性能瓶颈,进而限制了其在对力学性能有严苛要求的高端特种防护等领域的实际应用。

值得注意的是,纳米填料被广泛应用于增强或改性PMIA纳米纤维的力学性能,如零维纳米颗粒(纳米二氧化硅^[22]、纳米氧化铝、纳米碳酸钙等)和一维纳米线(碳纳米管^[23]、纳米纤维素、纳米碳纤维等)。然而,零维二氧化硅纳米颗粒表面活性位点匮乏,与PMIA分子链仅能形成弱界面氢键作用,难以实现高效应力传递与界面结合强化;一维碳纳米管则因高长径比易发生缠结,在PMIA基体中分散不均,易引入团聚体、界面裂隙等结构缺陷,显著削弱复合材料的结构完整性与力学增强效果。与零维纳米颗粒和一维纳米线相比,二维纳米片(如石墨烯、GO、MXene、二维过渡金属硫族化合物等)具有原子级厚度,丰富的表面化学和较高的比表面积,能与PMIA分子链的酰胺键形成强氢键作用或

化学键合,显著提升界面结合力,同时片状结构可在聚合物网络中形成“物理阻挡层”,进一步限制分子链运动^[24-25]。例如,MXene的含氧官能团可通过氢键增强与聚合物的界面结合减少缺陷^[26-27];GO的羟基、羧基能提升材料抗拉强度和抗疲劳性能^[28-29];h-BN和MoS₂则分别在热稳定性^[30-31]和润滑性^[32-34]方面具有独特优势。尽管二维纳米片在聚合物改性中具有多重潜力,但迄今为止,关于其在PMIA纳米纤维力学性能增强中的系统性研究尚未见报道。

针对纯PMIA纳米纤维力学性能不足的核心问题,以及二维纳米片在聚合物增强中的独特优势,本研究选择MXene、GO(富含含氧官能团)和MoS₂、h-BN(缺乏含氧官能团)四种典型二维纳米片,通过静电纺丝技术构建原位增强PMIA复合体系,旨在探究含氧官能团介导的氢键作用与范德华力对复合材料结构和性能的影响机制。同时,依托PMIA的本征阻燃性,探究二维纳米片对其阻燃性能的协同强化效果,为高性能特种防护材料的制备提供理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 材料

间位芳纶短切纤维(重均分子量20万,纤维平均长度为7 mm),山东泰和新材有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)(化学纯,99.0%),上海麦克林生化科技股份有限公司;无水氯化锂(LiCl)(化学纯,99.0%),上海迈瑞尔生化科技有限公司;25 μm MAX相(Ti₃AlC₂),吉林省一一科技有限公司;硫酸(H₂SO₄)、磷酸(H₃PO₄)、双氧水(H₂O₂),中国医药化学试剂有限公司;石墨、高锰酸钾(KMnO₄)、乙醇,上海成捷化学有限公司;二硫化钼(化学纯,99.5%),上海毕得医药科技股份有限公司;六方氮化硼(优级纯,99.9%),上海麦克林生化科技股份有限公司;实验用水为实验室自制去离子水。

1.2 二维纳米片MXene的制备

先称取1 g LiF于聚四氟乙烯烧杯中,然后向其中加入20 ml 9 mol/L HCl。将烧杯置于油浴锅中,加热至35℃后搅拌0.5 h。随后加入1 g MAX相,再搅拌48 h进行刻蚀。刻蚀结束后将溶液3500 r/min离心,保留沉淀,加入去离子水清洗并离心,重复进行上述操作直至沉淀pH≥6。将沉淀重新分散

在去离子水中,3500 r/min离心0.5 h,取其上清液。最后将上清液冷冻干燥后即可得到MXene二维纳米片。

1.3 二维纳米片GO的制备

称取石墨片3.0 g、KMnO₄ 18.0 g,于500 ml烧杯中缓慢搅拌混合。随后,在冰浴条件下向烧杯中加入400 ml浓H₂SO₄/H₃PO₄(体积比9:1)混合液,搅拌10 min后,在50℃油浴下再搅拌10 h。搅拌结束后,待溶液冷却至室温,将其倒入400 ml水中,并滴加3 ml H₂O₂[30%(质量分数)]。离心取沉淀,将沉淀水洗后再用HCl[30%(质量分数)]进行清洗,最后经乙醇和水反复洗涤后,将其重新分散在水中,得到GO悬浮液。GO悬浮液经冷冻干燥后即可得到GO二维纳米片。

1.4 二维纳米片/PMIA纳米纤维的制备

图1为二维纳米片/PMIA纳米纤维的制备流程及形成机理。首先,将无水LiCl/PMIA短切纤维在120℃真空干燥箱中干燥2 h。然后将2%(质量分数)无水LiCl加入DMAc中搅拌0.5 h。随后将二维纳米片加入LiCl/DMAc溶液中搅拌0.5 h,然后超声分散2 h。最后,将9%(质量分数)PMIA加入到上述混合物中,在80℃下加热搅拌10 h,制得二维纳米片/PMIA静电纺丝溶液。将纺丝液装入配有21G不锈钢针头的5 ml注射器中,调整纺丝参数如下:电压25 kV,收集距离8 cm,纺丝速度0.1 ml/h,滚筒收集器转速60 r/min,环境温度25℃,相对湿度30%。纺丝2.5 h制得二维纳米片/PMIA复合纳米纤维。将复合纳米纤维在85℃的真空干燥箱中干燥12 h以除去溶剂DMAc。以添加二维纳米片MXene为例,所得的静电纺丝纳米纤维复合膜分别表示为0.3 MXene/PMIA、0.6 MXene/PMIA和0.9 MXene/PMIA,对应于MXene含量分别为0.3%、0.6%和0.9%(质量分数)。

1.5 PMIA纳米纤维的形貌及结构表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM450,赛默飞世尔科技公司,美国)表征了纳米纤维的形貌。使用ImageJ软件随机选择100根纳米纤维,分析纳米纤维的直径和分布。使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker Vertex 80v,布鲁克公司,德国)表征分子结构组成。采用旋转黏度计(NDJ-5S,上海精天电子仪器有限公司)分析纺丝液黏度变化。使用静电纺丝机(DP30,天津云帆科技有限公司)制备PMIA纳米纤维。

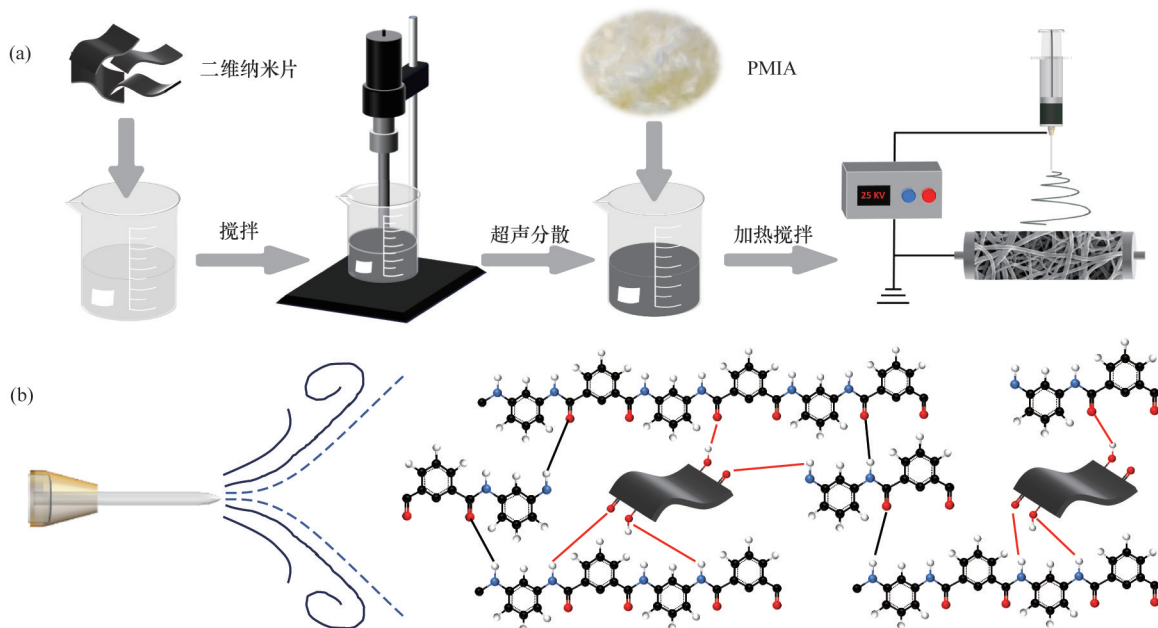


图1 (a) 二维纳米片/PMIA 纳米纤维制备流程;(b) 二维纳米片/PMIA 纳米纤维形成机理示意图

Fig.1 (a) Schematic diagram of the preparation process of two-dimensional nanosheets /PMIA nanofiber membranes; (b) Schematic illustration of the formation mechanism of two-dimensional nanosheets /PMIA nanofibers

1.6 PMIA 纳米纤维的力学性能表征

采用气动电子纤维强力机(YG021G,常州新纺检测仪器设备有限公司)按照 GB 13022—91 标准测量纳米纤维(20 mm×5 mm)在机器方向上的抗拉强度和断裂伸长率,拉伸速度为 10 mm/min。用电子数显千分尺(南京苏测计量仪器有限公司)多点测量薄膜的平均厚度。膜的拉伸强度由式(1)确定:

$$\sigma_b = \frac{F_{\max}}{TW} \quad (1)$$

式中, σ_b 表示膜的抗拉强度, MPa; $F_{\max}$ 表示膜样

品在断裂处所承受的最大拉力, N; T 和 W 分别指其厚度和宽度, mm。

2 实验结果与讨论

2.1 PMIA 纳米纤维的红外光谱分析

图2为添加不同二维纳米片后 PMIA 复合纳米纤维的红外光谱图。由图可知, 纯 PMIA 纳米纤维的红外光谱呈现出其特征官能团的典型振动峰, 3306 cm^{-1} 处的吸收峰对应芳纶分子链中仲酰胺键(—CONH—)的 N—H 拉伸振动; 1661 cm^{-1} 处的吸收

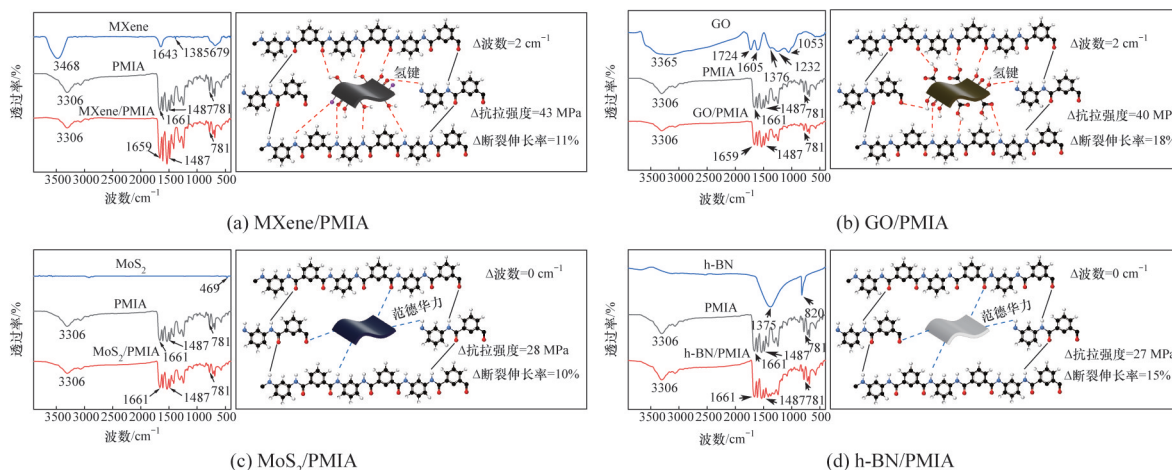


图2 二维纳米片/PMIA 纳米纤维的红外光谱及增强机理示意图

Fig.2 FTIR spectra and reinforcement mechanism schematic of two-dimensional nanosheets /PMIA nanofibers membranes

峰归属于酰胺基团中 C=O 键的拉伸振动(酰胺 I 带); 1487 cm^{-1} 处的吸收峰源于苯环骨架的 C—C 拉伸振动; 781 cm^{-1} 处的吸收峰则对应间位取代苯环的 C—H 面外弯曲振动, 上述特征峰与 PMIA 的分子结构特征完全吻合^[35]。

实验所用各二维纳米片亦具有其特征红外吸收峰: 对于 MXene 而言, 3468 cm^{-1} 处的吸收峰对应 O—H 键的拉伸振动, 1643 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=O 键的拉伸振动, 1385 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—F 键的振动, 而 679 cm^{-1} 处的宽吸收峰则对应 Ti—O 键的振动^[36-37]; GO 的特征峰表现为 3365 cm^{-1} 处 O—H 键的拉伸振动、1724 cm^{-1} 处 C=O 键的拉伸振动(羧基或羰基)、1605 cm^{-1} 处芳环 C=C 骨架振动与吸附水分子振动的叠加峰、1376 cm^{-1} 处 O—H 键的变形振动, 以及 1232 cm^{-1} 和 1053 cm^{-1} 处环氧烷基团(—C—O—C—)的拉伸振动^[38-39]; MoS₂ 的特征吸收峰仅在 469 cm^{-1} 处出现, 该峰对应 Mo—S 键的面外拉伸振动; h-BN 的特征峰则位于 1375 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} 处, 均归属于 B—N 键的拉伸振动^[40]。

对比纯 PMIA 纳米纤维与各二维纳米片/PMIA 复合纳米纤维的红外光谱可知, 复合纳米纤维的特征峰与纯 PMIA 纳米纤维几乎相同, 这一结果表明, 二维纳米片的引入并未破坏 PMIA 纳米纤维的主体分子结构, 证实复合体系具有良好的结构相容性。值得关注的是, MXene/PMIA 和 GO/PMIA 复合纳米纤维在 1661 cm^{-1} 处(纯 PMIA 的 C=O 拉伸振动峰)出现了特征峰偏移现象。结合 MXene 与 GO 表面富含羟基(—OH)的结构特性可推断, 该偏移源于 MXene 或 GO 表面的含氧官能团与 PMIA 分子中 C=O 基团形成了分子间氢键; 氢键的形成对 C=O 基团的振动自由度产生了限制作用, 导致其振动能量发生变化, 最终表现为红外特征峰的偏移^[36-37, 41]。进一步对比不同二维纳米片对峰位偏移的影响可知, MoS₂、h-BN 表面几乎不存在含氧官能团, 这使得二者在与 PMIA 分子链复合时主要通过范德华力而非氢键形成作用, 因此在红外光谱图上未能观察到特征峰偏移现象。

2.2 PMIA 纳米纤维的黏度及扫描电镜分析

图 3 为添加不同二维纳米片后 PMIA 纺丝液的黏度变化曲线。由图可见, 随着二维纳米片含量的增加, PMIA 纺丝液的黏度呈逐渐上升趋势。以 MoS₂/PMIA 纺丝体系为例, 当 MoS₂ 含量增加时, 纺丝液黏度从初始的 3.9 Pa·s 逐步提升至 6.7 Pa·s, 表明

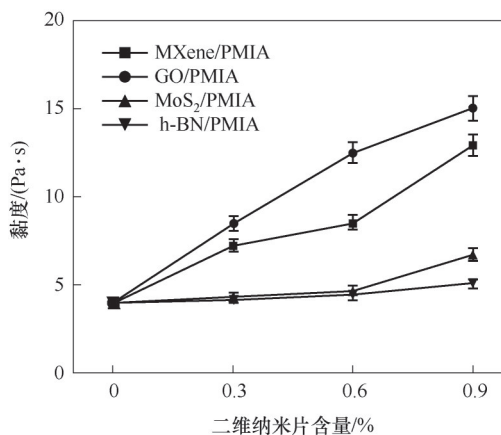


图 3 不同二维纳米片含量下 PMIA 纺丝液的黏度变化

Fig.3 Viscosity variation of PMIA spinning solution with different contents of two-dimensional nanosheets

二维纳米片的引入显著调控了纺丝液的流动特性。值得注意的是, 添加 MXene 与 GO 的 PMIA 纺丝液黏度显著高于添加 MoS₂ 与 h-BN 的体系, 其黏度最高可达 15 Pa·s。结合 MXene 与 GO 表面富含羟基(—OH)、羧基(—COOH)等极性官能团的结构特征, 推测该现象源于两类二维纳米片表面官能团与 PMIA 分子链中的酰胺基团(—CONH—)形成分子间氢键, 导致 PMIA 分子链运动受阻, 进而使纺丝液黏度大幅升高。

图 4 为纯 PMIA 纳米纤维的扫描电子显微镜(SEM)图像及纤维直径分布统计结果。从 SEM 图像可观察到, 静电纺丝制备的纯 PMIA 纳米纤维呈现无规则取向特征, 且纤维表面光滑、无明显缺陷, 直径分布均匀; 通过直径统计分析可知, 纯 PMIA 纳米纤维的平均直径为 57 nm, 表明该纺丝工艺可稳定制备形貌均一的纳米纤维。

图 5 为 MXene/PMIA、GO/PMIA、MoS₂/PMIA 及 h-BN/PMIA 四种复合纳米纤维的 SEM 图像。从图中可清晰观察到, 各二维纳米片均被 PMIA 基体紧密包裹于纤维内部, 未出现明显的团聚或暴露现象, 证明二维纳米片与 PMIA 基体间具有良好的相容性与界面结合能力。以 h-BN/PMIA 复合体系为例, 当 h-BN 含量分别为 0.3%、0.6%、0.9% (质量分数) 时, 复合纤维的平均直径依次为 80、98、113 nm; 其他三种二维纳米片/PMIA 复合体系也呈现类似变化规律, 即随着二维纳米片含量的增加, 复合纤维的平均直径逐渐增大, 表明二维纳米片的引入对纤维成型过程中的拉伸与固化行为产生了显著影响。

进一步对比四种复合体系的纤维直径发现,

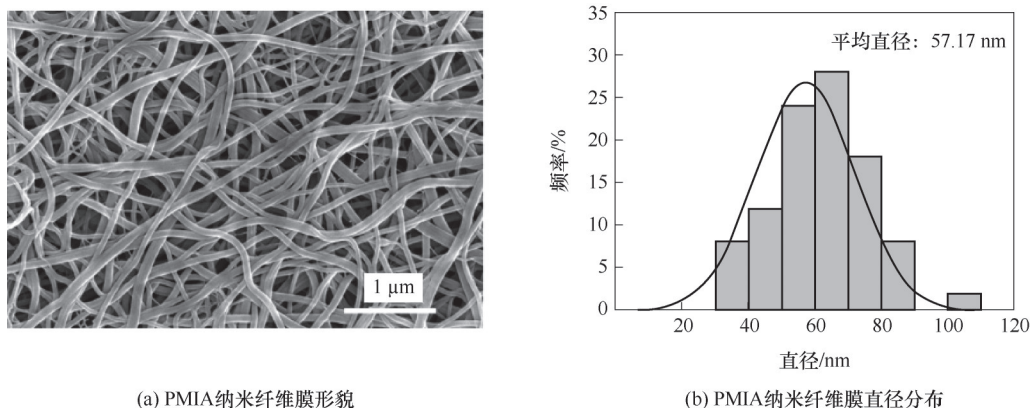


图4 PMIA 纳米纤维的扫描电镜图及纤维直径分布

Fig.4 SEM images and fiber diameter distribution of PMIA nanofiber membrane

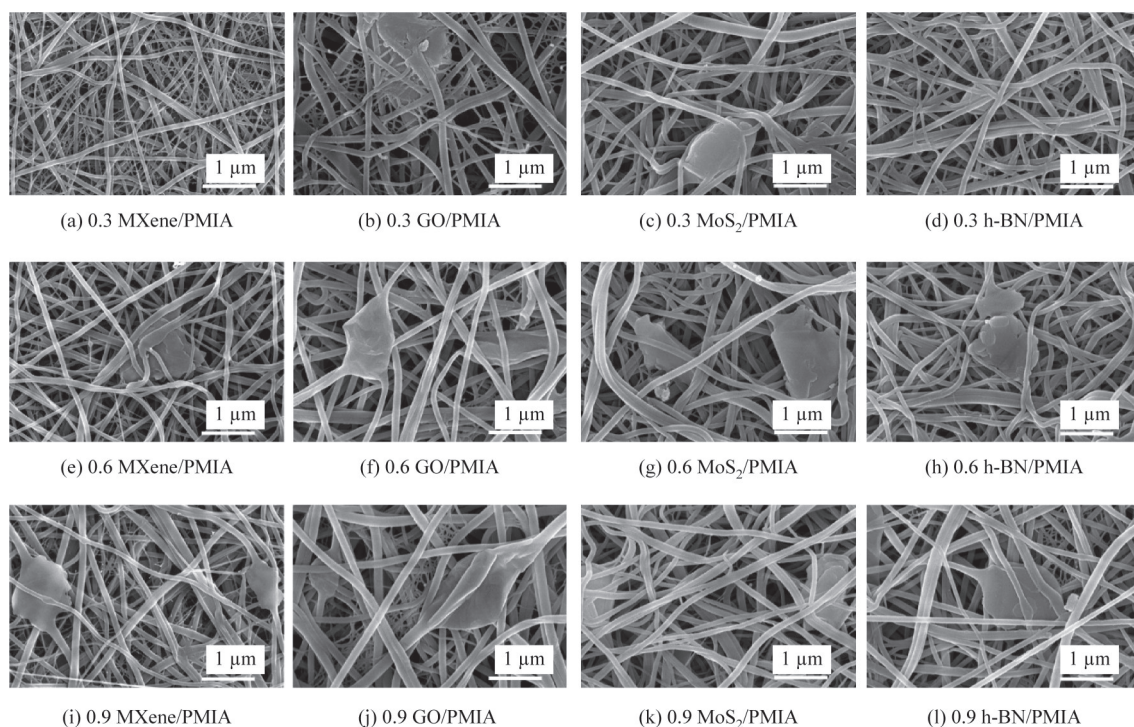


图5 二维纳米片/PMIA 纳米纤维的扫描电镜图

Fig.5 SEM images of two-dimensional nanosheets/PMIA nanofiber membranes

GO/PMIA 复合纤维的平均直径在相同二维纳米片含量下显著大于其他体系,当GO含量为0.9%(质量分数)时,复合纤维直径达到156 nm。结合图3中纺丝液黏度数据可推断,该现象与GO/PMIA 纺丝液的高黏度直接相关:高黏度纺丝液在静电纺丝过程中,受到的拉伸阻力较大,导致纤维在电场力作用下无法充分拉伸,最终形成直径更大的纤维。与之相反,MXene/PMIA 复合纤维的平均直径在四种体系中最小,当MXene含量为0.9%(质量分数)时,复合纤维直径仅为99 nm。这一现象的原因如下:MXene具有优异的电导率(3000~6000 S/cm),显著

优于GO、MoS₂与h-BN等二维纳米片。在静电纺丝过程中,高电导率的MXene可增强纺丝液的电荷密度^[42],使纺丝液在电场中受到更强的拉伸力,进而促进纤维充分拉伸,最终形成更细的复合纤维。

2.3 PMIA 纳米纤维的力学性能

图7为纯PMIA 纳米纤维与不同二维纳米片/PMIA 复合纳米纤维的应力-应变曲线及韧性、模量统计结果。由图可知,纯PMIA 纳米纤维的力学性能基准参数为:抗拉强度16 MPa、断裂伸长率20%、韧性1.8 MJ/m³、模量0.1 GPa。值得注意的是,加入二维纳米片后,PMIA 纳米纤维的力学性能实现全

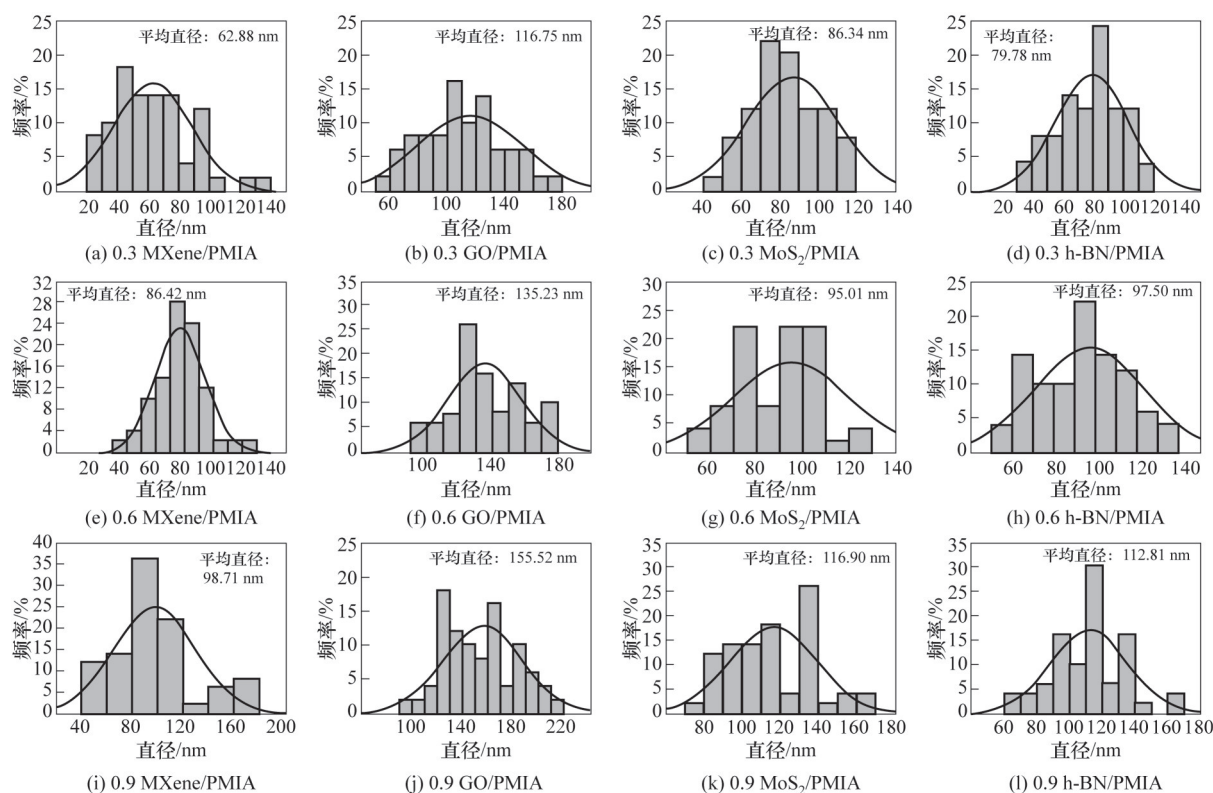


图 6 二维纳米片/PMIA 纳米纤维的直径分布

Fig.6 Fiber diameter distribution of two-dimensional nanosheets/PMIA nanofiber membranes

方位提升,不仅抗拉强度与断裂伸长率显著提高,韧性与模量也同步增强,体现出二维纳米片对 PMIA 纳米纤维优异的力学增强效应。

不同二维纳米片对电纺 PMIA 纳米纤维力学性能的提升幅度存在明显差异:其中,添加 MXene 的 PMIA 复合纳米纤维力学性能最优,其抗拉强度可达 59 MPa,断裂伸长率提升至 31%,韧性与模量分别达到 13 MJ/m³、0.9 GPa;添加 GO 的复合纳米纤维力学性能次之,抗拉强度为 56 MPa;而添加 MoS₂与 h-BN 的复合纳米纤维力学性能提升幅度相对较小,但抗拉强度仍可达 44 MPa 和 43 MPa,显著高于 PMIA 纳米纤维。上述力学性能增强现象可从二维纳米片的结构特性与界面作用机制两方面进行解释。(1)应力传递与承载机制:二维纳米片本身的力学性能远优于 PMIA 聚合物基体,当复合纳米纤维承受外部载荷时,应力可通过界面剪切力从 PMIA 基体高效传递至二维纳米片,使得复合纳米纤维在相同应变条件下能够承受更大的应力,从而显著提升抗拉强度。(2)比表面积与分散应力优势:二维纳米片具有超大比表面积,能够与 PMIA 基体形成广泛的界面接触,进而更均匀地分散局部应力,避免应力集中导致的膜结构过早破坏;同时,二维纳米

片层间较弱的范德华力使其易在纺丝液发生剪切分散,不易形成复杂的分子链缠结,最终在电纺复合纳米纤维中实现均匀分布,为应力的高效传递提供结构基础。此外, MXene/PMIA 与 GO/PMIA 复合纳米纤维的抗拉强度优于 MoS₂/PMIA 与 h-BN/PMIA,核心原因在于界面相互作用的差异:MXene 与 GO 表面富含羟基(—OH)、羧基(—COOH)等极性官能团,可与 PMIA 分子链中的酰胺基团(—CONH—)形成分子间氢键,构建强界面结合作用;这种强界面作用能够进一步优化应力传递效率,使 PMIA 基体中的应力通过剪切作用更充分地传递至二维纳米片,从而实现更显著的力学增强效果。

值得关注的是,所有二维纳米片/PMIA 复合纳米纤维的力学性能均呈现“先升后降”的变化趋势,在二维纳米片含量为 0.6%(质量分数)时达到最优值,而当含量增至 0.9%(质量分数)时,力学性能开始下降。这一现象是复合材料增强过程中的典型规律,其本质原因在于:当二维纳米片含量过高时,过量的纳米片易在 PMIA 基体中发生局部团聚,破坏 PMIA 纳米纤维原有的连续结构完整性,导致界面缺陷增多;同时,过多的二维纳米片还可能干

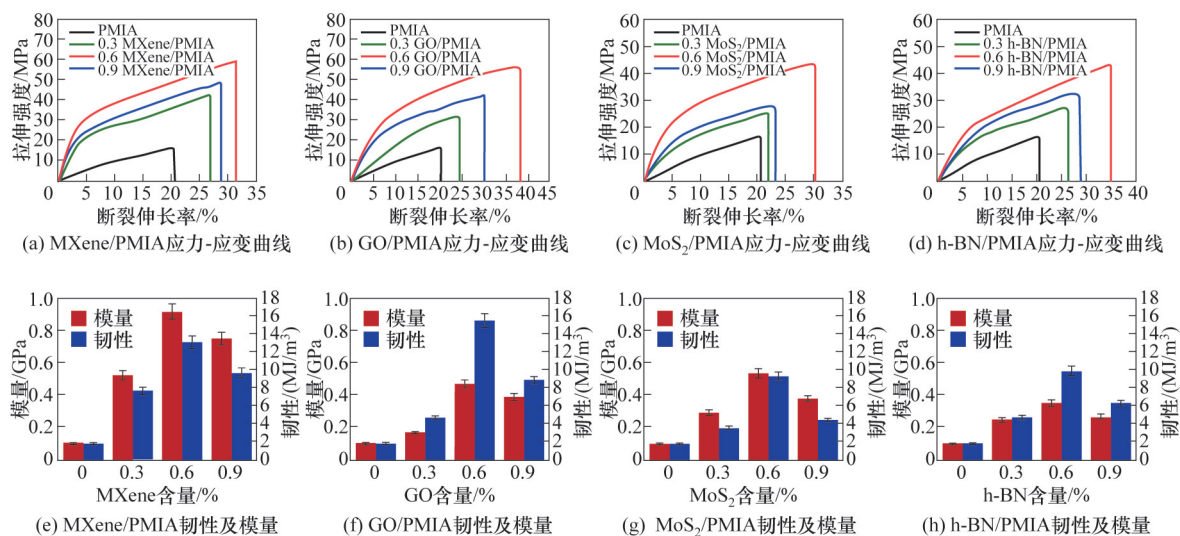


图7 二维纳米片/PMIA纳米纤维的力学性能

Fig.7 Mechanical properties of two-dimensional nanosheets/PMIA nanofiber membranes

扰PMIA分子链的正常排列,削弱基体自身的承载能力,最终造成复合纳米纤维力学性能的下降。

2.4 PMIA 纳米纤维的阻燃性能

图8为不同组分PMIA纳米纤维的燃烧行为特征。由图可见,纯PMIA纳米纤维展现出典型的无熔滴阻燃特性:高温环境下纤维保持形态稳定性,无熔融流动现象,燃烧过程以炭化为主;移去点火源后,火焰可瞬时熄灭,无持续燃烧或火焰蔓延现象,

燃烧产物主要为 CO_2 、 H_2O 及少量炭黑,未检测到有毒气体释放,符合其固有阻燃性能特征。

相较于纯PMIA纳米纤维,添加二维纳米片(MXene、GO、 MoS_2 、h-BN)的复合纤维燃烧性能显著优化,具体表现为燃烧速率降低,烟尘释放量减少,抑烟效果与阻燃协同性显著。该现象与二维纳米片的多重阻燃作用机制密切相关,各类纳米填料的作用路径如下。(1)MXene表面丰富的羟基、氟基

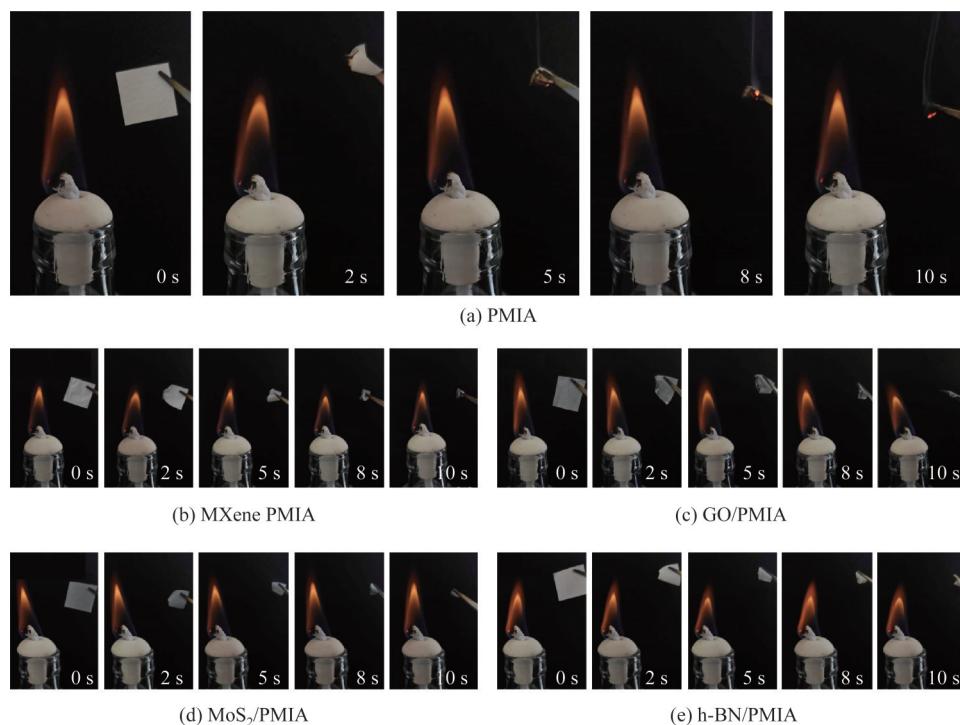


图8 不同PMIA纳米纤维的阻燃性能对比

Fig.8 Flame retardancy comparison of different PMIA nanofiber membranes

等活性官能团可与PMIA分子链中的酰胺键形成氢键作用,诱导分子链发生交联反应,促进燃烧初期形成致密连续的炭层结构^[43];同时,MXene的金属碳化物(Ti_3C_2)骨架可显著提升炭层的机械强度与结构稳定性,有效抑制高温下炭层的开裂与坍塌。此外,MXene的高导热性可快速将燃烧区域的热量传导至基体内部,降低局部温度至PMIA热降解阈值以下,从而抑制热解反应的持续进行。(2)GO表面分布的羟基、羧基等含氧官能团可作为高效成碳位点,诱导PMIA形成连续且致密的碳阻隔层;在燃烧过程中,GO表面的含氧官能团发生分解和脱水,吸收热量并冷却PMIA基质^[44]。(3) MoS_2 层状晶体结构在高温下可发生氧化分解生成 MoO_3 , MoO_3 作为典型的Lewis酸催化剂,可加速PMIA分子链的交联,促进碳化进程^[45];同时, MoO_3 具有高熔点,可在炭层表面形成隔热屏障,进一步阻碍氧气与热量的传递,强化阻燃效果。(4)h-BN具有超高的导热性与极低的热膨胀系数,可快速分散燃烧区域的局部集中热量,避免热点形成导致的剧烈热解;其化学惰性优异,高温下不发生分解反应,也无有毒挥发性物质释放,在提升阻燃安全性的同时保障了材料的环境友好性。综上,二维纳米片通过凝聚相成碳催化、热量快速传导等多重作用机制,与PMIA纤维基体形成高效阻燃协同效应,显著提升复合纳米纤维的阻燃性能与安全性能。

3 结 论

通过静电纺丝技术成功制备MXene、GO、 MoS_2 及h-BN增强的PMIA复合纳米纤维,明确了二维纳米片与PMIA基体的界面作用主导性能提升的核心规律:MXene与GO因富含羟基、羧基等含氧官能团,与PMIA分子链形成致密氢键网络,显著强化界面结合并抑制应力集中,使复合纤维抗拉强度分别达到59 MPa和56 MPa;而 MoS_2 与h-BN通过范德华力实现界面作用,拉伸强度虽略低(44 MPa和43 MPa),但仍远高于PMIA纳米纤维(16 MPa)。本文构建了“官能团适配-作用机制调控-力学性能优化”的精准设计路径,丰富了二维纳米材料增强聚合物的理论体系。同时,阐明了四类二维纳米片通过差异化路径实现阻燃协同的机制,完善了凝聚相阻燃理论在芳纶基复合材料中的应用内涵。所制复合纳米纤维综合性能满足高端特种防护要求,其

中MXene/PMIA的拉伸强度远超消防服、军用作训服相关国标,解决了传统PMIA纳米纤维强度不足的痛点;且复合纤维燃烧速率低、烟尘释放少、无熔滴,大幅提升高温火灾场景下的防护安全性。本研究系统揭示了二维纳米片对PMIA纳米纤维力学与阻燃性能的协同调控机制,为高性能芳纶基防护复合材料的研发提供了重要的理论与技术支撑。

参考文献

- [1] 孔海娟,张蕊,周建军,等.芳纶纤维的研究现状与进展[J].中国材料进展,2013,32(11):676-684.
Kong H J, Zhang R, Zhou J J, et al. The research status and progress of aramid fibers[J]. Materials China, 2013, 32(11): 676-684.
- [2] 袁金慧,江枫,马家举,等.芳纶的应用和发展[J].高科技纤维与应用,2005,30(4):27-30,36.
Yuan J H, Jiang L, Ma J J, et al. Applications and prospects of aramid fibers[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2005, 30(4): 27-30, 36.
- [3] 宋翠艳,宋西全,邓召良.间位芳纶的技术现状和发展方向[J].纺织学报,2012,33(6):125-128,135.
Song C Y, Song X Q, Deng Z L. Technology status and development trend of *m*-aramid fibers[J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(6): 125-128, 135.
- [4] 胡倩,袁志清,文钰颖,等.PMIA纳米纤维膜制备及空气过滤性能[J].针织工业,2024(6):23-27.
Hu Q, Yuan Z Q, Wen Y Y, et al. Preparation of PMIA nano-fiber membrane and its air filtration properties[J]. Knitting Industries, 2024(6): 23-27.
- [5] 卢亚菁,田新娇,王靓,等.PMIA纳米纤维膜的制备及高温过滤性能的研究[J].化工新型材料,2025,53(9):70-76.
Lu Y J, Tian X J, Wang L, et al. Preparation of PMIA nanofiber membranes and study on their high-temperature filtration performance[J]. New Chemical Materials, 2025, 53(9): 70-76.
- [6] Lu Y J, Tian X J, Sun L, et al. Electrospun carboxylated MWCNTs modified PMIA tree-like nanofibrous membrane with excellent thermal stability and chemical resistance for efficient particulate matter removal[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 188: 1502-1513.
- [7] Tian X J, Huang Y X, Lu Y J, et al. Fabrication of an amino-modified MWCNTs grafted with chlorosulfonated PMIA nanofibrous membrane via electrospinning for efficient high-temperature dust filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 336: 126193.
- [8] 武思敏,胡祖明,于俊荣,等.锂离子电池用多级ZnO-PMIA纳米纤维隔膜的制备及性能[J].上海大学学报(自然科学版),2025,31(4):607-621.
Wu S M, Hu Z M, Yu J R, et al. Preparation and performance of multi-level ZnO-PMIA nanofiber separator for lithium-ion batteries[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition), 2025, 31(4): 607-621.
- [9] Ren J G, Gao L, He H G, et al. Heat-resistant PMIA separator with highly interconnected pore structure for thermally stable and high energy lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry,

- 2025, **104**: 716–725.
- [10] Liu J W, Zhu L, Wang J N, et al. Phosphorus flame retardant modified aramid nanofiber separator for advanced safety lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2024, **92**: 112030.
- [11] Liu J K, Wang S K, Li J P, et al. Preparation of *meta*-aramid filaments with high strength and UV-resistant properties through wet spinning[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, **6**(14): 7996–8007.
- [12] Guo X, Zhang Y X, Li J, et al. Wet spinning technology for aerogel fiber: pioneering the frontier of high-performance and multifunctional materials[J]. Advanced Fiber Materials, 2024, **6**(6): 1669–1709.
- [13] Na J U, Jee M H, Baik D H. A study of structure-property correlation on wet spinning conditions in heat-resistant poly(*m*-phenylene isophthalamide) hollow fiber membranes[J]. Fibers and Polymers, 2024, **25**: 1635–1644.
- [14] 刘玉峰, 曹凯凯, 杨佑, 等. 干湿法纺丝制备高性能间位芳纶及其结构与性能研究[J]. 合成纤维工业, 2022, **45**(5): 33–36.
Liu Y F, Cao K K, Yang Y, et al. Structure and properties of high-performance *m*-aramid fiber by dry-jet-wet spinning[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2022, **45**(5): 33–36.
- [15] Wu X J, Xu Y J, Hu Y, et al. Microfluidic-spinning construction of black-phosphorus-hybrid microfibrils for non-woven fabrics toward a high energy density flexible supercapacitor[J]. Nature Communications, 2018, **9**: 4573.
- [16] Wu X J, Yu X D, Zhang Z K, et al. Anisotropic ZnS nanoclusters/ordered macro-microporous carbon superstructure for fibrous supercapacitor toward commercial-level energy density[J]. Advanced Functional Materials, 2023, **33**(41): 2300329.
- [17] Wu X J, Chen A, Yu X D, et al. Microfluidic synthesis of multifunctional micro-/nanomaterials from process intensification: structural engineering to high electrochemical energy storage[J]. ACS Nano, 2024, **18**(32): 20957–20979.
- [18] Wu X J, Yu X D, Tian Z C, et al. Carbonaceous catalyst boosting conversion kinetics of Na₂S in Na-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2025, **74**: 103899.
- [19] Cho Y, Beak J W, Sagong M, et al. Electrospinning and nanofiber technology: fundamentals, innovations, and applications[J]. Advanced Materials, 2025, **37**(28): 2500162.
- [20] Yao L R, Lee C, Kim J. Fabrication of electrospun *meta*-aramid nanofibers in different solvent systems[J]. Fibers and Polymers, 2010, **11**(7): 1032–1040.
- [21] 康卫民, 刘晓红, 马晓敏, 等. 间位芳纶纳米纤维的静电纺工艺[J]. 天津工业大学学报, 2016, **35**(1): 6–11, 16.
Kang W M, Liu X H, Ma X M, et al. Electrospinning process of PMIA nanofiber membrane[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2016, **35**(1): 6–11, 16.
- [22] Geng Q, Pu Y, Li Y J, et al. Multi-component nanofiber composite membrane enabled high PM_{0.3} removal efficiency and oil/water separation performance in complex environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **422**: 126835.
- [23] Pu Y, Yang X, Zhang Y F, et al. Fabrication and characterization of highly oriented composite nanofibers with excellent mechanical strength and thermal stability[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, **305**(3): 1900691.
- [24] Tan C L, Cao X H, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(9): 6225–6331.
- [25] Dong M, Sun Y W, Dunstan D J, et al. Mechanical reinforcement from two-dimensional nanofillers: model, bulk and hybrid polymer nanocomposites[J]. Nanoscale, 2024, **16**(28): 13247–13299.
- [26] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂[J]. Advanced Materials, 2011, **23**(37): 4248–4253.
- [27] Yu Y H, Yi P, Xu W B, et al. Environmentally tough and stretchable MXene organohydrogel with exceptionally enhanced electromagnetic interference shielding performances[J]. Nano-Micro Letters, 2022, **14**: 77.
- [28] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2010, **39**(1): 228–240.
- [29] Fan J, Yang J P, Li H, et al. Cryogenic mechanical properties of graphene oxide/epoxy nanocomposites: influence of graphene oxide with different oxidation degrees[J]. Polymer Testing, 2021, **96**: 107074.
- [30] Li L H, Chen Y. Atomically thin boron nitride: unique properties and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2016, **26**(16): 2594–2608.
- [31] Gavande V, Mahalingam S, Kim J, et al. Optimization of UV-curable polyurethane acrylate coatings with hexagonal boron nitride (h-BN) for improved mechanical and adhesive properties [J]. Polymers, 2024, **16**(17): 2544.
- [32] Liang Y R, Yang H X, Tan Y J, et al. Mechanical and tribological properties of nitrile rubber filled with modified molybdenum disulfide[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2016, **45**(6): 247–252.
- [33] Wu X J, Zhu X L, Tao H Y, et al. Covalently aligned molybdenum disulfide-carbon nanotubes heteroarchitecture for high-performance electrochemical capacitors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, **60**(39): 21295–21303.
- [34] Wu X J, Yu X D, Tian Z C, et al. Thermodynamically stable synthesis of the 1T-MoS₂/g-CN superstructure with rapid redox kinetics for robust capacitive energy storage[J]. ACS Nano, 2025, **19**(9): 9292–9303.
- [35] Zhang H, Du X Y, Liu J W, et al. A novel and effective approach to enhance the interfacial interactions of *meta*-aramid fibers[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, **120**: 244–253.
- [36] Liu Q, Zhao A R, He X X, et al. Full-temperature all-solid-state Ti₃C₂T_x/aramid fiber supercapacitor with optimal balance of capacitive performance and flexibility[J]. Advanced Functional Materials, 2021, **31**(22): 2010944.
- [37] Teng F D, Yuan Y, Li N, et al. Molecularly engineered *para*-aramid papers with plasma-activated interfacial precision for multifunctional extreme-environment applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2025, **307**: 112881.
- [38] Wan J J, Chen G E, Xu S J, et al. Preparation and characterisation of graphene oxide-enhanced poly(*m*-phenylene isophthalamide) ultrafiltration membrane with excellent alkali resistance[J]. Polymer Testing, 2021, **95**: 107128.
- [39] Yang M, Zhao C W, Zhang S F, et al. Preparation of graphene oxide modified poly(*m*-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane with improved water flux and antifouling property[J].

- Applied Surface Science, 2017, **394**: 149–159.
- [40] Song C H, Chen Z, Duan C J, et al. Polydopamine–boron nitride nanosheet composites with core–shell structures modified PMIA separator for enhanced performance of high–power lithium–ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2024, **98**: 113020.
- [41] Zhang W Q, Xu X, Fan S D, et al. Decoupling enhancements of breakdown strength and dielectric constant in PMIA–based composite films for high–temperature capacitive energy storage[J]. Composites Part B: Engineering, 2025, **291**: 112013.
- [42] He B, Li J, Pan Z J. Morphology and mechanical properties of MWNT/PMIA nanofibers by electrospinning[J]. Textile Research Journal, 2012, **82**(13): 1390–1395.
- [43] Yu B, Tawiah B, Wang L Q, et al. Interface decoration of exfoliated MXene ultra–thin nanosheets for fire and smoke suppressions of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **374**: 110–119.
- [44] Yang X Q, Shabestari M E, Mohammadi A, et al. Ultralow loading bio–based dual–modified graphene oxide frameworks for simultaneous flame retardant, toughened, and EMI shielded epoxy nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2026, **200**: 109295.
- [45] Cai W, Zhu Y L, Mu X W, et al. Heterolayered boron nitride/polyaniline/molybdenum disulfide nanosheets for flame–retardant epoxy resins[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, **4**(8): 8162–8172.