http://pmse.scu.edu.cn

PET/PHB/AP-MMT/PCDI 阻燃耐水解复合材料制备及性能

陶家骏, 徐梦楠, 佴 妍, 苏成龙, 蒋 姗
(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:以六氯环三磷腈(HCCP)和 4,4'-二羟基二苯砜(BPS)为原料,通过亲核取代合成了聚磷腈(Poly(HCCP-co-BPS),PHB)微球。将 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)和蒙脱土(Na-MMT)进行反应,制备了硅烷偶联剂改性蒙脱土(AP-MMT)。以四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)为单体,在催化剂作用下,经缩聚反应合成了抗水解剂聚碳化二亚胺(PCDI)。将 PHB 和 AP-MMT 作为阻燃剂,PCDI 作为抗水解剂,加入到 PET 基材中,经过熔融共混制备了 PET/PHB/AP-MMT/PCDI 阻燃耐水解复合材料,研究了复合材料的阻燃性能和耐水解性能。结果表明,随着 PHB 和 AP-MMT 添加量的增加,两者发挥了协同阻燃作用,复合材料阻燃性能明显增强;添加 PCDI 后,由于其消耗了聚酯体系中的羧基,并与羟基反应促使材料局部交联,材料抗水解性能及力学性能显著提升。当配方组成为 PET/1.5% PHB/2.0% AP-MMT/1.0% PCDI 时,LOI 值达到 27.3%,阻燃等级为 V-0,且在水解老化 96 h 后,拉伸强度保持率达到 85%,端羧基含量明显下降。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚磷腈;蒙脱土;碳化二亚胺;阻燃性能;抗水解性能
中图分类号:TB332 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2025)10-0001-12

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为五大通用工程塑料之一,具有优异的力学性能、良好的尺寸稳定性等诸多优点。然而,PET 的极限氧指数仅有 22%左右,且在燃烧过程中会产生大量熔滴,造成二次伤害,扩大火灾的传播范围[1]。此外,PET 材料对水十分敏感,长时间接触水会导致其性能下降,从而影响使用。所以,研究者对 PET 阻燃性能和抗水解性能的提高提出了多种解决方案[2,3]。

目前主流的商用阻燃剂多为卤系、磷系和氮系阻燃剂[4,5]。其中磷系阻燃剂毒性低,且热稳定性好,本文所用聚磷腈便属于磷系阻燃剂的一种。环交联型聚磷腈结构稳定,易于生产,且热稳定性和阻燃性能优异,在阻燃领域有着广泛应用。Yang 等[6]通过六氯环三磷腈(HCCP)和 N-氨基乙基哌嗪反应合成了一种新型的环三磷腈基阻燃剂(PBFA),将其添加到环氧树脂当中,仅添加 9% PBFA 就可使复合材料达到垂直燃烧 V-0 级,且烟雾产生量减少了 48%。Qiu 等[7]以 HCCP 和 4,4'-二氨基二苯醚为原料,通过缩聚反应合成了聚磷腈纳米壳(PZM),并在其表面合成了 Cu_2O 纳米粒子,将质量分数 2%的 SiO_2@PZM@Cu 添加到环氧树脂(EP)中,峰值热释放率(PHRR)降低了 37.9%,总热释放率(THR)降低了 31.3%。Li 等[8]将 HCCP 与白藜芦醇通过原位模板法合成 PRS 微球,研究表明,加入 2%的 PRS 微球便可使材料 LOI 值从 23.3%升高到 28.3%,达到 UL-94 V-0 级别,且热释放速率(HRR)和 THR 分别降低了 31.1%和 13.5%。

当聚磷腈作为单一阻燃剂添加到基材中时,如添加量少,很难达到优异的阻燃效果,可在体系中选择性添加其它阻燃剂,使两者达到协同阻燃的效果[9]。本文设计以有机改性蒙脱土作为第 2 种阻燃剂,使其与聚磷腈协同阻燃。蒙脱土独特的片层堆积结构可以有效阻碍小分子可燃物质的迁移[10],减缓外界可燃气体的进入,并促进成炭,提高材料的热

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0174
收稿日期: 2024-09-23
通讯联系人: 蒋姗, 主要从事功能高分子材料的设计与制备研究, E-mail: jiangshan@cczu.edu.cn

稳定性[11]。Liu 等[12]制备了 PP/IFR/Fe-OMT 复合材料,相比于 PP/IFR,添加 Fe-OMT 后复合材料热释放速率降低 51%。Cheng 等[13]以三聚氰胺季铵盐(MQAS)为原料改性 MMT,制备了阻燃有机蒙脱土(FOSM),并制备了 SBR/FOSM 复合材料。SBR/FOSM-4 的 LOI 值提高到 24.3%。锥形量热试验表明,与 SBR 相比,SBR/FOSM 的总热释放率和峰值热释放率分别降低了 81.39% 和 86.08%。

PET 材料对水十分敏感,长时间接触水会导致其性能下降,从而影响使用。这是由于 PET 中含有大量酯键,酯键与水发生反应生成酸和醇,导致了 PET 的水解。现阶段,缓解聚酯水解的方法主要是通过加入抗水解剂来降低聚酯材料的端羧基浓度,抑制其发生催化作用。Stloukal 等[14]研究了不同浓度的双(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺(BDICDI)添加剂对 PLA 水解稳定性和降解动力学的影响,发现 BDICDI 在降解过程中抑制了 PLA 的水解断裂。曹亮等[15]分别添加单体型和聚合型碳化二亚胺到 PBT 材料中,探究了 2 种抗水解剂对耐湿热老化性能的影响,研究发现,添加聚合型抗水解剂更有助于提高 PBT 的抗水解性能,并且其用量越大,材料力学性能保持率越大。

在 PET 中添加聚磷腈(PHB),聚磷腈在高温会催化 PET 裂解并促进成炭,从而提高聚酯的阻燃性能。然而在极低的添加量下,仅用单组分阻燃剂往往很难达到预期的阻燃效果,故引入改性蒙脱土,利用蒙脱土的片层结构阻碍小分子可燃物质的迁移并促进材料成炭,期望其与聚磷腈组成协同阻燃体系,提高材料的阻燃性能及热稳定性。另外,添加阻燃剂后会影响聚酯材料力学性能,且本身极易水解,因此,选择在复合材料中引入抗水解剂 PCDI,以延长聚酯材料在湿热环境中的寿命,并改善材料力学性能。

1 实验部分

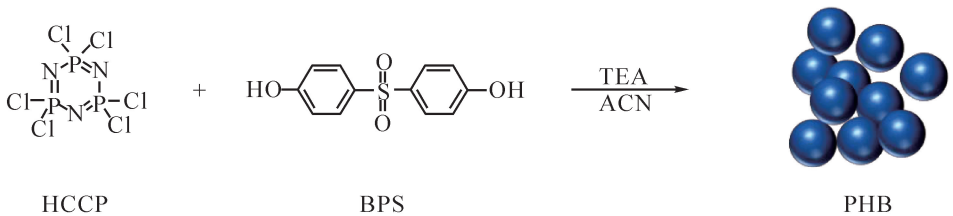
1.1 试剂与仪器

乙腈、三乙胺:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;钠基蒙脱土、四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI,纯度 97%)、3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物(MPPO):上海麦克林生化科技有限公司;六氯环三磷腈(HCCP,纯度 98%)、4,4′-二羟基二苯砜(BPS,纯度 99%):阿拉丁试剂有限公司;硅烷偶联剂 KH550:纯度≥98%,国药集团化学试剂有限公司;PET 树脂:CR-8633,常州华润化工控股有限公司。

密炼机:PPT-3/ZZL-40,广州普同实验分析仪器公司;平板硫化机:406,锡华检测仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet Avatar370,美国尼高力公司;X 射线粉末衍射仪:D/MAX2500,日本理学;电子材料试验机:WDT-10,凯强利试验仪器有限公司;氧指数测定仪:HC-2 型,南京江宁分析仪器厂;扫描电子显微镜:JSM-IT100 型,日本电子株式会社;微型注塑机:WZS10G,上海新硕精密有限公司;核磁共振波谱仪:BrukerAV400 型,德国布鲁克;热重分析仪:TG209 F3 型,德国耐驰公司。

1.2 实验过程

1.2.1 Poly(HCCP-co-BPS)的合成:用 50 mL 乙腈溶剂分别溶解 0.35 g 六氯环三磷腈和 0.75 g 4,4'-二羟基二苯砜,待单体完全溶解后,将二者加入到 250 mL 的三口烧瓶中,再放入超声波水浴中 30 min。在烧瓶中加入 4 mL 三乙胺,立即密封,放入油浴锅中,在 60 ℃回流反应 6 h,转速为 500 r/min,得到白色沉淀物即 PHB 微球,合成产率为 80%。产物在离心沉降后,经去离子水清洗 2~3 遍,再移于真空烘箱中,60 ℃下干燥 7~8 h。



HCCP BPS PHB

Fig. 1 Synthetic route of phosphonitrile flame retardant(PHB)

1.2.2　AP-MMT 的合成:取 1 mL 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),将其加入到 100 mL 乙醇和水混合液(体积比 9∶1)中,加入适量冰乙酸调节 pH 为 5 左右,50 ℃反应 1.5 h。再加入 1 g 蒙脱土,80 ℃水浴条件下搅拌水解 120 min,将悬浊液用乙醇离心洗涤 3 次,在 60 ℃烘箱中干燥 18 h,得到硅烷偶联剂改性蒙脱土 AP-MMT。

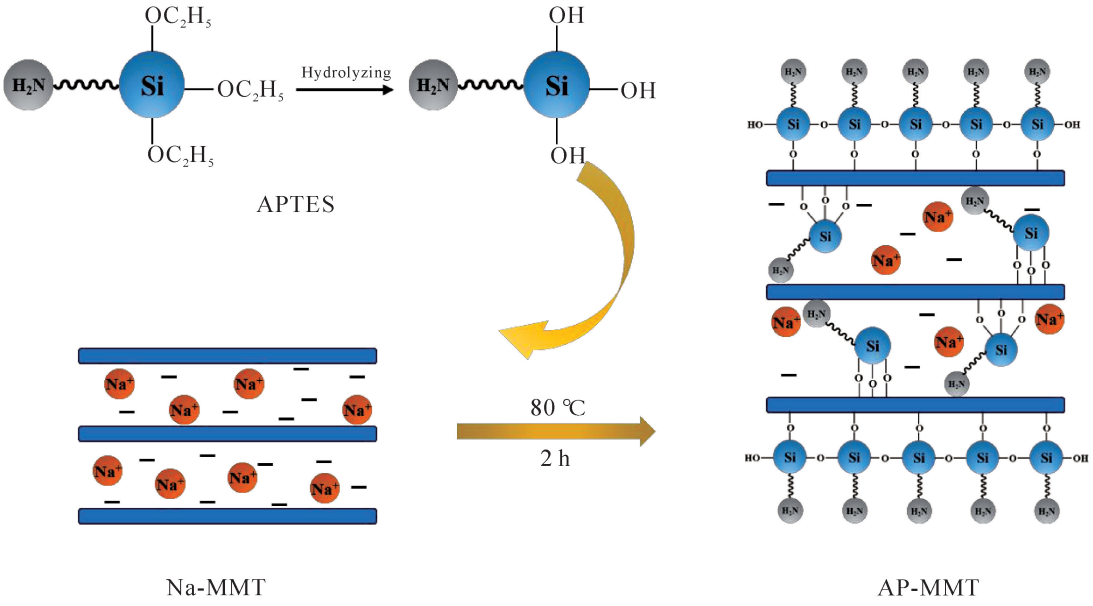


Fig. 2　Synthetic route of modified montmorillonite(AP-MMT)

1.2.3　PCDI 的合成:在 250 mL 四口玻璃烧瓶中,添加 5 g 四甲基苯二甲基二异氰酸酯,在油锅中升温至 180 ℃,搅拌下加入催化剂 3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物。反应过程中定期通入 N_2 将反应过程中产生的 CO_2 吹扫干净并有效隔绝空气中的氧气和水分,然后测定溶液的 —NCO 含量(采用二正丁胺法)以确定聚合物的聚合度,得到平均聚合度为 n 的 PCDI。最后在 180 ℃,0.1 kPa 下减压蒸馏出催化剂及未反应的 TMXDI。

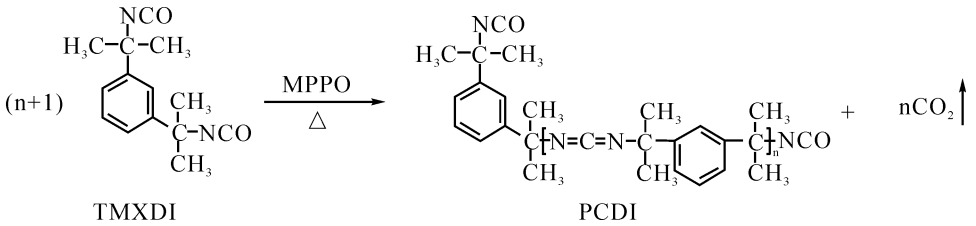


Fig. 3　Synthetic route of the hydrolysis resistant agent(PCDI)

1.2.4　PET/PHB/AP-MMT/PCDI 复合材料的制备:在温度为 270 ℃的密炼机中,加入不同质量分数的 PHB,AP-MMT 和 PCDI 与 60 g PET 熔融共混 4 min。经平板硫化机(上下板温度设定为 270 ℃,预热 10 min,压力为 7 MPa,热压 4 min)压制复合材料片材,再制成标准规格的氧指数和垂直燃烧检测样条;使用微型注塑机(料筒 270 ℃,模具 80 ℃)制备力学性能测试样条。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析:用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对 PHB,AP-MMT 和 PCDI 的结构进行表征。

1.3.2 X 射线衍射分析：为测量蒙脱土改性前后层间距的变化，采用 X 射线衍射仪（XRD）测试蒙脱土的 XRD 谱图。测试条件：转靶，铜，入射光波长 λ = 0.154056 nm，2°～80°，连续扫描，步进扫描。

1.3.3 核磁共振碳谱分析：采用核磁共振波谱仪（^{13}C-NMR）分析合成的聚合物结构。以氘代二甲基亚砜（d_6-DMSO）为溶剂，四甲基硅烷（TMS）为内标，25 ℃恒温测试。

1.3.4 扫描电镜分析：将 PHB 和 AP-MMT 进行喷金，使用扫描电镜（SEM）观察微孔膜的微观形貌，分析 PHB 微球粒径大小及其分布情况，AP-MMT 的表面形貌。

1.3.5 抗水解剂聚合度测试：合成反应阶段，定期使用玻璃棒，少量蘸取实验合成的 PCDI，通过二正丁胺法测定实验产物中异氰酸酯的含量，依据计算公式(1)，得到 PCDI 的平均聚合度（n）

$$n=\frac{\frac{84}{\mathrm{NCO\%}}-244}{200} \tag{1}$$

式中：84——2 个异氰酸酯端基的相对分子质量；NCO%——测定的异氰酸酯质量分数；244——TMXDI 的相对分子质量。

1.3.6 端羧基含量测试：端羧基值按国标 GB/T 14190—2017 中 5.4.1 节方法规定执行，苯酚和三氯甲烷体积比 2∶3。将 PET 复合材料在混合溶剂中回流溶解，冷却后用溴酚蓝作指示剂，用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液进行滴定。根据标准滴定溶液消耗的体积数，计算端羧基的含量，如式（2）所示

$$X_2=\frac{(V-V_0)c\times10^3}{m} \tag{2}$$

式中：X_2——试样的端羧基含量，mol/t；V——试样溶液所消耗的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液体积，mL；V_0——空白溶液所消耗的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液体积，mL；c——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度，mol/L；m——试样的称样质量，g。

1.3.7 燃烧等级测试：极限氧指数（LOI）采用氧指数测定仪，按照国标 GB/T 2406—2009 测试。样品尺寸为 120 mm×6.5 mm×3 mm。

UL-94 采用垂直燃烧仪对复合材料进行燃烧等级测试，按照国标 GB/T 2408—2021 测试，样品尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm。

1.3.8 热重-红外联用分析：称取（20±0.5）mg 复合材料，将其放入小坩埚中，通过热重分析仪和红外光谱仪组成的 TG-IR 系统在 N_2 气氛下对样品进行测试。测试温度从 30 ℃升至 800 ℃，升温速率设置为 10 ℃/min，气流速率设置为 20 mL/min。

1.3.9 热失重分析：在氮气氛围下，使用热重分析仪（TGA）对试样进行热重分析。升温速率为 20 ℃/min，升温范围是 30～800 ℃。

1.3.10 力学性能测试：使用电子材料试验机测试试样的拉伸强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 PHB 和 AP-MMT 的红外光谱分析

BPS 和 PHB 的红外谱图如 Fig.4 所示，Na-MMT 和 AP-MMT 的红外谱图如 Fig.5 所示。从 Fig.4 可以看到，在 BPS 的谱图中可以发现 2 个尖锐的峰，分别位于 1585 cm^{-1} 和 1499 cm^{-1} 处，属于苯环的吸收峰。在 1284 cm^{-1} 和 1139 cm^{-1} 处观察到二苯砜的特征吸收峰。在 PHB 微球的光谱中，在 942 cm^{-1} 处出现了 1 个新的代表 P—O—Ar 键的吸收峰，1186 cm^{-1} 和 881 cm^{-1} 处的强峰代表 P═N 和 P—N 吸收峰，表明 HCCP 上活泼的氯原子与 BPS 上的 2 个羟基发生了亲核取代反应，证明 PHB 成功合成。从 Fig.5 中可以看出，以 3724 cm^{-1}，3430 cm^{-1} 为中心的强而宽的特征吸收峰，对应于 Na-MMT 层间吸附水的伸缩振动峰。1629 cm^{-1} 处的吸收特征峰对应于 Na-MMT 层间吸附水的弯曲振动峰。1000～1100 cm^{-1} 范围内的峰归属于 Si—O—Si 的伸缩振动峰，400～900 cm^{-1} 范围内对应 Si—O 和 Al—O 的弯曲振动峰，该范围的峰未出现明显变化。AP-MMT 在 1580 cm^{-1} 处出现新峰，对应于 —NH_2 的弯曲振动峰，在 APTES 的红外图中也可找到对应的峰，说明 APTES 成功改性蒙脱土。并且 AP-MMT 相较于 Na-MMT，3430 cm^{-1} 处属于蒙脱土表面 —OH 伸缩振动峰在减弱，说明蒙脱土表面的 —OH 和硅烷偶联剂发生了脱水反应，侧面反映了 APTES 成功改性 Na-MMT。

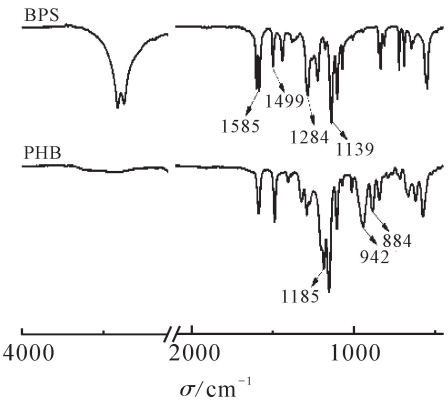


Fig. 4　FT-IR spectra of BPS and PHB

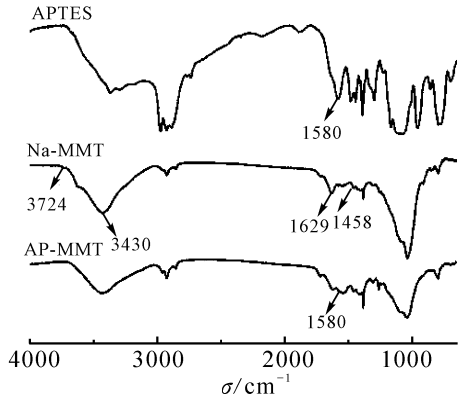


Fig. 5　FT-IR spectra of Na-MMT and AP-MMT

2.2　Na-MMT 和 AP-MMT 的 XRD 分析

Fig.6 为 Na-MMT 和 AP-MMT 的 XRD 谱图。基于 Bragg 方程 $2d\sin\theta=\lambda$,可以推导出硅酸盐片层之间的平均距离(即(001)面的距离),其中 θ 为半衍射角;λ 为入射射线的波长,其值为 0.1542 nm。通过代入该方程,计算出 AP-MMT 的层间距为 1.935 nm。与改性前 Na-MMT(层间距 d= 1.527 nm)相比,经硅烷偶联剂改性后蒙脱土层间距显著增大。表明有部分氨基硅烷偶联剂 APTES 未与蒙脱土表面羟基发生反应,而是进入到了蒙脱土层间,从而增大了层间距。

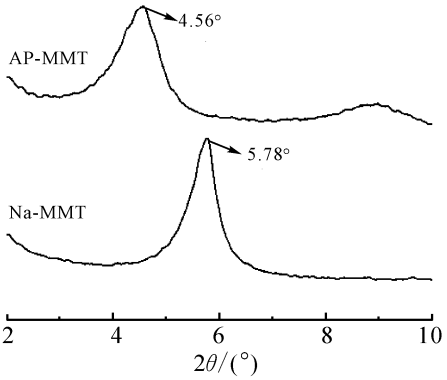


Fig. 6　XRD patterns of Na-MMT and AP-MMT

2.3　PHB 和 AP-MMT 的形貌分析

Fig.7 是合成的聚磷腈 PHB 的微观形貌图,Fig.8 是 Na-MMT 和 AP-MMT 的微观形貌图。从 Fig.7 中可以看出,聚磷腈 PHB 为平均尺寸在 500 nm 以下的微球。PHB 微球表面光滑,没有发现明显的聚集现象,微球之间存在大量间隙。在后续与 PET 进行熔融共混时,可以保证其在基体内部的分散。从 Fig.8(a)中可以看到 Na-MMT 层层堆叠的片层结构,且颗粒较大,直径在 10 μm 左右,从 Fig.8(b)中可以看到,APTES 改性蒙脱土表面,有部分进入到了蒙脱土层间,片层堆积的结构变得卷曲松散,并且剥离成单独的片状物,直径在 4 μm 左右。

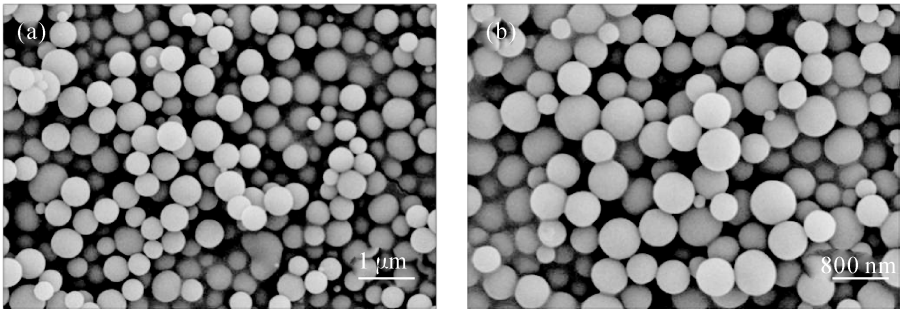


Fig. 7　Microscopic morphology of polyphosphazene PHB

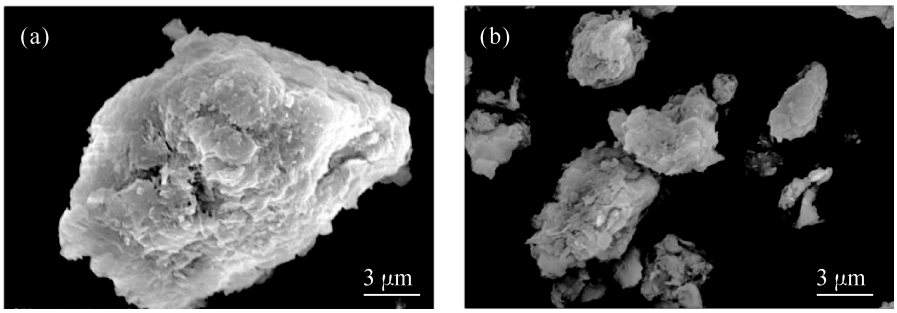


Fig. 8 Microscopic morphology of (a) Na-MMT and (b) AP-MMT

2.4 PCDI 的结构分析

2.4.1 PCDI 的结构分析：Fig.9 为原料 TMXDI 和产物 PCDI 的红外谱图。由图可见，2973 cm^{-1} 为 —CH_3 和 —CH_2 的伸缩振动吸收峰；2111 cm^{-1} 和 2256 cm^{-1} 处分别为 —N═C═N— 和 —N═C═O 基团的反对称伸缩振动吸收峰；1680 cm^{-1} 处为羰基的伸缩振动吸收峰。由此证明该聚合产物含有 PCDI 的分子结构，即为目标产物。Fig.10 为产物 PCDI 的^{13}C-NMR 谱图，溶剂 DMSO 的化学位移为 δ40 附近的单峰，δ30 附近的双重峰对应 PCDI 上的甲基（—CH_3）特征峰，δ60 左右的双重峰为分子链内叔碳的特征峰，δ120～130 为苯环上 C 原子的化学位移，δ176.15 为分子链中异氰酸酯基上碳原子的化学位移，而碳二亚胺结构中碳原子的化学位移在 δ138.92 处，根据核磁共振碳谱结果可以确定目标产物 PCDI 成功合成。

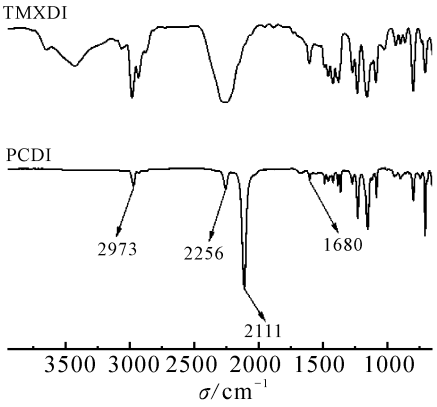


Fig. 9 FT-IR spectra of TMXDI and PCDI

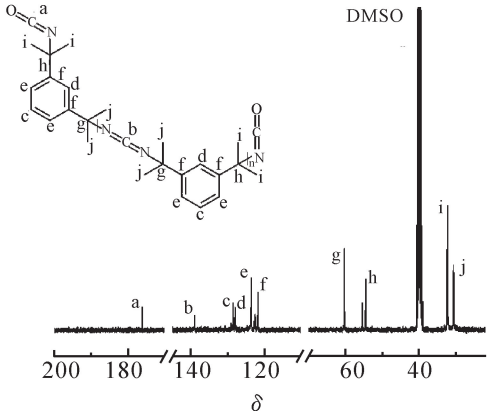


Fig. 10 ^{13}C-NMR spectrum of PCDI

2.4.2 反应时间和催化剂用量对 PCDI 聚合度的影响：由 Fig.11(a) 可知，当控制反应催化剂质量分数为 1% 时，随着反应时间从 6 h 延长到 9 h，PCDI 的聚合度从 1 升高到 2，NCO% 从 19.11 下降到 11.76，说明 —N═C═N— 基团的含量增加。随着 PCDI 聚合度的增加，PCDI 的相对分子质量和黏度变大，样品的颜色逐渐由浅黄色变到黄棕色。由 Fig.11(b) 可知，控制 PCDI 反应时间为 7 h，随着催化剂质量分数从 0.5% 增加到 1.5%，PCDI 的 NCO% 由 18.18 下降到 7.68，聚合度从 1 升高到 4，反映出 —N═C═N— 基团的含量增加。从 Fig.11(b) 可以看到，当催化剂质量分数达到 1.5% 后，继续增加催化剂用量对 PCDI 的聚合度影响有限，因此，从环保的角度考虑，选择 1.5% 作为催化剂最佳用量。

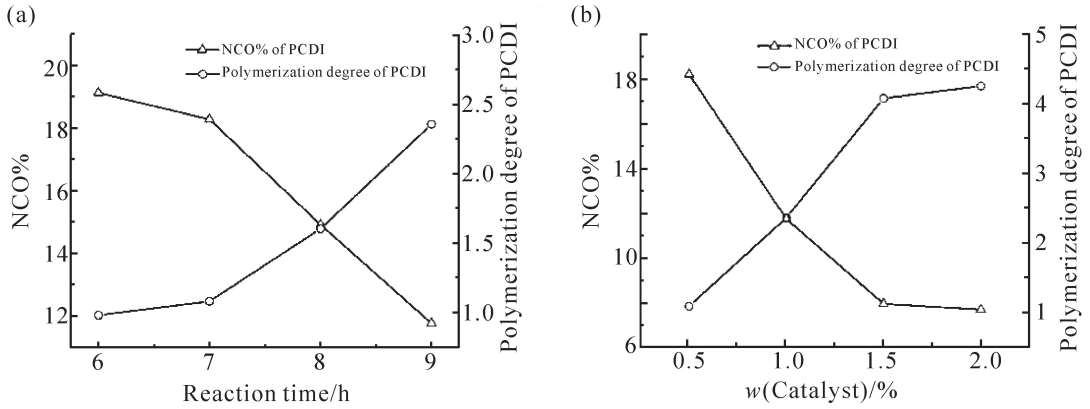


Fig. 11　Influence of different (a) reaction time (the catalyst mass fraction of 1%) and (b) catalyst mass fractions (the reaction time of 7 h) on the polymerization degree of PCDI

2.4.3　PCDI 聚合度和添加量对 PET 复合材料抗水解性能的影响:为探究 PCDI 的聚合度及添加量对 PET 抗水解性能的影响,在 PET 单独添加一定质量分数的 PCDI 制备耐水解复合材料,控制其总质量为 60 g。Fig.12(a)为添加不同量的 PCDI(n=4)时,复合材料 PET/PCDI 水解老化 0 h,24 h,48 h,72 h,96 h 的拉伸强度曲线;Fig.12(b)为添加质量分数 1% 不同聚合度的 PCDI 时,复合材料 PET/PCDI 水解老化 0 h,24 h,48 h,72 h 和 96 h 的拉伸强度曲线。由 Fig. 12(a)可知,纯 PET 和复合材料水解老化后拉伸强度均有所下降。其中添加 1% PCDI 的复合材料水解老化 96 h 后,拉伸强度从 62.43 MPa 下降到 38.31 MPa,拉伸强度保持率为 61.36%,远高于纯 PET 的 37.89%,PET/0.5% PCDI 的 33.51% 和 PET/1.5% PCDI 的 38.40%,因此,PCDI 的加入可以显著改善 PET 的抗水解性能,添加 1.0% PCDI 效果最佳。由 Fig.12(b)可知,当控制 PCDI 添加量为 1% 时,添加不同聚合度 PCDI(其中聚合度为 5 和 6 的 PCDI 是在 1.5% 催化剂添加量下,分别反应 12 h 和 15 h 得到的产物)的复合材料的拉伸强度随着老化时间的延长而下降。其中当添加的 PCDI 聚合度为 5 时,水解老化 96 h 后复合材料拉伸强度由 64.08 MPa 下降到 44.87 MPa,拉伸强度保持率为 70.02%,抗水解性能优于同组添加其他聚合度 PCDI 的复合材料。

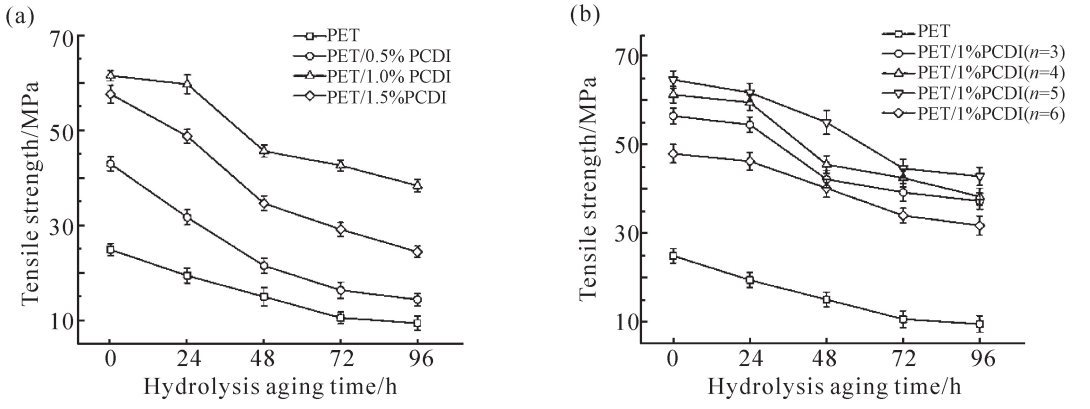


Fig. 12　Tensile strength of composite materials after hydrolysis aging by adding (a) different amounts of PCDI and (b) different polymerization degrees of PCDI

2.5 PET 复合材料性能分析

2.5.1 复合材料的燃烧等级：Tab.1 记录了 PET 复合材料的 LOI 值和燃烧等级测试结果。由 Tab.1 可知，纯 PET 的极限氧指数为 22.5%，属于易燃物质。当聚磷腈 PHB 加入到 PET 中，氧指数有所上升，达到 26.3%，相较于纯 PET，提高了 16.9%。因为添加的聚磷腈受热时会在 PET 表面形成磷酸化合物，覆盖其表面，促进 PET 脱水成炭，形成的致密稳定的炭层起到隔绝可燃气体阻隔热量的作用。当同时添加 1% PHB 和 AP-MMT 时，LOI 值升高到 28.7%，较纯 PET 提高了 27.6%，垂直燃烧等级达到 V-1 级别。除了 PHB 之外，蒙脱土拥有纳米层状结构，可以减缓小分子可燃物质的迁移，两者共同发挥阻燃效果，达成协效阻燃机理。PET-3 相较于 PET-2，额外添加了 PCDI（$n=5$），复合材料的 LOI 值从 28.7% 下降到 25.5%，说明 PCDI 的加入会降低复合材料的阻燃性能。PET-5 相较于 PET-3，当 PHB 和 AP-MMT 的添加量增加，PCDI 的添加量减少时，复合材料的 LOI 值从 25.5% 升高到 26.5%，且滴落物不引燃脱脂棉，垂直燃烧等级达到 V-0 级。这主要是因为随着改性蒙脱土的增加，其在高温会促进成炭，从而有效减缓热传递速率和熔滴降解速率，从而提高了材料的抗熔滴性能。当调整配方为 PET/1.5% PHB/2.0% AP-MMT/1.0% PCDI 时，材料的 LOI 值达到 27.6%，垂直燃烧等级达到 V-0 级。

Tab. 1 LOI and UL-94 rating of PET composite materials

Sample	w(PHB)/%	w(AP-MMT)/%	w(PCDI)/%	LOI/%	UL-94	Ignitioncotton
PET	0	0	0	22.5	V-2	Yes
PET-1	1.0	0	0	26.3	V-1	Yes
PET-2	1.0	1.0	0	28.7	V-1	Yes
PET-3	1.0	1.0	1.0	25.5	V-1	Yes
PET-4	1.0	1.5	1.5	25.1	V-1	Yes
PET-5	1.5	1.5	0.5	26.5	V-0	No
PET-6	1.5	2.0	1.0	27.6	V-0	No

2.5.2 复合材料的热稳定性分析：Fig.13(a) 为纯 PET 和复合材料的 TGA 曲线，Fig.13(b) 为纯 PET 和复合材料的 DTG 曲线，Tab.2 是从热失重曲线中得出的数据。从实验结果可以看出，纯 PET 在 425 ℃开始分解，当加入阻燃剂和抗水解剂后，复合材料的初始热分解温度均有所降低。对比 PET 和 PET-1，当 PHB 加入到 PET 中，材料初始热分解温度从 425 ℃下降到 404 ℃，最大热分解温度从 468 ℃下降到 448 ℃；对比 PET-2 和 PET-1，当在 PET-1 基础上添加 AP-MMT 后，PET-2 初始热分解温度从 404 ℃下降到 397 ℃，最大热分解温度基本不变；对比 PET-3 和 PET-2，当在 PET-2 基础上添加 PCDI 后，PET-3 初始热分解温度从 397 ℃下降到 393 ℃，最大热分解温度从 449 ℃下降到 443 ℃。随着 PHB，AP-MMT 和 PCDI 的增加，复合材料的最大热失重速率降低，从纯 PET 的 41.87%/min 下降到 35.77%/min。这主要是由于 PHB 在高温会分解出磷酸化合物，促进 PET 材料在表面形成致密的炭层，且蒙脱土的片层结构会中断热量的传递，降低材料的燃烧程度。此外，随着阻燃剂的加入，复合材料的残碳率增加，从纯 PET 的 8.95% 升高到 PET-5 的 14.84%，这说明 PHB 和 AP-MMT 可以促进成炭，炭层可以阻隔热量，隔绝可燃气体交换，起到凝聚相阻燃作用。

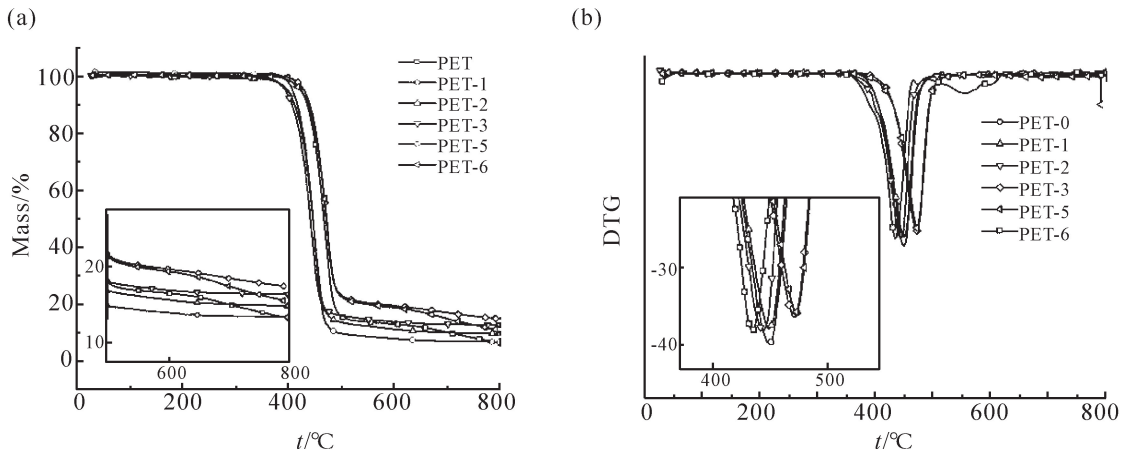


Fig. 13　(a) TGA and (b) DTG curves of PET and composite materials in nitrogen atmosphere

Tab. 2　Thermal decomposition data of PET composites materials

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	PMLR/(% · min^{-1})	Residue/%
PET	425	468	41.87	8.95
PET-1	404	450	39.35	9.03
PET-2	397	449	37.91	9.58
PET-3	393	443	38.10	12.65
PET-5	423	470	36.42	14.84
PET-6	422	472	35.77	11.04

note:PMLR means the maximum thermal decomposition rate

2.5.3　复合材料的阻燃机理:Fig.14 为 PET 和 PET-6 的 TG-IR 曲线。为进一步研究复合材料的阻燃机理,对 PET 和 PET-6 进行 TG-IR 测试来评价其热解产物。从纯 PET 在 500 ℃时出现的特征峰可以看出,3585 cm^{-1} 处为苯甲酸游离的 O—H 的特征峰,2370 和 2305 cm^{-1} 处分别为 CO_2 和 CO 的伸缩振动峰,1758 cm^{-1} 处是可燃性物质苯甲酸的吸收峰,这都表明 PET 在 500 ℃已经发生了分解。而 PET-6 和 PET 的主要热解产物没有明显的差异,但是在 1260 和 1086 cm^{-1} 处可以看到 P═O 和 P—O 的特征峰,这属于 PHB 的热解产物。重要的是,两者同在 500 ℃时,PET-6 在 1758 cm^{-1} 处的苯甲酸吸收峰强度明显弱于 PET,且 PET-6 在 700 ℃时基本没有苯甲酸的释放,PET 依旧有苯甲酸释放,这表明 PHB 和 AP-MMT 催化了 PET 的热解,减少了可燃物质的释放。阻燃剂减少可燃物质释放的原因可能是 PHB 和 AP-MMT 能够促进炭层的形成,致密的炭层可以阻隔热量以及阻碍热解产物的逸出,TGA 分析中残碳率的提高验证了这一结论。

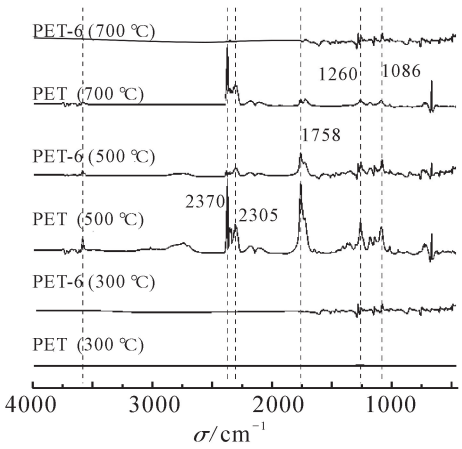


Fig. 14　TG-IR curves of PET and PET-6

2.5.4　复合材料的抗水解性能:Fig.15 为纯 PET 和复合材料水解老化 0 h,24 h,48 h,72 h 和 96 h 的拉伸强度曲线,Fig.16 为纯 PET 和复合材料水解老化

0 h,24 h,48 h,72 h 和 96 h 的拉伸强度保持率曲线。从 Fig.15 中可以看出,材料拉伸强度随着水热老化时间的延长而降低,其中 PET-2 拉伸强度下降比较快,老化 24 h 时已经损失了 26% 的拉伸强度;老化 96 h 时,拉伸强度损失高达 64%。这主要是由于 PHB 和 AP-MMT 阻燃体系的添加导致大分子主链的规整性被破坏,从而引起材料力学性能的下降。PET-3 相较于 PET-2,仅额外添加 1% PCDI 的情况下,老化 24 h 后,拉伸强度保持率达到 96%;并且老化 96 h 后,拉伸强度仅损失 23%。PET-4,PET-5 和 PET-6 在老化 96 h 后,依然可以保持 70% 以上的拉伸强度,这相比于纯 PET 老化 96 h 仅能保持 38% 的拉伸强度,添加 PCDI 的复合材料抗水解性能大大提升。这是由于 PET 和水会发生自催化作用,产生的端羧基又会催化水解作用,而聚碳化二亚胺能与羧基反应,从而减缓材料的水解,延缓其力学性能的损失。此外,PET-4 的初始拉伸强度达到 38.90 MPa,较纯 PET 提高了 56%,这可能是由于聚碳化二亚胺中的 —NCO 能与聚酯的端羟基以及蒙脱土表面的羟基反应生成分子间酯键,反应后局部交联,增强了复合材料结构的联结程度。实验表明,PCDI 的使用可以显著改善 PET 材料的抗水解性能,提高其初始拉伸强度,延长材料的使用寿命。

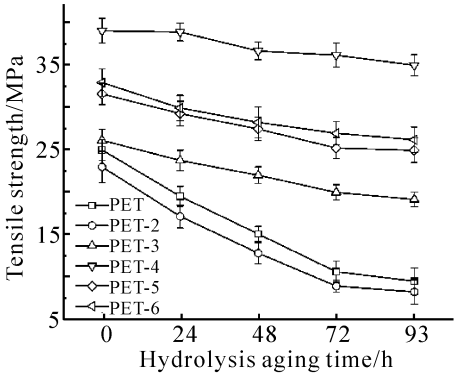


Fig. 15 Variation of tensile strength of PET and composite materials with hydrothermal aging time

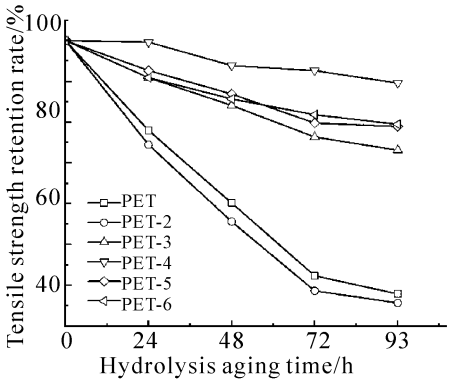


Fig. 16 Variation of tensile strength retention rate of PET and composite materials with hydrothermal aging time

Tab.3 为纯 PET 及复合材料老化 0 h 和 96 h 后的端羧基含量。从表中可知,随着水热老化的进行,材料的端羧基含量均有所上升,纯 PET 的端羧基含量最高,达到 29.27 mol/t,老化 96 h 后达到 42.97 mol/t。添加阻燃剂和抗水解剂后,材料的端羧基含量下降,其中 PET-4 最低,为 13.72 mol/t,老化 96 h 后仅上升 27%。此外,PET-6 在老化 96 h 后,端羧基含量上升得最慢,仅升高 19%。PCDI 中含有大量的碳化二亚胺结构,加入到聚酯中可以和端羧基发生反应,从而有利于降低端羧基在含水环境中电离现象的发生,达到抑制水解的作用。

Tab. 3 Terminal carboxyl content of PET and composite materials

Sample	Terminal carboxyl content (aged for 0 h)/(mol · t^{-1})	Terminal carboxyl content (aged for 96 h)/(mol · t^{-1})
PET	29.27	42.97
PET-2	27.75	44.56
PET-4	13.72	17.45
PET-6	16.42	19.57

2.5.5　复合材料残炭的形貌:Fig.17 为纯 PET 和 PET-6 复合材料的残炭电镜图。从图中可以看出,纯 PET 的残炭表面有明显的小孔,这可能是由于燃烧过程中产生了 CO_2 气体,其直径为 100~200 μm。随着阻燃剂和 PCDI 的加入,可以看到残炭更加致密,表面孔洞数量增多,但是孔径变小。复合材料燃烧后产生的致密炭层可以很好地阻隔外界可燃气体,并且减少 PET 和热源之间的热传递。

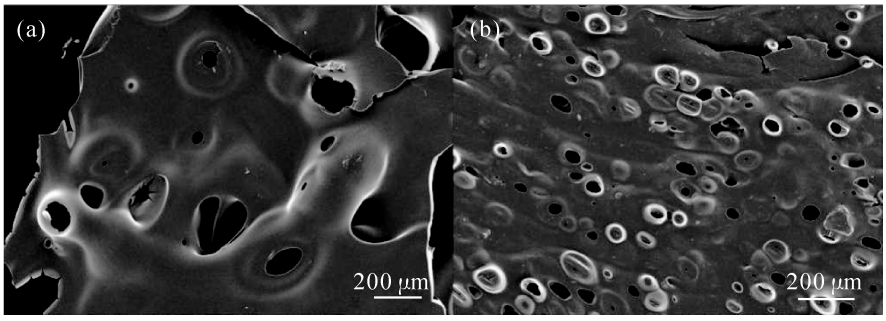


Fig. 17　Microscopic morphology of residual carbon in (a) PET and (b) composite material PET-6

3　结论

本文为提高聚酯的阻燃和耐水解性能合成了阻燃剂聚磷腈 PHB 和改性蒙脱土 AP-MMT,通过异氰酸酯缩合法合成了 PCDI,将三者应用到 PET 中,制备了耐水解阻燃聚酯。结果表明,PHB 和 AP-MMT 的加入改善了 PET 阻燃性能,PCDI 延长了材料在水热环境中的寿命。当复合材料配方为 PET/1.5% PHB/2.0% AP-MMT/1.0% PCDI(PET-6)时,材料的 LOI 值达到 27.6%,垂直燃烧等级达到 V-0 级,残碳率增加到 11.04%,有效缓解了聚酯的热解,且燃烧后的残炭表面更加致密。同时,复合材料的初始拉伸强度显著增加,最高为 PET-4 的 38.90 MPa,且复合材料在水解老化后的拉伸强度保持率均高于 70%,端羧基含量明显降低,表明材料耐水解性能大大增强。本文添加少量 PHB,AP-MMT 和 PCDI 到 PET 基材后,显著提高了聚酯的阻燃性能和耐水解性能,在拓展 PET 复合材料的应用领域中具有较大的潜力。

参考文献:

[1] 曹征, 陆丁荣, 周晓波, 等. 阻燃型高分子材料发展状况简介[J]. 山东化工, 2015, 44(7): 71-73.
Cao Z, Lu D R, Zhou X B, *et al.* Introduction to the development status of flame retardant polymer materials[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(7): 71-73.

[2] 李人杰, 吕春祥. 环境友好 PET 阻燃技术的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(1): 115-118.
Li R J, Lü C X. Research progress on environmentally friendly pet flame retardant technology[J]. Materials Reports, 2014, 28(1): 115-118.

[3] Li P, Wang J, Wang C, *et al.* The flame retardant and mechanical properties of the epoxy modified by an efficient dopo-based flame retardant[J]. Polymers, 2024, 16: 631.

[4] Li J, Zhu H, Li J, *et al.* Thermal degradation behaviors of phosphorus-silicon synergistic flame-retardant copolyester[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122: 1993-2003.

[5] Santos L, Paz S, Cunha E, *et al.* Non-halogenated flame-retardant additive from Amazon mineral waste[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9: 11531-11544.

[6] Yang G, Wu W, Wang Y, *et al.* Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of epoxy resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 78-87.

[7] Qiu S, Xing W, Feng X, *et al.* Self-standing cuprous oxide nanoparticles on silica @ polyphosphazene nanospheres: 3D nanostructure for enhancing the flame retardancy and toxic effluents elimination of epoxy resins via synergistic catalytic effect[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 802-814.

[8] Li B, Zhu Y, Wang X, *et al.* Synthesis and application of poly(cyclotriphosphazene-resveratrol) microspheres for enhancing flame retardancy of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 33: 658-671.

[9] 李金凤, 蒋巍. 阻燃剂的复配协效技术及纺织品的阻燃整理[J]. 高分子通报, 2022(1): 46-55.
Li J F, Jiang W. Compound synergistic technology of flame retardants and flame retardant finishing oftextiles[J]. Polymer Bulletin, 2022(1): 46-55.

[10] 刘博, 冀贤, 王春雨, 等. 有机改性蒙脱土/硼酸锌/硅橡胶泡

沫复合材料制备及阻燃抑烟性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(5): 56-66.
Liu B, Ji X, Wang C Y, *et al.* Preparation, flame retardancy and smoke suppression properties of organically modified montmorillonite/zinc borate/silicone rubber foam composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(5): 56-66.

[11] Xu Z, Jia H, Yan L, *et al.* Synergistic effects of organically modified montmorillonite in combination with metal oxides on the fire safety enhancement of intumescent flame-retarded epoxy resins[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2020, 27: 161-173.

[12] Liu H, Zhong Q, Kong Q, *et al.* Synergistic effect of organophilic Fe-montmorillonite on flammability in polypropylene/intumescent flame retardant system[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117: 693-699.

[13] Cheng G, Xuan Z, Tang Z, *et al.* Flame-retardant behavior and mechanism of the SBR/MMT composites modified by melamine matrix modifier[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50632.

[14] Stloukal P, Jandikova G, Koutny M, *et al.* Carbodiimide additive to control hydrolytic stability and biodegradability of PLA[J]. Polymer Testing, 2016, 54: 19-28.

[15] 曹亮, 尹继磊, 孙玉增, 等. 抗水解剂及增韧剂对 PBT 耐湿热老化效果的影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 99-104.
Cao L, Yin J L, Sun Y Z, *et al.* The influence of anti-hydrolysis agents and toughening agents on the moisture and heat aging resistance of PBT[J]. Engineering Plastic Application, 2021, 49(8): 99-104.

Preparation and Performance of PET/PHB/AP-MMT/PCDI Flame Retardant and Hydrolytic Resistant Composite Materials

Jiajun Tao, Mengnan Xu, Yan Nai, Chenglong Su, Shan Jiang
(*School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

ABSTRACT: Poly (HCCP-co-BPS) microspheres were synthesized by nucleophilic substitution using phosphonitrilic chloride trimer (HCCP) and 4, 4′-dihydroxydiphenyl sulfone (BPS) as raw materials. Using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as modifier and montmorillonite (Na-MMT) as raw material, silane coupling agent modified montmorillonite (AP-MMT) was obtained. Starting from tetramethyl isophthalic diisocyanate (TMXDI), under catalytic conditions, the hydrolysis resistant agent carbodiimide (hereinafter referred to as PCDI) was obtained. Using PHB and AP-MMT as flame retardants, and PCDI as anti hydrolysis agent to PET substrate, PET/PHB/AP-MMT/PCDI flame retardant and hydrolysis resistant composite materials were prepared by melt blending, and the flame retardant and hydrolysis resistant properties of the composite materials were studied. The results show that with the increase of PHB and AP-MMT addition, the flame retardancy of the composite materials is significantly enhanced; after adding PCDI, carboxyl groups in the polyester system are consumed, and the reaction with hydroxyl groups promotes local cross-linking of the material, which significantly improves the hydrolysis resistance and mechanical properties of the material. When the formula is composed of PET/1.5% PHB/2.0% AP-MMT/1.0% PCDI, the limiting oxygen index (LOI) reaches 27.3%, the flame retardant grade is V-0, and the tensile strength retention rate reaches 85% after 96 h of hydrolysis aging, and the content of terminal carboxyl group decreases significantly.

Keywords: polyethylene terephthalate; polyphosphazene; montmorillonite; carbodiimide; flame retardant performance; anti hydrolysis performance