

http://pmse.scu.edu.cn

侧基含磷共聚酯的制备与阻燃性能

宗晨阳^{1,2}, 张涛^{2,3}, 殷亚然^{1,2}, 张先明^{1,2}

(1. 浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江 绍兴 312030; 3. 浙江理工大学 艺术与设计学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 为了解决聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的易燃问题, 以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、对苯醌和碳酸乙烯酯为原料合成了一种侧基含磷阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲-对苯二酚二羟乙基醚(DOPO-HQ-HE)。以对苯二甲酸、乙二醇和此阻燃剂为原料, 通过共聚方式制得兼具良好热性能和阻燃性能的侧基含磷共聚酯。用核磁共振氢谱和傅里叶红外光谱对阻燃剂和共聚酯的结构进行了表征, 通过热重分析、差热分析、极限氧指数、垂直燃烧、锥形量热和拉伸试验等研究了阻燃剂添加量对共聚酯热性能、阻燃性能和力学性能的影响。结果表明, 阻燃剂和共聚酯成功合成, 阻燃剂的引入对共聚酯的热稳定性没有明显影响, 阻燃剂质量分数在5%以内, 共聚酯可以保持良好的力学性能。阻燃剂赋予PET优异的阻燃性、UL-94等级和成炭能力。当阻燃剂质量分数为5%时, 与PET相比, PET-Q₅的LOI值从22.8%提高到32.5%, UL-94达到V-0级别, 总释放热和总生烟量分别降低了34.6%和11.7%, 在590℃残炭量为17.5%。扫描电镜和拉曼光谱显示含磷共聚酯残炭表面的孔洞数量减少, 炭层更加致密。致密的炭层可以隔绝氧气, 阻碍聚酯燃烧, 减少气体和烟雾的释放, 进一步证明了阻燃剂在共聚酯凝聚相的阻燃作用。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 侧基含磷阻燃剂; 含磷共聚酯; 阻燃; 凝聚相

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)02-0042-11

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种重要的热塑性材料, 因其具有强度高、耐疲劳、耐老化、耐腐蚀等优异的物理和化学性能而广泛应用于塑料、薄膜和纤维等领域^[1-3]。然而PET的极限氧指数较低, 容易燃烧。此外, PET在燃烧过程中会产生大量熔滴, 这可能会导致火势蔓延并引发火灾。每年由PET材料引发的火灾不计其数, 对人民生命和财产安全造成了不可估量的破坏, 进一步限制了PET在各个领域的应用。因此, 对PET进行阻燃改性意义重大^[4,5]。

目前, 工业化中最常用的PET阻燃改性方法为共混法和共聚法。共混改性操作简单, 但缺点是阻燃剂与聚酯基体的相容性差, 阻燃效果不具有长久性^[6,7]。Bai等^[8]采用磷/氮基阻燃剂PBPO有效地解决了阻燃剂与PET共混时相容性较差的问题。PBPO

可以与PET形成强氢键, 并且与PET具有相近的熔融温度, 所制备的PET/PBPO复合材料展现出高阻燃性和良好的熔体可纺性。共聚改性属于本征阻燃改性^[9,10], 是通过改变聚酯结构来提高其阻燃性能, 改性后的共聚酯具有永久的阻燃性。Li等^[11]提出了一种对称的功能化单体, 用苯基膦酸对氢氧化镁进行改性, 得到一种本征阻燃剂MH-PPOA, 通过共聚法引入到PET主链上。当MH-PPOA质量分数低于7%时, 对称单体的苯环结构与PET基体具有良好的相容性, P/Mg基的协同效应加快了燃烧过程中炭层的形成, 提高了聚酯的阻燃性。考虑到绿色环保性、阻燃效果持久性以及聚酯材料后续加工的可纺性、染色性, 有机磷系阻燃剂成为当前研究热点^[12,13]。

常见的PET含磷共聚酯, 磷元素大部分位于

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0032

收稿日期: 2024-02-03

基金项目: 浙江省重点研发计划资助项目(2020C01143, 2021C01020)

通讯联系人: 张先明, 主要从事纤维材料研究, E-mail: zhangxm@zstu.edu.cn

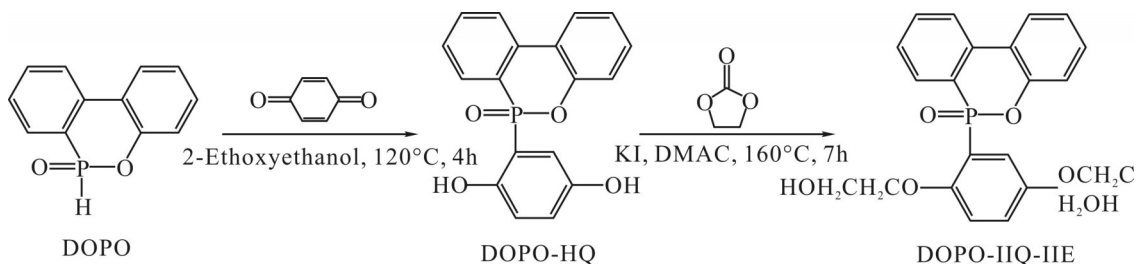


Fig. 1 Synthetic route of DOPO-HQ-HE

PET分子主链上^[14,15]。聚酯在高温燃烧时,磷元素脱落产生的磷酸及其聚合物覆盖在聚酯表面形成致密的炭层,隔绝可燃物与氧气接触,阻碍聚酯燃烧。然而主链磷元素的脱落会导致PET分子链被破坏,引发严重的熔滴现象,有造成二次火灾的隐患。为了解决这一问题,本文设计并合成了一种侧基含磷的阻燃单体,共聚到PET分子链上。当聚酯燃烧时,侧基磷元素的脱落不会影响PET主链结构的规整性,能够在提高PET阻燃性能的同时减少熔滴滴落。当阻燃剂添加量不同时,对不同磷含量PET共聚酯的热性能和阻燃性能进行了测试分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二甲酸(PTA,99%)、乙二醇(EG,>99%)、三氧化二锑(Sb₂O₃,99.5%)、乙酸钠(≥99%)、苯酚(≥99%)、1,1,2,2-四氯乙烷(98%);上海阿拉丁生化科技股份有限公司;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO,97%)、对苯醌(99%)、乙二醇乙醚(>99%)、碳酸乙烯酯(>99%)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC,99%)、碘化钾(KI,≥99%)、抗氧剂1010(94%)、异丙醇(≥99.5%)、甲醇(99.5%);上海麦克林生化科技股份有限公司。

2 L不锈钢聚合反应釜:威海行雨化工机械有限公司;Antaris II型傅里叶变换红外光谱仪:美国Thermo Electron公司;Avance AV 400 MHz型核磁共振波谱仪:瑞士Bruker公司;F101型氧指数分析仪:上海诚卫仪器科技有限公司;IVS400-2型自动黏度测试仪:杭州中旺科技有限公司;SZS-20型微型注塑机:武汉瑞鸣试验仪器有限公司;PerkinElmer 8300型电感耦合等离子体发射光谱仪:珀金埃尔默仪器(上海)有限公司;STA 2500 Regulus型热重分析

仪:德国NETZSCH公司;DSC 3型差示扫描量热仪:瑞士METTLER公司;Sigma 500型场发射扫描电子显微镜:德国ZEISS公司;iCone²⁺型锥形量热仪:英国FTT公司;F241型水平/垂直燃烧仪:上海千实精密机电科技有限公司;LabRAM HR Evolution型拉曼光谱仪:日本Horiba公司;LD25型万能试验机:力试科学仪器有限公司。

1.2 侧基含磷阻燃单体DOPO-HQ-HE的制备

Fig.1所示为侧基含磷阻燃单体DOPO-HQ-HE的合成路线。将DOPO(118.9 g,0.55 mol)和对苯醌(54 g,0.5 mol)加入到500 mL的三口烧瓶中,加入300 mL溶剂乙二醇乙醚,边搅拌边加热至反应物完全溶解,在120 °C持续反应4 h,当出现大量白色固体后停止。将反应所得沉淀物冷却至室温后过滤,用乙二醇乙醚洗涤3次,真空干燥得到粗产品,用适量异丙醇重结晶,真空干燥得到白色粉末状固体DOPO-HQ。将DOPO-HQ(162 g,0.5 mol)、碳酸乙烯酯(132 g,1.5 mol)和催化剂KI(2 g)加入到500 mL的三口烧瓶中,加入100 mL溶剂DMAC,在氮气氛围中边搅拌边加热至160 °C,持续反应8 h,当基本没有气泡产生后停止。反应完毕冷却至室温后,边搅拌边将溶液缓慢滴入去离子水中,将所得沉淀物过滤,用少量甲醇洗涤3次,真空干燥后得到淡黄色粉末状固体DOPO-HQ-HE,产率83%。

1.3 侧基含磷共聚酯PET-Q_n的制备

Fig.2所示为侧基含磷共聚酯的合成路线。采用直接酯化法,将4 mol PTA,5.6 mol EG和占总投料质量0.02%的催化剂Sb₂O₃、0.02%的抗氧剂1010、0.02%的无水乙酸钠以及3%,5%,7%的阻燃单体DOPO-HQ-HE一起加入到2 L聚合反应釜中。向釜内充入氮气并排气3次后维持釜内压力为0.2 MPa,设置搅拌转速为35 r/min,釜内温度保持在220~

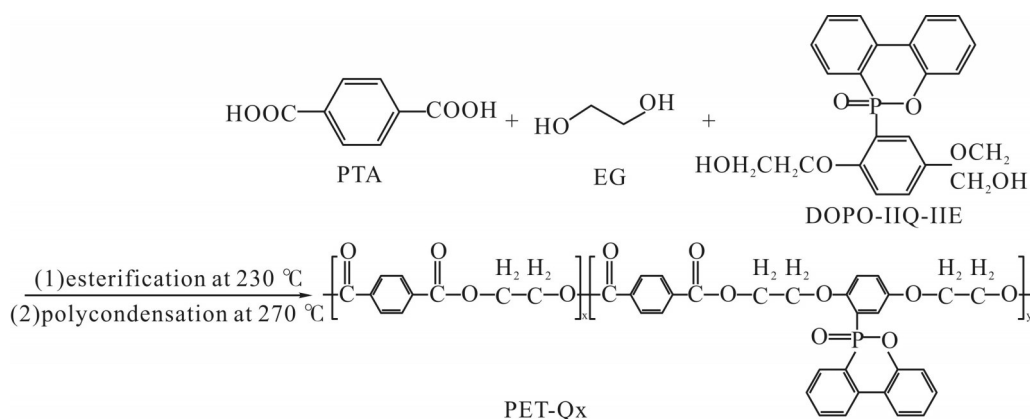


Fig. 2 Synthetic route of flame retardant copolyesters PET-Q_x.

230 °C之间,酯化阶段反应2.5~3.5 h。当釜内压力和分馏柱柱顶温度上升时,通过酯化阀泄压并收集酯化水。当分馏柱柱顶温度随着反应的进行上升又下降至100 °C以下、酯化水出水量达到理论值的90%以上时,酯化阶段结束。

进入缩聚阶段,釜内温度保持在265~275 °C之间,设置搅拌转速为60 r/min,打开真空泵,调节阀门使得釜内真空度在30 min内缓慢降至100 Pa以下,缩聚阶段反应3~4 h。当搅拌电机的功率达到45 W时停止反应并准备出料。出料时通入少量氮气挤出产物,通过水冷、切粒、干燥等工序制得不同磷含量的侧基含磷阻燃共聚酯切片。制得的侧基含磷阻燃共聚酯命名为PET-Q_x,其中x表示在合成共聚酯时添加的阻燃剂DOPO-HQ-HE的质量分数。

1.4 测试与表征

1.4.1 核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析:取适量聚酯样品溶于氘代三氟乙酸试剂,使用核磁共振波谱仪对样品进行测试。测试环境为25 °C,所需磁场为400 MHz。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱分析:利用热压机将聚酯压成薄膜,使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品进行分析。扫描范围为500~4000 cm⁻¹,扫描次数为32次,分辨率为4 cm⁻¹。

1.4.3 ICP-OES 测试:将聚酯样品进行酸消解前处理,采用电感耦合等离子体发射光谱仪对样品中的磷元素含量进行测定。

1.4.4 特性黏度测试:取适量聚酯样品溶解于适量质量比为1:1的苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷混合溶剂中,采

用自动黏度测试仪对样品进行特性黏度[η]的测定。

1.4.5 热重分析:取适量聚酯样品置于热分析坩埚中,使用热重分析仪(TGA)对样品进行分析。测试在氮气环境中进行,氮气流速为40 mL/min,升温速率为10 °C/min,升温范围为25~600 °C。

1.4.6 差示扫描量热分析:取适量聚酯样品置于热分析坩埚中,使用差示扫描量热仪(DSC)对样品进行测试。先进行第1次升温消除热历史,降温至25 °C后再次升温得到第2次升温曲线。测试在氮气环境中进行,氮气流速为40 mL/min,升降温速率为10 °C/min,升温范围为25~300 °C。

1.4.7 极限氧指数测试:依据国标GB/T 2406.2-2009《塑料-用氧指数法测定燃烧行为-第2部分:室温试验》,使用氧指数分析仪对聚酯进行极限氧指数(LOI)测试。测试方法为将试样垂直固定在向上流动的氧、氮混合气体的透明燃烧筒里,点燃试样顶端,通过试样燃烧时间测定刚好维持试样燃烧所需要的最低氧浓度。试样尺寸为120 mm×6.5 mm×3.2 mm。

1.4.8 垂直燃烧测试:依据国标GB/T 2408-2008《塑料-燃烧性能的测定-水平法和垂直法》,使用垂直燃烧仪对聚酯进行垂直燃烧(UL-94)测试。测试方法为将试样的一端固定在垂直夹具上,点燃试样另一端。通过记录余焰、余辉时间和燃烧物滴落情况测定试样的垂直燃烧等级。试样尺寸为125 mm×13 mm×3 mm。

1.4.9 锥形量热仪(CCT)测试:依据ISO 5660-1:2015《对火反应试验-热释放、产烟量和质量损失-第

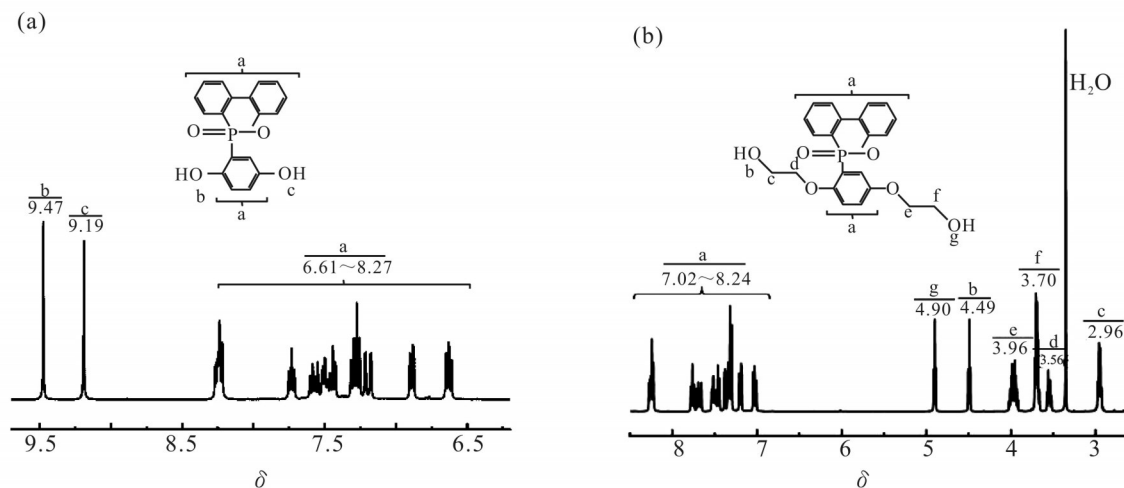


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) DOPO-HQ and (b) DOPO-HQ-HE

1 部分:热释放速率(锥形量热仪法)和烟雾产生率(动态测量)》,使用 iCone $^{2+}$ 型锥形量热仪测定试样的燃烧性能。试样尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$,热流量为 35 kW/m^2 。

1.4.10 场发射扫描电子显微镜分析:取适量锥形量热测试后的聚酯残炭进行喷金前处理,实现涂层导电。使用场发射扫描电子显微镜(SEM)在 2 kV 的加速电压下对炭层表面形貌进行表征,并通过能谱分析(EDS)表征残炭表面的元素分布。显微镜放大倍数为 $100\times$ 。

1.4.11 拉曼光谱分析:取适量锥形量热测试后的聚酯残炭,使用拉曼光谱仪对残炭进行拉曼光谱测试。测试激光波长为 532 nm ,波数范围为 $500\sim 2500\text{ cm}^{-1}$,扫描3次。

1.4.12 力学性能测试:依据国标 GB/T 1040-92《塑料拉伸性能试验方法》,使用万能试验机对聚酯样品进行力学性能测试。每组样品测试5次,取平均值。试样尺寸为 $40\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$,形状为哑铃型,拉伸速率为 10 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 侧基含磷阻燃单体 DOPO-HE 和 DOPO-HQ-HE 的结构表征

Fig.3 为中间体 DOPO-HQ(a)和侧基含磷阻燃单体 DOPO-HQ-HE(b)的核磁共振氢谱图。如 Fig.3(a)所示, $\delta 6.61\sim 8.27$ (a)处的峰为 DOPO-HQ 苯环上的氢, $\delta 9.19$ (c)和 9.47 (b)处的2个单峰为 DOPO-HQ 上

的2个酚羟基特征峰。如 Fig.3(b)所示, $\delta 7.02\sim 8.24$ (a)处的峰为阻燃单体 DOPO-HQ-HE 苯环上的氢, $\delta 2.96\sim 3.96$ (c~f)处的峰为 DOPO-HQ-HE 主链上的亚甲基氢峰,与中间体 DOPO-HQ 相比,阻燃单体 DOPO-HQ-HE 中2个酚羟基特征峰消失, $\delta 4.49$ (b)和 4.90 (g)处出现了2个醇羟基特征峰。综上,核磁共振氢谱的结果证明本文采用的单体合成路线可以成功制备侧基含磷阻燃单体 DOPO-HQ-HE。

2.2 侧基含磷共聚酯 PET-Q_x 的结构表征和基本性能

Fig.4 为 PET 和 PET-Q_x 的红外光谱和核磁共振氢谱图。如 Fig.4(a)所示,所有共聚酯在 3437 cm^{-1} 处均出现 $-\text{COOH}$ 中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰,在 2965 cm^{-1} 处均出现聚酯主链的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰,在 1713 cm^{-1} 处均出现聚酯主链 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。与 PET 相比,在 936 cm^{-1} 处出现的特征峰为阻燃单体的 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,在 760 cm^{-1} 和 603 cm^{-1} 处的特征峰为阻燃单体的 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰。如 Fig.4(b)所示,与 PET 相比, $\delta 6.85\sim 7.75$ (c~d)处的峰为阻燃单体苯环上的氢, $\delta 3.63\sim 3.89$ (e)处的峰为聚酯主链上阻燃单体的亚甲基氢峰。综上,聚酯的红外光谱和核磁共振氢谱图证明成功合成了侧基含磷共聚酯 PET-Q_x。

Tab.1 所示为 PET 和 PET-Q_x 的 ICP-OES 磷含量测试结果和特性黏度的基本参数。PET 和 PET-Q_x 的特性黏度均维持在 $0.5\sim 0.7\text{ dL/g}$ 。根据测试结果可知,实际磷元素含量随着阻燃剂含量的增加而增

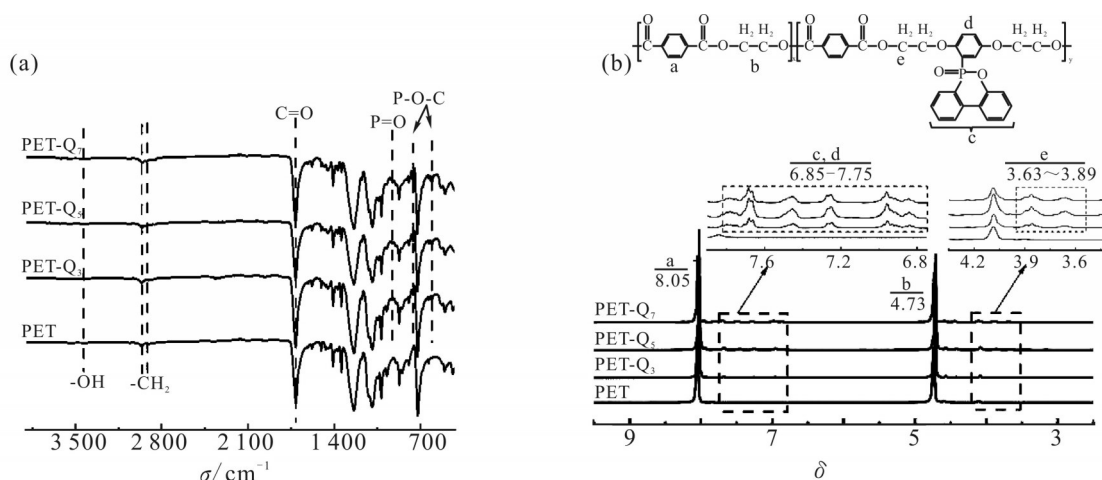


Fig. 4 (a) FT-IR and (b) $^1\text{H-NMR}$ spectra of PET and PET- Q_x .

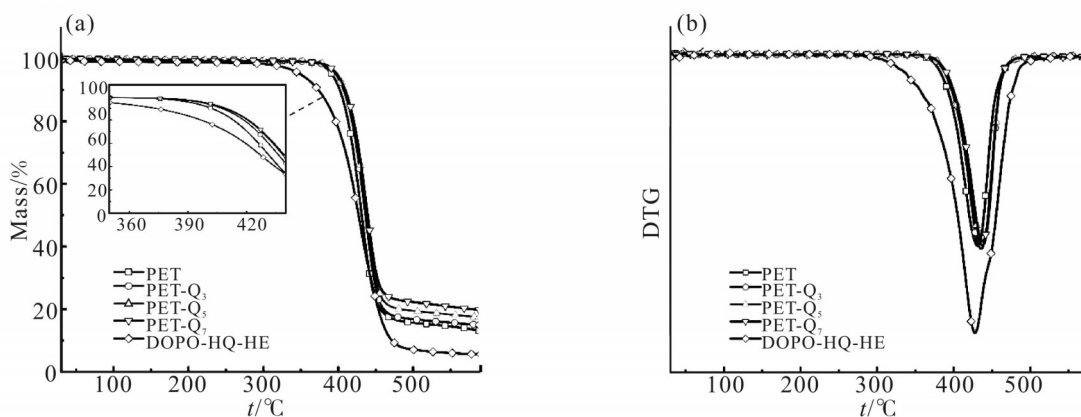


Fig. 5 (a) TGA and (b) DTG curves of DOPO-HQ-HE, PET and PET- Q_x .

Tab. 1 Specifications of PET and PET- Q_x .

| Sample | Mass fraction of flame retardant/% | Content of P element $\times 10^6$ | | Intrinsic viscosity / $(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$ |
|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------|---|
| | | Theory | Reality | |
| PET | 0 | | | 0.618 |
| PET- Q_3 | 3 | 3899 | 3314 | 0.595 |
| PET- Q_5 | 5 | 6314 | 5651 | 0.583 |
| PET- Q_7 | 7 | 8594 | 7262 | 0.574 |

加,但均低于理论磷元素含量,仅有理论值的80%~90%。主要原因是在合成聚酯时,酯化阶段出水量达到理论值的90%即认为酯化结束,进入缩聚阶段后,未完全反应的阻燃单体及一些小分子低聚物由于抽真空而脱离反应体系导致实际磷元素含量降低。

2.3 侧基含磷共聚酯PET- Q_x 的热性能分析

Fig.5为阻燃单体DOPO-HQ-HE, PET和PET- Q_x 的热重曲线,其数据如Tab.2所示。通常以 $T_{5\%}$ (质量损失为5%处的温度)表示物质的初始分解温度, T_{\max} 表示物质的最大分解速率温度。阻燃单体DOPO-HQ-HE在氮气环境中的 $T_{5\%}$ 达到了350.2 °C,热稳定性良好。在利用聚合反应釜合成PET- Q_x 时,酯化阶段温度为220~230 °C,缩聚阶段温度为270~

275 °C。在此温度下,DOPO-HQ-HE 均不会发生降解,满足聚酯合成时所需温度。在氮气环境中,与PET相比,阻燃单体的引入使得PET-Q_x的T_{5%}和T_{max}都有所提高,并且随着阻燃剂含量的增加而升高,T_{5%}最高提升了7 °C。这说明阻燃单体的引入不会降低PET的分解温度,聚酯的热稳定性良好。PET-Q_x在590 °C时的残炭量也随着阻燃单体含量的增加而增加,与PET相比,PET-Q₇的残炭量从13.1%提高到19.8%。这说明阻燃单体的引入对共聚酯的成炭能力起到了积极作用,残炭量的增加使得聚酯在燃烧过程中形成了致密的炭层,隔绝了氧气和热量传递,达到了阻燃效果。

Tab. 2 TGA and DTG data of DOPO-HQ-HE,PET and PET-Q_x

| Sample | T _{5%} /°C | T _{max} /°C | Char residue at 590 °C/% |
|--------------------|---------------------|----------------------|--------------------------|
| PET | 391.7 | 431.4 | 13.1 |
| PET-Q ₃ | 396.9 | 436.1 | 15.0 |
| PET-Q ₅ | 398.5 | 437.7 | 17.5 |
| PET-Q ₇ | 398.7 | 438.0 | 19.8 |
| DOPO-HQ-HE | 350.2 | 431.3 | 5.1 |

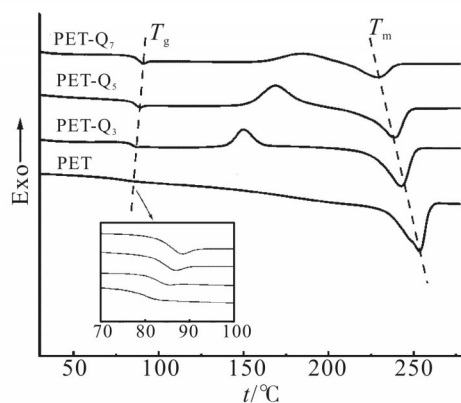


Fig. 6 DSC curves of PET and PET-Q_x

Fig.6所示DSC曲线为PET和PET-Q_x的DSC升温曲线,其数据如Tab.3所示。PET玻璃化转变温度为80.3 °C,随着阻燃单体的引入,PET-Q_x的玻璃化转变温度有所提高,且随着阻燃剂含量的增加而增加,最高提升了6.6 °C。主要原因是阻燃单体DOPO-HQ-HE中含有苯环,苯环结构呈刚性,将此单体引入到PET中使得PET-Q_x分子链的柔性变差,因此玻璃化转变温度升高。与PET相比,PET-Q_x的熔点随着阻燃剂含量的增加而降低,最大降幅达到了

24.3 °C。主要原因是阻燃剂的引入使得PET的对称结构遭到破坏,分子链不再具有高度规整性,导致阻燃共聚酯的结晶能力下降,达到熔融状态所需能量降低,因此PET-Q_x的熔点降低。PET和PET-Q_x的结晶度由式(1)计算^[16]

$$\theta = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \quad (1)$$

式中: ΔH_f =熔融热焓-重结晶焓,J/g; $\Delta H_{100\%}$ ——PET完全结晶的理论熔融热焓,140 J/g; θ ——结晶度,%。

根据式(1)计算得到PET的结晶度为23%,PET-Q₃,PET-Q₅和PET-Q₇的结晶度分别为15%,9%和4%。

Tab. 3 DSC data of PET and PET-Q_x

| Sample | T _g /°C | T _m /°C | θ % |
|--------------------|--------------------|--------------------|------------|
| PET | 80.3 | 253.8 | 23 |
| PET-Q ₃ | 84.0 | 242.8 | 15 |
| PET-Q ₅ | 85.2 | 239.0 | 9 |
| PET-Q ₇ | 86.9 | 229.5 | 4 |

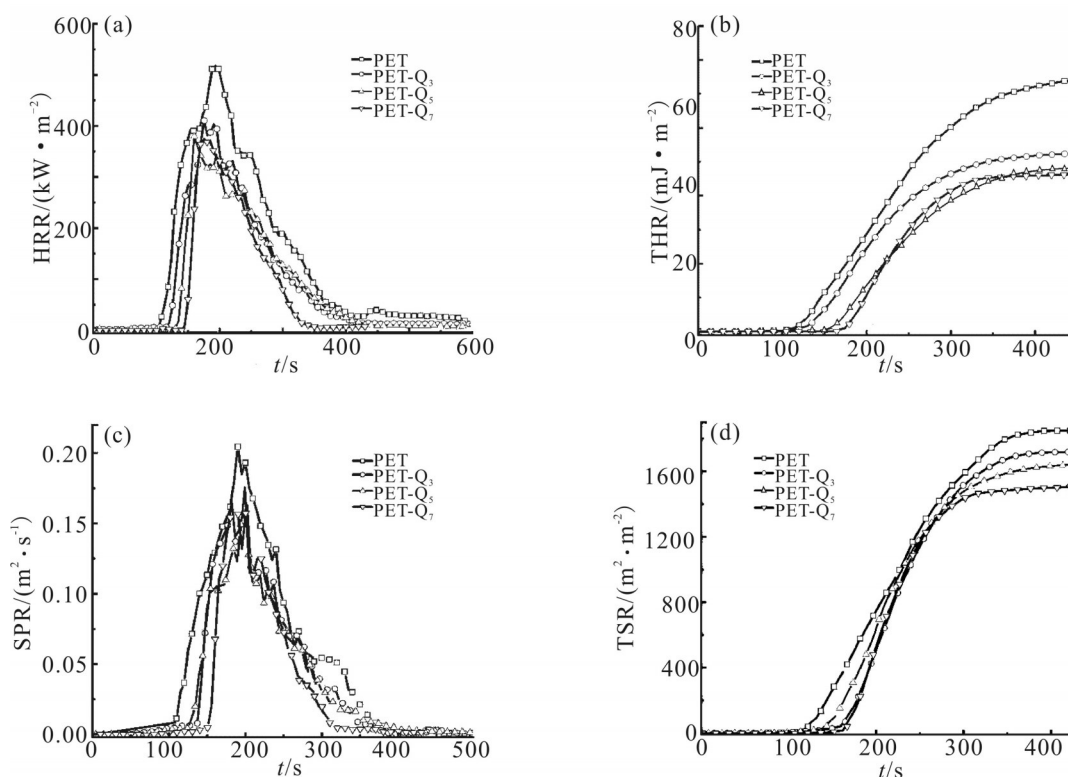
θ : crystallinity of copolyesters

2.4 侧基含磷共聚酯PET-Q_x的阻燃性能分析

极限氧指数测试和垂直燃烧试验是评价材料阻燃性的通用方法。Tab.4所示为PET和PET-Q_x的极限氧指数和垂直燃烧测试结果。PET极限氧指数仅为22.8%,在燃烧过程中几乎没有自熄灭,持续燃烧直至样条全部燃尽,同时伴有大量熔滴快速滴落,熔滴可以点燃脱脂棉,根据UL-94试验标准没有阻燃等级。当阻燃剂含量为3%时,PET-Q₃第1次点燃后燃烧时间大于10 s,第2次点燃后燃烧时间小于10 s,熔滴数量显著减少且不能点燃脱脂棉,根据UL-94试验标准达到V-1级别。当阻燃剂含量为5%和7%时,PET-Q₅和PET-Q₇第1次和第2次点燃后燃烧时间均小于10 s,燃烧过程中熔滴总数量仅有5~8滴且不能点燃脱脂棉,根据UL-94试验标准均达到V-0等级。加入阻燃剂的PET-Q_x在燃烧过程中仍伴随着熔滴滴落,但熔滴数量相较于PET大幅度减少,抗熔滴性能得到改善。PET-Q_x的极限氧指数随着阻燃剂含量的增加而增加,当阻燃剂含量为3%时,PET-Q₃的极限氧指数为29.0%,相比PET提高了6.2%;当阻燃剂含量为7%时,PET-Q₇的极限氧指数达到了32.8%。结果表明,阻燃单体DOPO-HQ-HE的引入

Tab. 4 LOI and UL-94 test of PET and PET-Q_x

| Sample | LOI/% | UL-94 | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------------------|-------------|--------------|-------|
| | | t/s | t _s /s | Molten drop | Light cotton | Grade |
| PET | 22.8 | >10 | >10 | yes | yes | |
| PET-Q ₃ | 29.0 | >10 | <10 | yes | no | V-1 |
| PET-Q ₅ | 32.5 | <10 | <10 | yes | no | V-0 |
| PET-Q ₇ | 32.8 | <10 | <10 | yes | no | V-0 |

Fig. 7 (a) HRR, (b) THR, (c) SPR and (d) TSR curves of PET and PET-Q_x

使得PET-Q_x拥有良好的阻燃能力。

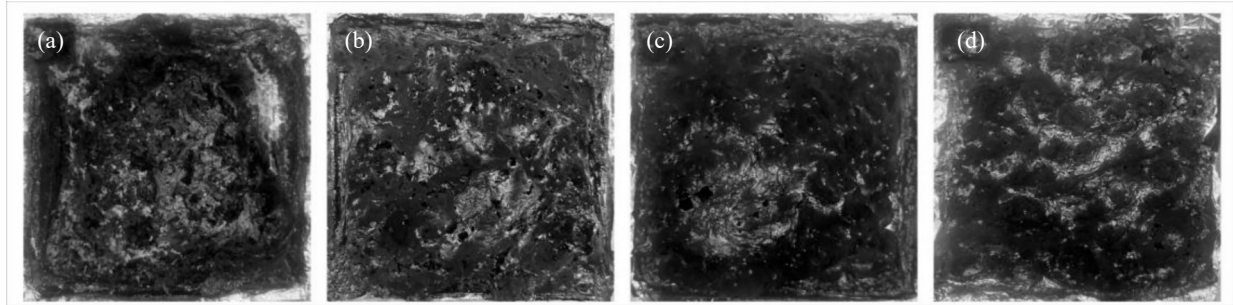
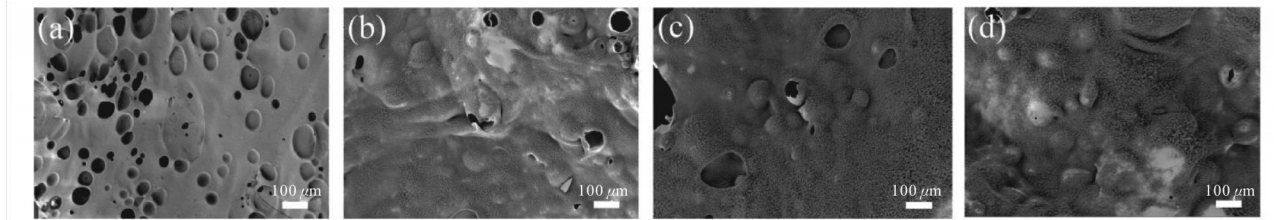
锥形量热测试是评价聚酯燃烧过程的一种比较全面的方法。Fig.7(a~d)为PET和PET-Q_x的热释放速率(HRR)、总释放热(THR)、烟生成速率(SPR)和总生烟量(TSR)曲线,其数据如Tab.5所示。PET的点火时间为95 s,随着阻燃剂的加入,PET-Q_x的点火时间显著增加,最高提升了61 s。这说明将阻燃剂单体DOPO-HQ-HE引入到PET分子链上能有效地提高PET-Q_x的耐高温性。PET-Q₇样品的热释放速率峰值(pHRR)从522.74 kW/m²下降到359.61 kW/m²,THR也从73.89 MJ/m²下降到46.35 MJ/m²,相较于PET减少了37.27%。其原因主要是PET-Q_x在燃烧过程中

生成的磷酸聚合物作为脱水剂能够促进聚酯脱水碳化,形成致密的保护性炭层覆盖在聚酯表面,作为隔热层抑制热传递。因此PET-Q_x整个燃烧过程变得缓慢,燃烧时间增加,热释放量降低。PET-Q₇的烟生成速率峰值(pSPR)从0.20 m²/s下降到0.16 m²/s,TSR从1859.48 m²/m²下降到1505.81 m²/m²,相较于PET减少了19.02%。PET的燃烧过程快速且剧烈,降解过程中的不完全燃烧产生了苯及其衍生物、可燃性气体和大量的烟释放。阻燃单体的引入使得PET-Q_x在燃烧过程中形成致密的保护性炭层,减少了可燃性气体和烟的释放。

通过对残炭表面的形貌分析和元素分布可以判

Tab. 5 Cone calorimetric data of PET and PET-Q_x

| Sample | Ignition time/s | pHRR/(kW·m ⁻²) | THR/(MJ·m ⁻²) | Reduction of THR/% | pSPR/(m ² ·s ⁻¹) | TSR/(m ² ·m ⁻²) | Reduction of TSR/% |
|--------------------|-----------------|----------------------------|---------------------------|--------------------|---|--|--------------------|
| PET | 95 | 522.74 | 73.89 | | 0.20 | 1859.48 | |
| PET-Q ₃ | 120 | 410.70 | 52.58 | 28.84 | 0.16 | 1718.90 | 7.56 |
| PET-Q ₅ | 156 | 379.27 | 48.36 | 34.55 | 0.17 | 1642.64 | 11.66 |
| PET-Q ₇ | 143 | 359.61 | 46.35 | 37.27 | 0.16 | 1505.81 | 19.02 |

Fig. 8 Digital photos of residual carbon of PET and PET-Q_x: (a) PET; (b) PET-Q₃; (c) PET-Q₅; (d) PET-Q₇Fig. 9 SEM images of residual carbon of PET and PET-Q_x: (a) PET; (b) PET-Q₃; (c) PET-Q₅; (d) PET-Q₇

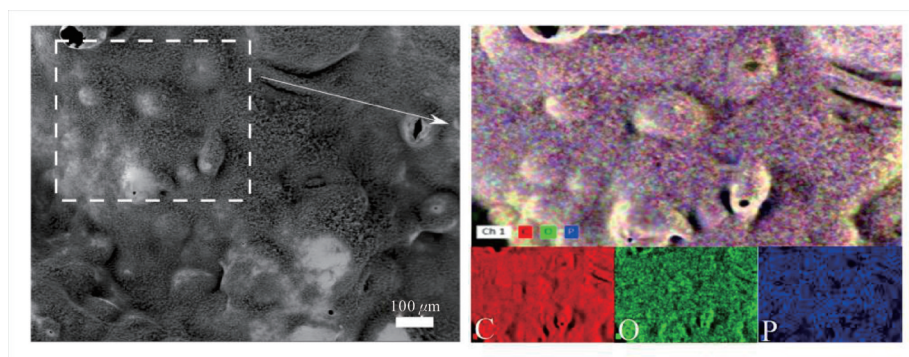
断阻燃剂对PET的影响。Fig.8和Fig.9分别为PET和PET-Q_x锥形量热测试后残炭表面的数码照片和SEM图片。如Fig.8(a)和Fig.9(a)所示,PET残炭表面存在许多大小不一、形状不规则的孔隙结构,炭层松散。主要原因是PET的残炭量较低,燃烧时产生的气体向外扩散时会冲破炭层,形成大小不一的孔洞。如Fig.8(b~d)和Fig.9(b~d)所示,当引入阻燃单体后,PET-Q_x残炭表面的孔洞数量明显减少,出现囊泡,炭层更加致密。主要归因于含磷阻燃剂在聚酯凝聚相的阻燃作用。含磷共聚酯在燃烧时产生的磷酸聚合物促进聚酯脱水炭化,在聚酯表面形成致密的保护性炭层,隔绝氧气和热量的传递,减少可燃气体的释放^[4]。随着阻燃剂含量的增加,PET-Q_x的残炭量也越来越大,炭层也更加致密,产生的气体难以冲破炭层,在炭层中形成凸起的孔洞,阻碍气体和热量传递,起到有效的阻燃效果。

Fig.10为PET-Q₇残炭表面的EDS元素分布图。随着阻燃单体引入到PET分子链中,共聚酯残炭表面的C,O和P元素分布均匀。从EDS测试中可以得到共聚酯残炭表面C,O和P元素的实际含量,其元素归一化质量如Tab.6所示。磷元素的理论含量由式(2)计算^[17]

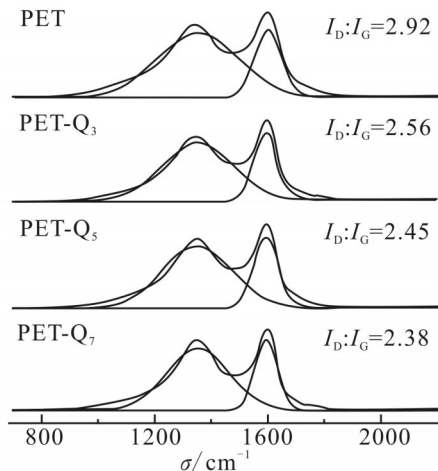
$$P/\% = \frac{Ar(P)}{Mr(\text{DOPO-HQ-HE})} \times \frac{m(\text{DOPO-HQ-HE})}{m(\text{PET}) + m(\text{DOPO-HQ-HE})} \quad (2)$$

式中: A_r ——物质相对原子质量; M_r ——物质相对分子质量; m ——物质的质量。

根据Tab.6中数据可知,聚酯残炭表面实际磷元素含量和理论磷元素含量非常接近,结合磷元素在聚酯残炭表面均匀分布,进一步证明了磷元素在聚酯凝聚相的阻燃作用。

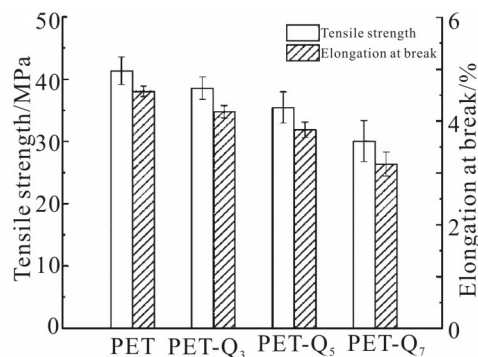
Fig. 10 EDS images of residual carbon of PET-Q₇Tab. 6 EDS data of residual carbon of PET and PET-Q_x

| Sample | Normalized quality of element/% | | | |
|--------------------|---------------------------------|-------|------------|-----------|
| | C | O | P(Reality) | P(Theory) |
| PET | 84.31 | 15.69 | 0 | 0 |
| PET-Q ₃ | 82.62 | 14.17 | 3.21 | 3.15 |
| PET-Q ₅ | 84.08 | 12.16 | 3.76 | 3.72 |
| PET-Q ₇ | 77.43 | 18.18 | 4.39 | 4.43 |

Fig. 11 Raman spectrograms of residual carbon of PET and PET-Q_x

通过拉曼光谱测试可以进一步研究聚酯残炭的炭层结构,分析残炭的石墨化程度,揭示阻燃剂在聚酯凝聚相的阻燃作用。Fig.11所示为PET和PET-Q_x锥形量热测试后残炭的拉曼光谱图。由图可知,1346 cm⁻¹处出现的特征峰为无序炭形成的D峰,1591 cm⁻¹处出现的特征峰为有序晶体炭形成的G峰,通过曲线拟合得到D峰和G峰的峰面积之比(I_D/I_G)。PET残炭的 I_D/I_G 值为2.92,随着阻燃剂的引入,PET-Q_x残炭的 I_D/I_G 值均低于PET,且随着阻燃剂含

量的增加而减少,PET-Q₇残炭的 I_D/I_G 值降低到2.38。 I_D/I_G 值越小,说明残炭的石墨化程度越高,炭层越致密且稳定。致密的炭层可以作为保护层提高聚酯的阻燃性能。

Fig. 12 Tensile strength and elongation at break of PET and PET-Q_x

2.5 侧基含磷共聚酯PET-Q_x的力学性能分析

Fig.12所示为PET和PET-Q_x的拉伸强度和断裂伸长率。由图可知,纯PET的拉伸强度和断裂伸长率分别为41.35 MPa和4.57%。随着阻燃单体的引入,PET-Q_x的拉伸强度和断裂伸长率都随着阻燃单体含量的增加而降低。主要原因是阻燃单体中含有刚性苯环结构,本该有利于拉伸强度的增加,但随着

阻燃单体含量增加,PET-Q_x的结晶能力下降,使得共聚酯的拉伸强度和断裂伸长率有所降低。尽管如此,当阻燃单体含量为3%和5%时,PET-Q₃和PET-Q₅的拉伸强度仍然有38.57 MPa和35.46 MPa,断裂伸长率分别为4.18%和3.83%,与纯PET相比降低不多。当阻燃单体含量为7%时,PET-Q₇的拉伸强度为30.06 MPa,断裂伸长率为3.17%,相较于纯PET分别降低了27.30%和30.63%,其力学性能受到了一定的影响。因此,当阻燃单体含量在5%以内时,PET-Q_x可以保持良好的力学性能。

3 结论

(1)本文成功合成了一种侧基含磷阻燃剂DOPO-HQ-HE,通过直接酯化法将此阻燃剂共聚到PET分子链上,制备出了兼具优异热性能和阻燃性能的PET共聚酯。

(2)随着DOPO-HQ-HE的引入,PET共聚酯在高温下的热稳定性良好,成炭能力增加,在590 °C残炭量最高提升了6.7%,玻璃化转变温度提高,熔点和结晶度有所下降。

(3)DOPO-HQ-HE的引入使得PET共聚酯的阻燃性能得到改善。极限氧指数从PET的22.8%最高提升到32.8%。PET-Q₅和PET-Q₇的UL-94测试达到V-0级别,熔滴现象得到缓解。PET-Q₇的点火时间相较于PET提高了48 s,总释放热降低了37.27%,总生烟量也降低了19.02%。SEM和拉曼光谱显示PET-Q_x残炭表面的孔洞数量减少,炭层更加致密,揭示了DOPO-HQ-HE在聚酯凝聚相的阻燃机理。DOPO-HQ-HE赋予PET优异的热性能和阻燃性能,阻燃剂含量在5%以内,PET共聚酯保持良好的力学性能,可以应用于塑料、薄膜和纤维等领域。

参考文献:

- [1] Sharifian S, Asasian K N. Polyethylene terephthalate (PET) waste to carbon materials: theory, methods and applications[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 163: 105496.
- [2] Sousa A F, Patricio R, Terzopoulou Z, *et al.* Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 8795-8820.
- [3] Gorak P, Postawa P, Trusilewicz L N. Lightweight composite aggregates as a dual end-of-waste product from PET and anthropogenic materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 256: 120366.
- [4] Liu B W, Zhao H B, Wang Y Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2107905.
- [5] Salmeia K A, Gooneie A, Simonetti P, *et al.* Comprehensive study on flame retardant polyesters from phosphorus additives[J]. Polymer degradation and stability, 2018, 155: 22-34.
- [6] Guan Q, Deng X, Zhang H, *et al.* Intrinsic flame retarding and non-dripping liquid crystal polyethylene terephthalate copolyesters for fire safety system[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139329.
- [7] 田秀娟,王进进,王忠卫,等. 聚磷酸酯阻燃剂的合成及阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 18-23.
- Tian X J, Wang J J, Wang Z W, *et al.* Synthesis and properties of polyphosphoester flame retardant poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(1): 18-23.
- [8] Bai Z, Wang Z, Wu D, *et al.* A thermostable phosphorus/nitrogen-based flame retardant with enhanced compatibility with PET[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 218: 110581.
- [9] Li J, Zeng X, Kong D, *et al.* Synergistic effects of a novel silicon-containing triazine charring agent on the flame-retardant properties of poly(ethylene terephthalate)/hexakis(4-phenoxy)cyclotriphosphazene composites[J]. Polymer Composites, 2018, 39: 858-868.
- [10] 王照颖,魏建斐,王锐. 氧化石墨烯改性阻燃聚酯的非等温结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 57-66.
- Wang Z Y, Wei J F, Wang R. Nonisothermal crystallization kinetics of graphene oxide modified flame retardant polyester[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 57-66.
- [11] Li X, Guan J, Zeng W, *et al.* Effects of a symmetrical inorganic-organic monomer on the flame retardancy and mechanical properties of polyethylene terephthalate copolymers[J]. European Polymer Journal, 2022, 171: 111174.
- [12] Silva V B, Santos Y H, Hellinger R, *et al.* Organophosphorus chemical security from a peaceful perspective: sustainable practices in its synthesis, decontamination and detection[J]. Green Chemistry, 2022, 24: 585-613.
- [13] Wang X, Zhu Q, Yan X, *et al.* A review of organophosphate flame retardants and plasticizers in the environment: analysis, occurrence and risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2020, 731: 139071.
- [14] Ma T, Wang R, Wang W, *et al.* Studies on the thermal degradation mechanism of polyethylene terephthalate and its 2-carboxy ethyl (phenyl) phosphinic acid copolymers[J]. Polymer

- Degradation and Stability, 2022, 206: 110185.
- [15] 万苏影, 包建娜, 王滢, 等. 含磷阻燃共聚酯的熔融增黏反应及其动力学[J]. 纺织学报, 2021, 42(11): 9-16.
- Wan S Y, Bao J N, Wang Y, *et al.* Melt polycondensation and kinetics of phosphorus containing flame retardant copolyesters [J]. Journal of Textile Research, 2021, 42(11): 9-16.
- [16] Myrthy N S. Experimental techniques for understanding polymer crystallization[M]//Crystallization in multiphase polymer systems. Elsevier, 2018: 49-72.
- [17] Wang J, Tang H, Yu X, *et al.* Reactive organophosphorus flame retardant for transparency, low- flammability, and mechanical reinforcement epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50536.

Preparation and Flame Retardant Properties of Copolyesters Containing Phosphorus Linked Side Groups

Chenyang Zong^{1,2}, Tao Zhang^{2,3}, Yaran Yin^{1,2}, Xianming Zhang^{1,2}

(1. State-Local Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Material and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312030, China; 3. School of Art & Design, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: In order to solve the flammable problem of poly(ethylene terephthalate) (PET), a flame retardant, 2-(6-oxido-6H-dibenz<c,e>-1,2-oxa-phosphorin-6-yl)-1,4-hydroxyethoxyphenylene (DOPO-HQ-HE), was synthesized by using 9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthrene-10-oxide (DOPO), p-benzoquinone and ethylene carbonate as raw materials. Copolyesters with good thermal and flame retardant properties were synthesized by copolymerization of terephthalic acid, ethylene glycol and this flame retardant. The structures of flame retardant and copolyesters were characterized by ¹H-NMR and FT-IR. The thermal properties, flame retardant properties and mechanical properties of copolyesters with different flame retardant contents were investigated by thermogravimetric analysis test (TGA), differential scanning calorimetry test (DSC), limiting oxygen index (LOI), UL-94, cone calorimeter test (CCT) and tensile test. The results show that the flame retardant and copolyesters were successfully synthesized. The effect on the thermal decomposition performance of copolyesters with the introduction of flame retardant is not obvious. When the flame retardant mass fraction is within 5%, copolyesters can maintain great mechanical properties. Flame retardant gives PET excellent flame retardant properties, UL-94 grade and carbon forming capability. When flame retardant mass fraction is 5%, LOI of PET-Q₅ increases from 22.8% to 32.5%, UL-94 grade meets V-0, the total heat release (THR) and total smoke rate (TSR) respectively decrease by 34.6% and 11.7%, and the residual carbon increases 4.4% at 590 °C compared with PET. SEM and Raman show that the number of holes on the residual carbon surface of copolyesters is reduced, and the carbon layer becomes denser. The dense carbon layer can isolate oxygen, hinder the combustion of copolyesters, reduce the release of gas and smoke, which further proves the effect of this flame retardant on the condensed phase of copolyesters.

Keywords: poly(ethylene terephthalate); flame retardant containing phosphorus linked side groups; copolyesters containing phosphorus; flame retardant; condensed phase