

· 研究简报 ·

一种新型阻燃抗熔滴共聚酯的合成及表征^{*}

郭德明 敬新柯 吴嘉宁 欧影轻 翟飞玉 陈 力 王玉忠^{**}

(四川大学化学学院 环境友好高分子材料教育部工程中心
环保型高分子材料国家地方联合工程实验室 成都 610064)

摘 要 双酚 A 与碳酸乙烯酯反应得到改性单体双(羟乙基)双酚 A (BHEEB), BHEEB 与对苯二甲酸、乙二醇及阻燃剂[(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1, 2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)通过无规共聚合成了一种新型阻燃共聚酯 PBPET. 用¹H-NMR、ICP-AES 对共聚酯的结构进行了表征, 用热重分析(TGA)、氧指数(LOI)测定、垂直燃烧测试等对共聚酯的热稳定性、阻燃性和熔滴行为进行了研究. 结果表明, BHEEB 可以提高共聚酯的热稳定性, 含 5 mol% BHEEB 与 4.8 mol% DDP 的共聚酯 P_{4.8}B₅PET, 其 TGA 测试中 600℃ 下氮气氛残炭(wt_R⁶⁰⁰)可达 18.0%. 燃烧测试表明, P_{4.8}B₅PET 的 LOI 值可达 37.0, 垂直燃烧达 V-0 级, 并且改性单体 BHEEB 的引入还能有效地改善聚酯燃烧时的熔滴行为.

关键词 共聚酯, 阻燃, 抗熔滴, 双(羟乙基)双酚 A

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为产量最大的热塑性聚酯, 被广泛应用于不同领域^[1, 2]. 然而, 由于 PET 固有的易燃性, 使其在一些重要领域, 如电子器件、阻燃防护服与军服、交通工具内的纺织品、宾馆装饰织物等的应用受到了限制, 因此 PET 的阻燃化越来越受到重视. 目前用于 PET 聚酯的无卤阻燃剂主要是磷系阻燃剂^[3-7], 而这类阻燃剂实现阻燃作用的一个重要途径是靠促进 PET 熔滴, 使着火部分离开火源、增加燃烧的 PET 表面的质量损耗和热损耗达到阻燃的目的^[7]. 可是, 在很多应用领域(如军服和防护服等), 必须避免熔滴的产生, 因此采用传统的含磷阻燃剂对聚酯进行阻燃就不可避免地遇到抗熔滴难于解决的问题^[8-13]. 本文采用双酚 A 与碳酸乙烯酯直接反应得到改性单体双(羟乙基)双酚 A (BHEEB), 通过无规共聚的方法将其与阻燃单体[(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1, 2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)引入到 PET 主链当中, 合成了一种具有一定抗熔滴效果的新型阻燃共聚酯 PBPET, 并对 PBPET 的热稳定性、阻燃性和抗熔滴性进行了研究^[14-16].

1 合成

1.1 改性单体 BHEEB 的合成^[16]

BHEEB 的合成反应参照文献^[16]. 将 214.0 g 双酚 A (1 mol), 90.0 g 碳酸乙烯酯(2 mol, 略微过量)和 2.0 g 催化剂碘化钾加入到三口瓶中, 油浴加热到 160℃, 待瓶中固体完全熔融后开启磁力搅拌; 当反应进行到三口瓶内熔融物中基本无气泡冒出时停止. 反应全程通氮气进行保护. 产物用 500 mL 氢氧化钠溶液(1 mol/L)洗 2 次, 用蒸馏水洗两次, 抽滤, 烘干后得白色颗粒状固体, 产率 85%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.15 (4H, d), 6.80 (4H, d), 4.10 (4H, t), 3.90 (4H, t), 1.65 (6H, s).

1.2 共聚酯的合成

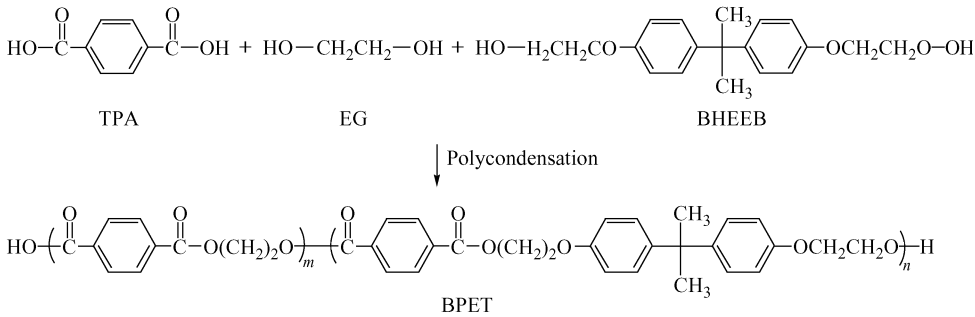
PET 和 P_{4.8}PET(指由 4.8 mol% DDP 参与共聚获得的共聚酯)的制备方式按我们过去报道的进行^[8, 12], B₅PET 和 P_{4.8}PET 的合成方程式见示意图 1 与示意图 2. 以 P_{4.8}B₅PET(指同时由 5 mol% BHEEB 和 4.8 mol% DDP 参与共聚获得的共聚酯)的合成为例: 在 WHF 型 2 L 标准缩聚反应釜内加入 431.85 mL 乙二醇(EG), 然后在搅拌下将 860.0 g 对苯二甲酸(TPA)、85.88 g (5 mol%)改性单体 BHEEB 和 89.62 g 阻燃单体[(6-氧代-6H-二苯并[c, e][1, 2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)加入到釜中. 再用高氮置

^{*} 2012-02-01 收稿, 2012-04-20 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50933005 和 20824024)资助项目.

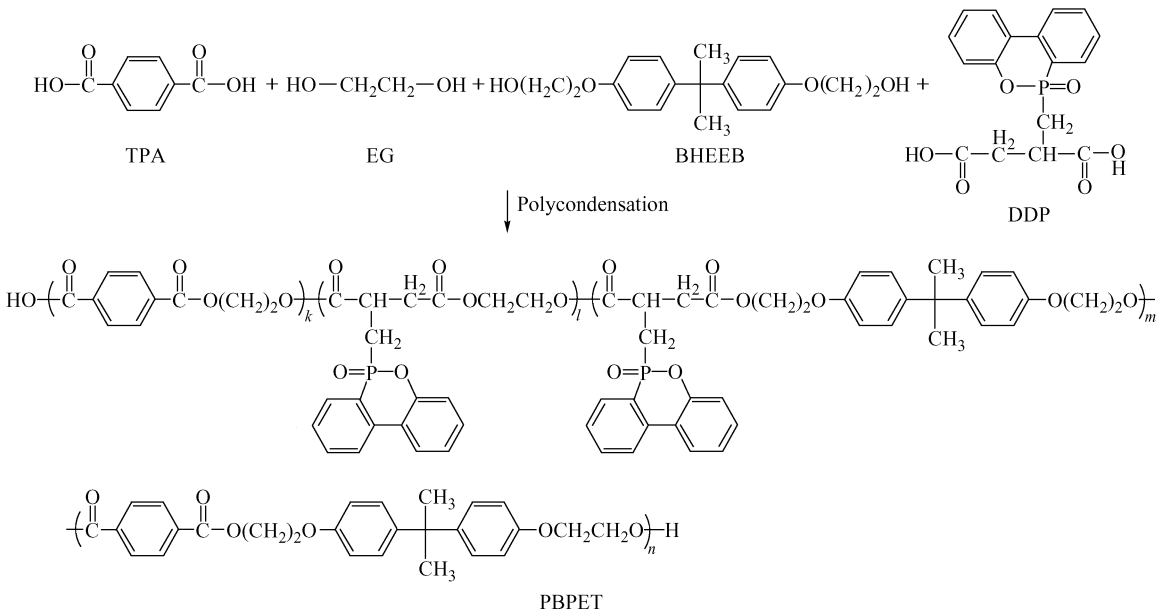
^{**} 通讯联系人, E-mail: yzwang@scu.edu.cn

换 5 次釜内气体后,采用程序升温,在 2 h 逐步升温到 240℃ 开始酯化,压力控制在 0.30~0.40 MPa,在 240℃ 恒温酯化 1.5 h,分出酯

与共聚获得的共聚酯)和 P_{4.8}B₅PET 的主要氢核磁峰归属分别如图 1、图 2 所示,放大的部分为含磷单体 DDP 的主要氢核磁峰的归属。氢核磁共振



Scheme 1 Synthesis of BPET



Scheme 2 Synthesis of PBPET

化生成的水。随着酯化的进行,经 1.5 h 逐渐升温到 260℃。当酯化出水大于 180 mL 后系统压力回到常压,此时再加入 0.4781 g 催化剂钛酸四丁酯,在 260~280℃ 低真空预缩聚 0.5 h,然后在 275~285℃ 高真空($P<60$ Pa)进行缩聚一定的时间后停止反应。

2 结构表征

2.1 氢核磁共振表征

采用 Advance Bruker-II 型 400 MHz 核磁共振仪对合成的产物进行结构表征。取约 1 g 共聚酯样品先用 50 mL 的苯酚-四氯乙烷混合溶剂(体积比为 1:1)溶解,再用 250 mL 甲醇进行沉淀,抽滤;所得粉末状固体经 CF₃COOD 溶解后,进行氢核磁测试。共聚酯 B₅PET(指由 5 mol% BHEEB 参

表明,改性单体 BHEEB 及阻燃单体 DDP 已接入到 PET 分子链当中,通过核磁峰面积比计算得到的改性单体 BHEEB 接入量如表 1 所示。

2.2 磷含量测定

采用 IRIS Adv. 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)对共聚酯的磷含量进行了测定。将 0.03 g 共聚酯样品用 10 mL 苯酚-四氯乙烷混合溶剂(体积比为 1:1)溶解,再用 50 mL 甲醇进行沉淀,抽滤;所得粉末状固体经氧气燃烧氧化后,溶解于 25 mL 高锰酸钾溶液(0.01 mol/L),再进行电感耦合等离子体发射光谱测试。测试结果如表 1 所示。从表中可以看到共聚酯理论磷含量与测试值接近,表明大部分阻燃单体 DDP 都已引入共聚酯分子链。

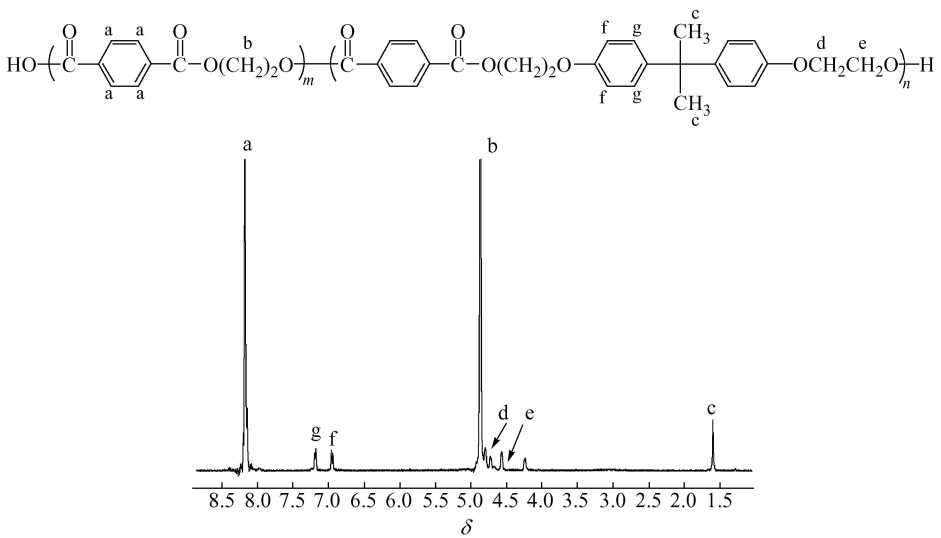


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of copolymer B₅PET

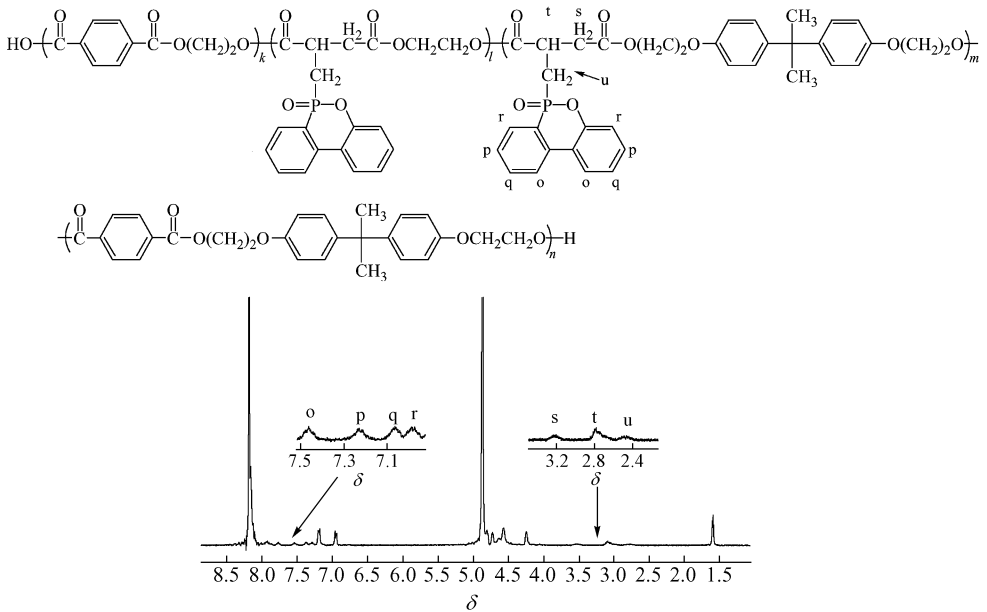


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of copolymer P_{4.8}B₅PET

Table 1 Basic characteristics of samples

Samples	BHEEB (mol %)		DDP (mol %)	P (wt %)		[η] (dL/g)
	Theoretical	Experimental ^a		Theoretical	Experimental ^b	
PET	0	—	0	0	—	0.80
B ₅ PET	5	4.8	0	0	—	1.13
P _{4.8} PET	0	—	4.8	0.73	0.63	0.83
P _{4.8} B ₅ PET	5	4.8	4.8	0.69	0.60	0.84

^a Calculated from NMR; ^b Calculated from ICP-AES

3 热稳定性分析

采用 NETZSCH TG209F1 型热重分析仪对纯 PET 和共聚酯的热稳定性进行了研究. 升温速率为 10 K/min, 测试环境为氮气氛围, 气体流速 50 mL/min, 样品量 5 mg 左右. 图 3 为样品氮气氛下的热重曲线, 测试结果总结于表 2 中. 从表 2

中可以看到, BHEEB 的引入, 使得共聚酯的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 略有升高, 从 396.9℃ 提高到了 398.2℃; 而阻燃剂 DDP 的引入却使得样品的初始分解温度有所降低 (9.8℃). 这是由于阻燃剂 DDP 中含有 P—C 键, 其键能 (264 kJ/mol) 比 C—O 键 (343 kJ/mol)、C—C 键 (344 kJ/mol)、C—H

键(415 kJ/mol)、C=O 键(708 kJ/mol)及 P—O 键(352 kJ/mol)等化学键的键能要低^[8],因此 P—C 键会在热降解时最先断链,DOPO 大侧基从共聚酯分子主链脱离,从而导致含磷共聚酯的热失重提前^[8,17].而含有双酚 A 结构的 BHEEB 引入到含 DDP 的阻燃共聚酯主链当中,可以在一定程度上弥补含磷单体 DDP 引入所造成的热分解提前,使得 P_{4.8}B₅PET 较之 P_{4.8}PET 初始分解温度提升 4.3℃.

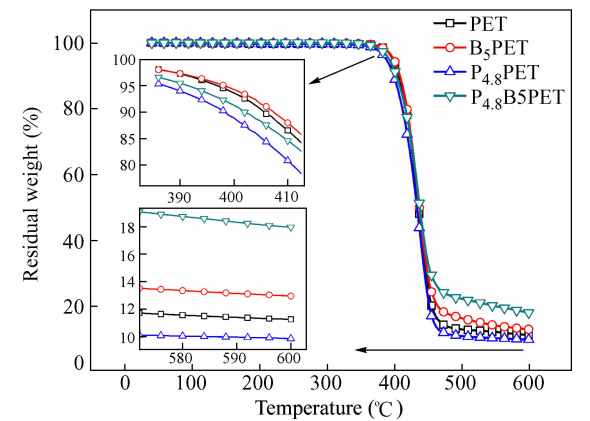


Fig. 3 TGA thermograms of samples in N₂

通过比较表 2 中样品在 600℃ 下的残炭 (wt_R⁶⁰⁰) 可以看到,共聚酯的残炭量在 5 mol% BHEEB 的引入之后有所升高,达到了 13.0 wt%; 4.8 mol% DDP 的加入却使得 PET 的残炭量由 11.3 wt% 降低至 9.8 wt%.但是,当 DDP 与 BHEEB 共同存在于共聚酯主链之中时,共聚酯的残炭量有了非常明显的提高,达到了 18.0%,说明 BHEEB 不仅能促进聚酯燃烧时成炭,还能与阻燃单体 DDP 产生一定的协同成炭作用,大幅提高共聚酯的成炭率.

Table 2 TGA data of samples in N₂

Samples	T _{5%} ^a (°C)	T _{max} ^b (°C)	wt _R ^{600c} (wt%)
PET	396.9	436.8	11.3
B ₅ PET	398.2	434.8	13.0
P _{4.8} PET	387.1	437.0	9.8
P _{4.8} B ₅ PET	391.4	435.2	18.0

^a Temperature of 5 wt% weight loss; ^b Temperature at the max rate of weight loss; ^c Weight residue at 600 °C

4 阻燃性能

共聚酯的阻燃性能主要通过测试其极限氧指数 (LOI) 和垂直燃烧等级 (UL-94) 表征,分别采用 HC-2C 型氧指数测定仪和 CZF-2 型垂直燃烧仪测试,结果列于表 3 中.由表 3 可以看到,纯 PET

的 LOI 只有 22.0,单纯引入 BHEEB 后 LOI 达到 24.0.当 BHEEB 与阻燃单体 DDP 共同引入 PET 分子链时,LOI 比只含 4.8 mol% DDP 的阻燃共聚酯 P_{4.8}PET 提高了 4.5 个单位,结合前述 TG 测试残炭数据,说明 BHEEB 能够与阻燃剂 DDP 共同作用,达到增强阻燃共聚酯阻燃性的目的.由表 3 还可以看到,纯 PET 的垂直燃烧等级只有 V-2 级,第一次点燃后熔滴带火,引燃脱脂棉,样条随之熄灭;第二次点燃后纯 PET 融滴严重,难以计数,但样条能自熄^[8].引入 5 mol% 的 BHEEB 之后,第一次点燃后熔滴数降至 1~2 滴,但由于体系中没有阻燃元素存在,熔滴依旧带火并引燃脱脂棉,故垂直燃烧仍为 V-2 级;第二次点燃后共聚酯熔滴现象大为改善,滴数为 7~10 滴.而只加入 4.8 mol% 阻燃剂 DDP 的 P_{4.8}PET,其一次点燃后熔滴数为 5~8 滴,略多于纯 PET,二次点燃熔滴数为 8~15 滴,但熔滴不引燃脱脂棉,样条 10 s 内能自熄,为 V-0 级.当 BHEEB 与阻燃单体 DDP 共同引入 PET 分子链时,第一次点燃的熔滴数只有 3 滴,二次点燃的熔滴数仅有 5~7 滴,远低于只加 DDP 的阻燃共聚酯 P_{4.8}PET,而且样条离火自熄,熔滴不引燃脱脂棉,垂直燃烧等级为 V-0 级.可见,改性单体 BHEEB 与 DDP 配合使用既可以增强阻燃效果又可以在一定程度上改善聚酯的熔滴现象.

Table 3 LOI and UL-94 test results of samples

Samples	LOI (%)	UL-94 (3.2 mm)	Dripping	
			After first ignition	After second ignition
PET	22.0	V-2	5	—
B ₅ PET	24.0	V-2	1~2	7~10
P _{4.8} PET	33.5	V-0	5~8	8~15
P _{4.8} B ₅ PET	37.0	V-0	3	5~7

5 结论

将通过双酚 A 改性后得到的产物双(羟乙基)双酚 A (BHEEB) 引入到聚酯主链中,可以起到提高共聚酯热稳定性的作用.在分别加入 5 mol% 和 4.8 mol% 的情况下,BHEEB 与阻燃单体 DDP 共同使用可使共聚酯氮气氛下 600℃ 残炭达到 18.0%,氧指数 LOI 达到 37.0,并达到 UL-94 垂直燃烧 V-0 级,有效地提高了含磷阻燃共聚酯的阻燃性,同时还改善了聚酯燃烧时的熔滴行为.

REFERENCES

- 1 Scheirs J, Long T E. Modern Polyesters(现代聚酯). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(高等教育出版社), 2007. 400 ~ 401
- 2 Xu Yiding(徐一丁), Shen Zhihao(沈志豪), Fan Xinghe(范星河), Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (9): 1053 ~ 1059
- 3 Wang Yuzhong(王玉忠). Flame-Retardation Design of PET Fibers(聚酯纤维阻燃化设计). Chengdu(成都): Sichuan Science & Technology Press(四川科技出版社), 1994. 10 ~ 18
- 4 Weil E D, Levchik S V. J Fire Sci, 2004, 22: 339 ~ 350
- 5 Yang S C, Kim J P. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 2870 ~ 2874
- 6 Yang S C, Kim J P. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 1274 ~ 1280
- 7 Wang Yuzhong(王玉忠), Zheng Changyi(郑长义), Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (4): 439 ~ 446
- 8 Wang Junsheng(王俊胜). Preparation and properties of flame retarded and dripping retarded polyesters(阻燃耐熔滴聚酯的制备与性能研究). Doctoral Dissertation of Sichuan University(四川大学博士学位论文), 2010
- 9 Horrocks A R, Price D. Advances in Fire Retardant Materials. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008. 67 ~ 94
- 10 Wang D Y, Wang Y Z, Wang J S, Chen D Q, Zhou Q, Yang B, Li W Y. Polym Degrad Stab, 2005, 87: 171 ~ 176
- 11 Ge X G, Wang D Y, Wang C, Qu M H, Wang J S, Zhao C S, Jing X K, Wang Y Z. Eur Polym J, 2007, 43: 2882 ~ 2890
- 12 Wang D Y, Ge X G, Wang Y Z, Wang C, Qu M H, Zhou Q. Macromol Mater Eng, 2006, 291: 638 ~ 645
- 13 Chen D Q, Wang Y Z, Hu X P, Wang D Y, Qu M H, Yang B. Polym Degrad Stab, 2005, 88: 349 ~ 356
- 14 Lotti N, Colonna M, Fiorini M, Finelli L, Berti C. Polymer, 2011, 52: 904 ~ 911
- 15 Tsai Y N, Fan C H, Hung C Y, Tsai F J. Eur Polym J, 2009, 45: 115 ~ 122
- 16 Berti C, Colonna M, Fiorini M, Lorenzetti C, Marchese P. Macromol Mater Eng, 2004, 289: 49 ~ 55
- 17 Chen L, Wang Y Z. Materials, 2010, 3: 4746 ~ 4760

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A FLAME-RETARDANT
AND ANTI-DRIPPING COPOLYESTER

De-ming Guo, Xin-ke Jing, Jia-ning Wu, Ying-qing Ou, Fei-yu Zhai, Li Chen, Yu-zhong Wang

(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A novel flame-retardant and anti-dripping copolyester (PBPET) was synthesized by polycondensation of terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol (EG) with bis(hydroxyethylether) of bisphenol A (BHEEB) and [(6-oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)methyl]butanedioic acid (DDP). The chemical structure of the PBPET was characterized with ¹H-NMR spectroscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), and the thermal stability was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The flammability of the copolyesters was characterized by the limiting oxygen index (LOI) and UL-94 vertical test. TGA results suggested that BHEEB could effectively improve the thermal stability of the copolyesters, and the residues of PBPET at 600°C in N₂ (wt_R⁶⁰⁰) reached 18.0 wt%. The flame-retardant tests proved that by incorporating both BHEEB and DDP into the polyesters, the resulting copolyesters exhibited expected flame retardance with an LOI value of 37.0 and a UL-94 V-0 rating. Moreover, the anti-dripping behavior of the copolyesters was improved by the incorporation of BHEEB.

Keywords Copolyester, Flame retardance, Anti-dripping