

·研究简报·

聚苯基膦酸双酚 A 酯的合成与表征*

唐旭东 陈晓婷 王玉忠** 杨科珂 王 波

(四川联合大学化学系 成都 610064)

吴大诚

(四川联合大学轻纺学院 成都 610065)

关键词 聚膦酸酯, 阻燃剂, 熔融缩聚, 热性能

聚膦酸酯类化合物是一类重要的磷系阻燃剂^[1~3], 与传统的非聚合型阻燃剂相比, 磷系高分子阻燃剂具有阻燃好, 与聚合物基材相容性好、耐迁移、耐挥发、阻燃效果持久, 因而受到广泛重视. 文献已报道了聚苯基膦酸双酚 A 酯(PBPPP)的界面缩聚^[4,5]和溶液缩聚^[6]的研究, 聚合物 η_{int} 不超过 0.26 dL/g ($\bar{M}_w$ 约 4000). 与界面法和溶液法相比, 熔融缩聚由于后处理简单, 因而产品成本低, 具有更广阔的工业化前景. Richards 等^[5]也曾用熔融缩聚合成 PBPPP, 得到的聚合物分子量并不高. 由于阻燃剂分子量过低时, 在加工温度下, 有促进聚酯降解的作用^[7], 因此研究熔融缩聚反应, 合成较高分子量的 PBPPP 阻燃剂很有意义. 本文系统地研究了熔融缩聚合成条件对产物特性粘度的影响, 最终获得了 $\eta_{\text{int}} = 0.37$ 的产物, 并对聚合物的结构进行了表征, 同时研究了 PBPPP 对 PET 和 PC 阻燃性能的影响.

1 原料与聚合物的合成

苯膦酰二氯(PPD)按文献[8]制备, 使用前减压蒸馏纯化, 双酚 A 用甲苯重结晶.

在备有搅拌器, 干燥管和氮气导气管的三颈瓶中, 一次加入摩尔比为 1:0.99 的双酚 A 和苯膦酰二氯, 加入重量为单体 1% 的催化剂. 在氮气保护下反应, 控制反应温度从 160℃ 逐渐升高到 280℃, 反应 2.5h, 然后在真空下于 280℃ 反应 2h, 反应完毕后, 在氮气保护下回到常压, 冷却后得缩聚物固体.

2 分析测试

特性粘度 用 CH_2Cl_2 将聚合物配为 0.1 g/dL 左右的稀溶液, 25℃ ± 0.1℃ 测定特性粘度.

红外光谱 用 Nicolet MX-1 型红外光谱仪分析聚合物结构.

核磁共振谱 用 FT-80A NMR 分析聚合物结构. CDCl_3 为溶剂, 内标氢谱为 TMS, 磷谱为磷酸.

元素分析 碳和氢用意大利 Carlo Erba 1106 型元素分析仪分析, 磷元素用日立-340

* 1997-07-13 收稿, 1997-11-20 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号: 59603007); ** 通讯联系人

分光光度计磷钼蓝法测定.

3 聚合物的热性能及阻燃性测定

DSC Perkin-Elmer 2C DSC 分析仪, 氮气氛, 升温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

TG Perkin-Elmer TGS-Z 热重分析仪, 氮气氛, 气温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

PBPPP/PET、PBPPP/PC 阻燃样条的制备 PET 为仪征化纤公司产品 ($\bar{M}_w = 2.1 \times 10^4$), PC 为日本帝人化成株式会社产品 ($\bar{M}_w = 3.8 \times 10^4$). 将 PBPPP/PET、PBPPP/PC 分别以 0:100, 10:90, 15:85 的重量比混合, 阻燃样条尺寸为 $130 \times 6.5 \times 3\text{mm}$.

阻燃体系氧指数的测定 按 GB/T2406-93 规定的标准程序进行测定.

4 聚合物的合成研究

以苯膦酰二氯和双酚 A 为单体, 通过熔融缩聚反应可合成 PBPPP, 产物的分子量的提高可以通过控制适当的反应条件来实现. 这里采用分步优化反应条件, 讨论了加料方式、单体配比、反应时间、反应温度等合成条件对缩聚物特性粘度的影响.

4.1 加料方式的影响

在单体摩尔比为 1:1, 温度从 160°C 逐渐升高到 260°C , 反应时间为 6 h 条件下, 采用两种加料方式: a. 将双酚 A 先加入反应瓶中加热到预定的反应温度, 然后缓慢滴加苯膦酰二氯; b. 将两种单体一次加入反应瓶中再升温反应. 实验发现, 两种加料方式得到的缩聚物 η_{int} 有很大差异. a 方式产物的 η_{int} 为 0.06 dL/g , b 方式产物为 0.12 dL/g . 在实验过程中发现, 由于反应过程中生成大量的 HCl 气体, 从而导致反应生成的低聚物挥发, 采用 a 方式加料时, 反应体系中双酚 A 过量, 生成的低聚物为双酚 A 封端, 其挥发必然影响到实际反应物的配比. b 方式加料时, 低聚物挥发引起的单体损失, 从理论上讲是 1:1, 因此除了对产率有微小影响外, 对分子量无影响. 反应冷却后, 对粘附在反应瓶口的挥发物进行了质谱分析发现, a 方式加料挥发物主要成份是双酚 A 封端的低聚物, b 方式时则是二聚体, 因此采用 b 方式较为适宜.

4.2 单体配比的影响

单体的配比是影响熔融缩聚产物分子量的重要因素, 按 4.1 的反应条件, 研究了单体配比与产物 η_{int} 的关系, 结果如表 1 所示. 双酚 A 稍过量时, 产物分子量最高. 这可能是反应体系的微环境使得最佳配比略偏离 1:1.

Table 1 Dependence of intrinsic viscosities on ratios of monomers

-OH/-Cl	1:0.980	1:0.990	1:0.995	1:1.000	1:1.010
$\eta_{\text{int}}(\text{g/dL})$	0.14	0.23	0.19	0.12	0.09

4.3 反应时间的影响

在采用 4.2 得到的优化条件下, 研究了缩聚反应时间对产物特性粘度的影响, 结果见表 2. 一般说来, 延长反应时间对提高聚合物分子量有利, 但熔融缩聚是在高达 $260 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 下进行, 延长反应时间同时会导致副反应的作用加强, 如氧化降解与交联, 产生发色基团等. 表 2 表明, 最佳反应时间为 4.5 h, 产物特性粘度最高, 颜色较浅. 反应时间为 8 h, 产物粘度明显下降, 且颜色为褐色, 发脆, 性能变坏.

Table 2 Dependence of intrinsic viscosities on reaction time

Reaction time(h)	3.0	4.5	6.0	8.0
$\eta_{\text{in}}(\text{g/dL})$	0.22	0.37	0.23	0.19

4.4 反应温度的影响

温度对产物分子量的影响是多方面的. 温度既影响反应速度, 又影响平衡常数. 温度偏低时, 必须延长反应时间才能达到较高的反应程度. 在反应后期, 温度低, 体系粘度大, 不利于小分子的扩散逸出, 降低了大分子扩散碰撞机率, 不利于分子量提高. Richards 等进行的熔融缩聚研究^[5]是在 160 °C 反应 32 h, 得到 $\bar{M}_w$ 为 3800 的产物, 元素分析得到聚合物氯含量为 2.42%, 表明在反应温度低时, 反应不完全. 但温度过高时还会发生官能团的分解、挥发性单体的逸出等不良影响. 在 4.3 得到的最佳条件下, 研究了反应温度的影响, 结果如表 3. 表 3 表明, 适宜的反应温度为 280 °C. 另外, 聚合物的 TG 曲线表明, 聚合物的起始分解温度为 306 °C, 过高的反应温度会导致聚合物分解. 在反应中, 采用分段升温控制反应进行, 随着反应程度提高, 产物分子量增大而逐步升高温度. 本实验分 160 °C、220 °C、260 °C 和 280 °C 四个阶段控制反应温度.

Table 3 Dependence of intrinsic viscosities on reaction temperatures

Temperature(°C)	260	270	280	290
$\eta_{\text{in}}(\text{g/dL})$	0.16	0.23	0.37	0.20

5 结构表征

聚合物的 FT-IR 谱图如图 1. 1200 cm^{-1} 、1170 cm^{-1} 、1130 cm^{-1} 、962 cm^{-1} 为 P—O—C(Φ) 的特征吸收; 1270 cm^{-1} 为 P=O 的吸收峰; 3060 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 、1505 cm^{-1} 是苯的特征吸收; 2970 cm^{-1} 、1450 cm^{-1} 为 —CH₃ 的吸收峰, 1360 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} 对应 $\text{CH}_2\text{—C—CH}_3$ 的吸收峰.

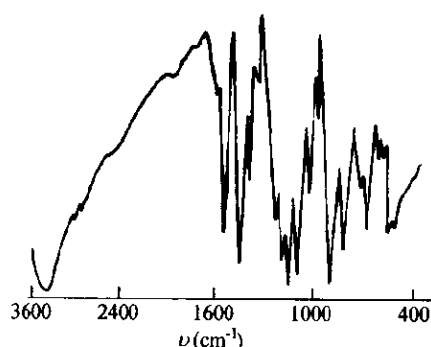
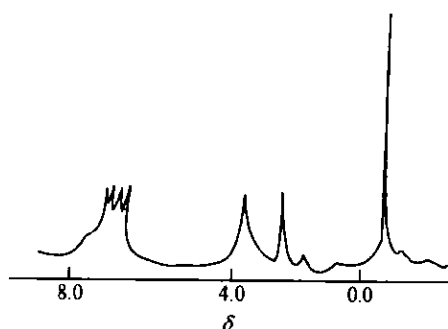


Fig. 1 FT-IR spectrum of PBPPP

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PBPPP

聚合物的 ¹H-NMR 如图 2, 从图上看, $\delta = 1.54$ 对应于 —CH₃ 上质子的共振. 在低场有多重峰, 分别是 $\delta = 7.04$ 对应于大分子主链上苯环的 8 个质子, $\delta = 7.96 \sim 7.14$ 对应侧

链苯环的 5 个质子,其中 $\delta=7.23$ 是溶剂 CDCl_3 的共振峰.图 3 为聚合物的 ^{31}P -NMR, PBPPP 在 $\delta=11.80$ 有一单峰,为聚合物中磷所对应的化学位移^[6].聚合物的元素分析结果如表 4,测量值与理论值接近略偏低,可能是由于端基的影响及测量误差所致.

Table 4 The data of elemental analysis for PBPPP			
	C(%)	H(%)	P(%)
Calcd(%)	72.00	5.43	8.86
Observ(%)	71.70	5.41	8.26

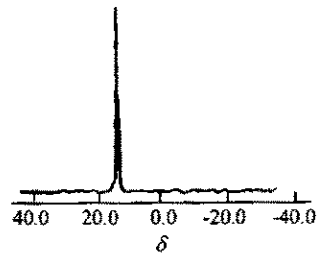


Fig. 3 ^{31}P -NMR spectrum of PBPPP

6 聚合物的热性能及阻燃性

聚合物 PBPPP 的 DSC 曲线如图 4 所示.DSC 曲线表明 PBPPP 的玻璃化温度 T_g 为 $107\text{ }^\circ\text{C}$.熔点测定仪测定的熔点为 $147\text{ }^\circ\text{C}$.图 5 为 PBPPP 的热失重 TG 曲线,从 TG 曲线图可以看出,PBPPP 的起始失重温度为 $306\text{ }^\circ\text{C}$,具有较好的热稳定性.

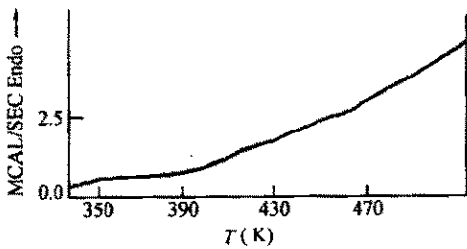


Fig. 4 DSC curve of PBPPP

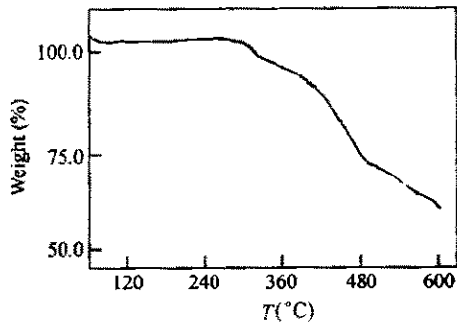


Fig. 5 TG curve of PBPPP

PBPPP对PET和PC的阻燃效果如表5所示,阻燃剂的添加量直接影响体系的阻燃

Table 5 Flame retardancy of PBPPP/PET and PBPPP/PC systems			
PBPPP(%)	0	10	15
LOI(PBPPP/PC)	27.6	28.0	29.2
LOI(PBPPP/PET)	21.0	27.2	30.0

性.比较 PBPPP/PET 和 PBPPP/PC 体系可知,PBPPP 对 PET 的阻燃效果较 PC 好.

REFERENCES

- 1 Maiti S, Banerjee S, Palit S K. *Prog Polym Sci*, 1993, 18:227~234
- 2 Frank M, Lambig L L. *Polym Sci, Polym Chem Edn*, 1980, 18(7):2155~2161
- 3 Annakutty K S, K Kishore. *Polymer*, 1988, 29(4):756~761
- 4 Yoshio I, Nobuyuki S. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1980, 1:419~422
- 5 Richards B I, Dahiyat, et al. *J Polym Sci, Part A*: 1991, 29:1157~1164
- 6 Kim K. *J Appl Polym Sci*, 1983, 28:1119~1126
- 7 Wang Yuzhong(王玉忠). *Flame-retardation Design of PET Fibers(聚酯纤维的阻燃化设计)*. Chengdu(成都): Sichuan Press of Science and Technology(四川科技出版社), 1994. 66~68
- 8 Ye L Geiter, *Organophosphorus Monomers and Polymers*, New York: Academic Press, 1962. 98~104

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(BISPHENOL A-PHENYLPHOSPHONATE)

TANG Xudong, CHEN Xiaoting, WANG Yuzhong,

YANG Keke, WANG Bo, WU Dacheng

(*Department of Chemistry Sichuan Union University, Chengdu 610064*)

Abstract Poly(bisphenol A-phenylphosphonate)(PBPPP) was synthesized by melt polycondensation using phenylphosphonic dichloride (PPD) and bisphenol A (BPA). The relationships between inherent viscosities of PBPPP and reaction conditions such as temperature, time, ratios of monomers and the ways of addition were shown in the paper. The inherent viscosities of PBPPP increased with the increase of ratios of BPA/PPD, the reaction temperature and time, but they behaved opposite variations when the ratio of BPA/PPD, the reaction temperature and the reaction time were beyond 1:0.990, 280℃ and 4.5h, respectively. PBPPP products with an inherent viscosity of 0.37 g/dL were obtained in the optimum conditions in which the ratio of monomers was 1:0.99(—OH/—Cl), the reaction temperature from 160℃ to 280℃ and the time 4.5 h. The structures of PBPPP were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ³¹P-NMR and elemental analysis. The thermal behavior was evaluated by DSC and TG. The thermal analysis indicated that the *T_g* of PBPPP was at 107℃ and PBPPP's starting loss weight at about 310℃. The LOI of PET containing 10wt% PBPPP was 28.0, which show that PBPPP can be used as flame retardants.

Key words Poly(bisphenol A-phenylphosphonate), Melt polycondensation, Flame retardancy, Thermal behavior