

聚苯基膦酸二苯砒酯对 PET 凝聚 相阻燃作用的研究*

王玉忠 郑长义

吴大诚

(四川联合大学降解与阻燃高分子材料研究中心 成都 610064)

(四川联合大学轻纺学院 成都 610065)

摘 要 采用热重分析、X-射线光电子能谱和红外光谱分析等手段,研究了含聚苯基膦酸二苯砒酯(PSPPP)的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)阻燃体系的热化学,探讨了 PSPPP 对 PET 的阻燃机理. PSPPP 的加入,明显改变了 PET 的热分解行为: PSPPP 拓宽了 PET 的分解温度范围,降低了 PET 在可燃温度范围内的分解产物的量;在 PET 的点燃温度以下, PSPPP 对 PET 的降解起到一定的促进作用,而在点燃温度以上,产生的降解产物有利于促进炭化. 400℃ 以上, PET 和 PSPPP 的结构发生了明显的变化,所产生的结构有利于 PET 的降解,使 PET 的分子量急剧减小,粘度下降,易于形成熔滴,有利于促使着火部分离开火源,增加燃烧的 PET 表面的物质损耗和热损耗,起到阻燃作用.

关键词 阻燃机理, PET, 聚苯基膦酸二苯砒酯, TG, FTIR, XPS

在各类阻燃剂中,含磷阻燃剂对聚酯的阻燃效率最高^[1]. 尽管研究含磷阻燃剂的文獻报道很多,但有关含磷阻燃剂的作用机理的报道却很少. 作者合成的聚苯基膦酸二苯砒酯阻燃剂(PSPPP),已表现出对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)有很好的阻燃作用^[2]. 试图通过热重分析、红外光谱和 X 射线光电子能谱等手段,对含 PSPPP 的 PET 体系在达到点燃温度之前发生的一些热化学进行研究,以期对阻燃剂 PSPPP 对 PET 的阻燃作用机理进行初步的探讨.

1 实验部分

1.1 试样的制备

不同 PSPPP 含量的 PET 试样的制备方法见文献[2].

将 PET、PSPPP 和 PSPPP 含量为 15wt% 的阻燃 PET 试样,在空气中分别经受 10min 的高温作用,使其降解或分解. 实验控制的温度为 20、300、350、400、450 和 500℃. 经不同温度下处理的各种样品置于干燥器中待做 FTIR 和 XPS(ESCA)之用.

1.2 热重分析

采用 DuPont 1090 型热分析仪分别测定 PET、PET / PSPPP = 95 / 5、PET / PSPPP = 90 / 10 和 PET / PSPPP = 85 / 15 等样品的热失重情况. 升温速率 10℃ / min, 空气流速 100ml / min.

1.3 红外光谱分析

样品经研细后用 KBr 压片,采用 Nicolet 170S×FT-IR 型红外光谱仪进行红外分析.

* 1995-04-23 收稿; 1995-10-10 修回

1.4 X-射线光电子能谱

将粉末样品置于铝制透明胶带上, 采用美国 PE 公司的 PHI 5300ESCA 系统测定其 XPS 谱($\text{MgK}_{2\alpha}$). X-射线枪功率 250W ($12.5\text{kV}\times 20\text{mA}$), 压力低于 10^{-6}Pa . 以碳的结合能为 284.6eV 对测试数据进行校正, 误差在 $\pm 0.2\text{eV}$ 范围内. 对于窄扫描, 采用的通道能量 71.55eV , 步长 0.1eV . 其余的细节参见文献[3].

2 结果与讨论

在真实燃烧的情况下, 换热量非常大, 表面的升温速率常大于件 $10^7\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2[4]}$, 而典型的热分析升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或更低些. 因此, 阻燃 PET 试样的热分析测定并不能准确地代表大规模燃烧时的热效应. 但是, 热分析仍可用于确定 PET 和阻燃 PET 的分解难易程度、不同气氛的影响、分解碎片的挥发程度等.

不同气氛下的热失重实验表明, 空气中的氧具有促进阻燃 PET 降解的作用, 从而使在相同温度下的热分解失重比氮气中的严重. 尽管在空气中进行的热失重实验由炭的氧化而可能使得比较阻燃的实际效果并不很有用, 但可以估计阻燃剂以成炭能力反映出来的相对阻燃效果. 表 1 列出了不同阻燃剂含量的 PET 试样在空气气氛中的有关热失重数据.

Tab.1 Thermogravimetric data for PSPPP-containing PET in air*

PSPPP / wt%	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	First stage		Second stage		Residual weight (%) at	
		$T_{\text{max}}^1 / ^{\circ}\text{C}$	Loss%	$T_{\text{max}}^2 / ^{\circ}\text{C}$	Loss%	450 $^{\circ}\text{C}$	550 $^{\circ}\text{C}$
5	407.0	434.6	47.61*	541.8	84.68	26.63	6.41
10	399.0	433.5	49.26	545.4	83.13	27.33	8.42
15	395.0	433.1	52.14	546.3	79.95	28.02	9.16
100	389.4	424.6 / 465.2	19.45 / 38.53	583.3	56.55	69.58	47.11

* T_i is the initial decomposition temperature; T_{max}^1 and T_{max}^2 are the temperatures corresponding to DTG peak maximum in the first stage and in the second stage, respectively

由表 1 可以看出, 在 PET 的点燃温度或燃烧温度下(例如 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$), 随着阻燃剂含量的提高, 分解残余物的量有所增多, 这说明 PSPPP 这种含磷阻燃剂有一定的促进体系的炭化作用. 通常, 炭化残余物保留于裂解区后, 可形成一个阻碍生成的有机可燃物向火焰面扩散的惰性屏障^[5], 从而隔绝了热解区域, 达到阻燃目的.

比较两个降解阶段的实验数据(见表 1)可以看出, 在第一阶段, 随着阻燃剂含量的增加, 最大降解速率对应的温度变化不大(有降低的趋势), 而相应的失重量却明显有增大的趋势; 在第二阶段, 最大降解速率对应的温度却随阻燃剂含量的增加而提高, 而相应的失重量减小. 另外, 从不同阻燃剂含量的试样的起始分解温度可以看出, 随着阻燃剂含量的增加, PET 的起始分解温度降低. 上述这些事实表明, PSPPP 阻燃剂的加入拓宽了 PET 的分解温度范围, 降低了 PET 在可燃温度范围内的分解产物的量. 在 PET 的点燃温度(一般在 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)之前, PSPPP 对 PET 的降解起到一定的促进作用, 而在点燃温度之后, 某些降解产物有利于促进炭化.

实验中发现, 含有 PSPPP 的 PET 试样在燃烧时, 其熔融滴落现象比纯 PET 试样严重得多. 熔融滴落有利于促使着火部分离开火源, 增加燃烧的 PET 表面的物质损耗和热损耗, 从而有利于阻燃作用. 事实上, 在燃烧过程中, PSPPP 的这种促进 PET 熔融滴落作用, 对 PET 的阻燃产生了重要的影响.

为了探索 PSPPP 在 PET 降解过程中所起的上述各种作用的内在原因, 我们试图通过 X-射线光电子能谱和红外光谱测试结果分析其结构变化情况. 图 1 为含 PSPPP15wt% 的 PET 试样在不同温度下的 XPS 谱图, 对于 PSPPP 和含 PSPPP15wt% 的 PET 试样的 XPS 结果中相应的原子浓度列于表 2 和表 3. 通过不同温度下各元素结合能的变化, 即产生的化学位移, 可以推测其价态和结构变化.

从室温下的 Cls 谱可以看出, PSPPP 和 PET + 15wt% PSPPP 两种试样的 Cls 谱并不完

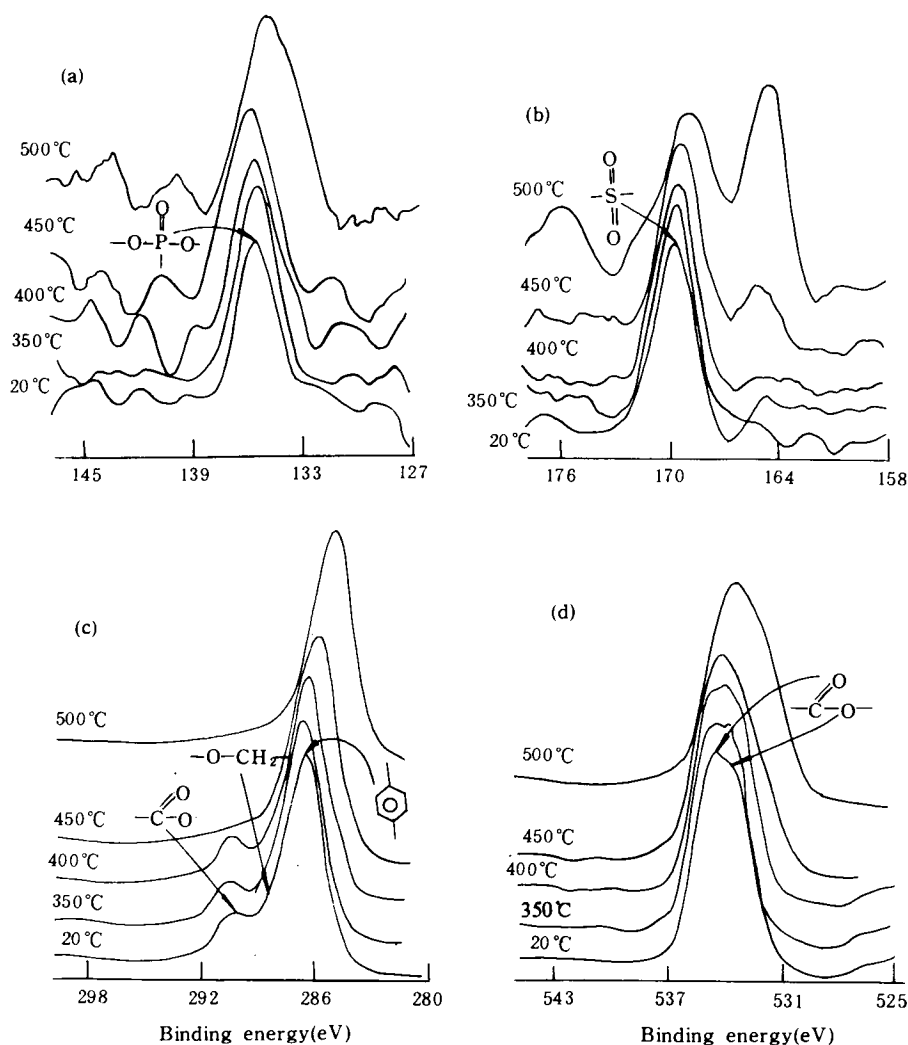


Fig.1 XPS spectra of PET containing 15wt% of PSPPP at different temperatures

(a) P2p; (b) S2p; (c) Cls; (d) O1s

Tab.2 Atomic concentrations of PSPPP at different temperatures

Temperature / °C	P2p%	S2p%	C1s%	O1s%	P / S	P / C	P / O
20	2.59	2.78	74.18	20.44	0.93	0.03	0.13
300	2.90	3.11	74.32	19.67	0.93	0.03	0.15
350	2.95	3.03	74.07	19.96	0.97	0.04	0.15
400	11.75	0.38	38.57	49.30	30.92	0.30	0.24
450	12.67	0.34	35.71	51.28	37.26	0.35	0.24
500	9.50	0.51	49.65	40.34	18.63	0.19	0.24

Tab.3 Atomic concentrations of PET containing 15wt% of PSPPP at different temperatures

Temperature / °C	P2p%	S2p%	C1s%	O1s%	P / S	P / C	P / O
20	0.21	0.18	75.13	24.48	1.17	2.80×10^{-3}	8.58×10^{-3}
350	0.41	0.46	74.21	24.94	0.87	5.39×10^{-3}	1.60×10^{-2}
400	0.18	0.52	75.01	24.29	0.35	2.40×10^{-3}	7.41×10^{-3}
450	0.18	0.41	85.25	14.16	0.44	2.11×10^{-3}	1.27×10^{-2}
500	0.22	0.24	88.52	11.02	0.92	2.49×10^{-3}	2.00×10^{-2}

全相同，这说明C 所处的化学(或静电)环境不同。事实上，由于PET+15wt% PSPPP 试样中的 PSPPP 含量只有 15wt%，因此其 C1s 谱主要表现出 PET 中 C 的特征。图 1c 标明了三种处于不同化学环境的 C 在谱线上所处的位置^[6]。对于 PSPPP，也有三种不同化学环境的 C：P—C(苯环)、O—C(苯环)和 S—C(苯环)，但其 C1s 峰可能被苯环上的 C1s 峰所掩盖，因而只能看到苯环碳的 C1s 峰。

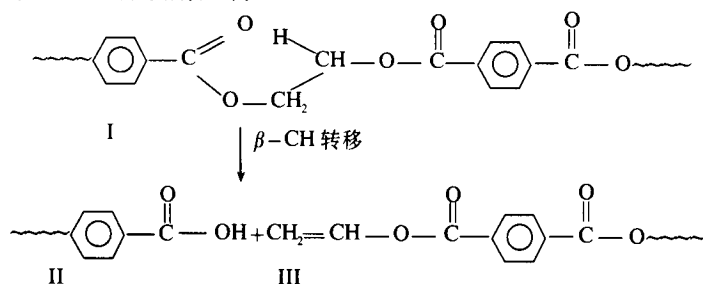
温度在 400 °C 以下时，温度的变化并未引起处于不同化学环境的碳的 C1s 谱线产生明显化学位移，氧的 1s 谱线、磷的 2p 谱线和硫的 2p 谱线也是如此(见图 1)。但是，当温度高于 400 °C 时，随着温度的升高，C1s、P2p、S2p 和 O1s 的谱线均产生化学位移(见图 1)。C1s 谱中的一 COO—峰逐渐变小，乃至消失；O1s 谱中的一 COO—的两种氧对应的峰逐渐变得难以区分，并且在 500 °C 时，O1s 的结合能变小；P2p 的结合能稍有减小，并且在 500 °C 时似乎在结合能减小 2eV 的位置出现了另一峰；S2p 的谱线在比 400 °C 前出现的谱线位置低约 4.1eV 处出现了另一个谱峰，即有低价 S 产生。这些现象充分说明，在高温下各原子的化学环境发生了变化。纯 PSPPP 的 C1s、O1s、P2p 和 S2p 谱线也发生类似的变化。

对于 PSPPP 试样，在 400 °C 以下，不仅各种原子的 XPS 谱线位置(结合能)没有变化，而且原子浓度也基本上未发生变化(见表 2)，这说明此时并未分解。但温度超过 400 °C 时，P / S 比急剧增大，P / C 比和 P / O 比也增大。比较表 2 中各原子浓度数据可以看到，在 400 °C 和 450 °C 时，S 从体系中大量失去，使得 S2p 的浓度急剧变小；P2p 的浓度却增大，这说明 P 没有从体系中失去或者失去量很少；C1s 的浓度也减小，即此时部分 C 也从体系中失去。在温度为 500 °C 时，P2p 的浓度减小，S2p 和 C1s 的浓度增大，这说明此时 P 也开始从体系中失去。有趣的是，PSPPP 开始分解之后，P / O

比保持不变。

与 PSPPP 相比, PET+15wt% PSPPP 试样的原子浓度变化规律有些不同(见表 3)。在 400 °C 以下, Cls 和 Ols 的浓度几乎没有什么变化, 而在 400 °C 以上, 随着温度的升高, Cls 的浓度增大, Ols 的浓度减小。由于 P 和 S 在试样中的浓度很小, 因此 P2p 和 S2p 的浓度测定误差较大。尽管如此, 似乎还是可以发现一些规律: 在温度高于 400 °C 后, 随着温度的升高, P2p 的浓度增大, S2p 的浓度减小。

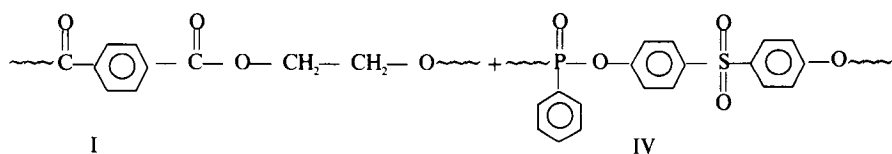
很显然, PSPPP 和 PET+15wt% PSPPP 试样在各种温度下的上述 XPS 谱的变化, 与它们的降解机理有直接的关系。对于 PET 的降解机理, 已有大量的研究报道, Buxbaum^[7] 和 Zimmermann^[8] 总结了早期的研究结果。他们指出, PET 的降解反应的第一步是羰基上的氧原子进攻位于酯键的 β 位氢, 通过六元环的过渡状态发生酯键的断裂, 得到具有羧基和乙烯基的两种裂解产物:

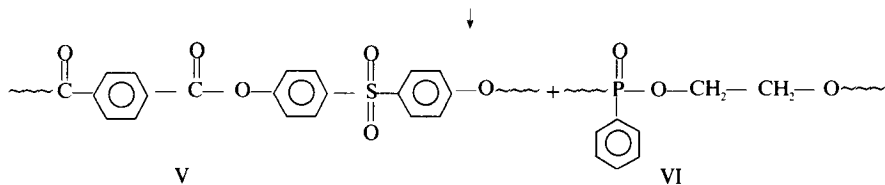


上述羧端基裂解产物再发生同样的裂解反应, 得到另一个羧端基裂解物和对苯二甲酸单乙烯酯或另一个乙烯酯端基裂解物和对苯二甲酸。同样, 上述乙烯基裂解产物也可按类似的方式进行二次酯裂解, 生成更多的酸和对苯二甲酸二乙烯酯或生成乙烯端基裂解物和对苯二甲酸单乙烯酯。同时, 单乙烯酯可发生脱羧, 得到苯甲酸乙烯酯。

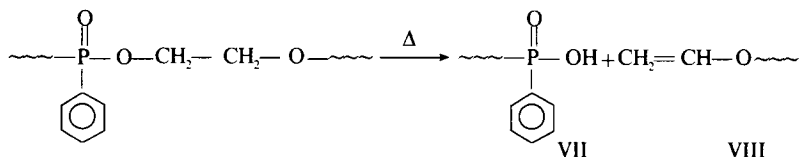
本研究所获得的信息并不能足以证实 PET 的上述降解过程。但是, 从 PET 在不同温度下的红外光谱研究可知, 在 450 °C 时, 谱图在 1795 cm^{-1} 处出现了一个新的中强红外吸收峰, 这可能是乙烯基的 C—H 伸缩振动倍频吸收峰^[9], 这种裂解产物中可能有乙烯基的存在。当温度升高到 500 °C 时, 该吸收峰趋于消失。

当 15wt% 的 PSPPP 混入 PET 中时, 其红外光谱仍明显地表现出 PET 的红外吸收特征, 并且在未被 PET 相应基团吸收峰掩盖的地方, 还显现出 PSPPP 某些基团的特征吸收峰, 例如, 在 300 °C 以下时, 谱图中在 926 cm^{-1} 左右有一个较强红外吸收峰, 这是 PSPPP 中的 P—O—C(苯环)基团的 P—O 伸缩振动谱带。砒基的 S=O 伸缩振动谱带在 1152 cm^{-1} 处表现得不很明显。随着温度的升高, P—O—C(苯环)基团的 P—O 伸缩振动谱带的强度逐渐减小, 这一现象在 300 °C 即开始发生, 而在该温度下的热失重分析和 XPS 研究并未发现有分解现象产生, 这说明有结构的变化, 此时很可能发生了如下的酯交换反应:





即 PSPPP 中的一部分 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (苯环) 基团经酯交换后变成 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (脂肪) 基团。产物 IV 在高温下进一步发生下列反应:



从而使分子量降低。另一方面, 随着温度的升高(如 400°C 以上), 砷基在红外光谱的特征吸收峰逐渐消失。根据 XPS 的研究结果, 此时的 S 变成了低价态, 并且有大量的 S 从体系中失去。因此, IV 和 V 会进一步裂解成分子量较小的产物。

上述过程若依此继续进行下去, 则 PET 的分子量会急剧减小, 从而使熔体的粘度降低, 有利于熔融滴落, 达到阻燃的目的。

从 PET、PSPPP 和 PET+15wt%PSPPP 的红外光谱还可以看出, 在高温下, 很多基团的特征吸收峰消失, 并且出现了一些新的特征吸收峰, 说明有新的结构产生, 这与 XPS 的研究结果相吻合。然而, 要确定出具体的结构变化, 尚需要借助于其它研究手段, 这有待于进一步研究。

致 谢 本研究得到国家阻燃材料实验室冯大明先生的实验支持, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Hilado C J. *Flammability Handbook for Plastics*, 4th Ed. Lancaster Pa: Techomic Pub Co, Inc, 1990, Chapter 5
- [2] 王玉忠著. 聚酯纤维阻燃化设计, 成都: 四川科学技术出版社, 1994
- [3] Wang J Q. *Polym Degrad Stab*, 1991, **31**: 129
- [4] Cullis C F, Hirschler M M. *Polymer*, 1983, **24**: 834
- [5] Camino G, Costa L, Cortemiglia M P. *Polym Degrad Stab*, 1991, **33**: 131
- [6] Czandema A W. 表面分析方法, 强俊等译, 北京: 国防工业出版社, 1984, 65
- [7] Buxbaum L H. *Angew Chem*, 1968, **7**: 182
- [8] Zimmermann H. In *Developments in Polymer Degradation*, ed Grassie N, London: Applied Science Publishers, 1984. **5**: 79
- [9] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学, 北京: 清华大学出版社, 1989, 345

FLAME – RETARDANT ACTION OF POLYSULFONYLDIPHENYLENE PHENYLPHOSPHONATE ON PET

WANG Yuzhong, ZHENG Changyi

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

WU Dacheng

(Textile College, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

Abstract Flame – retardant action of polysulfonyldiphenylene phenylphosphonate (PSPPP) on polyethylene terephthalate (PET) was investigated employing X – ray photoelectron spectroscopy(XPS or ESCA), thermogravimetry and Fourier transform infrared spectroscopy techniques. The flame retardant PSPPP widens the temperature range of PET decomposition, and reduces the amount of combustible volatile products within the range of combustible temperature of PET. PSPPP can accelerate the degradation of PET below and near the ignition temperature T_i of PET, which is favorable for melt dripping so as to enhance the loss of heat and material from the surface of the burning PET. Some degraded products of PET /PSPPP flame retardant system are charred above T_i of PET so as to limit to a certain extent heat and mass transfer across the phase boundary by creation of an insulating charred layer on the surface of the burning PET.

Key words Mechanism, Flame retardancy, PET, Polysulfonyldiphenylene phenylphosphonate