科学通报 2020 年 第 65 卷 第 28-29 期: 3160 ~ 3172
专题: 2019年度国家自然科学奖 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

聚酯抗熔滴阻燃新方法

陈琳, 刘博文, 付腾, 倪延朋, 汪秀丽, 王玉忠*

四川大学化学学院, 教育部环境与火安全高分子材料协同创新中心, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610064

* 联系人, E-mail: yzwang@scu.edu.cn

2020-07-21 收稿, 2020-08-17 修回, 2020-09-01 接受, 2020-09-02 网络版发表
国家自然科学基金重点项目(21634006)资助

摘要 聚酯作为产量最大、用途广泛的合成高分子材料, 其易燃性并且燃烧时伴随严重的熔滴问题是聚酯领域亟待突破的难题. 目前传统的阻燃聚酯大部分是通过引入含磷阻燃剂, 以促进熔滴而增加聚酯表面的物质损耗和热损耗的方式达到阻燃效果, 这会造成更严重的熔滴行为, 且极易导致"二次灾害", 在有些领域被限制使用. 本文介绍了我们针对聚酯阻燃与抗熔滴相矛盾的难题, 如何通过分子设计以及结构与性能间的构效关系研究, 合成出本征阻燃抗熔滴聚酯; 分析了所引入的带有不同结构官能团的阻燃作用机理; 提出了聚酯阻燃抗熔滴的新原理和新方法: 通过"离子团聚"、"氢键"、"化学自交联"、"高温重排"等作用机制提高聚酯燃烧时的熔体黏度和成炭能力, 在赋予相应共聚酯高阻燃性的同时有效抑制其熔滴的产生, 开辟了聚酯自身高温炭化阻燃的全新途径. 本文还对该领域所面临的挑战及未来发展趋势进行了展望.

关键词 聚酯, 抗熔滴阻燃, 离聚物, 高温自交联, 高温重排

聚对苯二甲酸乙二酯(PET, 本文简称聚酯)是一类重要的有机高分子材料, 有着优异的机械强度、耐化学腐蚀性、热稳定性、透明性和可加工性, 被广泛应用于合成纤维、工程塑料及包装材料等许多领域. 自从1953年作为一种低成本、高性能的商业纺织纤维推出以来, PET已成为用途最广、产量最大的成纤聚合物, 约占所有合成纤维的90%. 我国是世界上最大的聚酯生产国, 2019年我国聚酯的产能达5869万t. 但PET非常易燃, 极限氧指数(limited oxygen index, LOI)仅为21%~22%, 在燃烧过程中还会产生严重的熔滴现象并释放大量的热和烟, 不仅极易加快火焰的传播, 还容易造成人员的窒息死亡. 聚酯材料的阻燃化设计是解决其易燃问题的根本措施. 针对聚酯易燃的问题, 通过共混[1,2]或共聚[3~6]的方式将磷系阻燃剂引入到聚酯中, 是目前聚酯阻燃最有效的方式, 仅引入少量的磷元素(如次磷酸结构[7~11]、苯基氧化膦结构[12,13]、氧杂磷酰杂菲结构[14~23])就能赋予聚酯良好的阻燃性能. 但是, 大部分含磷聚酯的阻燃机理是以促进熔滴、增加聚酯表面的物质损耗和热损耗的方式达到阻燃效果[24], 因此在燃烧时会发生比聚酯更严重的熔滴现象. 纳米粒子对聚合物熔体的增黏作用及其阻隔效应, 对提高共聚酯的阻燃性能和抗熔滴性能有很大帮助[25,26], 但因为含磷PET基共聚酯纳米复合材料的阻燃机理仍是促熔滴带走热量, 无法从根本上解决聚酯易熔滴的特性, 更无法实现聚酯燃烧不熔滴. 此外, 在聚酯基材中添加金属次磷酸盐[27,28]或将阻燃剂与抗熔滴剂复配用于聚酯改性[29,30]的方法, 虽然可以在一定程度上实现聚酯的阻燃与抗熔滴, 但由于添加的这些阻燃剂存在分散性差、易迁移、耐水性差等问题, 不适合于聚酯纺丝, 这也是至今市场上没有这类抗熔滴聚酯纤维产品的原因. "如何解决聚酯阻燃与抗熔滴之间的矛盾"是公认的阻燃领域难题.

针对该难题, 我们多年来一直致力于阻燃抗熔滴

引用格式: 陈琳, 刘博文, 付腾, 等. 聚酯抗熔滴阻燃新方法. 科学通报, 2020, 65: 3160–3172
Chen L, Liu B W, Fu T, et al. New methods for flame-retarding PET without melt dripping (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3160–3172, doi: 10.1360/TB-2020-0911

© 2020《中国科学》杂志社

PET共聚酯的研究, 并取得了一些突破性的进展, 提出了通过“物理相互作用”、“高温自交联炭化”和“高温重排”作用等阻燃原理和方法, 同时赋予共聚酯优异的阻燃和抗熔滴性能. 本文将重点介绍相关研究工作, 并进一步分析阻燃抗熔滴共聚酯面临的挑战及未来发展趋势.

1 如何设计阻燃抗熔滴聚酯

设计阻燃抗熔滴共聚酯的关键在于理解其分子结构与燃烧行为之间的构效关系. 研究发现, PET之类的聚合物产生熔滴的原因是其熔体黏度在燃烧过程中随着温度的升高急剧降低, 而过低的熔体黏度无法支撑材料本身的重量导致; 同时这些聚合物的成炭能力较差, 在燃烧过程中无法有效地形成炭层来保护支撑熔体, 熔体中的高分子分解则进一步导致了熔滴愈发严重; 当在PET大分子链中引入传统含磷阻燃剂结构, 高温时会促进PET的加速降解, 因此加剧了熔滴行为. 我们注意到, 有些聚合物, 诸如分子链中含有交联网状结构的环氧树脂[31,32]和不饱和树脂[33]等, 受热可发生交联反应的聚苯并噁嗪[34], 含有高芳香性结构的聚醚醚酮[35]、聚酰亚胺[36]等, 含有分子间氢键的芳香族聚酰胺[37,38]等, 在高温下表现出极高的熔体黏度和熔体强度, 甚至表现出完全不熔融的状态, 具有优异的抗熔滴性能. 另外, 环氧树脂等聚合物虽然在燃烧时不会发生熔滴, 但由于其较差的成炭能力, 它们会持续燃烧不发生自熄, 表现出较差的阻燃性能; 而聚酰亚胺、芳香族聚酰胺等聚合物在不熔滴的同时还具有较好的成炭能力, 它们在燃烧时能够快速自熄, 表现出极佳的阻燃抗熔滴性能. 基于以上分析, 我们认为聚合物在高温下的高熔体黏度和强成炭能力是提高其阻燃抗熔滴性能的关键因素; 若能设计制备在高温下的高熔体黏度和强成炭能力的PET共聚酯, 势必可以提高PET的阻燃抗熔滴性能.

基于以上观点, 提高PET共聚酯熔体黏度和成炭能力的关键在于设计新型的功能化单体, 若该类单体可以在燃烧时形成上述稳定的物理或化学交联网络并促进成炭, 则可实现提高阻燃抗熔滴性能的目的. 需要注意的是, 该类单体需要与PET单体具有高聚合活性, 在聚合和加工温度下不影响正常的聚合过程和成形加工. 下面将对我们基于不同第三单体的阻燃抗熔滴PET共聚酯的设计合成及结构与性能关系进行介绍.

2 基于“物理相互作用”的阻燃抗熔滴共聚酯

2.1 离子聚集

离聚物是指分子链上含有离子基团的一类聚合物[39~42], 因具有独特的物理性质及流变性能而被广泛应用于纤维和添加剂领域[43~46]. 由于离聚物之间会发生离子聚集, 当分子链中含有少量离子基团(<15mol%)时, 聚合物的熔体黏度和熔体强度会得到提高[40]; 这种离子聚集及形成的热可逆物理交联网络会起到限制聚合物分子链运动的作用, 因而可能会达到抗熔滴的效果. 基于此, 我们提出了一种通过向PET分子链中引入离子基团来实现抗熔滴的设计思想[47~49].

我们设计制备了一种含磷离聚物单体(SHPPP, 图1), 将其作为封端剂引入到PET分子链中, 通过熔融缩聚制备得到PET离聚物(PPETIs)[47]. PPETIs在差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)测试中表现出典型的多重熔融吸热峰, 证明了离子聚集的存在, 而离子聚集所形成的可逆交联网络会影响PPETIs的结晶过程及晶相稳定性. 热重测试(thermogravimetric analysis, TGA)结果表明离子聚集会提高PPETIs共聚酯在空气气氛下的热稳定性并起到促进成炭的效果, 与传统的含磷共聚酯不同, PPETIs共聚酯在高温下的残炭量较纯PET有明显提升. 离子聚集的存在改变了该含磷PET共聚酯的阻燃机理, PPETIs共聚酯同时表现出较

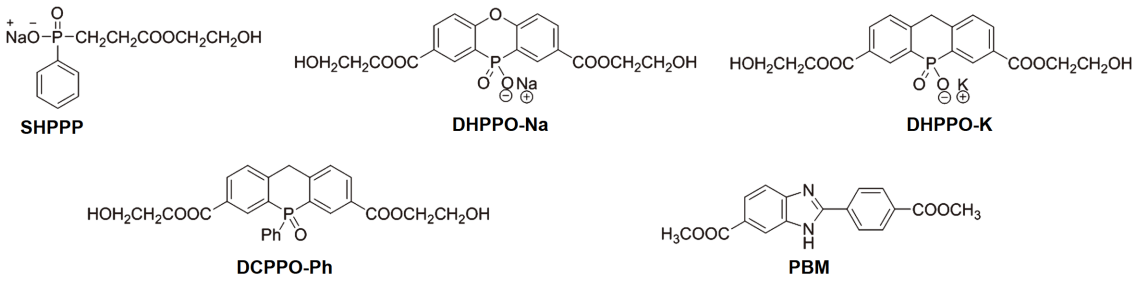


图 1 阻燃单体SHPPP、DHPPO-Na、DHPPO-K、DCPPO-Ph和PBM的化学结构
Figure 1 Chemical structure of flame-retardant monomers SHPPP, DHPPO-Na, DHPPO-K, DCPPO-Ph and PBM

好的阻燃性及抗熔滴性: PPETI10(磷含量1.24wt%, 重量百分比)的LOI达到了27.3%, 且在LOI测试过程中表现出显著的抗熔滴效果, 相对于纯PET测试后的熔融态物质, PPETI10测试后形成了致密的炭层. 我们认为高温下的高熔体黏度和高成炭能力是PPETIs获得阻燃抗熔滴性能的关键原因, 然而并没有直接证据证明离子聚集可以提高共聚酯的熔体黏度. 进一步, 我们使用SHPPP对支化PET共聚酯进行了阻燃改性[48], SHPPP的引入不仅能提高所得共聚酯的LOI和抗熔滴性能, 还能降低其锥量测试中的峰值热释放速率(PHRR)及总热释放(THR). 我们认为高温下的高熔体黏度及高成炭性能是支化PET共聚酯实现抗熔滴的关键. 但是, 由于SHPPP只含有一个聚合活性基团, 只能作为封端剂使用, 限制了共聚酯分子量的提高, 同时离子基团的含量较低且离子聚集效果较差, 导致基于SHPPP共聚酯的阻燃和抗熔滴性能较为有限.

为了解决SHPPP的上述问题, 我们设计合成了一种新型的双功能次磷酸酯单体(DHPPO-Na, 图1), 并通过熔融缩聚将其共聚到PET分子链中, 制备得到相应的共聚酯(PETIs)[49]. 由于DHPPO-Na的离子聚集(图2)所得PETI共聚酯的结晶性随着DHPPO-Na含量的增加而呈现出先增加后降低的趋势. 动态流变测试结果证明了热可逆的离子聚集可以大幅提高共聚酯在高温下的熔体黏度[50~52], 与纯PET不同, PETI的复数黏度随温度的升高呈现出先下降、然后急剧上升的趋势, 这表明离子基团在较高的温度下更易于重排和聚集. TGA的结果表明, 由于离子聚集, 这些离子基团可以有效地提高PETI共聚酯在空气和氮气气氛的高温残炭量, 随着DHPPO-Na的引入, 共聚酯在氮气气氛中700°C的炭残留量从PET的9.0wt%增加到了PETI5的19wt%和PETI10的24wt%. 结果与预期相同, PET的高熔体黏度和强成炭能力赋予了其很高的阻燃性和抗熔滴性能: 当引入10mol%的DHPPO-Na(相对于对苯二甲酸TPA)时, PETI10的LOI值高达31%, 在测试中未观察到熔滴现象且共聚酯表面形成了炭层, 而纯PET则表现出严重的熔滴现象. 在锥形量热测试中, DHPPO-Na可以显著降低共聚酯的HRR、PHRR和THR值, PETI10的PHRR值仅为纯PET的29%, PETI10的THR值仅为43 MJ m^{-2}, 相对于纯PET的66 MJ m^{-2}有明显降低. 同时离聚物也具有良好的抑烟效果, 抑制了PETIs燃烧过程中的烟气释放. 与基于SHPPP的PPETI相比, 由于双官能DHPPO-Na单体的离子聚集作用更强, 其相应的共聚酯PETI具有更好的阻燃性和抗熔滴性能.

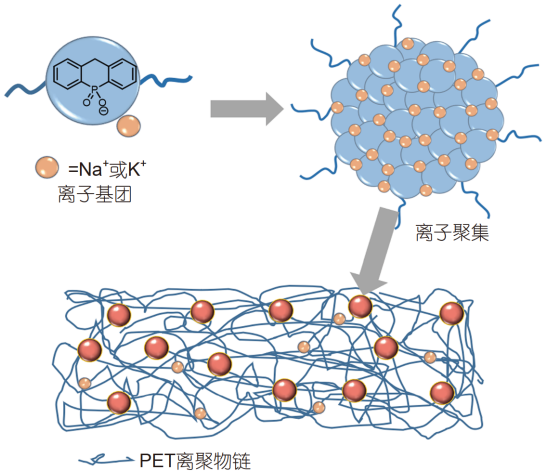


图 2 (网络版彩色)离聚物中离子基团的聚集作用
Figure 2 (Color online) Aggregation of ionic groups in the ionomer

为了进一步研究离子聚集对共聚酯阻燃和抗熔滴的贡献, 我们将DHPPO-Na改为DHPPO-K和结构类似的无离子基团的磷杂环化合物(图1), 并制备了相应的PETI-K共聚酯(基于DHPPO-K单体)和PETPs共聚酯(基于DCPPO-Ph单体)[53]. PETIs-K和PETPs具有非常相似的化学结构, 但是它们却表现出较大的性能差异. 流变测试结果证明共聚酯熔体黏度的提高完全是由离聚物的离子聚集引起的(图2): 与PETI-Na类似, PETI-K的复数黏度随温度的升高而增加; 而PETPs则表现出与纯PET类似的流变行为, 其复数黏度随温度的升高而逐渐降低. 由于离子聚集的发生, PETI-K在高温下相对于PETPs具有更高的熔体黏度和成炭能力, 从而具有更好的阻燃性和抗熔滴性能; 离子单体DHPPO-Na可以有效地减少共聚酯的烟气释放, 而DCPPO-Ph在锥形量热测试中并未起到作用. 显然, 离子聚集是提高共聚酯阻燃和抗熔滴性能的关键. 我们进一步研究了离子共聚酯的阻燃机理: 对于不含离子基团的PETPs共聚酯, 其磷元素主要裂解挥发到气相中; 而对于含有离子基团的PETI-K共聚酯, 其磷元素大多通过离子聚集而保留在固相中, 进一步促进稳定炭层的形成, 减少了烟释放和热释放.

2.2 氢键和π-π堆积

离子基团的“聚集作用”虽然能改善聚酯燃烧时的熔滴行为, 但却无法实现真正的不熔滴, 所得共聚酯无法通过UL-94的V-0级. 苯并咪唑类化合物的分子结构中含有苯并杂环结构, 这种特殊结构使其可以与金属离子发生配位, 也能自身形成氢键和π-π堆积相互作用, 因而

在药学、化学以及材料学等领域具有广泛的应用. 基于此, 我们制备了含苯并咪唑结构的单体PBM(图1), 并制备了相应的共聚酯PET-*co*-PBMs[54,55]. 研究表明, 苯并咪唑单元的“N–H”既可以与聚酯分子结构中的羰基形成氢键, 也可以与咪唑基团的“C=N”形成氢键, 同时苯并咪唑基团之间还存在着较强的π-π堆积相互作用, 共聚酯具有氢键和π-π堆积的双物理交联网络结构. 这种双物理类网络结构的存在限制了聚酯分子链的运动, 可以明显增大共聚酯的高温熔体黏度和熔体强度. 共聚酯在一定温度范围内都能保持较高的熔体黏度和强度, 起到抗熔滴作用的同时保障了共聚酯在燃烧初期有足够的时间分解成炭. 而苯并咪唑基团自身良好的成炭性也提高了共聚酯燃烧时的成炭能力, 因此共聚酯表现出很好的阻燃性能. 当苯并咪唑单元摩尔含量为16.7mol%时, 共聚酯PET-*co*-PBM20可以通过UL-94测试的V-0级且无熔滴产生, 相应的LOI值高达36%. 在锥形量热测试中, PET-*co*-PBM20的PHRR和THR相比于纯PET分别降低了74.8%和38.8%, 表现出优异的阻燃性能.

整体来看, 基于物理交联的PET共聚酯表现出较好的阻燃性和抗熔滴性能, 在LOI测试中可以有效抑制共聚酯的滴落行为. 其中, 通过离子聚集作用并不能实现共聚酯的完全不熔滴, 而通过氢键和π-π堆积的双物理交联网络则可赋予共聚酯优异的阻燃抗熔滴性能.

3 “高温化学自交联”阻燃抗熔滴共聚酯

相比于可逆物理交联的增黏作用, 化学交联通过不可逆的稳定化学键形成的网络结构可以更有效地提高聚酯燃烧时的熔体黏度和熔体强度, 起到抗熔滴的作用. 我们提出了“高温化学自交联炭化阻燃抗熔滴共聚酯”的新方法, 即在聚酯分子结构中引入具有高温可化学自交联活性的官能团(图3).

这些基团的交联反应对温度敏感, 在聚合和加工温度下不会发生交联反应, 因此相应共聚酯具有良好的加工性能; 在更高温度或燃烧时, 这些官能团的自交联反应使聚酯分子链连接在一起, 形成巨大三维网络结构, 短时间内可以迅速提高共聚酯的熔体黏度和熔体强度, 进而抑制熔滴的产生. 同时交联反应形成的稳定稠环结构会参与固相燃烧成炭, 进一步转变为稳定且致密的炭层覆盖在聚酯表面, 在有效阻隔热量传递和氧气交换的同时, 抑制了聚酯基材进一步分解, 从而提高了材料的阻燃性.

3.1 苯乙炔的高温自交联

设计合适的可高温自交联官能团是制备阻燃抗熔滴共聚酯的关键. 由于聚酯的聚合与加工温度较高(250~300°C), 自交联官能团需满足以下条件: 该官能团的交联温度要高于聚酯的聚合及加工温度, 从而不破坏聚酯自身良好的加工性能及可纺性; 该官能团在更高温度或燃烧时的交联反应能够形成稳定的芳环或芳杂环, 从而提高聚酯燃烧时的成炭能力. 苯乙炔[56,57]是一种有效的可高温自交联的官能团, 其交联温度一般在300°C以上, 满足聚酯熔融聚合的温度条件. 因此, 我们设计合成了侧基含二苯乙炔结构的PET共聚酯(图3(a)), 并命名为P(ET-*co*-P)$_n$[58,59]. 动态流变测试中, PET作为一种典型的假塑性流体, 随着温度的升高其分子链段的热运动变得更加容易, 且高温下聚酯分子链会

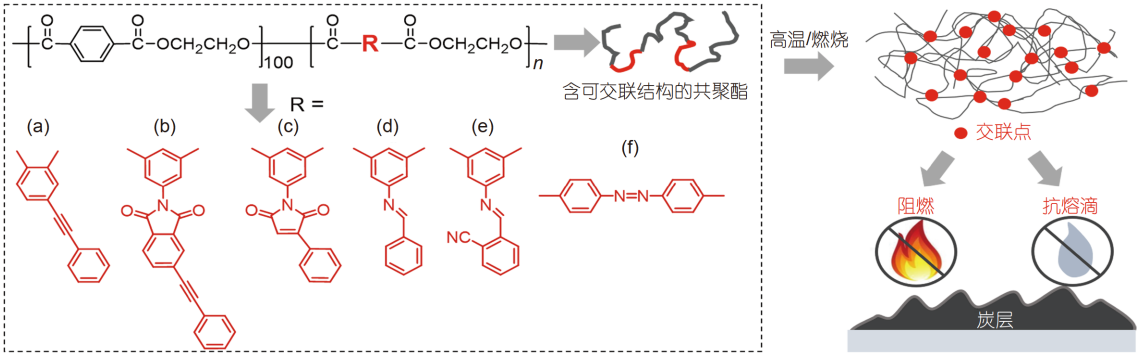


图 3 (网络版彩色)可高温化学自交联共聚酯的阻燃抗熔滴作用机理. (a) 侧基含苯乙炔基团的共聚酯; (b) 侧基含苯乙炔-苯酰亚胺基团的共聚酯; (c) 侧基含苯基马来酰亚胺基团的共聚酯; (d), (e) 侧基含芳香席夫碱基团的共聚酯; (f) 主链含偶氮苯单元的共聚酯

Figure 3 (Color online) The flame-retardant and anti-dripping mechanism for high temperature self-crosslinkable copolyesters. (a) Copolyester with pendent phenylacetylene group; (b) copolyester with pendent phenylacetylene-phenylimide group; (c) copolyester with pendent phenylmaleimide group; (d), (e) copolyester with pendent aromatic Schiff base; (f) copolyester with azobenzene unit in main chain

发生部分降解反应, 因而PET的复数黏度随着温度的升高而逐渐降低; 而对于含二苯乙炔结构的共聚酯P(ET-*co*-P)$_n$来说, 其复数黏度随温度的升高呈现出先降低后增加的"U"型变化曲线. 高温下复数黏度的增加是由于二苯乙炔单元之间发生了环加成交联反应(图4(a)), 使相邻分子链间彼此连接, 进而形成交联网络结构, 大大提高了共聚酯的熔体黏度和强度.

二苯乙炔单元的引入还可以增强共聚酯的成炭能力. 在氮气氛的TGA测试中, 纯PET在700°C下的残炭量仅为9.0wt%; 当二苯乙炔单元的摩尔含量为16.7mol%或44.4mol%时, 相应共聚酯P(ET-*co*-P)$_{20}$和P(ET-*co*-P)$_{80}$的残炭量分别增加至15.2wt%和28.5wt%. 随着二苯乙炔含量的增加, P(ET-*co*-P)$_n$结构中可发生交联反应的单元增多, 在高温或燃烧时的交联速率和成炭能力逐渐增大, 因而表现出更强的阻燃和抗熔滴性能. 如表1所示, P(ET-*co*-P)$_{20}$的LOI值为24.5%, 能通过UL-94的V-2级, 但测试中仍有少量熔滴产生; 较高二苯乙炔含量的P(ET-*co*-P)$_{80}$的LOI值可以提高至30.0%, 通过UL-94 V-0级且不熔滴. 在锥形量热测试中, 共聚酯P(ET-*co*-P)$_n$也表现出较好的阻燃性能, 其PHRR和THR均随着二苯乙炔含量的增加而逐渐降低. 此外, 我们还通过固相聚合的方式制备了侧基含二苯乙炔结构的嵌段共聚酯, 共聚酯在保持良好阻燃性的同时, 其结晶性得到了较大程度的改善[60].

3.2 苯乙炔和苯酰亚胺的高温协同交联

为了提高二苯乙炔基团的交联效率, 降低第三单体引入量, 我们设计合成了具有协同交联作用的侧基苯酰

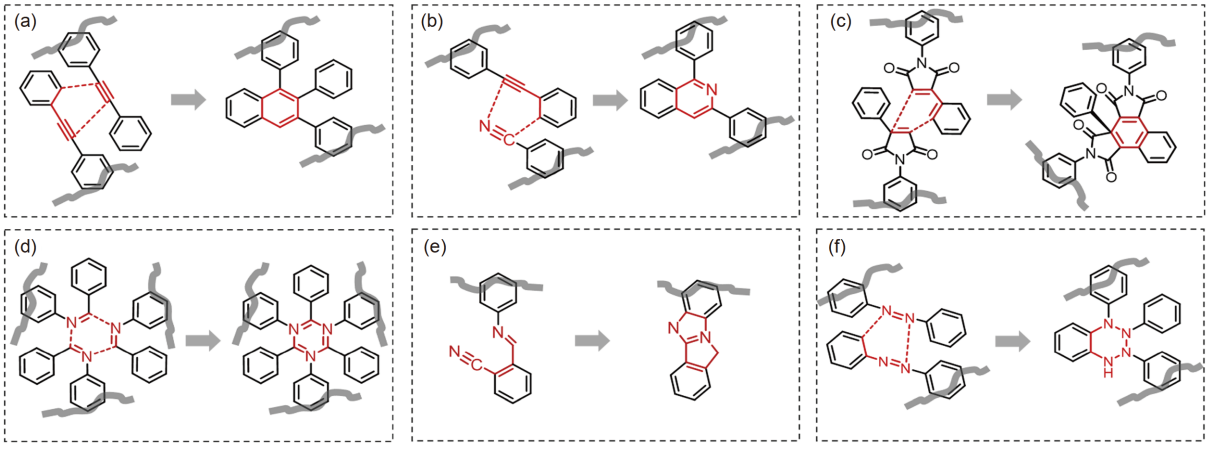


图 4 (网络版彩色)可交联官能团间的高温自交联反应机理. (a) 苯乙炔的自交联; (b) 苯乙炔与苯酰亚胺分解产生的芳腈结构的协同交联; (c) 苯基马来酰亚胺的2π+π环加成自交联; (d) 苯基席夫碱的自交联; (e) 苯基席夫碱与氰基的分子内交联; (f) 偶氮苯的自交联

Figure 4 (Color online) High-temperature self-crosslinking mechanism between crosslinkable functional groups. (a) Self-crosslinking of phenylacetylene; (b) synergistic crosslinking between the phenylacetylene and aromatic nitrile produced by the decomposition of phenylimide; (c) 2π+π cycloaddition self-crosslinking of phenylmaleimide; (d) self-crosslinking of aromatic Schiff base; (e) intramolecular crosslinking between aromatic Schiff base and cyano group; (f) self-crosslinking of azobenzene

表 1 高温化学自交联共聚酯的阻燃抗熔滴性能

Table 1 Flame-retardant and anti-dripping performance of high temperature chemical self-crosslinkable copolyesters

共聚酯样品	自交联官能团含量(mol%)	LOI(%)	UL-94	UL-94中是否熔滴
P(ET-*co*-P)$_{20}$	16.7	24.5	V-2	是
P(ET-*co*-P)$_{80}$	44.4	30.0	V-0	否
P(ET-*co*-PN)$_{15}$	13.0	33.5	V-0	否
PET-*co*-DPDPI$_{10}$	10.0	30.4	V-0	否
BA$_{10}$PET	9.1	31.0	V-0	否
CBAA$_{10}$PET	9.1	31.0	V-0	否
PEAT$_{15}$	15.0	29.0	V-2	是

亚胺苯乙炔共聚酯P(ET-*co*-PN)$_n$[61](图3(b)). 苯酰亚胺在高温下可以发生异构化反应, 生成含不饱和C=N结构的异构酰亚胺, 异构酰亚胺进一步分解生成苯腈结构[62~64]. 研究表明, 二苯乙炔基团在高温或燃烧时不仅可以发生自交联反应, 还可以捕获苯酰亚胺分解产生的芳腈结构, 进而发生协同交联作用(图4(b)), 进一步提高了共聚酯P(ET-*co*-PN)$_n$的高温交联速率和成炭能力. 在较低自交联单元含量(13.0mol%)的情况下, 共聚酯P(ET-*co*-PN)$_{15}$可以通过UL-94 V-0级且不熔滴, 相应的LOI值达到较高的33.5%(表1), 具有很好的阻燃抗熔滴性能. 此外, P(ET-*co*-PN)$_n$结构中的二苯乙炔单元间会形成物理π-π堆积作用, 这种物理π-π堆积不仅可以增强分子链间相互作用力, 提高共聚酯的力学强度(比纯PET的拉伸强度最高可增加45.0%); 还可以作为形状记忆的固定相和自修复过程中的动态交联点, 同时赋予共聚酯优异的形状记忆性能和自修复性能, 而且该共聚酯还可适用于3D打印技术. 该工作不仅解决了PET的易燃易熔滴问题, 还实现了通用高分子的智能化与高性能化, 有望在高科技、高附加值产业中得到实际应用.

3.3 苯基马来酰亚胺的高温2π+π环加成

侧基含苯基马来酰亚胺结构的共聚酯PET-*co*-DPDPI$_x$[65](图3(c))在燃烧时会发生2π+π环加成交联反应(图4(c)), 具有较高的高温熔体黏度. 同时, 这种2π+π环加成反应还可以促进共聚酯燃烧时的固相芳构化成炭, 共聚酯表现出很好的阻燃抗熔滴性能. 当苯基马来酰亚胺的摩尔含量仅为10mol%时, PET-*co*-DPDPI$_{10}$即可通过UL-94的V-0级, 且在测试过程中无熔滴产生, 同时共聚酯的LOI值也能达到30.4%(表1). 锥形量热测试中, 随着苯基马来酰亚胺单元含量的增加, 共聚酯的PHRR和总烟释放量(total smoke release, TSR)均逐渐降低. 相比于纯PET, PET-*co*-DPDPI$_{10}$的PHRR和TSR分别降低了47.8%和64.2%, 表明共聚酯还具有优异的抑烟性能. 但与此同时, 苯基马来酰亚胺结构的引入严重破坏了聚酯分子链的规整性和对称性, 因此在较大程度上降低了共聚酯的结晶能力. 低比例的共聚酯PET-*co*-DPDPI$_2$和PET-*co*-DPDPI$_5$还具有一定的结晶性能, PET-*co*-DPDPI$_{10}$则表现为不结晶的无定形态.

3.4 苯基席夫碱的高温自交联

席夫碱类化合物由于分子结构中的C=N功能性基团而具有电子效应, 使其在生物医药、智能材料、催化材料、缓蚀剂及光致变色材料等应用领域具有重要的研究价值[66,67]. 我们近期的研究表明, 苯基席夫碱在高温下也可以发生自交联反应, 其特征结构“CH=N”之间会发生加成反应形成稳定的含氮六元环(图4(d)), 赋予相应共聚酯BA$_n$PET(图3(d))优异的阻燃和抗熔滴性能[68]. 动态流变测试表明, 高温下BA$_n$PET的复数黏度随着温度的升高而急剧增加, 可以有效抑制燃烧时熔滴的产生. 随着温度的进一步升高, 交联形成的含氮六元环结构会转变为稳定的致密炭层, 起到阻隔热源和氧气的屏障作用. 同时这些含氮炭层还可以抑制热量的释放和有机小分子的挥发, 起到一定的抑烟作用. 当苯基席夫碱单元的摩尔含量为9.1mol%时, 共聚酯BA$_{10}$PET可以通过UL-94的V-0级, 且不产生熔滴, 对应的LOI值可以达到31.0%. 锥形量热测试中, 共聚酯的PHRR和TSR均可以降低30%以上. 但是这种侧基席夫碱结构的引入也在一定程度上破坏了聚酯的结晶性能和力学性能.

由于苯基席夫碱的自交联温度与聚酯的加工聚合温度十分接近, 相应共聚酯的加工温度窗口较窄. 为了适当降低“CH=N”基团间的交联反应活性, 我们在与席夫碱结构相连的苯环邻位上引入了吸电子的氰基, 并制备了相应的共聚酯CBAA$_n$PET(图3(e))[69]. 邻位氰基的引入不仅有效提高了共聚酯的交联温度(从250°C升高至365°C), 而且高温下其特征结构“C≡N”之间也会发生自交联反应, 形成高温双交联作用. 通过席夫碱和氰基结构各自的交联反应, 共聚酯燃烧时的熔体黏度迅速增大, 同时形成稳定的屏障炭层, 起到凝聚相阻燃和抗熔滴的作用; 另一方面, “CH=N”与“C≡N”间会形成稳定性较差的含氮五元环(图4(e)). 这种热不稳定的结构可以进一步分解释放出含氮自由基, 进而捕获气相中燃烧反应的活泼自由基, 发挥气相阻燃作用. 在LOI和UL-94测试中, 共聚酯BA$_n$PET和CBAA$_n$PET表现出的阻燃抗熔滴性能相差不大. 当氰基-席夫碱单元的含量为9.1mol%时, 共聚酯CBAA$_{10}$PET的LOI值可达31.0%, 也能通过UL-94 V-0级且不熔滴. 在锥形量热测试中, CBAA$_n$PET则表现出比BA$_n$PET更好的阻燃性, 其中CBAA$_{10}$PET的PHRR和TSR相比于PET分别可降低52.9%和32.5%.

3.5 偶氮苯的高温自交联

除了侧基含可高温自交联基团的共聚酯外, 在共聚酯的主链引入活性可交联官能团也可以起到较好的阻燃抗熔滴效果. 偶氮苯由于结构中的“N=N”能发生π-π*电子跃迁, 并与苯环形成大共轭体系, 而具有较高的

热稳定性. 我们将偶氮苯结构引入PET分子主链中, 并制备了相应的共聚酯PEATs(图3(f))[70]. 研究表明, 偶氮苯结构在高温下也可以发生高温自交联反应, 形成的含氮稳定交联结构(图4(f))会参与固相成炭; 而未参与交联反应的偶氮苯基团则会分解产生氮气, 以稀释气相燃烧区域的氧浓度和可燃物浓度, 共聚酯PEATs同时具有凝聚相和气相的阻燃作用. 当偶氮苯单元的含量为15mol%时, 共聚酯$PEAT_{15}$的LOI值可以达到29.0%. 但由于偶氮苯结构的交联效率较低, PEATs在UL-94测试中仅能通过V-2级, 测试过程中的熔滴现象虽然得到了改善, 但却无法达到真正的不熔滴. 在锥形量热测试中, PEATs也表现出较好的阻燃和抑烟性能, 其PHRR和总烟产生量(total smoke production, TSP)相比于纯PET分别最高可降低57.1%和34.7%. 此外, 由于偶氮苯结构的共轭作用使聚酯分子链间具有较强的范德华作用力, 促进了聚酯晶粒的生长速度, 提高了共聚酯的结晶温度和结晶焓, 相应共聚酯也均保持了较好的结晶性.

高温化学自交联共聚酯通过燃烧时的“交联增黏”及“交联炭化”同时实现了阻燃性和抗熔滴性的提高, 且这种化学共聚方式可以在较大程度上保持聚酯的可纺性, 为制备兼具阻燃和抗熔滴性的高性能聚酯材料提供了新思路和新方法. 但目前满足聚酯加工及聚合温度条件的可自交联结构并不多, 一般为具有不饱和键的芳香共轭结构, 且在共聚酯的实际应用及产业化过程中还需优化力学性能、结晶性、颜色、热稳定性等综合性能.

4 “高温重排”阻燃抗熔滴共聚酯

除了具有物理或化学交联网络结构的聚合物外, 一些具有多芳基结构的材料, 例如全芳族液晶聚酯和聚醚醚酮等, 也具有很好的阻燃抗熔滴性. 这些聚合物中芳香结构的重排反应可促进聚合物在高温下形成具有共轭芳香结构的炭层, 有利于进一步提高阻燃抗熔滴性[71]. 若能将这些芳香结构单元(如“Ar-CH_2-Ar”、“Ar-O-Ar”、“Ar-O-Ar-O-Ar”及“Ar-O-Ar-CO-Ar-O-Ar”等)引入PET分子链中, 所得PET共聚酯则可通过重排作用实现阻燃和抗熔滴.

4.1 苯醚结构的高温重排

基于以上设想, 近年来开发了多种基于高温重排反应的PET共聚酯. 我们设计了一种新型的含苯醚结构的共聚单体(PBPBD, 图5), 通过熔融缩聚将其引入PET的分子主链中, 制备得到相应的共聚酯(BDxPET)[71]. TGA结果表明, 苯醚结构的引入提高了共聚酯的热稳定性和高温炭残量, 在引入20mol% PBPBD时, 共聚酯在氮气气氛下700°C的炭残留量从PET的9.9wt%增加到BD20PET的22.5wt%; DSC结果表明, 共聚酯的结晶性受到严重破坏. 更重要的是, Py-GC/MS结果表明, PBBPD会发生特殊的重排反应并形成共轭杂芳香结构, 进而形成具有“棒状”微结构的致密炭层. 得益于PBBPD的重排及后续炭化过程, BDxPET共聚酯可以同时实现阻燃、抑烟和抗熔滴, BD20PET的PHRR(541.9 kW m^{-2})和TSP(13.0 m^2)都较纯PET(分别为1004.5 kW m^{-2}和18.8 m^2)有明显降低. 此外, BD20PET的LOI值高达32%(表2), 在测试过程中样品顶部形成了膨胀炭层阻止了熔滴的产生, 在整个LOI测试过程中均未观察到熔滴. 高温下的重排反应对共聚酯的阻燃和抗熔滴起到了重要作用.

4.2 双酚F结构的高温重排

为了研究重排反应对共聚酯的阻燃性和抗熔滴性能的影响, 设计了基于双酚F(BHBPF, 图5)和双酚A

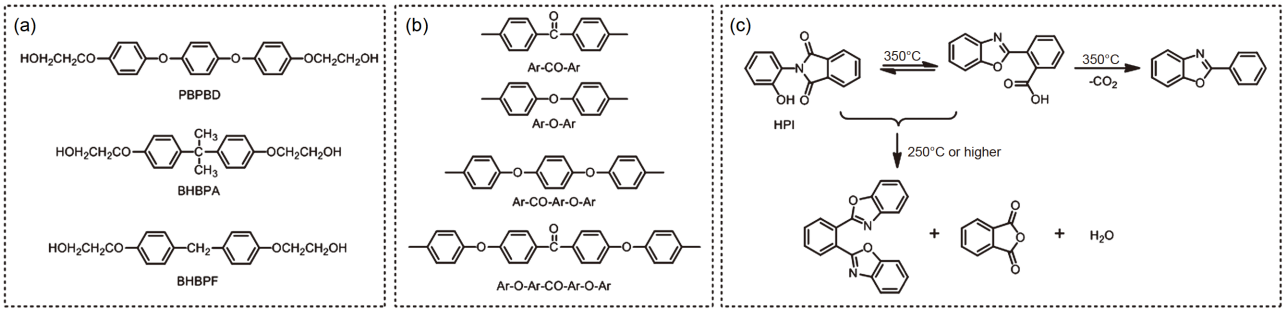


图 5 高温重排单体的化学结构(a, b)及HPI结构的重排过程(c)
Figure 5 Chemical structure of high temperature rearrangeable monomers (a, b) and rearrangement process of HPI group (c)

表 2　高温重排共聚酯的阻燃抗熔滴性能

Table 2　Flame-retardant and anti-dripping performance of high temperature rearrangeable copolyesters

共聚酯样品	高温重排单体含量(mol%)	LOI(%)	UL-94	UL-94中是否熔滴
$BD_{20}PET$	17.0	29.5	V-2	是
$BD_{30}PET$	28.0	30.5	V-2	是
$F_{20}PET$	19.5	25.5	V-2	是
$F_{30}PET$	20.5	26.0	V-2	是
$A_{20}PET$	19.0	25.0	V-2	是
$A_{30}PET$	29.0	25.0	V-2	是
PET-*co*-HPI_{15}	14.7	32.0	V-2	是
PET-*co*-HPI_{20}	18.8	33.0	V-0	否

(BHBPA, 图5(a))的两种衍生单体, 并通过熔融缩聚将它们引入到PET分子链, 制备了相应的F_xPET和A_xPET共聚酯[72]. 其中, BHBPF和BHBPA的化学结构区别是连接苯环的碳原子上是否有取代基, 有趣的是, 这种微小的结构变化使F_xPET和A_xPET共聚酯表现出不同的热解过程和阻燃性能. 裂解-气相色谱-质谱联用(Py-GC/MS)测试结果表明, BHBPF中的"Ar-CH_2-Ar"基团在高温下会发生重排形成菲环结构, 而BHBPA中的"Ar-C$(CH_3)_2$-Ar"基团则不能发生该重排反应. BHBPF的重排反应促进了共聚酯在燃烧过程中形成具有独特微观结构的炭层, 从而使F_xPET具有良好的阻燃性和抗熔滴性. 与含双酚A的A_xPET共聚酯相比, 由于高温重排反应的发生, 含双酚F的F_xPET共聚酯表现出更强的成炭能力、更好的阻燃性和更少的熔滴. 然而, 基于苯醚或双酚F结构单体的重排反应效率仍然不够高, 不足以使共聚酯在UL-94测试中通过V-0级且不熔滴(表2).

我们进一步设计了4种分别含有"Ar-CO-Ar"、"Ar-O-Ar"、"Ar-O-Ar-O-Ar"及"Ar-O-Ar-CO-Ar-O-Ar"基团的共聚单体, 并通过与对苯二甲酸二甲酯进行缩聚制备得到4种半芳香型聚酯(PKT、POT、PEET和PEKET, 图5(b))作为模型化合物来研究其重排及阻燃过程[73,74]. 这些聚酯的阻燃性和抗熔滴性较纯PET均有明显提升, 其中含有"Ar-O-Ar-O-Ar"和"Ar-O-Ar-CO-Ar-O-Ar"基团聚酯的LOI分别为29.9%和30.9%, 表现出优异的成炭性能和阻燃抗熔滴性, "Ar-O-Ar-O-Ar"基团的引入使其相应的聚酯通过了UL-94测试V-0级且不熔滴. 通过理论计算发现, 聚酯在高温下的残炭量与计算结果差别较大, 表明聚酯的基团直接在燃烧过程中发生了相互作用, 并不是简单的分子链断裂. Py-GC/MS结果表明, 苯醚/苯酮结构可以结合小分子并通过重排反应促进具有不同共轭芳香结构的炭层的形成, 进而提高聚酯的阻燃抗熔滴性能.

4.3　高温重排-端基捕捉

近期, 我们利用邻羟基苯酰亚胺(HPI)结构在高温下的特殊重排反应(图5(c)), 设计合成了一种含HPI结构的共聚单体, 并通过熔融缩聚将其引入到PET分子主链中, 制备得到相应的PET共聚酯PET-*co*-HPI[75]. 另外, 我们将HPI结构中的苯酰亚胺邻位取代基改变为甲基(MPI)和氢原子(PI), 制备得到了两种参比共聚酯PET-*co*-MPI和PET-*co*-PI. 研究表明, 含可高温重排HPI结构的PET共聚酯在垂直燃烧测试中表现出优异的阻燃抗熔滴性, 在20mol%单体共聚含量下, PET-*co*-HPI_{20}可通过UL-94垂直燃烧V-0等级且不熔滴(表2); HPI共聚酯也表现出优异的抑制热释放的效果, 其锥形量热测试中的峰值热释放速率和烟生成速率较纯PET分别降低了62%和59%; 而火灾中最致命的毒气CO的峰值释放速率也较纯PET降低了75%. 作为对比, 含MPI和PI结构的两种参比样品PET-*co*-MPI和PET-*co*-PI共聚酯的阻燃抗熔滴性能则比较一般. 进一步的机理研究发现, HPI共聚酯在裂解过程中产生的羧基、羟基、羰基及小分子碳氢化合物较纯PET明显降低, 表现出"端基捕捉-抑制分解"的效果; 而且高温重排生成的苯并噁唑结构也通过裂解-质谱-色谱联用测试监测得到, 表明HPI共聚酯在裂解过程中会发生重排反应, 而MPI和PI共聚酯则不发生重排反应; 同时, 由于高温重排反应的发生, HPI共聚酯的复数黏度也随温度的升高呈现出先降低后升高的趋势. 籍此提出一种"高温重排-端基捕捉"阻燃新方法: 在高温下, HPI结构快速重排为苯并噁唑结构, 而苯并噁唑与PET热分解产生的端羧基链段之

间会发生反应对其进行捕捉, 进而抑制PET热分解、减少分解产生可燃小分子, 而形成的苯并噁唑及其交联结构在固相中也能起到提高共聚酯熔体黏度、促进成炭而隔绝氧气和热量传递的效果, 最终实现共聚酯的高效阻燃抗熔滴.

5 结语

传统的含磷促熔滴阻燃共聚酯技术无法解决PET的阻燃与抗熔滴相矛盾这一长期困扰阻燃学术界与产业界的难题. 本文在分析影响聚酯阻燃和抗熔滴关键因素的基础上, 重点介绍了我们近年设计和合成的具有阻燃性和抗熔滴性的新型PET共聚酯, 讨论了基于“物理相互作用”、“高温自交联炭化”和“高温重排”的PET共聚酯的阻燃抗熔滴性能及其机理.

含有离子基团的PET共聚酯, 通过离子聚集作用可以实现阻燃抗熔滴性能的提升. 然而热可逆的离子聚集作用所形成的物理交联网络并不足以使共聚酯通过UL-94垂直燃烧测试并不熔滴. 与可逆的物理交联相比, 不可逆的化学交联具有更稳定、更牢固的交联网络, 然而它却不能直接存在于共聚酯的结构中. 基于此, 我们提出了全新的“‘智能’自交联炭化共聚酯”的设计思想, 这些共聚酯在合成和加工过程中不发生交联反应, 但在燃烧过程中(高温)下会发生快速交联, 生成稳定的化学交联网络, 进而提高PET共聚酯的阻燃性并实现真正的不熔滴. 此外, 一些特定结构在高温重排反应可起到促进共聚酯成炭的效果, 也可用于提高共聚酯的阻燃抗熔滴性能. 上述PET共聚酯通过离子聚集、自交联及高温重排反应都可起到阻燃和抗熔滴的目的, 其中自交联和高温重排效果较好, 可在较低引入量下实现共聚酯真正的不熔滴. 同时该类基于高温自交联和高温重排的共聚酯, 即使不含传统的磷、卤阻燃元素, 也可以达到阻燃抗熔滴效果, 可实现“无传统阻燃元素”阻燃, 这种全新的阻燃原理和方法为阻燃技术的绿色发展提供了新的思路.

尽管对阻燃抗熔滴PET共聚酯的设计合成的理解随着近年来取得的一些突破性进展逐渐加深, 但仍存在一些较大的挑战: (1) 目前引入的具有阻燃抗熔滴作用的第三单体通常需要较高的引入量(高于总酸基团量的10mol%)才能赋予PET共聚酯达到较好的阻燃抗熔滴效果, 将导致共聚酯的结晶性和力学性能的恶化, 同时对这些共聚酯的可纺性研究的也比较少; (2) 其中一些第三单体(如含苯乙炔基的化合物)的价格比较昂贵, 较高的成本限制了这些共聚酯的应用. 因此, 我们需要探索高效的新型功能性单体, 使其在较低引入量下实现共聚酯的阻燃和抗熔滴; 同时为了满足应用需求, 需要综合考虑共聚酯的可纺性、物理机械性能、纤维的可染性、成本、现有聚酯生产工艺的适应性等因素. 实际上, 我们最近设计合成了一些更高效的可高温自交联单体, 可在低含量下实现共聚酯快速交联, 并能促进共聚酯芳构化炭化, 使所得共聚酯具有优异的阻燃抗熔滴性能, 同时保持PET的结晶性和物理机械性能, 并且还具有比普通PET纤维更好的可染性.

参考文献

1 Wang Y Z, Wu S L, Luo S J. Studies on flame retardation of polyesters. 1. Synthesis of flame retardants. J Macromol Sci A, 1993, 30: 61–66
2 Wang Y Z, Zheng C Y, Wu D C. Flame-retardant action of polysulfonyldiphenylene phenylphosphonate on PET. Acta Polym Sin, 1996, 4: 439–445
3 Wu B, Wang Y Z, Wang X L, et al. Kinetics of thermal oxidative degradation of phosphorus-containing flame retardant copolyesters. Polym Degrad Stabil, 2002, 76: 401–409
4 Zhao H, Wang Y Z, Wang D Y, et al. Kinetics of thermal degradation of flame retardant copolyesters containing phosphorus linked pendent groups. Polym Degrad Stabil, 2003, 80: 135–140
5 Chen L, Wu J N, Ni Y P, et al. Contribution of phenylimide to flame retardancy, anti-dripping and smoke suppression of PET. Acta Polym Sin, 2017, (7): 1207–1214
6 Guo D, Jing X, Wu J, et al. Synthesis and characterization of a flame-retardant and anti-dripping copolyester. Acta Polym Sin, 2012, (9): 1042–1046
7 Levchik S V, Weil E D. Flame retardancy of thermoplastic polyesters—A review of the recent literature. Polym Int, 2005, 54: 11–35
8 Asrar J, Berger P A, Hurlbut J. Synthesis and characterization of a fire-retardant polyester: Copolymers of ethylene terephthalate and 2-carboxyethyl(phenylphosphinic) acid. J Polym Sci A Polym Chem, 2015, 37: 3119–3128
9 Feng X X, Liu M J, Zhang J C. Study on the preparation and properties of the phosphorus-containing flame retardant PET copolymer. Adv Mater Res, 2013, 652-654: 410–413
10 Li L J, Duan R T, Zhang J B, et al. Phosphorus-containing poly(ethylene terephthalate): Solid-state polymerization and its sequential distribution.

Ind Eng Chem Res, 2013, 52: 5326–5333
11 Jing X K, Ge X G, Xiang X, et al. A novel phosphorus-containing copolyester with low melting temperature and high flame retardancy. Polym Int, 2009, 58: 1202–1208
12 Day M, Suprunchuk T, Wiles D M. Combustion and pyrolysis of poly(ethylene terephthalate). II. A study of the gas-phase inhibition reactions of flame retardant systems. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 3085–3098
13 Wang L S, Wang X L, Yan G L. Synthesis, characterisation and flame retardance behaviour of poly(ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide. Polym Degrad Stabil, 2000, 69: 127–130
14 Endo S, Kashihara T, Osako A, et al. Phosphorus-containing compounds. US Patent, US4127590A, 1978
15 Endo S, Kashihara T, Osako A, et al. Phosphorus-containing polyesters. US Patent, US4157436A, 1979
16 Horst D R, Joerg D D, Holger D K, et al. Adduct preparation used as flame retardant e.g., in polyester fibre(s). Germany Patent, DE19711523A1, 1997
17 Seo Y I, Kang C S, Choi T G, et al. Flame retardant polybutyleneterephthalate resin. US Patent, US6610796B2, 2003
18 Chang S J, Chang F C. Characterizations for blends of phosphorus-containing copolyester with poly(ethylene terephthalate). Polym Eng Sci, 1998, 38: 1471–1481
19 Chang S J, Chang F C. Synthesis and characterization of copolyesters containing the phosphorus linking pendent groups. J Appl Polym Sci, 2015, 72: 109–122
20 Wang C S, Shieh J Y, Sun Y M. Phosphorus containing PET and PEN by direct esterification. Eur Polym J, 1999, 35: 1465–1472
21 Wang C S, Shieh J Y, Sun Y M. Synthesis and properties of phosphorus containing PET and PEN (I). J Appl Polym Sci, 1998, 70: 1959–1964
22 Li J, Zhu H, Li J, et al. Thermal degradation behaviors of phosphorus-silicon synergistic flame-retardant copolyester. J Appl Polym Sci, 2011, 122: 1993–2003
23 Wang C S, Lin C H, Chen C Y. Synthesis and properties of phosphorus-containing polyesters derived from 2-(6-oxido-6H-dibenz<c,e><1,2>oxaphosphorin-6-yl)-1,4-hydroxyethoxy phenylene. J Polym Sci A Polym Chem, 1998, 36: 3051–3061
24 Zhao H B, Wang Y Z. Design and synthesis of PET-based copolyesters with flame-retardant and antidripping performance. Macromol Rapid Commun, 2017, 38: 1700451
25 Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, et al. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. Polymer, 2004, 45: 4227–4239
26 Kashiwagi T, Du F, Winey K I, et al. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: Effects of nanotube dispersion and concentration. Polymer, 2005, 46: 471–481
27 Chen L, Xiang Y, Long L, et al. Application of aluminium dialkyl phosphinate flame retardant in PET and its synthesis. Eng Plast Appl, 2016, 44: 105–108
28 Si M, Feng J, Hao J, et al. Synergistic flame retardant effects and mechanisms of nano-Sb_2O_3 in combination with aluminum phosphinate in poly (ethylene terephthalate). Polym Degrad Stabil, 2014, 100: 70–78
29 Brink T, De Graaf S A G. Polyethylene terephthalate molding composition having reduced flammability, and molded products madetherefrom. US Patent, US4356281, 1982
30 Jin X, Zhu Z, Wang Y, et al. Study on preparation and property of flame retardant PET with dripping resistance. New Chem Mater, 2019, 47: 144–151
31 Liu B W, Zhao H B, Tan Y, et al. Novel crosslinkable epoxy resins containing phenylacetylene and azobenzene groups: From thermal crosslinking to flame retardance. Polym Degrad Stabil, 2015, 122: 66–76
32 Weil E D, Levchik S. A review of current flame retardant systems for epoxy resins. J Fire Sci, 2004, 22: 25–40
33 Zhao D, Wang J, Wang X L, et al. Highly thermostable and durably flame-retardant unsaturated polyester modified by a novel polymeric flame retardant containing Schiff base and spirocyclic structures. Chem Eng J, 2018, 344: 419–430
34 Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties. Prog Polym Sci, 2007, 32: 1344–1391
35 Liu B, Robertson G P, Kim D S, et al. Aromatic poly(ether ketone)s with pendant sulfonic acid phenyl groups prepared by a mild sulfonation method for proton exchange membranes. Macromolecules, 2007, 40: 1934–1944
36 Huang J, He C, Xiao Y, et al. Polyimide/POSS nanocomposites: Interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties. Polymer, 2003, 44: 4491–4499
37 Chen X, Wang W, Jiao C. A recycled environmental friendly flame retardant by modifying para-aramid fiber with phosphorus acid for thermoplastic polyurethane elastomer. J Hazard Mater, 2017, 331: 257–264
38 García J M, García F C, Serna F, et al. High-performance aromatic polyamides. Prog Polym Sci, 2010, 35: 623–686
39 Eisenberg A, Hird B, Moore R B. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers. Macromolecules, 1990, 23: 4098–4107

40 Eisenberg A, King M. Ion-containing Polymers: Physical Properties and Structure. New York: Academic Press, 1977
41 Hickner M A. Ion-containing polymers: New energy & clean water. Mater Today, 2010, 13: 34–41
42 Hoover M, Butler G. Recent advances in ion-containing polymers. J Polym Sci Polym Symp, 1974, 45: 1–37
43 Vidotti S E, Chinellato A C, Hu G H, et al. Preparation of poly(ethylene terephthalate)/organoclay nanocomposites using a polyester ionomer as a compatibilizer. J Polym Sci B Polym Phys, 2007, 45: 3084–3091
44 Seitz M E, Chan C D, Opper K L, et al. Nanoscale morphology in precisely sequenced poly(ethylene-*co*-acrylic acid) zinc ionomers. J Am Chem Soc, 2010, 132: 8165–8174
45 Tudryn G J, O'Reilly M V, Dou S, et al. Molecular mobility and cation conduction in polyether-ester-sulfonate copolymer ionomers. Macromolecules, 2012, 45: 3962–3973
46 Wu S, Guo Q, Peng S, et al. Toughening epoxy thermosets with block ionomer complexes: A nanostructure-mechanical property correlation. Macromolecules, 2012, 45: 3829–3840
47 Ge X G, Wang C, Hu Z, et al. Phosphorus-containing telechelic polyester-based ionomer: Facile synthesis and antidripping effects. J Polym Sci A Polym Chem, 2008, 46: 2994–3006
48 Wang J S, Zhao H B, Ge X G, et al. Novel flame-retardant and antidripping branched polyesters prepared via phosphorus-containing ionic monomer as end-capping agent. Ind Eng Chem Res, 2010, 49: 4190–4196
49 Zhang Y, Chen L, Zhao J J, et al. A phosphorus-containing PET ionomer: From ionic aggregates to flame retardance and restricted melt-dripping. Polym Chem, 2014, 5: 1982–1991
50 Greener J, Gillmor J R, Daly R C. Melt rheology of a class of polyester ionomers. Macromolecules, 1993, 26: 6416–6424
51 Spencer M W, Wetzel M D, Troeltzsch C, et al. Effects of acid neutralization on the properties of K^+ and Na^+ poly(ethylene-*co*-methacrylic acid) ionomers. Polymer, 2012, 53: 569–580
52 Colonna M, Berti C, Binassi E, et al. Synthesis and characterization of sulfonated telechelic bisphenol A polycarbonate ionomers. React Funct Polym, 2011, 71: 1001–1007
53 Zhang Y, Ni Y P, He M X, et al. Phosphorus-containing copolyesters: The effect of ionic group and its analogous phosphorus heterocycles on their flame-retardant and anti-dripping performances. Polymer, 2015, 60: 50–61
54 Ni Y P, Li Q T, Chen L, et al. Semi-aromatic copolyesters with high strength and fire safety via hydrogen bonds and π-π stacking. Chem Eng J, 2019, 374: 694–705
55 Ni Y P, Wu W S, Chen L, et al. How hydrogen bond interactions affect the flame retardancy and anti-dripping performances of PET. Macromol Mater Eng, 2020, 305: 1900661
56 Johnston J A, Li F M, Harris F W, et al. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl)phthalic anhydrides. Polymer, 1994, 35: 4865–4873
57 Li W, Tang H, Chen X, et al. Crosslinkable poly(aryl ether ketone)s containing pendant phenylethynyl moieties: Synthesis, characterization and properties. Polymer, 2008, 49: 4080–4086
58 Zhao H B, Chen L, Yang J C, et al. A novel flame-retardant-free copolyester: Cross-linking towards self extinguishing and non-dripping. J Mater Chem, 2012, 22: 19849–19857
59 Zhao H B, Liu B W, Wang X L, et al. A flame-retardant-free and thermo-cross-linkable copolyester: Flame-retardant and anti-dripping mode of action. Polymer, 2014, 55: 2394–2403
60 Zhao H B, Wang X L, Guan Y, et al. Block self-cross-linkable poly(ethylene terephthalate) copolyester via solid-state polymerization: Crystallization, cross-linking, and flame retardance. Polymer, 2015, 70: 68–76
61 Chen L, Zhao H B, Ni Y P, et al. 3D printable robust shape memory PET copolyesters with fire safety via π-stacking and synergistic crosslinking. J Mater Chem A, 2019, 7: 17037–17045
62 Hatori H, Yamada Y, Shiraishi M, et al. The mechanism of polyimide pyrolysis in the early stage. Carbon, 1996, 34: 201–208
63 Sivasamy P, Meenakshisundaram M, Vijayakumar C T. A study on the effect of para substitution on the thermal degradation of poly N-arylmaleimides. J Anal Appl Pyrol, 2003, 68-69: 51–59
64 Hoy D J, Poziomek E J. Studies in pyrolysis of N-formylacetamides. Imide-isoimide rearrangement. J Org Chem, 1968, 33: 4050–4054
65 Dong X, Chen L, Duan R T, et al. Phenylmaleimide-containing PET-based copolyester: Cross-linking from 2π + π cycloaddition toward flame retardance and anti-dripping. Polym Chem, 2016, 7: 2698–2708
66 Lei Z Q, Xie P, Rong M Z, et al. Catalyst-free dynamic exchange of aromatic Schiff base bonds and its application to self-healing and remolding of crosslinked polymers. J Mater Chem A, 2015, 3: 19662–19668
67 Kim W Y, Shi H, Jung H S, et al. Coumarin-decorated Schiff base hydrolysis as an efficient driving force for the fluorescence detection of water in organic solvents. Chem Commun, 2016, 52: 8675–8678
68 Wu J N, Chen L, Fu T, et al. New application for aromatic Schiff base: High efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters. Chem

Eng J, 2018, 336: 622–632
69 Wu J N, Qin Z H, Chen L, et al. Tailoring Schiff base cross-linking by cyano group toward excellent flame retardancy, anti-dripping and smoke suppression of PET. Polymer, 2018, 153: 78–85
70 Jing X K, Wang X S, Guo D M, et al. The high-temperature self-crosslinking contribution of azobenzene groups to the flame retardance and anti-dripping of copolyesters. J Mater Chem A, 2013, 1: 9264–9272
71 Guo D M, Fu T, Ruan C, et al. A new approach to improving flame retardancy, smoke suppression and anti-dripping of PET: Via arylene-ether units rearrangement reactions at high temperature. Polymer, 2015, 77: 21–31
72 Guo D M, Chen X Q, Tang L, et al. PET-based copolyesters with bisphenol A or bisphenol F structural units: Their distinct differences in pyrolysis behaviours and flame-retardant performances. Polym Degrad Stabil, 2015, 120: 158–168
73 Fu T, Guo D M, Wu J N, et al. Inherent flame retardation of semi-aromatic polyesters via binding small-molecule free radicals and charring. Polym Chem, 2016, 7: 1584–1592
74 Fu T, Guo D M, Chen L, et al. Fire hazards management for polymeric materials via synergy effects of pyrolysates-fixation and aromatized-charring. J Hazard Mater, 2020, 389: 122040
75 Liu B W, Chen L, Guo D M, et al. Fire-safe polyesters enabled by end-group capturing chemistry. Angew Chem Int Ed, 2019, 58: 9188–9193

Summary for “聚酯抗熔滴阻燃新方法”

New methods for flame-retarding PET without melt dripping

Lin Chen, Bowen Liu, Teng Fu, Yanpeng Ni, Xiuli Wang & Yuzhong Wang*

State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Collaborative Innovation Center for Eco-Friendly and Fire-Safety Polymeric Materials (Ministry of Education), College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China
* Corresponding author, E-mail: yzwang@scu.edu.cn

Polyethylene terephthalate (PET), as the largest synthetic polymer with an annual output of more than 90 million tons, has found widespread applications in our daily life and industry, especially its fiber accounts for about 90% of all synthetic fibers. However, PET is highly flammable and melt-dripping during burning, which causes serious casualties and property loss in case of fire. Although many phosphorus-based flame-retardant PETs are already commercially available, their flame retardancy is usually achieved by promoting the melt dripping of PET. The issue on flame retardation of PET without melt dripping was a big challenge both in the academia and industry, and has not been addressed for a long time because the anti-dripping behavior conflicts with the “dripping-promotion” flame-retardant mechanism of phosphorus-containing PET. Therefore, how to flame-retard PET without melt dripping has become an urgent difficult problem needed to solve.

The key to designing flame-retardant PET with anti-dripping performance is to increase both the melt viscosity and char formation ability during burning. Herein, we reviewed our original works about a series of flame-retardant and anti-dripping PET copolyesters designed and synthesized via chemically incorporated functional monomers into the PET chains based on “physical interaction”, “high-temperature chemical self-crosslinking” and “high-temperature rearrangement”. Those monomers exhibit high polymerization activity with PET monomers, and those special functional groups do not affect the polymerization or processing process. Once at a higher temperature or during burning, under the actions of “ionic aggregation”, “hydrogen bond”, “chemical self-crosslinking” and “high-temperature rearrangement”, the melt viscosity and melt strength of those PET-based copolyesters would be greatly increased, upgrading excellent anti- or non-dripping performance. What is more, the dense cyclic aromatic structures, enabled by these functional groups, can further evolve into stable intumescent char layers on the surface of copolyesters, and inhibit the heat or oxygen transfer. Thus, the copolyesters exhibit good flame retardancy at the same time.

In detail, the physical crosslinking networks, formed by thermally-reversible ionic aggregation, can limit the movement of molecular chains to some extent, but such effects are not enough to make corresponding copolyesters achieve non-dripping performance during the vertical burning test (UL-94). Compared with physical crosslinking, irreversible chemical crosslinking networks are more stable and stronger. Based on this idea, we have proposed a series of novel “intelligent chemical self-crosslinking” copolyesters containing crosslinkable phenylacetylene, phenylacetylene-phenylimide, phenylmaleimide, and aromatic schiff base or azobenzene groups. Those copolyesters can rapidly crosslink during burning or at the temperature higher than polymerization/processing to form stable aromatic cross-linked networks, resulting in excellent flame retardancy and non-dripping properties. In addition, the special aryl ether, bisphenol F and o-hydroxy phenylimide groups can also be used to improve the flame retardancy and anti-dripping of copolyesters via the rearrangement reactions and charring promotion at high temperatures. Among all the above, the self-crosslinkable or rearrangeable PET copolyesters exhibited higher flame-retardant efficiency, which can attain the non-dripping standard at a lower amount of third monomers. Without the use of traditional flame retardant elements such as halogen, these novel mechanisms and approaches have not only opened up a way of high temperature carbonization for the flame-retardant and anti-dripping polyester, but also provided new strategies for the green development of flame-retardant technology.

Although the understanding of the design and synthesis of flame-retardant and anti-dripping PET-based copolyesters has been deepened with some breakthroughs in recent years, we still have faced the unavoidable challenges of reducing monomer contents, decreasing cost, optimizing mechanical properties, improving crystallinity and keeping spinnability in the process of practical application and industrialization of these copolyesters in the future. Actually, we have designed some more efficient and cheaper self-crosslinkable monomers recently. The much lower content of monomers can endow corresponding copolyesters with excellent comprehensive performances such as flame retardance, non-dripping, crystallization, spinnability, dyeability and mechanical properties. These state-of-art results will be presented in the near future.

polyethylene terephthalate, flame retardancy without melt dripping, ionomer, high-temperature self-crosslinking, high-temperature rearrangement

doi: 10.1360/TB-2020-0911