

含磷二元杂化协效阻燃改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的研究进展

翟功勋,潘伟楠,周家良,相恒学,朱美芳*

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室,材料科学与工程学院,上海 201620)

摘要:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为一种高结晶度的聚合物,是纺织服装用纤维的第一大品种,具有抗蠕变性能好、耐磨性高的优点。然而,PET的易燃性限制了其进一步推广和应用。虽然磷系阻燃剂可以有效提高PET的阻燃性能,但是磷系阻燃剂(如聚碳酸铵、磷酸酯、磷酸盐等)也存在耐热性差、尺寸稳定性低、易渗出、降解产物易诱导PET降解的缺点。因此,针对单一磷系阻燃剂的不足,本文主要综述了磷元素与氮、硅、铝、硼等其它阻燃元素杂化协同的复合阻燃剂用于PET阻燃的改性进展,为设计构筑新型的多元素杂化阻燃剂提供思路。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯;阻燃剂;杂化;阻燃机理;磷系阻燃剂

引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[1]生产成本低,且具有优异的抗蠕变性、耐疲劳性、耐摩擦性和尺寸稳定性,被广泛地应用在高性能工程塑料、纤维材料等。目前,PET是高分子材料中使用量最大的一种聚合物^[2,3]。作为热塑性高聚物,PET的极限氧指数(LOI)约为20%~22%,其易燃性限制了PET应用范围的拓展^[4,5]。根据文献报道,PET改性用常规阻燃剂主要包含卤素阻燃剂^[6](如六溴环十二烷、四溴双酚A等)和磷系阻燃剂^[7,8](如9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等)。然而,经卤素阻燃剂改性的PET在燃烧时,会释放大量有毒、具有腐蚀性的卤化氢气体,且PET分解挥发物会形成大量的炭粒烟雾,使周围人员受到二次伤害。相比较而言,磷系阻燃剂虽然阻燃性能优异,但在使用过程中也存在利用率低、燃烧时促进成炭作用效果不明显等问题。因此,研发含磷量高、添加量低的新型阻燃剂或含磷多元素杂化阻燃剂,以期有效提高其阻燃效率^[9,10],是目前和将来PET用阻燃剂发展的主要方向^[11]。

1 聚合物燃烧过程

燃烧是一种很常见的现象,聚合物能够燃烧,首先聚合物是可燃物质;其次聚合物与助燃气体接触(一般为氧气);最后燃烧温度要达到聚合物的着火点^[12]。聚合物燃烧过程是一个复杂的热氧化反应^[13],在热引发阶段,聚合物在热源作用下开始发生部分物理变化和化学变化,如PET纤维受热收缩^[14],表层低聚物的分解,此过程伴有少量质量损失,约为1%~5%。在热裂解阶段,聚合物从热源吸收的热量足以克服其内部分子链间的结合能,原子间的键合能,聚合物裂解并产生可燃性和不燃性气体以及残留炭等,损失质量大,并释放一定的热量。对于PET聚合物的燃烧,热裂解产生的可燃性气体是维持其燃烧的重要条件之一^[15,16]。燃烧阶段,温度达到着火点后,聚合物在可燃性气体和助燃性气体作用下开始燃

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.01.009

收稿:2018-09-30;修回:2018-11-12;

基金项目:科技部国家重点研发计划(2017YFB0309003),中央高校基本科研业务费专项资金(2232018A3-01,2232018D3-03),国家自然科学基金(51603033,51733002),教育部“创新团队发展计划”滚动支持(IRT16R13)资助;

作者简介:翟功勋(1991-),男,硕士研究生,主要从事通用纤维材料研究。E-mail:zhaigongxun@126.com;

*通讯联系人:朱美芳(1965-),女,教授,博士生导师,研究方向为纳米复合功能纤维及生物纤维材料。E-mail:zhumf@dhu.edu.cn, Tel:021-67792008.

烧。主要的燃烧过程分解如图 1 所示^[17]。

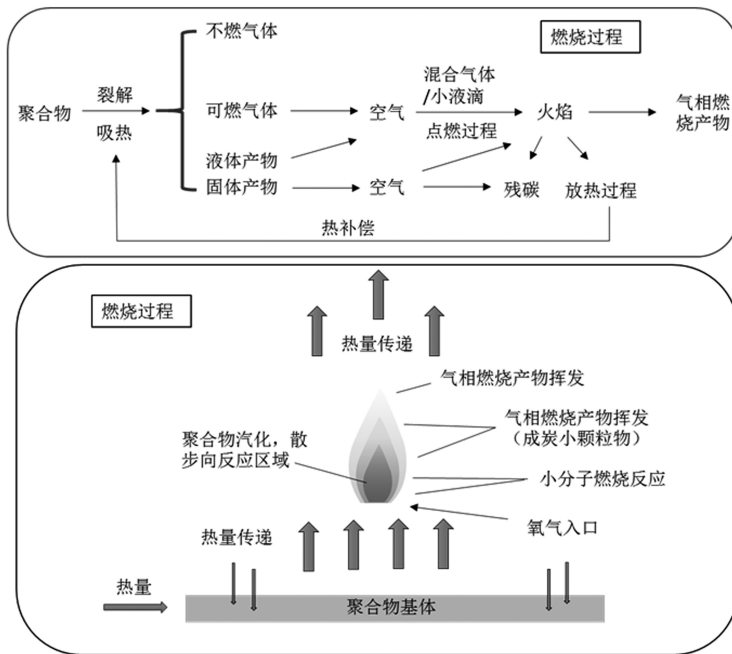


图 1 聚合物燃烧过程示意图

Figure 1 Combustion schematic diagram of the polymer

通过聚合物的燃烧机理可知,在燃烧过程中,减少可燃物的生成量、释放不可燃气体稀释燃烧环境、并在燃烧物表面形成炭层和其它覆盖层,可以阻挡可燃分解产物的挥发和热源热量传递,从而有效地阻止聚合物的燃烧^[18]。

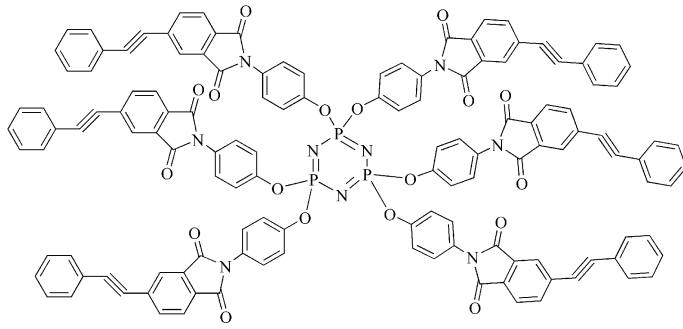
2 含磷杂化阻燃 PET 的研究进展

含磷阻燃 PET 在燃烧过程中,聚合物基质中的有机磷系阻燃剂可以通过吸热冷却周围温度、释放不可燃气体稀释空气、建立隔热层和终止自由基链反应促进聚合物成炭等途经,阻止 PET 燃烧^[19,20],而含磷多阻燃元素协同阻燃剂不仅可以加强有机磷系阻燃剂的阻燃作用,还能减少阻燃剂添加量,提高阻燃效率,实现多种阻燃机理协同作用的效果^[21,22]。

2.1 磷/氮(P/N)杂化阻燃体系

有机磷/氮杂化阻燃剂是一类无卤、无毒、高效、环保的阻燃剂,阻燃元素磷和氮的增效作用使其具有优异的阻燃性能^[23],常见的有三聚氰胺磷酸盐、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)含氮衍生物、1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷(PEPA)衍生物、环三磷腈衍生物等。P/N杂化阻燃剂的使用可以直接改变 PET 起始分解的路径。通过在 PET 中注塑添加 15%(wt)的六(4-苯乙炔酰亚胺苯氧基)环三磷腈(HPAIPC)(结构式如图 2 所示),可以使改性 PET 的 LOI 值达到 36%,UL-94 达到 V-0 级^[24]。HPAIPC 能够显著提高 PET 阻燃性能,主要是在燃烧热降解初始阶段,HPAIPC 促进 PET 以烷基-氧键的形式断裂,且几乎不释放高放热的可燃气体 CO,减少了热源传递到聚合物基质底部的热量。残炭形貌也说明了 HPAIPC 促使 PET 表面形成致密完整的炭化层,起到了隔绝热量和保护基质的作用。

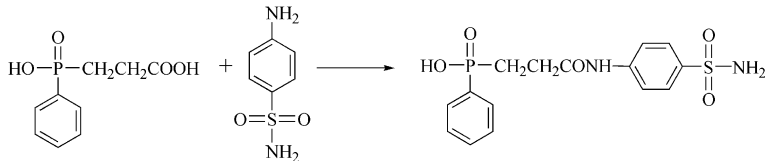
在上述报道基础上,通过采用六(磷杂菲-羟甲基)环三磷腈(DOPO-TPN)对 PET 织物进行后整理发现,P/N 杂化阻燃剂还具有减缓 PET 自由基降解反应的作用^[25]。当杂化阻燃剂用量为 5%(wt)时,PET 织物的 LOI 值达到 34.0%,进一步增加阻燃剂用量到 15%(wt)时,LOI 值达到 42.7%,且垂直燃

图 2 HPAIPC 结构示意图^[24]Figure 2 Chemical structure of the HPAIPC^[24]

烧均达到 UL-94 的 V-0 级。通过观察 PET/DOPO-TPN 热裂解产物发现,相对于常规 PET, PET/DOPO-TPN 降解气相产物均有所降低,且 PET 自由基降解过程中形成的联苯含量降低,佐证了有机 P/N 杂化阻燃剂可有效减缓 PET 自由基降解反应。

因此, P/N 杂化阻燃剂不仅能够起到单独元素的阻燃作用,还能够发挥协效的阻燃效果, P 可以起到气相和凝聚相作用, N 能够受热分解成不可燃气体起到稀释作用。Feng 等^[26]将 1-羟基亚甲基-1,1-二磷酸(HEDP)和氨基磺酸铵设计为复配的阻燃体系发现, P/N 阻燃体系可以提高 PET 的 LOI 值可以达到 28%, 同时体现出显著的抗熔滴性能, 燃烧物形成膨胀型碳层结构。Xiong 等^[27]合成了一种三聚氰胺席夫碱(P-MSB), 用来促进 PET 形成膨胀炭层, 阻止热传递及材料内部进一步降解和燃烧; 其中, P-MSB 用邻甲酚醛树脂(CNE)固化剂, P-MSB/CNE 体系具有高的极限氧指数(LOI 值为 35%)和成炭率, 表现出较好的磷氮协同阻燃效应。Qian^[28]设计合成了 DOPO 和环磷腈的衍生物(HAP-DOPO)。当磷含量为 1.2% 时, HAP-DOPO 的 LOI 值可达到 31.6%, UL-94 达到 V-0 级。在燃烧过程中, HAP-DOPO 与树脂共混物存在气相阻燃作用和凝聚相阻燃作用, 其中从磷杂菲中降解出的与环磷腈相连残留的磷酸酯, 增加了残留物的交联密度, 形成高强度、高产量和富含磷的炭层而发挥凝聚相阻燃作用。

为了进一步提高多阻燃元素杂化的协效作用, Zhao 等^[29]利用 2-羧乙基苯基次磷酸(CEPP)和 4-氨基苯磺酰胺(ASA)反应, 制得三种阻燃元素 P、N 和 S 的阻燃剂 FR(结构式见图 3), 用于玻纤增强 PET (GF-PET) 的阻燃处理, 当阻燃剂添加量为 15% (wt) 时 GF-PET UL-94 可达到 V-0 级, 其 LOI 为 27.6%。其阻燃效应主要来自两方面: 一是阻燃剂催化 GF-PET 降解途径, 在开始形成低聚物和小分子物质, 这些物质的熔融流动和挥发会吸收大量的热; 二是阻燃剂中的氮元素形成不燃性的气体, 释放到在气相中, 稀释可燃性气体的浓度。

图 3 FR 的合成示意图^[29]Figure 3 Schematic diagram for the synthesis of FR^[29]

2.2 磷/硅(P/Si)杂化阻燃体系

相比于单独含磷阻燃剂或含硅阻燃剂, P/Si 杂化阻燃剂也同样具有明显的阻燃效果^[30], 有机磷在燃烧过程中释放的 PO· 和 HPO· 等游离基捕捉 H 或 OH, 使基质脱水成炭, 而含硅阻燃剂在燃烧时形成—Si—O—和—Si—C—键, 在基质表面形成隔离层, 既隔绝空气, 防止燃烧分解物质外逸, 又起到阻热效果^[31]。磷/硅协同阻燃剂提高了炭层的稳定性, P/Si 阻燃体系可分为磷硅互配体系和本身含有磷硅的阻燃剂^[32]。磷酸酯与烯硅反应可以生成一种产率较高的含硅磷酸酯型化合物^[33], 可用于棉、聚酯、树

脂等多种材料的阻燃改性,其结构如图4所示。

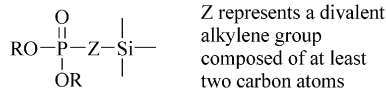


图4 一种含硅磷酸酯型阻燃剂分子通式^[33]

Figure 4 Molecular structure of silicon-containing phosphate type flame retardant^[33]

P/Si 杂化阻燃剂具有高效的阻燃性能,较少的添加量就可以达到较好的阻燃效果。周晓辉^[34]利用 DOPO 与乙烯基甲基二乙氧基硅烷(VMDDES)合成了磷硅协同阻燃剂[(6-氧-6-氢-二苯并-(c,e)(1,2)-氧磷杂己环-6-酮)-乙基]-硅氧烷(DOPO-Si)(如图5所示),当磷含量为0.6%(wt),硅含量为0.54%时,LOI 值达到27.3%,UL-94 可达到V-0。这主要是因为 DOPO-Si 能够促进 PET 基质成炭,增加燃烧残炭量,有利于提高 PET 的阻燃性和抗熔滴性;磷元素则会催化促进成炭,而硅氧烷降解形成的层状二氧化硅阻止了基质炭层的氧化,增强了炭层的稳定性,从而发挥磷、硅协同阻燃效果。

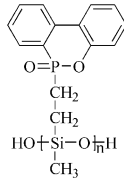


图5 DOPO-Si 结构示意图^[34]

Figure 5 Chemical structure of the DOPO-Si^[34]

在聚合物的燃烧过程中,含硅氧化物可以固化由磷脱水形成的炭层,起到 P/Si 协同的作用。黄璐^[35]通过在含有[(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)的阻燃 PET 中共混添加纳米二氧化硅(SiO₂)发现,磷元素会促进 PET 成炭,热性能稳定的 SiO₂ 能够提高抗熔滴效果,在 PET 基质表面形成了稳定的致密炭层结构,阻碍气体和热量交换,同时表面炭层包覆分解的聚合物,防止熔滴滴落,从而达到阻燃抗熔滴的效果。

P/Si 杂化阻燃剂优良的成炭性,可以直接改善 PET 燃烧的熔滴现象。Hu^[36]用 DOPO 与乙烯三乙氧基硅烷(VTES)合成的 DOPO-VTES,Chen^[37]合成的三(2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环[2.2.2]辛烷-1-氧代-4-羟甲基)苯基硅烷(TPPSi),疏引^[38]等合成的 10-(乙基甲基二甲氧基硅烷)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物/ γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷共聚物(DPWDF),郭德明等^[39]合成的改性单体双(羟乙基)双酚 A(BHEEB),与含磷共聚型单体 DDP 一起原位共聚在 PET 中,均获得了良好的成炭性和抗熔滴性。

2.3 磷/铝(P/Al)阻燃体系

P/Al 杂化阻燃剂则是一种低毒,高效,可与多种阻燃剂互配,具有较高的热稳定性的阻燃剂^[40],能够起到抑制火焰作用,形成热交换和可燃物质挥发的隔离炭层。Braun 等^[41]研究 AlPi 与三聚氰胺氰尿酸盐(MC)在增强玻璃纤维聚酯(GR-PBT)中的协同阻燃机理表明,AlPi 分解过程中主要产生了二乙基次磷酸、对苯二甲酸铝和磷酸铝。二乙基次磷酸在气相中起抑制火焰挥发的作用,对苯二甲酸铝有助于形成炭层,磷酸铝保留在炭层中,通过隔热、隔氧和抑制分解物挥发而产生阻燃作用。MC 分解产物 CO₂ 和 NH₃ 通过稀释空气而产生阻燃作用。少量热稳定炭层对残余物的机械性能、热稳定性及燃烧性有重要影响,含 AlPi 阻燃聚酯主要热降解过程如图6所示。

在阻燃过程中,P/Al 杂化阻燃剂主要发挥凝聚相阻燃作用。陈璐^[42]将 PET 与二乙基次磷酸铝(AlPi,结构式如图7所示)共混,发现 AlPi 用量为15%(wt)时,PET 复合材料 UL-94 可达到V-0级,LOI 从 PET 的21.2%提高到34.8%。相比 PET,加入 AlPi 阻燃剂后,阻燃材料的热失重峰明显左移,分解温度(T_{5%})和最大热分解温度(T_{max})均降低,阻燃 PET 残炭率增加,AlPi 可促进 PET 热降解成炭,

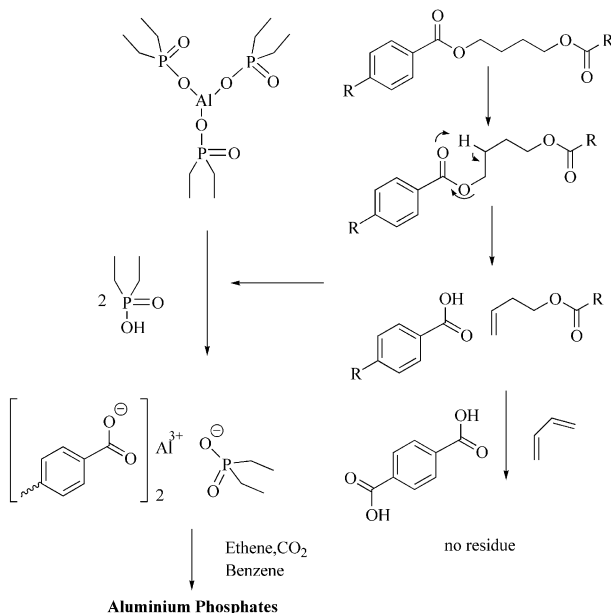


图 6 含 AlPi 阻燃聚酯主要热降解过程^[41]

Figure 6 Main thermal degradation process of the flame retardant polyester containing AlPi^[41]

形成较稳定的隔热、隔氧炭层,阻止了 PET 材料内层的进一步氧化分解。

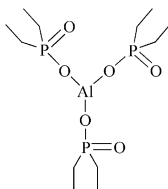


图 7 AlPi 结构示意图^[42]

Figure 7 Chemical structure of the AlPi^[42]

Orhan 等^[43]将 AlPi 和硼酸锌添加到聚酯中,通过揭示 P/Al 杂化阻燃剂的阻燃作用机理发现,磷铝可以与基质作用,改变降解途径。AlPi 热解时释放出二乙基次膦酸、磷酸铝等物质,在较高温度下,二乙基次膦酸及其衍生物与酯基发生反应,因而改变了降解途径,形成了二乙基次膦酸甲酯和异氰酸。Laachachi 等^[44]研究了烷基次膦酸盐和纳米 Al₂O₃ 协同阻燃聚酯的机理,发现次膦酸盐起到了凝聚相发挥阻燃作用,纳米 Al₂O₃ 促进炭层的形成而增强凝聚相的阻燃作用。郭永萍等^[45]采用 AlPi 和聚丙烯酸五溴卞酯(PPBBA) 复配,研究发现次膦酸盐可进攻 PET 的羰基,并在金属盐铝酸盐催化作用下提前分解,同时 AlPi 通过受热分解的二乙基次膦酸与 PET 分解产物生成对苯二甲酸二乙基次膦酸铝盐凝聚相,并进一步分解生成磷酸铝盐,降低了聚合物的分解速率,促进残炭的生成。

2.4 磷与其它元素杂化阻燃体系

磷系阻燃剂可以与硫系阻燃剂、锌系阻燃剂和硼系阻燃剂复配,添加到聚酯材料中,增加协同阻燃效果。

P/S 杂化阻燃剂主要是凝聚相阻燃作用^[46]。彭华乔^[47]利用升华硫、苯基二氯化磷和双酚 A 合成磷硫阻燃剂 FRS(结构式见图 8-a),硫可以加强磷的脱水成炭性,形成致密的残留炭层。

P/Zn 杂化阻燃剂主要具有凝聚相和气相阻燃作用。马萌等^[48]在 PET 的酯化过程中添加含磷共聚型阻燃剂 2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)和硼酸锌(ZB),在燃烧过程中,硼酸锌中的部分锌以 ZnO 和 Zn(OH)₂ 的形式进入气相,稀释助燃及可燃气体的浓度,同时硼酸锌分解生成 B₂O₃ 固体,附着于材料表面

形成一层覆盖层,能够有效抑制可燃物体产生并阻止氧化及热分解作用的进一步进行。

此外,硼的热稳定性较好,P/B 杂化阻燃剂主要在凝聚相中起阻燃作用。王海东^[49]用硼酸双甘酯(DGB)和二乙二醇基磷酰氯(DDYP)合成的硼酸双甘酯双二乙二醇磷酸酯(DGB-DDYP,结构式见图 8-b),朱玉玺等^[50]合成的硼酸乙烯苯酯(ATPB,结构式见图 8-c),通过 SEM 观察燃烧后的炭层发现,DGB-DDYP 和 ATPB 都能够提高 PET 基复合材料在燃烧过程中的稳定性和成炭量,形成稳定致密的炭层。

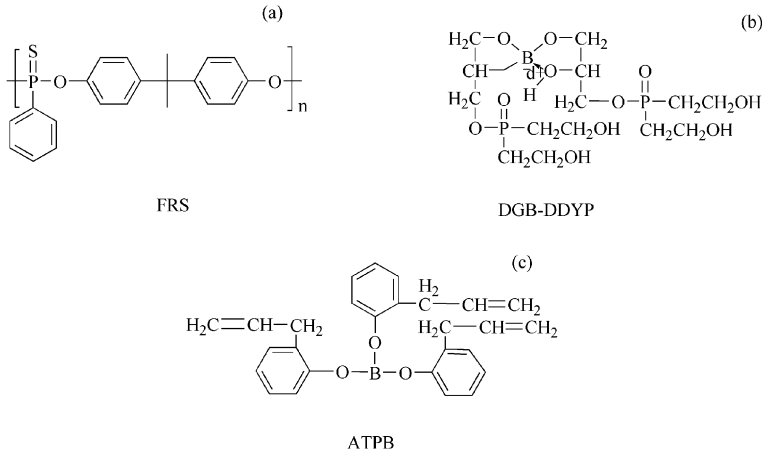


图 8 (a) FRS, (b) DGB-DDYP 和 (c) ATPB 的结构示意图^[47,49,50]

Figure 8 Chemical structure of (a) FRS, (b) DGB-DDYP and (c) ATPB^[47,49,50]

3 结论与展望

作为一种热塑性高聚物,聚酯的力学强度等应用性能优异,但存在阻燃性差的不足。因此,本文以磷系阻燃剂为主线,主要介绍了磷元素与氮、硅、铝、硫等系列元素二元或多元杂化阻燃剂对 PET 阻燃改性的研究进展。通过设计交联反应生成高支化、高含磷、高效率的杂化阻燃剂,通过多元素协效阻燃,同步发挥凝聚相和气相阻燃作用,实现 PET 阻燃性能和抗熔滴性能的提高,为 PET 的阻燃改性拓宽了思路。

参考文献:

- [1] 王松林, 相恒学, 徐锦龙, 成艳华, 周哲. 纺织学报, 2018, 3: 167~174.
- [2] 潘然. 纺织服装周刊, 2007, 13: 46~47.
- [3] Wang D Y, Wang Y Z, Wang J S, Chen D Q, Zhou Q, Yang B, Li W Y. Polym Degrad Stabil, 2005, 87(1): 171~176.
- [4] Kilinc M, Cakal G O, Bayram G, Eroglu I, Ozkar S. J Appl Polym Sci, 2015, 132(22): 42016~42021.
- [5] Butstraen C, Salaün F, Devaux E, Giraud S, Vroman P. Polymers, 2016, 8: 267~281.
- [6] Ward J, Mohapatra S P, Mitchell A. Environ Int, 2008, 34(8): 1148~1156.
- [7] Lu S Y, Hamerton I. Prog Polym Sci, 2002, 27(8): 1661~1712.
- [8] Gao L P, Wang D Y, Wang Y Z, Wang J S, Yang B. Polym Degrad Stabil, 2008, 93(7): 1308~1315.
- [9] 相恒学, 王世超, 成艳华, 周哲, 陈龙, 陈志钢, 王雪芬, 朱美芳. 中国科学:技术科学, 2014, 11: 1137~1144.
- [10] 周家良, 相恒学, 周哲, 孙宾, 成艳华, 翁巍, 朱美芳. 科学通报, 2016, 61(19): 2136~2146.
- [11] 姜鹏. 新型含磷阻燃剂的合成及其阻燃聚乳酸复合材料的研究. 北京: 北京化工大学博士学位论文, 2016.
- [12] 张铁江. 化学工程与装备, 2009, 10: 114~115.
- [13] 张军, 纪奎江, 夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术(精). 化学工业, 2005: 24~28.
- [14] 李建军, 欧育湘. 阻燃理论. 北京: 科学出版社, 2013: 1~34.
- [15] 邓义. 含磷阻燃剂对 PET 热降解的影响和阻燃机理研究. 成都: 四川大学硕士学位论文, 2005.
- [16] Day M, Parfenov V, Wiles DM. J Appl Polym Sci, 1982, 27(2): 575~589.
- [17] 徐加艳, 胡源. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 17~21.
- [18] 赵晓明, 刘元军, 拓晓. 成都纺织高等专科学校学报, 2015, (3): 47~50.

- [19] 杨丽,周逸潇,韩新宇,毕成良,张宝贵. 天津化工, 2010, 24(1): 1~4.
- [20] 吴志豪,李莉莉,姜帅帅,陶银萍,朱美芳. 合成纤维工业, 2014, 37(5): 31~33.
- [21] Arias A, Sojoudiasli H, Heuzy M C, Heuzy M C, Huneault M A, Wood-Adams P. J Polym Res, 2017, 24(3): 46.
- [22] Najafi N, Heuzy M C, Carreau P, Therriault D. Rheol Acta, 2015, 54(9): 1~15.
- [23] 罗星,谢德龙,梅毅,杨云艳,郑睿知. 塑料工业, 2018, (4): 20~25.
- [24] 李家炜. 新型磷腈-硅阻燃体系制备及其对 PET 材料阻燃性能和机理研究. 上海: 东华大学博士学位论文, 2016.
- [25] 方寅春,周翔,吴亚容,邢志奇. 一种 DOPO 改性的环磷腈阻燃剂及其制备和应用, CN106380485A[P]. 2017.
- [26] Feng Q, Gu X, Zhang S, Zhao B, Sun J, Li X, Dong M. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 14708~14713.
- [27] Xiong Y Q, Jiang Z J, Xie Y Y, Zhang X Y, Xu W J. J Appl Polym Sci, 2012, 127(6): 4352~4358.
- [28] Qian L J, Ye L J, Qiu Y, Qu S R. Polymer, 2011, 52(24): 5486~5493.
- [29] Zhao C S, Huang F L, Xiong W C, Wang Y Z. Polym Degrad Stabil, 2008, 93 (8): 1188~1193.
- [30] 欧育湘. 阻燃剂. 北京:国防工业出版社, 2009: 10~38.
- [31] 张敏,李如钢. 有机硅材料, 2009, 23(1): 51~54.
- [32] 熊联明,芦静,向顺成,舒宽金. 精细与专用化学品, 2012, 20(5): 23~26.
- [33] Linville R G. Organophosphorus-silicon compositions: US, US 2843615 A[P]. 1958.
- [34] 周晓辉. 一种新型含磷硅阻燃剂的合成及在聚酯中的应用. 北京:北京服装学院硕士学位论文, 2009.
- [35] 黄璐,王朝生,王春雨,王华平. 合成纤维工业, 2016, 39(2): 39~43.
- [36] Hu Z, Chen L, Zhao B, Luo Y, Wang D Y, Wang Y Z. Polym Degrad Stabil, 2011, 96(3): 320~327.
- [37] Jun C, Liu S M, Zhao J Q. Polym Degrad Stabil, 2011, 96(8): 1508~1515.
- [38] 疏引,韦平,江平开,闵峰,仲含芳. 功能高分子学报, 2008, 21(2): 159~163.
- [39] 郭德明,敬新柯,吴嘉宁,欧影轻,翟飞玉,陈力,王玉忠. 高分子学报, 2012, 9: 1042~1046.
- [40] Sebastian H. Speciality Chem Mag, 2008, 28(9): 28~30.
- [41] Braun U, Scharrel B, Fichera M A, Jägere. Polym Degrad Stabil, 2007, 92(8): 1528~1545.
- [42] 陈璐. 塑料科技, 2016, 44(11): 26~29.
- [43] Orhan T, Isitman N A, Hacaloglu J, Kaynak C. Polym Degrad Stabil, 2011, 96(10): 1780~1787.
- [44] Laachachi A, Cochez M, Leroy E, Ferriol M, Lopez-Cuesta J M. Polym Degrad Stabil, 2007, 92: 61~69.
- [45] 郭永萍,罗钟琳,王标兵. 工程塑料应用, 2017, 45(5): 7~13.
- [46] Xiang H, Li L, Chen W, Yu S, Sun B, Zhu M. Prog Nat Sci: Mater. 2017, 27(3): 369~373.
- [47] 彭华乔,蔡晓霞,刘微,戴培邦,郭泽亮,王玉忠. 2006 全国阻燃学术年会论文集. 2006.
- [48] 马萌,朱志国,魏丽菲,王睿,王锐. 合成纤维工业, 2016, 39(3): 21~25.
- [49] 王海东,丁斌,郝凤岭,关昶,李祥,刘群. 印染, 2015, 15: 6~9.
- [50] 朱玉玺,代亚敏,王畅,徐红,毛志平. 印染, 2017, 22: 1~7.

Research Progress of Phosphorus-Containing Binary Hybrid Synergistic Flame Retardant Modified Polyethylene Terephthalate (PET)

ZHAI Gong-xun, PAN Wei-nan, ZHOU Jia-liang, XIANG Heng-xue, ZHU Mei-fang*

(State Key Lab for Modification of Chemical Fibers & Polymer Material, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: As a high crystallinity polymer, polyethylene terephthalate (PET) is the first variety on the amount for textile and clothing fibers, and has the advantages of good creep resistance and high wear resistance. However, the flammability of PET limits its further promotion and application. Although phosphorus-based flame retardants can effectively improve the flame-retardant properties of PET, phosphorus-based flame retardants (such as ammonium carbonate, phosphates, phosphates, etc.) also have poor heat resistance, low dimensional stability, easy to seep, degradation products are easy to induce PET degradation. Therefore, in view of the shortcomings of single phosphorus flame retardants, this paper mainly reviews the modification progress of composite flame retardants with phosphorus and other flame retardant elements such as nitrogen, silicon, aluminum and boron for PET flame retardant, and provides ideas for constructing new multi-element hybrid flame retardants.

Key words: Polyethylene terephthalate; Flame retardant; Hybrid; Flame retardant mechanism; Phosphorus flame retardant