



磷系阻燃聚酯的制备及其性能

俞雨农¹, 蒲新明^{2,3}, 郑兵², 张顺花¹

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 万凯新材料股份有限公司, 浙江嘉兴 314415;
3. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310013)

摘要: 为了探究不同的磷含量和酯化工艺对聚酯聚合工艺及结构性能的影响, 以对苯二甲酸、乙二醇为主要单体, 2-羧乙基苯基次膦酸为阻燃单体, 采用直接酯化法合成阻燃改性共聚酯, 探讨了不同磷质量分数、酯化及缩聚工艺对共聚酯结构性能的影响, 测试分析了共聚酯试样的结构和阻燃性能。结果显示: 低温预酯化工艺可提高阻燃剂的热稳定性, 满足阻燃共聚酯聚合工艺需要较高温度的要求, 缩聚时间更短; 得到的共聚酯特性黏度在 0.614~0.628 dL/g 之间, 端羧基(—COOH)含量高于纯 PET 的端羧基含量, 二甘醇浓度低于纯 PET。FTIR 测试表明, CEPPA 通过共聚的方式存在于聚酯的主链结构中; TG 分析表明, 残碳量随磷质量分数的增大而明显提高; 当磷质量分数为 0.65% 时, 极限氧指数达到 31.0%, 当磷质量分数高于 0.55% 时, 各测试样条都能达到 FV-0 级。研究结果可为同类阻燃产品的合成工艺技术开发提供参考。

关键词: 阻燃聚酯; 聚合机理; 预酯化; 聚合工艺; 结构; 性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)03-0205-07

Preparation and properties of phosphorus flame retardant polyester

YU Yunong¹, PU Xinming^{2,3}, ZHENG Bing², ZHANG Shunhua¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Wankai New Materials Co., Ltd., Jiaxing 314415, China; 3. School of Chemical Engineering and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310013, China)

Abstract: In order to explore the effects of different phosphorus contents and esterification processes on the polymerization process and structural properties of polyester, with terephthalic acid and ethylene glycol as the main monomers, and 2-carboxyethylphenylphosphinic acid as the flame retardant monomer, the flame retardant modified copolyester was synthesized by means of direct esterification, and the effects of different phosphorus mass fractions, esterification and polycondensation processes on the structure and properties of copolyester were discussed. The structure and flame retardancy of the copolyester samples were tested and analyzed. The results showed that the low-temperature pre-esterification process can improve the thermal stability of flame retardant, meet the requirements for higher temperature by the flame retardant copolyester polymerization process, and shorten the polycondensation time; the resulting copolyester had an intrinsic viscosity of 0.614~0.628 dL/g, the content of terminal carboxyl group (—COOH) was higher than that of pure PET, and the concentration of diethylene glycol was lower than that of pure PET. FTIR test showed that CEPPA existed in the main chain structure of polyester through copolymerization; TG analysis showed that the amount of residual carbon significantly increased with the increase of phosphorus mass fraction; when the phosphorus mass fraction was 0.65%, the limiting oxygen index reached 31.0%, when the phosphorus mass fraction was higher than 0.55%, all test samples can reach FV-0 level. The results can be used as a reference for the development of synthetic process for similar flame retardant products.

Key words: flame retardant polyester; polymerization mechanism; pre-esterification; polymerization process; structure; property

收稿日期: 2020-11-04 网络出版日期: 2021-01-05

作者简介: 俞雨农(1995—), 男, 浙江杭州人, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料合成与加工技术方面的研究。

通信作者: 张顺花, E-mail: zshhzj@163.com

©1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0 引言

纺织品的可燃性是产生住宅类火灾的重要因素之一,大约有50%的住宅类火灾伤亡事故是由纺织品燃烧造成的^[1]。因此,公共场所所用纺织品要求具有阻燃性。聚酯纤维产业链占中国化纤总产量70%,其纤维和纺织品大量用于衣物、窗帘、荧幕布料、台布、室内沙发及各种特殊材料。由于普通聚酯PET纤维的吸湿率低、抗静电性差和阻燃性差,因此人们对聚酯纤维的改性研究越来越重视^[2-5]。目前,聚酯的阻燃改性方法主要有共混阻燃改性、共聚阻燃改性、接枝阻燃改性和后整理阻燃^[6]。共聚阻燃改性方法由于其产品的阻燃耐久性高、阻燃剂添加量少和分散性好等优点越来越成为研究的重点^[7-10]。

Wang等^[11]合成了双4-羧基苯基氧化膦(BCPPO)并将其成功引入到PET分子链中,其实验结果表明,当添加量达到5.0%时,改性聚酯的氧指数LOI达到了31.5%。Wang等^[12]以含磷单体9,10-二氢-10-[2,3-二(羟基羰基)丙基]10-磷菲-10-氧化物(DDP)作为阻燃剂,以共聚的方式引入到PET分子链中制备高性能阻燃聚酯,其实验结果表明,当主链含磷单体共聚量摩尔分数为7.0%时,阻燃改性PET的氧指数LOI可以达到38.6%,表现出良好的阻燃效果。韩永刚^[13]选用2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)并将其以共聚的方式引入到聚酯大分子链段中,其实验结果表明,当CEPPA添加量的质量分数仅为1.5%时,阻燃改性PET的氧指数LOI可以达到30.4%,但该添加量在实际实验中很难达到阻燃效果,且该研究未对聚合工艺方面进行研究。

本文选用2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)为阻燃剂,共聚合成了不同磷质量分数的阻燃共聚酯,研究不同添加量的CEPPA对PET酯化、聚合工艺以及阻燃性能的影响,期望为同类阻燃产品的合成工艺技术开发提供参考。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 试剂

精对苯二甲酸(PTA),逸盛大化石化有限公司;乙二醇(EG),中国石油化工北京燕山石油化工有限公司;三氧化二锑 Sb_2O_3 , 辽宁省宏伟区合成催化剂厂;2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA),青岛富斯林化工有限公司;均为工业级。磷酸三苯酯,江

苏澄星磷化工股份有限公司,食品级;苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$)、四氯乙烷($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$)、三氯甲烷(CHCl_3)、氢氧化钾(KOH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),东时风集团,均为分析纯。

1.1.2 设备仪器

3 L 聚合釜,扬州瑞邦化工技术有限公司;ML204/02型电子天平,上海梅特勒托利多仪器有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器;DZF-6050型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;MM400混合型莱驰研磨机,德国莱驰 retsch 公司;NCY-4型自动粘度仪,上海思尔达科学仪器有限公司;Nicolet iS50型红外光谱测试仪,美国thermo Elmer公司;Pyris1型热重分析仪,美国PerkinElmer公司;S(X)LB-350×350-25型平板硫化仪,常州苏研科技有限公司;HC-2CZ型临界氧指数分析仪,南京上元分析仪器有限公司。

1.2 磷系阻燃共聚酯的制备

采用直接酯化法制备磷系阻燃共聚酯。选取对苯二甲酸(PTA)与乙二醇(EG)的酸醇比为1:1.4,催化剂添加量为PTA的质量分数的0.35%,因稳定剂磷酸添加量极少故不计算在磷质量分数内。将其与三氧化二锑、稳定剂磷酸投入聚合釜中,对应原料投料比分别如表1所示,再根据各组分添加量计算公式得出试样的磷质量分数 w_p , w_p 计算公式为:

$$w_p/\% = \frac{m_p}{m_{\text{PTA}} + m_{\text{EG}} + m_{\text{CEPPA}} - m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 \quad (1)$$

其中: m_p 为 CEPPA 中的磷元素的质量, g; m_{PTA} 为投入的 PTA 的质量, g; m_{EG} 为投入的 EG 的质量, g; m_{CEPPA} 为投入的 CEPPA 的质量, g; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 理论出水质量, g。

表1 实验投料比

实验组	磷质量 分数/%	PTA/ kg	EG/ g	CEPPA/ g	稳定剂 磷酸/g
1#	0	1.2	624.0	0	0.2
2#	0.50	1.2	624.0	52.0	0.2
3#	0.55	1.2	624.0	57.4	0.2
4#	0.60	1.2	624.0	62.4	0.2
5#	0.65	1.2	624.0	68.6	0.2

1.2.1 直接酯化

CEPPA 预酯化液的制备:用电子天平称取配方中的 CEPPA 重量克数和等质量的 EG,置于三颈烧瓶中,用 N_2 排尽三颈烧瓶内空气后在 180℃ 的油浴锅中磁力搅拌 3.0 h,备用。

将PTA、剩余的EG、催化剂和稳定剂,加入3 L反应釜中,检查系统气密性,充氮排除反应釜内空气。将釜温升至235~240℃,在釜内压力为0.3 MPa下进行酯化反应。控制分馏柱温度范围为110℃左右时酯化结束,生成对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET),记录下出水量。

1.2.2 共聚合成

在真空条件下进行,加入预先制备好的CEPPA酯化液,升温至260~270℃范围内,保持体系低真空,预聚反应0.5 h,然后升温至275~280℃,在低压力(<50 Pa)条件下继续反应,当搅拌功率达到相

应值(40 W)左右时,终止反应,经氮气消真空,经铸带、冷却、切粒,即得到磷系阻燃聚酯。

1.2.3 阻燃共聚酯反应式

通过直接酯化法合成磷系阻燃共聚酯。反应包括酯化阶段和缩聚阶段。酯化阶段是阻燃剂CEPPA和EG反应生成CEPPA-EG的酯化反应和单体PTA和EG酯化合成生成对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)的酯化反应;缩聚阶段主要是由BHET和CEPPA-EG经缩聚合成磷系阻燃共聚酯。阻燃共聚酯聚合过程的反应式如图1所示。

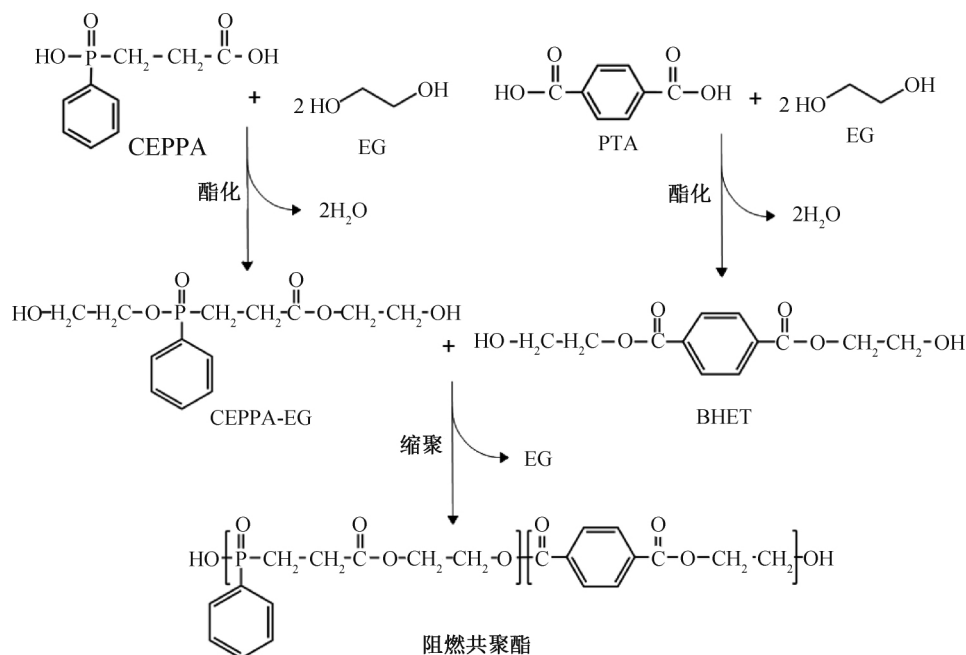


图1 阻燃共聚酯直接酯化缩聚反应式

1.3 测试与表征

为了保证实验的准确性,测试所用试样均在温度为110℃、绝对压力为-0.095 MPa的真空条件下干燥12.0 h。

粉末试样制备:将约25 g聚酯切片经液氮处理后,放到混合型莱驰研磨仪中,在30 Hz的振动频率下,高速振动10 min,得到阻燃聚酯粉末。

特性黏度测试:根据《纤维级聚酯(PET)切片试验方法》(GB/T 14190-2017),将试样溶解在质量比为1:1的苯酚/四氯乙烷溶液中,用NCY-4自动粘度仪测试试样的特性黏度。

端羧基含量测试:根据《纤维级聚酯(PET)切片试验方法》(GB/T 14190-2017),将样品回流并溶解在2:3苯酚/三氯甲烷混合溶剂中。冷却后,将溴酚蓝用作指示剂,并将氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液用于滴定。根据消耗标准滴定剂的体积,计算末端

羧基的含量。

二甘醇含量测量:采用《纤维级聚酯(PET)切片试验方法》(GB/T 14190-2017)中5.2规定的方法A(甲醇酯降解法)测定。

聚合物分子结构测试:用红外光谱测试仪,波数范围4000~500 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数36次。

热性能分析:采用热重分析仪,在氮气20 mL/min的流速下,以20℃/min的升温速率从室温20℃升温至500℃。

极限氧指数测试(LOI):根据《塑料燃烧性能试验方法氧指数法》(GB/T 2406-93),采用平板硫化仪,对阻燃共聚酯切片进行加热融化压片,再用临界氧指数分析仪进行测试,得到试样的极限氧指数。

垂直燃烧测试:根据《阻燃性能实验方法-垂直燃烧法》(GB 2409-84),将样条固定在离底座

30.0 cm的位置,底座处放置0.5 cm厚的脱脂棉。用火源连续作用于样条下方10 s,等待样条熄灭后再作用10 s,记录下实验现象后与《塑料燃烧性能的测试 水平法和垂直法》(GB/T2408—2008)对照。

2 结果与讨论

2.1 酯化过程对阻燃聚酯合成工艺的影响

2.1.1 酯化过程对聚合工艺的影响

前期的酯化实验方法:直接将PTA、EG和

CEPPA按配方直接混合加入到3 L反应釜中在230 ℃条件下进行酯化反应,在275 ℃条件下进行聚合反应,得到的实验结果如表2所示,实验组2#-1表示在2#实验组投料比下将原料直接混合加入到反应釜中制得的阻燃聚酯,其他实验组编号同理。从表2中可以看出:共聚阻燃聚酯的缩聚时间长,出料时搅拌功率较低,得到的产物特性黏度较低,随着阻燃剂添加量的增加,甚至出现了无法缩聚的情况。

表2 直接混合加入后的实验组

实验组	酯化温度/℃	酯化时间/min	缩聚温度/℃	缩聚时间/min	出料搅拌功率/W	出料状态	特性黏度/(dL·g ⁻¹)
2#-1	230	120	275	130	23.5	可铸带	0.499
3#-1	230	130	275	108	22.6	可铸带	0.513
4#-1	230	120	275	150	15.2	无法铸带	—
5#-1	230	108	275	150	13.8	无法铸带	—

为解决合成反应困难的问题,尝试将阻燃剂CEPPA在180 ℃低温进行单独的酯化,在缩聚之前添加入反应釜,然后升温至270 ℃进行缩聚方法。其实验结果如表3所示,实验组2#-2表示在2#实验组投料比下预先进行CEPPA预酯化后制得的阻

燃聚酯,其他实验组编号同理。从表3中可以看出:经过预酯化处理后,相同磷质量分数的聚酯缩聚时间明显缩短,搅拌功率较高,得到的阻燃聚酯特性黏度较高。低温预酯化工艺成功克服较高的酯化温度带来的难题。

表3 阻燃剂经单独酯化的实验组

实验组	酯化温度/℃	酯化时间/min	缩聚温度/℃	缩聚时间/min	出料搅拌功率/W	特性黏度/(dL·g ⁻¹)
2#-2	230~235	180	270~275	72	43.2	0.628
3#-2	230~235	140	270~275	80	42.8	0.614
4#-2	230~235	120	270~275	90	41.4	0.628
5#-2	230~235	180	270~275	110	40.4	0.626

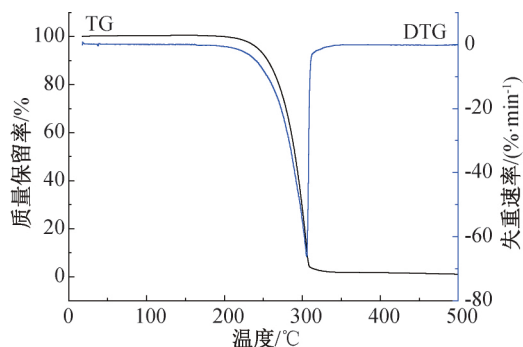
2.1.2 预酯化过程对阻燃剂稳定性的影响

为了进一步研究阻燃剂在预酯化前后热稳定性的变化,对单体CEPPA与酯化后产物CEPPA-EG进行热重分析,升温速率为20 ℃/min,结果见图2和表4。在加热温度从210 ℃至231 ℃过程中,CEPPA热失重从1%提高到3%,这意味着较高的酯化温度(230 ℃),CEPPA与EG反应的同时有部分阻燃剂的分解与损失,将影响反应体系的纯度和酯化反应的顺利进行;采

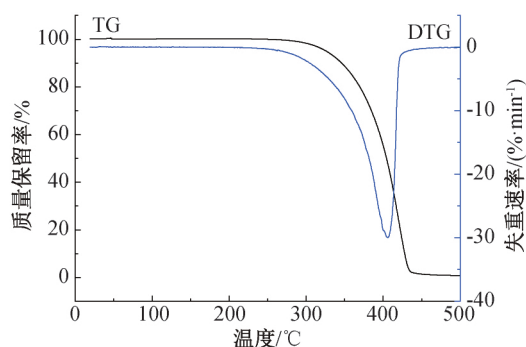
用低温180 ℃酯化后的产物CEPPA-EG,其热失重1%时对应加热温度为285 ℃,热稳定性明显提高,满足了阻燃共聚酯聚合工艺需要较高温度的要求。

表4 样品失重1%、2%和3%时对应的温度 单位:℃

样品名称	不同失重率		
	1%	2%	3%
CEPPA	210	223	231
CEPPA-EG	285	301	311



(a) CEPPA的TG和DTG曲线



(b) CEPPA-EG的TG和DTG曲线

图2 CEPPA和酯化产物CEPPA-EG的TG与DTG曲线

2.2 CEPPA 添加量对聚合工艺的影响

聚酯切片色相指标如表 5 所示,在催化剂量相同的条件下,纯试样的缩聚反应时间为 100 min,特性黏度达到 0.680 dL/g,磷质量分数为 0.50% 的阻燃共聚酯的特性黏度达到 0.628 dL/g。随着阻燃剂 CEPPA 的增加,聚酯的缩聚过程逐渐变得困难。这说明在聚酯大分子链上引入阻燃单体后,增加了聚合反应难度,这是由于引入 CEPPA 后聚酯侧链

上出现了苯环,增大了低聚物分子链的间距,影响了聚酯大分子链段的规整性,最终导致缩聚反应时间的增加、副反应产物(如二甘醇)增多等消极作用,导致切片得到的聚酯切片色相及品质下降。表 5 中, L 值表示材料的透亮度, a 值为正表示偏红, b 值为正表示偏黄,从表中可以看到:引入 CEPPA 后,阻燃聚酯的 b 值增大,表现为切片发黄;磷质量分数较高时,得到的切片会出现发灰发黄的现象。

表 5 CEPPA 添加量对阻燃共聚酯聚合工艺的影响

实验组	磷质量分数/%	缩聚时间/min	端羧基含量/(mmol·kg ⁻¹)	特性黏度/(dL·g ⁻¹)	二甘醇含量/%	L 值	a 值	b 值
1#	0	100	25.9	0.680	5.38	66.5	-0.8	1.5
2#	0.50	110	38.4	0.628	2.98	71.1	-1.1	4.7
3#	0.55	120	53.3	0.614	2.43	72.1	-1.2	3.2
4#	0.60	130	32.6	0.628	0.48	62.0	-1.5	3.2
5#	0.65	130	25.9	0.626	2.66	73.9	-2.1	15.8

端羧基含量($-\text{COOH}$)的高低在一定程度上反映了聚酯的反应程度及酯化率的大小,主要来源于未酯化的对苯二甲酸的残存羧基和反应过程中的热降解、热氧化等副反应。从表 5 中可以看出,2#~5# 阻燃共聚酯的端羧基含量要明显高于 1# 纯 PET,说明阻燃剂的加入不利于 PET 的合成,导致聚酯的反应程度降低。

二甘醇浓度(DEG)含量是衡量 PET 生产过程中醚化副反应程度的一个重要指标。从表中可以看出,2#~5# 阻燃共聚酯的二甘醇浓度要明显低于 1# 纯 PET,虽然缩聚反应时间增加会使副反应产物二甘醇增多,但是在表 5 中可以看到,各组阻燃聚酯测得的二甘醇含量是低于纯聚酯的,这是因为阻燃剂 CEPPA 酯化时与一部分 EG 发生了反应,残留的 EG 较少,聚合反应时副反应变少,DEG 浓度的降低说明了阻燃剂的加入提高了 PET 的结晶性能。

2.3 CEPPA 对聚酯结构的影响

图 3 为纯 PET 和两组阻燃 PET 波数范围为 1800~900 cm^{-1} 的红外光谱图。由图 3 可知,1711 cm^{-1} 处为主链上酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,1090 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,1020 cm^{-1} 处为对位苯环双取代 $\text{C}-\text{H}$ 的面内弯曲振动峰。在阻燃 PET 的谱图中,1440 cm^{-1} 处为 $\text{P}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,1245 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,这些峰相较于普通 PET 增强作用较为明显。由此说明,CEPPA 是通过共聚的形式存在于聚合物链结构中[102]。China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

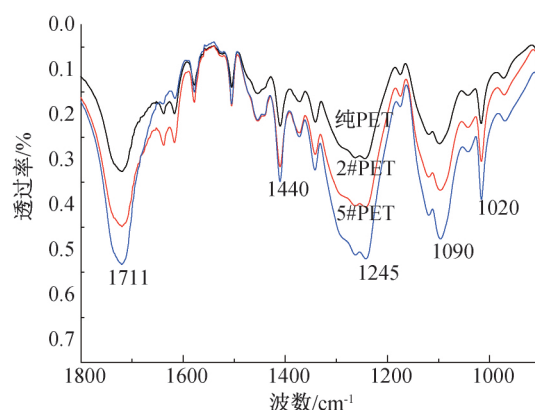


图 3 纯 PET 聚酯、2# 和 5# 阻燃聚酯的红外光谱图

2.4 阻燃性能测试

2.4.1 极限氧指数测试和垂直燃烧测试

磷系阻燃剂对于含氧的高分子材料具有较好的阻燃效果,其阻燃机理为凝聚相阻燃机理^[13]。对材料来说,氧指数在 22.0%~27.0% 属于可燃材料,氧指数大于 27.0% 属于难燃材料^[15]。表 6 为纯聚酯及 1#~4# 阻燃共聚酯通过实验测得的阻燃性能指标。未添加阻燃剂的聚酯氧指数为 21.0%,当磷质量分数达到 0.55% 时,极限氧指数达到了 28.0%,该磷质量分数下材料就属于难燃材料,当磷质量分数为 0.65% 时,极限氧指数达到 31.0%,随着阻燃剂添加量的增加,极限氧指数明显提高,共聚酯的阻燃性能明显提高。表明将阻燃剂 CEPPA 聚合到聚酯大分子链上能明显提高聚酯的阻燃性能。

垂直燃烧实验发现:第一次施加火焰时,磷质量分数 0.50% 与 0.55% 的阻燃样条仍能出现有燃烧的现象,但随着磷质量分数的增大,有焰燃烧时间明

显缩短,聚酯的阻燃性得到了明显的提高。磷质量分数为 0.50% 的阻燃样条熔滴引燃了脱脂棉,但磷质量分数 0.55% 的阻燃样条熔滴未引燃脱脂棉,说明磷质量分数 0.55% 的阻燃样条熔滴滴落时未携带火星,磷质量分数的增加可以明显提高聚酯的阻燃性。磷质量分数 0.55% 以上的阻燃聚酯均达到了 FV-0 级,达到了阻燃的目的。

表 6 阻燃共聚酯的极限氧指数及垂直燃烧指标

实验组	磷质量分数/%	LOI/%	是否有熔滴	有焰燃烧时间/s	是否引燃脱脂棉	垂直燃烧级别
1#	0	21.0	多	7	是	FV-2
2#	0.50	26.5	较多	3	是	FV-2
3#	0.55	28.0	较多	1	否	FV-0
4#	0.60	29.5	较少	0	否	FV-0
5#	0.65	31.0	较少	0	否	FV-0

2.4.2 热重分析

图 4 是不同磷质量分数聚酯的热重曲线,可以看到:随着聚酯中磷质量分数的增大,其残碳量明显提高。表 7 为样品的热重分析数据,阻燃聚酯的起始分解温度都要小于纯聚酯,这是因为在主链上引入了阻燃单体,降低了聚酯结构的规整性,导致聚酯热稳定性变差,其中磷系阻燃聚酯(磷质量分数 0.65%)比纯 PET 残余物增加了 60.80%,说明阻燃单体参加了体系的成碳化学反应。

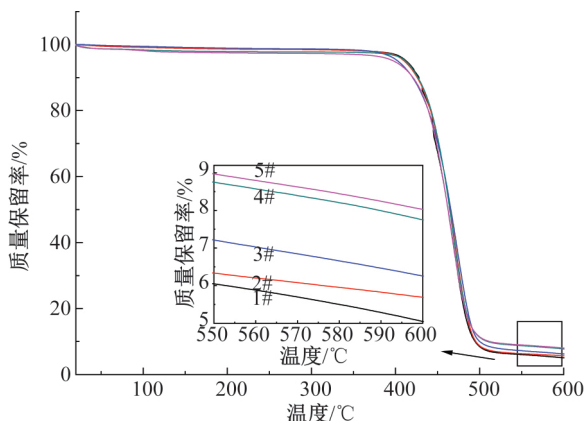


图 4 样品的热重曲线

表 7 阻燃共聚酯的热重分析数据

实验组	磷质量分数/%	起始分解温度/°C	半寿温度/°C	残碳量/%
1#	0	399.4	461.9	4.9
2#	0.50	396.7	464.6	5.6
3#	0.55	387.8	465.7	6.1
4#	0.60	393.0	463.9	7.6
5#	0.65	350.8	461.9	7.9

3 结论

本文选用 CEPPA 作为阻燃剂,通过共聚反应将其聚合到聚酯大分子链上制备阻燃聚酯,并对纯聚酯和阻燃聚酯进行了测试分析,所得主要结论如下:

a)通过直接酯化缩聚共聚反应制备了不同磷质量分数的阻燃聚酯,当磷质量分数为 0.65% 时,极限氧指数就可达到 31.0%,磷质量分数在 0.55% 及以上的各试样达到了 FV-0 级,具有良好的阻燃性能。

b)低温预酯化工艺能有效提高阻燃共聚酯的反应速度和产品质量。CEPPA 低温预酯化,消除了较高的酯化温度对阻燃剂热稳定性的影响;经过预酯化处理后,相同磷质量分数的聚酯缩聚时间明显缩短,出料时搅拌功率较高,得到的阻燃聚酯特性黏度较高。

c)添加了阻燃剂 CEPPA 使反应的缩聚时间变长,得到的阻燃聚酯端羧基含量高于普通聚酯,而二甘醇含量有所降低。

本文对阻燃聚酯的酯化、聚合工艺,以及结构和阻燃性能进行了部分表征。为了更好地实现阻燃聚酯的实际生产及应用,后续将在现有对聚合工艺的研究上,在聚合过程中测试计算反应速率常数和聚合反应活化能,更进一步研究阻燃共聚酯的合成工艺以及聚合反应动力学。在性能方面,阻燃聚酯的结晶性能与物理机械性能具有重要意义,后续将进行进一步测试及分析。

参考文献:

- [1] 王鸣义.高品质阻燃聚酯纤维及其织物的技术进展和趋势[J].纺织导报,2018(2):13-22.
- [2] 王鸣义.聚酯以及聚酯纤维产业链可持续发展趋势[J].纺织导报,2017(9):38-43.
- [3] 李曹杰,郑兵,张顺花.微量氧化石墨烯改性聚酯的结构及热性能分析[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2020,43(2):69-73.
- [4] 林启松,江力,汪凯,等.新型改性聚酯的制备及其性能[J].纺织学报,2018,39(8):22-26.
- [5] 赵晓凤,郑兵,杨逢春,等.原位聚合制备石墨烯/PET 及其性能研究[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2017,37(4):497-501.
- [6] 闫梦祥,张思源,王总帅,等.磷系阻燃剂阻燃 PET 的研究进展[J].中国塑料,2017,31(10):1-5.
- [7] 李建武,王朝生,江振林,等.含磷阻燃剂结构对阻燃共聚酯结构与性能的影响[J].合成纤维工业,2017,40(3):

- 6-10.
- [8] 王新良. 阻燃聚酯现状及发展趋势[J]. 聚酯工业, 2012, 25(5): 5-7.
- [9] 黄意龙, 龚静华, 杨曙光, 等. 磷系阻燃共聚酯的结构与性能[J]. 功能高分子学报, 2012, 25(4): 410-416.
- [10] 姬洪, 冯新星, 陈建勇, 等. 高含磷量阻燃共聚酯的制备[J]. 合成纤维, 2013, 42(3): 8-11.
- [11] Wang L S, Wang X L, Yan G L. Synthesis, characterisation and flame retardance behaviour of poly (ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69(1): 127-130.
- [12] Wang Y Z, Wang D Y. Kinetics of thermal degradation of flame retardant copolyesters containing phosphorus linked pendant groups [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(1): 135-140.
- [13] 韩永刚. 磷系阻燃聚酯的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2017: 7-26.
- [14] 陈咏, 王颖, 何峰, 等. 共聚型磷系阻燃聚酯聚合反应动力学及其性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(10): 13-19.
- [15] 宫传播, 盛睿, 肖尚军. 塑料、橡胶氧指数试验方法的比较[J]. 中国新技术新产品, 2020(4): 77-79.

(责任编辑: 唐志荣)