



阻燃改性聚酯的合成及其性能分析

许卓, 支海萍, 张顺花

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 将新型环保阻燃剂 2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)与乙二醇(EG)进行预酯化制得 CEPPA-EG 酯化液, 然后与精对苯二甲酸(PTA)的酯化液混合, 经聚合反应后得到阻燃聚酯。分析阻燃聚酯的合成工艺过程特点及结构性能, 对其熔融结晶性和阻燃性能进行分析测试, 并测定了阻燃聚酯的色度、特性黏度、端羧基含量以及二甘醇含量。结果表明: CEPPA 通过预酯化工艺可成功聚合在聚酯的分子链上; 当阻燃聚酯中的磷质量分数为 0.7%, 特性黏度为 0.688 dL/g 时, 阻燃聚酯的极限氧指数为 32%, 达到 FV-0 级; 与普通聚酯相比, 阻燃聚酯的熔点下降了 8.14 °C, 结晶温度提高了 7.18 °C, 同时其端羧基的质量摩尔浓度下降了 5.8 mmol/kg, 二甘醇的质量分数下降了 2.93%。该研究结果可为阻燃改性聚酯的合成工艺改进和品质提升提供参考。

关键词: 阻燃; 聚合工艺; 分子结构; 熔融结晶; 高聚物品质

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2022)05-0323-06

Synthesis of flame retardant modified polyester and performance analysis

XU Zhuo, ZHI Haiping, ZHANG Shunhua

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A CEPPA-EG esterification solution was prepared by pre-esterifying new-type environmentally friendly flame retardant 2-carboxyethyl phenyl hypophosphorous acid (CEPPA) and ethylene glycol (EG), and was then mixed with purified terephthalic acid (PTA) esterification fluid, and the flame-retardant polyester was obtained after polymerization reaction. The characteristics of the synthesis process and structural properties of the flame-retardant polyester were analyzed, the melting crystallinity and flame-retardant properties were analyzed and tested. The chromaticity, intrinsic viscosity, terminal carboxyl group content and diethylene glycol content of the flame-retardant polyester were measured and determined. The results show that it is feasible to polymerize CEPPA on the molecular chain of polyester through pre-esterification process; when the mass fraction of phosphorus in flame-retardant polyester is 0.7% and the intrinsic viscosity is 0.688 dL/g, the limiting oxygen index of flame-retardant polyester is 32% and reaches FV-0 level; compared with ordinary polyesters, the melting point of the flame-retardant polyester decreased by 8.14 °C, the crystallization temperature increased by 7.18 °C, while the molar concentration of its terminal carboxyl group dropped by 5.8 mmol/kg, and the mass fraction of diethylene glycol declined by 2.93%. The research results are expected to provide reference for improving

收稿日期: 2021-07-01 网络出版日期: 2021-09-22

基金项目: 杭州市萧山区重大科技计划项目(2020105); 海宁市协同创新项目(20210102)

作者简介: 许卓(1996—), 男, 湖南娄底人, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料改性及其合成加工技术方面的研究。

通信作者: 张顺花, E-mail: zshhbj@163.com

the synthesis process and quality of the flame-retardant modified polyester.

Key words: flame retardant; polymerization process; molecular structure; melt crystallization; high polymer quality

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有良好的成纤性、耐磨性、力学性、抗蠕变性、低吸水性以及电绝缘性等性能,被广泛应用于纺织、包装、电子电器、医疗卫生、建筑、汽车等领域^[1]。然而,PET 却存在容易燃烧、易产生熔滴等不足。

为了提高 PET 材料的阻燃性能和应用市场,研究人员通过物理混合或者化学共聚的方式对聚酯材料进行阻燃改性^[2-4]。Zhao 等^[5]以共聚的方式将合成的单体 4-(苯基乙炔基)间苯二甲酸二乙二醇酯(PEPE)引入 PET 分子链中,当 PEPE 摩尔分数为 80%时,制备的阻燃 PET 的极限氧指数(LOI)为 30%,UL-94 测试为 V-0 级且无熔滴。Wu 等^[6]合成了单体 5-(亚苄基-亚氨基)间苯二甲酸二甲酯(BA),然后与对苯二甲酸二甲酯制备改性 PET 聚酯,研究表明当 BA 添加量为 10%时,改性 PET 聚酯的 LOI 为 31%,其 UL-94 测试达到 V-0 级且无熔滴现象。Liu 等^[7]选用共聚阻燃单体 2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)和无机纳米阻燃剂 ZnCO₃,通过原位聚合对 PET 进行阻燃改性,实验表明当磷的质量分数 0.6%,ZnCO₃ 为 3%时,阻燃 PET 的 LOI 为 32%,UL-94 达 V-0 级。Wu 等^[8]以 5-[(2-氰基亚苄基)亚氨基]间苯二甲酸二甲酯(CBAA)作为高温交联改性单体制备阻燃抗熔滴聚酯,其结果表明,当 CBAA 添加量为 10%,改性 PET 聚酯的 LOI 为 31%,UL-94 测试为 V-0 级。总体来看,采用多种阻燃剂复配来提升聚酯阻燃性能的方式存在成本较高、聚酯机械性能明显下降等问题,且无法达到工业化生产水平;而采用常见单种阻燃剂对聚酯进行阻燃改性时,由于聚合时采用了直接添加的方式,往往存在聚酯特性黏度较低等问题。

为了较为简便、有效地获得阻燃改性聚酯,本文选用 2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)为阻燃剂,将其与 EG 进行预酯化制得 CEPPA-EG 酯化液,然后与 PTA 的酯化液混合,经聚合反应后得到阻燃聚酯,对其聚合工艺过程和分子结构进行了分析,并研究 CEPPA 对阻燃聚酯的熔融结晶性、阻燃性以及聚酯品质的影响,为阻燃改性聚酯的合成工艺优化提供新的思路。

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

原料:精对苯二甲酸,工业级,逸盛大化石化有限公司;乙二醇,工业级,中国石油化工北京燕山石油化工股份有限公司;2-羧乙基苯基次磷酸,工业级,青岛富斯林化工有限公司;三氧化二锑(Sb₂O₃),工业级,辽阳市宏伟区合成催化剂厂;磷酸三苯酯(TPP),食品级,江苏澄星磷化工股份有限公司。

设备:5 L 聚合反应釜,扬州普立特科技发展有限公司;50 L 聚合反应釜,扬州瑞邦化工技术有限公司。

1.2 阻燃聚酯的合成

阻燃聚酯的合成分为酯化和缩聚两个阶段,其中酯化又分为 CEPPA 预酯化和 PTA 酯化,合成路线如图 1 所示。

CEPPA 预酯化:按摩尔比 1.00:3.45 准确称量 CEPPA 和 EG,然后将两者分别倒入反应釜中,通入氮气,设定温度为 180 ℃,预酯化反应 3 h 后,即可得到酯化液,待用。

PTA 酯化:将 PTA 和 EG 按摩尔比 1.00:1.40 投入反应釜中,加入催化剂 Sb₂O₃ 和稳定剂 TPP,通入氮气排出釜内空气,控制釜体温度为 225~240 ℃,压力为 0.3 MPa;待柱顶温降到 110 ℃左右时,表明酯化反应结束;继续往反应釜中继续添加 CEPPA-EG 酯化液,并升温至 270 ℃,经过 0.5 h 的预聚反应后,控制温度 280~285 ℃,压力 50 Pa;待终聚反应结束后,可得到磷质量分数为 0.7%的阻燃聚酯。磷含量计算公式为:

$$\omega_p/\% = \frac{m_p}{m_1 + m_2 + m_3 - m_4} \times 100 \quad (1)$$

其中: ω_p 为阻燃聚酯中磷的质量分数,%; m_p 为磷元素的质量,g; m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 分别为实验投入的 PTA、EG、CEPPA 的原料质量以及反应的理论出水质量,g。

阻燃聚酯合成所需的物料质量见表 1。

合成阶段	实验物料				
	CEPPA	EG	PTA	Sb ₂ O ₃	TPP
CEPPA 预酯化	1000	1000	—	—	—
PTA 酯化	—	7845	15000	5.88	6.25

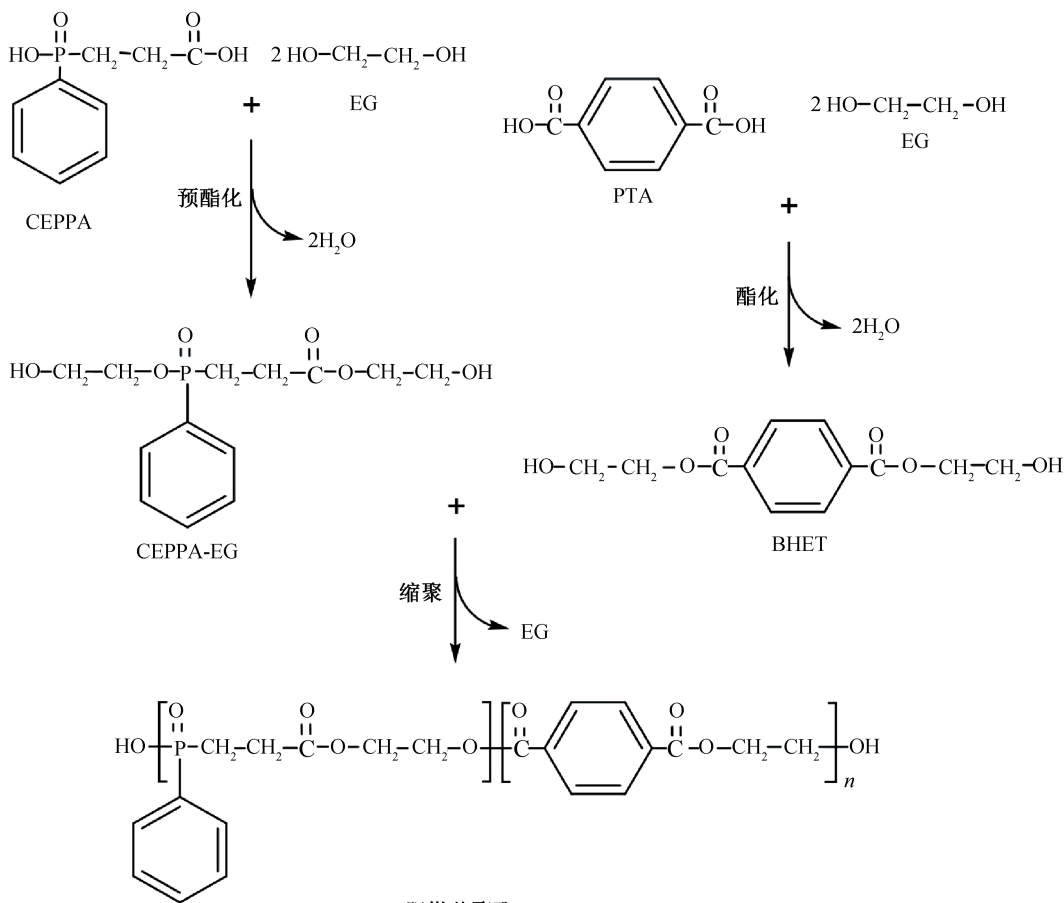


图 1 阻燃聚酯的合成路线

1.3 测试及表征

1.3.1 分子结构测试

采用美国 Thermo Elmer 公司的傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50 型)进行测试;波数范围:4000~400 cm^{-1} ,分辨率:4 cm^{-1} ,扫描次数:36 次。

1.3.2 熔融结晶性能测试

采用瑞士 Mettler-Toledo 公司示差扫描量热仪(DSC1 型)进行测试;温度范围:25~280 $^{\circ}\text{C}$;升降速率:10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;氮气流速:40 mL/min ;停留时间:5 min;循环次数:2 次。

1.3.3 阻燃性能测试

采用南京上元分析仪器有限公司临界氧指数分析仪(HC-2CZ 型)进行极限氧指数(LOI)测试,样条尺寸 125 mm×6 mm×3 mm;根据《阻燃性能实验方法 垂直燃烧法》(GB 2409—84)进行垂直燃烧测试,样条尺寸 125 mm×12 mm×3 mm,结果按照《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》(GB/T 2408—2008)进行比对和参照。

1.3.4 色度值测试

采用德国 BYK 公司色差仪(Color view)进行

色度值测试。

1.3.5 特性黏度测试

采用上海思尔达科学仪器有限公司自动黏度仪(NCY-4)进行测试。

1.3.6 端羧基含量测试

采用标准溶液(氢氧化钾-乙醇)滴定法进行测试;根据消耗标准滴定剂的体积,计算端羧基的含量。

1.3.7 二甘醇含量(DEG)测试

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)对二甘醇含量进行测定。

2 结果与讨论

2.1 阻燃聚酯的聚合分析

阻燃聚酯的聚合过程分为 PTA 的酯化以及其酯化液与 CEPPA-EG 酯化液的混合缩聚。图 2 为聚合过程中各指标温度以及扭矩随反应时间的变化曲线。从图 2 可知,在体系反应的前 50 min,油浴温度和釜体温度处于上升阶段,此过程为升温过程;在该过程中,柱顶温基本保持不变,扭矩从 0.01 $\text{N}\cdot\text{m}$

迅速增加到 $6.05\text{ N}\cdot\text{m}$ 后保持稳定,主要原因是由于物料的投入,物料混合不均导致扭矩瞬间增大,搅拌充分后扭矩保持平稳。体系在 50 min 后,柱顶温度从 $22.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 迅速上升到 $118.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,釜体温度保持在 $220.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右且不再随油温而上升,表明反应釜内开始进行酯化反应,生成了水和对苯二甲酸乙二醇酯(BHET),且此过程为吸热反应。当反应进行到 305 min 时,此时柱顶温为 $104.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,酯化反应生成的水减少,此时标志着酯化反应结束;扭矩在酯化过程中基本保持不变,表明反应釜中主要为BHET或其预备聚体低分子物体系,黏度并未明显增大。

在PTA酯化结束后,再加入CEPPA-EG酯化液,进行阻燃共聚酯的缩聚反应。在反应为 305 min 时,釜体温度出现降低,主要原因是加入了CEPPA-EG酯化液,导致釜体温度下降;柱顶温此刻开始出现回升,主要原因是体系内仍有部分酯化反应未进行完全,继续生成了水。反应在 330 min 时,柱顶温出现回落,此时体系开始进入预聚阶段。为获得相对分子量高的阻燃聚酯,对釜内的搅拌扭矩进行实时监测。从图2中可以看出,当反应在 400 min 时,釜内扭矩开始迅速升高,从 $5.90\text{ N}\cdot\text{m}$ 升高至 $9.97\text{ N}\cdot\text{m}$,表明反应釜内体系黏度已急剧增大,主要原因是BHET与CEPPA-EG缩聚生成了相对分子量高的聚合物,分子链之间作用力增大,体系黏度增大,最终导致扭矩迅速增大。由于该过程属于放热反应,会导致釜内温度升高致使合成聚酯品质下降,因此需通过调节油浴温度使釜体温度始终保持在 $285.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

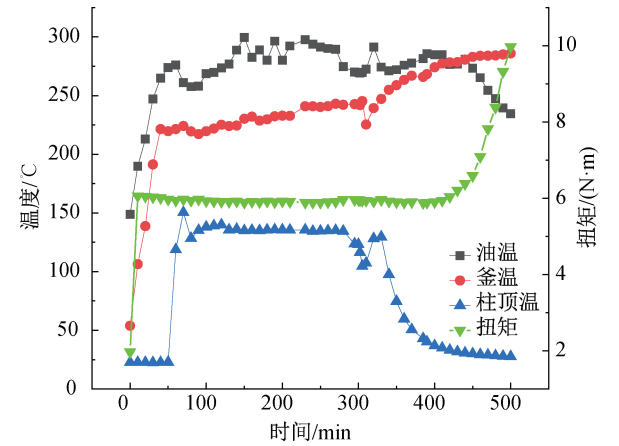


图2 聚合过程中各指标温度及扭矩随反应时间变化曲线

2.2 试样分子结构分析

为了探究CEPPA是否成功链接在PET分子链上,对试样分子结构进行分析,常见分析手段主要有核磁共振波谱法、质谱、光谱等,此处采用傅里叶

红外光谱法。图3和图4分别为CEPPA和普通聚酯、阻燃聚酯的红外光谱图,波数选取范围为 $500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 。CEPPA的主要特征峰为 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1231 cm^{-1} ($\text{P}-\text{Ar}$), 1151 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$), 967 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}$),以及在 1442 cm^{-1} 处为苯环骨架的伸缩振动峰^[9-10]。普通聚酯在波数为 1721 cm^{-1} 处为分子主链上的酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,在 1100 、 1017 cm^{-1} 和 728 cm^{-1} 处分别为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰和对位苯环双取代 $\text{C}-\text{H}$ 的面内弯曲振动峰^[11]。在阻燃聚酯的谱图中,波数在 1723 cm^{-1} 处同样为主链上酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。与普通聚酯相比,阻燃聚酯的波数在 1453 、 1245 cm^{-1} 和 970 cm^{-1} 处出现了更为明显的峰,它们分别为侧基苯环骨架的伸缩振动峰、 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 的伸缩振动峰,但在 1151 cm^{-1} 处附近未出现 $\text{P}=\text{O}$ 振动峰。通过以上比对可以认为,阻燃剂CEPPA已通过共聚方式结合于阻燃聚酯的分子链中。

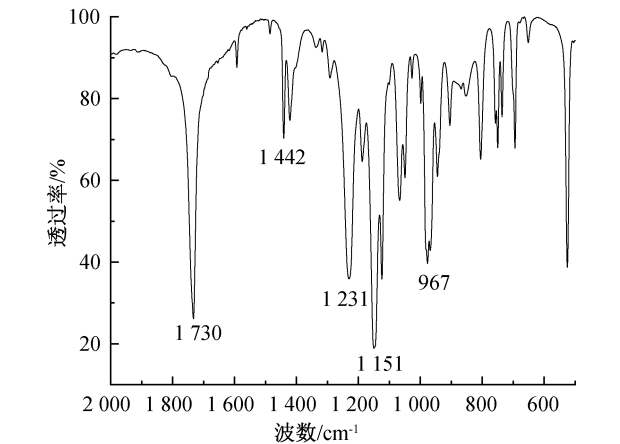


图3 CEPPA的红外光谱图

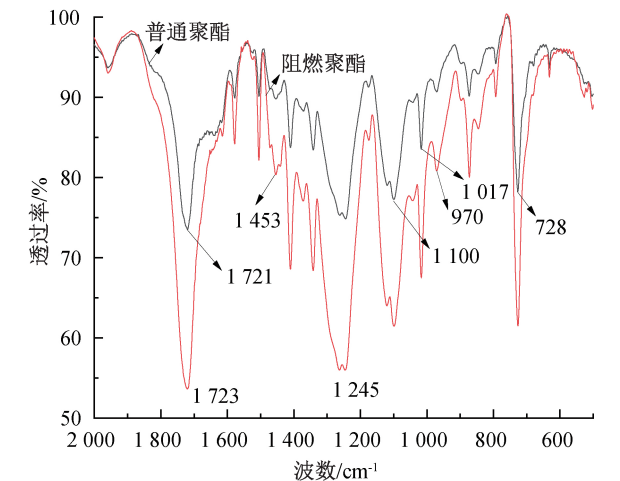


图4 普通聚酯和阻燃聚酯的红外光谱图

2.3 试样熔融结晶分析

熔融结晶性是材料重要的性能之一,为进一步探究阻燃聚酯的熔融结晶性,对试样进行热分析。

图 5 为普通聚酯和阻燃聚酯的 DSC 曲线。从升温过程曲线看,普通聚酯和阻燃聚酯在 CEPPA 熔点

161.68℃附近时并没有出现的明显的峰,再次表明 CEPPA 是以共聚的方式存在于阻燃共聚酯中。

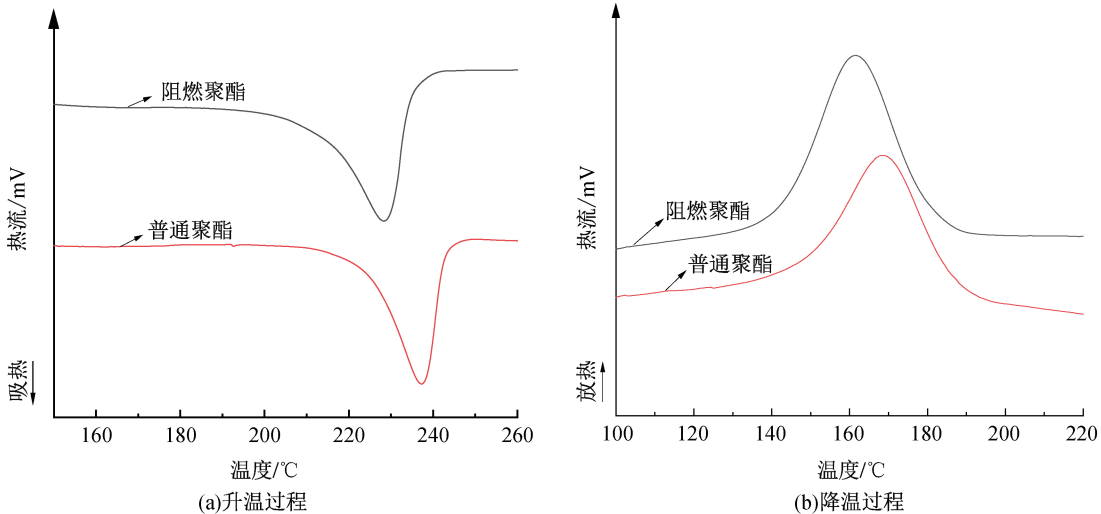


图 5 普通聚酯和阻燃聚酯的 DSC 曲线

表 2 为普通聚酯和阻燃聚酯的 DSC 数据,从表中可知普通聚酯和阻燃聚酯的熔融峰值温度 T_{pm} 分别为 242.52、234.38℃,相比于普通聚酯,阻燃聚酯

下降了 8.14℃;结晶峰值温度 T^* 分别为 168.80、161.62℃,阻燃聚酯相比普通聚酯降低了 7.18℃。

表 2 普通聚酯和阻燃聚酯的 DSC 数据

试样	$T_{C1}/^{\circ}\text{C}$	$T^*/^{\circ}\text{C}$	$T_{C2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{im}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pm}/^{\circ}\text{C}$	$T_{em}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
普通聚酯	187.07	168.80	148.58	224.12	242.52	237.11	33.87	34.36
阻燃聚酯	180.73	161.62	142.79	211.38	234.38	228.44	33.84	36.76

根据热力学观点,当晶相、非晶相和熔点达到热力学平衡,即聚合物的熔点、熔融热和熔融熵服从式(2):

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \tag{2}$$

其中: T_m 为聚合物熔点温度,℃; ΔH 为聚合物熔融热,J/g; ΔS 为聚合物熔融熵,J/(g·℃)。

熔融热指分子链段破坏晶格所需要吸收的能量,主要跟分子间的相互作用力大小相关;熔融熵指的是分子在熔融前后混乱程度的变化,主要跟与分子链的柔性相关;分子间的作用力越大, ΔH 值越大,链的柔韧性越差, ΔS 值越小^[12]。可见,CEPPA 的加入降低了阻燃聚酯的熔点和结晶温度,主要原因可能是阻燃剂 CEPPA 共聚在聚酯的分子链中,CEPPA 分子中的苯环打破了聚酯分子链的对称性和规整性,使得分子间排列的紧密度下降,熔融过程中的熔融熵增大,因而导致阻燃聚酯的熔点和结晶温度下降。

2.4 试样的阻燃性能分析

为探究改性聚酯的阻燃性能,分别对试样进行了极限氧指数测试和垂直燃烧测试,其结果见表 3。从表中可知,阻燃聚酯的 LOI 为 32%,相比普通聚酯增加了 11%;阻燃聚酯出现熔滴但不引燃脱脂棉。通过《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》

(GB/T 2408—2008) 比对,阻燃聚酯的燃烧级别达到 FV-0 级,属于难燃材料。可见,阻燃剂 CEPPA 的加入,使得改性聚酯起到明显的阻燃效果。

表 3 聚酯燃烧测试的各项指标

试样	LOI/%	是否有熔滴	有焰燃烧时间/s	是否引燃脱脂棉	燃烧级别
普通聚酯	21.0	有	8	是	FV-2
阻燃聚酯	32.0	有	0	否	FV-0

2.5 阻燃剂 CEPPA 对聚酯切片品质的影响

阻燃聚酯的品质决定着它能否进入后期加工成型,其切片的色度值、特性黏度、端羧基以及二甘醇含量等都是衡量聚酯产品质量的重要指标。

聚酯的色度值用 L 、 a 、 b 表示。 L 表示明亮度,数值范围为 0~100,数值越小表示越黑,反之越亮; a 表示红绿色度值,正值为红,负值为绿,0 为中性色; b 表示蓝黄色度值,正值为黄,负值蓝,0 为中性色。从表 4 可知,阻燃聚酯切片的色相比普通聚酯切片更加灰暗黄绿一些。特性黏度主要反映的是高分子和溶剂分子中之间的内摩擦。根据表 4 可知,阻燃聚酯的特性黏度略高于普通聚酯,表明阻燃剂 CEPPA 的加入,依旧可以保持聚合物的特性黏度的稳定。

表 4 聚酯品质指标参数

试样	色度值			特性黏度/ (dL·g ⁻¹)	端羧基的质量摩尔 浓度/(mmol·kg ⁻¹)	二甘醇的 质量分数/%
	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>			
普通聚酯	66.5	−0.8	1.5	0.680	25.9	5.38
阻燃聚酯	62.6	−1.3	4.5	0.688	20.1	2.45

端羧基含量的高低反映了聚合反应进行的程度,它主要取决于未反应的对苯二甲酸的含量、酯键的水解及热降解和端羟基热降解^[13]。根据端羧基含量式(3)计算:

$$X=\frac{(V-V_0)C\times 10^3}{m}$$

(3)

其中: *X* 为试样端羧基质量摩尔浓度, mmol/kg; *V*、*V*₀ 分别为试样溶液和空白溶液所消耗的标准滴定溶液体积, mL; *C* 为标准滴定溶液浓度, mol/L; *m* 为试样质量, g。与普通聚酯相比, 阻燃聚酯的端羧基质量摩尔浓度下降了 5.8 mmol/kg, 表明 CEPPA 的加入对于聚酯的合成并没有起阻聚作用, 阻燃聚酯的聚合度没有出现下降。

二甘醇含量是衡量最终聚酯品质的最重要的指标, 体现聚合过程中醚化副反应的程度^[14]。二甘醇含量越高, 聚酯分子链强度越低, 聚酯的成纤成膜性下降。从表 4 可知, 阻燃聚酯与普通聚酯相比, 二甘醇的质量分数下降了 2.93%, 表明阻燃剂 CEPPA 的加入使得醚化副反应程度降低, 阻燃聚酯品质相比普通聚酯有了提升, 成纤成膜性得到增强。

3 结 论

本文先将阻燃剂 CEPPA 与 EG 进行预酯化, 制得 CEPPA-EG 酯化液后再与 PTA 的酯化液混合, 最后经聚合反应后得到阻燃聚酯, 并对阻燃聚酯和普通聚酯性能进行测试与分析, 所得主要结论如下:

- a)阻燃聚酯的特征峰在 1453、1245 cm⁻¹ 和 970 cm⁻¹ 处分别为侧基苯环骨架的伸缩振动峰、P—O—C 和 P—O 的伸缩振动峰, 表明 CEPPA 成功以共聚的形式存在于阻燃聚酯的分子链中。
- b)当阻燃聚酯中的磷质量分数为 0.7%时, 其特性黏度为 0.688 dL/g, 此时阻燃剂 CEPPA 共聚在聚酯分子链中导致分子链的排列规整性下降, 阻燃聚酯的熔点和结晶温度分别降低 8.14 ℃ 和 7.18 ℃, 其 LOI 可达 32%, 达到 FV-0 级标准, 属于难燃材料。
- c)相比普通聚酯, 制备所得阻燃聚酯的端羧基质量摩尔浓度和二甘醇的质量分数分别降低了 5.8 mmol/kg 和 2.93%, 表明 CEPPA 的加入使聚

酯品质得到了一定的提升。

参考文献:

[1] 吴跃亚, 蒲新明, 郑兵, 等. 微量氧化石墨烯改性聚酯的制备及性能研究[J]. 现代纺织技术, 2020, 29(4): 96-101.

[2] 俞雨农, 蒲新明, 郑兵, 等. 磷系阻燃聚酯的制备及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2021, 45(2): 205-211.

[3] 贾宁, 杨斌, 陈进, 等. 无卤阻燃改性 PET 复合材料的阻燃与热力学性能[J]. 塑料工业, 2021, 49(5): 48-52.

[4] Ge X G, Wang D Y, Wang C, et al. A novel phosphorus-containing copolyester/montmorillnite nanocomposites with improved flame retardancy [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(7): 2882-2890.

[5] 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[J]. Polymer, 2014, 55(10): 2394-2403.

[6] 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 [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 622-632.

[7] Liu H M, Wang R, Xu X. Static and dynamic mechanical properties of flame-retardant copolyester/nano-ZnCO₃ composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(6): 3131-3136.

[8] 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 [J]. Polymer, 2018, 153: 78-85.

[9] 张日东, 陈勇伟, 周岚, 等. 2-羧乙基苯基次膦酸的胺化处理及其在尼龙 6 中的阻燃应用[J]. 浙江理工大学学报, 2015, 33(7): 447-451.

[10] 翟一霖, 秦铭骏, 郭承鑫, 等. 2-羧乙基苯基次膦酸盐的合成及其在尼龙 6 中的阻燃应用[J]. 塑料工业, 2019, 47(9): 116-119, 128.

[11] 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.

[12] 华幼卿, 金日光. 高分子物理[M]. 4 版, 北京: 化学工业出版社, 2013: 160-164.

[13] 周丽华, 季轩. 光度法测定聚酯切片端羧基含量的方法条件优化[J]. 合成技术及应用, 2020, 35(2): 53-56.

[14] 王铭松. PET 生产中二甘醇含量的影响因素分析[J]. 合成纤维工业, 2018, 41(3): 75-77.