

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.007

阻燃疏水 PET 制备及性能

康菡子,王彦博,袁璐璇,蒋文伟

(四川大学化学工程学院,成都 610207)

摘要:通过回收废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制得对苯二甲酸(PTA),采用 PTA、正辛基三甲氧基硅烷、2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)和乙二醇(EG)进行共聚,制得阻燃疏水改性 PET。通过傅立叶变换红外光谱、X 射线光电子能谱、热失重分析、极限氧指数(LOI)测试以及接触角测试对改性 PET 的结构、热稳定性、阻燃性能以及疏水性进行研究。结果表明,该方法不仅有效地实现了废旧 PET 的回收利用,而且由于正辛基三甲氧基硅烷和 CEPPA 实现了 PET 的阻燃疏水共聚改性,成功制得了高附加值产品。由于磷硅协同阻燃作用,改性 PET 的阻燃性能提高,LOI 由 21.1% 提高至 25.6%,最大质量变化速率降低,由 32.01%/min 降低至 30.48%/min,基体的分解速率延缓;改性 PET 的接触角由 91.0° 提高至 128.9°,表明正辛基三甲氧基硅烷显著提高了 PET 的疏水性能。

关键词:废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯;共聚;改性;阻燃性;疏水性

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0040-05

Preparation and Properties of Flame-retardant Hydrophobic PET

Kang Hanzhi, Wang Yanbo, Yuan Luxuan, Jiang Wenwei

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, China)

Abstract : Terephthalic acid (PTA) was produced by recycling waste polyethylene terephthalate (PET), and flame-retardant hydrophobic PET was obtained by copolymerization of PTA, *N*-octyl trimethoxy silane, 2-carboxyethyl phenyl phosphinic acid (CEPPA) and ethylene glycol (EG). The structure, thermal stability, flame retardancy and hydrophobic properties of the modified PET were studied by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric analysis, limiting oxygen index test and contact angle test. The results show that the method not only effectively realizes the recycling of waste PET, but also realizes the flame-retardant hydrophobic copolymerization modification of PET through *N*-octyl trimethoxy silane and CEPPA, and successfully produces high value-added products. Under the synergistic flame-retardant effect of phosphorous and silicon, the flame-retardant performance of modified PET is improved, the limiting oxygen index increases from 21.1% to 25.6%, the maximum mass change rate of PET is reduced from 32.01%/min to 30.48%/min, and the decomposition of the matrix speed is delayed. The contact angle of modified PET increases from 91.0° to 128.9°, indicating that *N*-octyl trimethoxy silane significantly improves the hydrophobic properties of PET.

Keywords : waste polyethylene terephthalate ; copolymerization ; modification ; flame retardancy ; hydrophobicity

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)由于具有质量轻、不易变形、耐化学性等优点^[1-2],已成为食品包装、纤维、建筑等领域的重要原材料,PET 面料已广泛应用于服装、帐篷、帷幔织物、仓储等领域^[3-4]。PET 的广泛使用产生了大量的废旧 PET,如何有效地回收废旧 PET 并制得高附加值产品是当前 PET 工业的重要研究方向之一。由于 PET 易燃,且燃烧时放

出的有毒烟雾,会极大地危害人类的生命和财产安全^[5],因此提高 PET 阻燃性能对保障生产生活的安全有着重要意义。早期常用阻燃效率较高的卤素阻燃剂对 PET 进行阻燃改性,但卤素阻燃剂燃烧过程中会释放有毒气体,目前逐渐被磷系、硅系、氮系等阻燃剂所取代。目前提高 PET 阻燃性能主要有三种方法,一是在挤出 PET 颗粒过程中加入阻燃剂,

通信作者: 蒋文伟,博士,教授,主要研究方向为精细有机合成 E-mail : jiangwenwei@scu.edu.cn

收稿日期: 2020-12-20

引用格式: 康菡子,王彦博,袁璐璇,等. 阻燃疏水 PET 制备及性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(2): 40-44.

Kang Hanzhi, Wang Yanbo, Yuan Luxuan, et al. Preparation and properties of flame-retardant hydrophobic PET[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 40-44.

对 PET 颗粒进行共混改性处理;二是在 PET 加工过程中加入阻燃剂,对 PET 进行共聚改性处理^[6-8];三是用阻燃剂对 PET 织物的表面进行改性处理^[9]。虽然 PET 织物的阻燃处理技术已较为成熟,但具有单一阻燃功能的 PET 已难以满足现阶段不同领域的复杂需求,因此具有吸声、隔热、防紫外线、疏水等功能的 PET 织物得到了极大地关注和研究^[10]。其中,疏水织物因在自洁、防污等领域的良好应用前景受到广泛关注,因此制备具有阻燃和疏水功能的 PET 织物对户外装备、舞台幕布、家具服饰等领域有着重要意义^[11]。通常,织物的疏水表面主要通过两种方式产生,一种是形成具有微纳结构的粗糙表面,另一种是通过共聚、共混、表面接枝、表面沉积、层层自组装等方法降低材料的表面能^[12]。共混阻燃疏水改性存在分散不均、界面相容性较差等问题,表面改性存在重复使用率低、性能较差等缺点。笔者采用共聚阻燃疏水改性的方法以获得阻燃疏水 PET^[13-15]。

回收废旧 PET 制得高附加值的阻燃疏水 PET,一定程度上缓解了环境压力,落实了绿色可持续发展的国家发展战略。由于目前关于多功能 PET 织物的研究较少,因此在提高 PET 织物阻燃性能的同时,研究对 PET 织物进行疏水处理使其具有防水及自清洁能力,将进一步扩展 PET 织物的应用前景。笔者先对废旧 PET 进行一锅法解聚,得到对苯二甲酸二甲酯(DMT),再对 DMT 水解得到对苯二甲酸(PTA),通过解聚废旧 PET 得到的 PTA 与 2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)、正辛基三甲氧基硅烷、乙二醇(EG)聚合制得阻燃疏水改性 PET,对改性 PET 热稳定性、阻燃性和疏水性进行了分析和探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

废旧 PET:绍兴森栋化纤有限公司;

EG、十二水·磷酸三钠、二水·乙酸锌、乙酸钾、氢氧化钠、盐酸、三氧化二锑:分析纯,成都科隆化学品有限公司;

甲醇、乙醇:分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;

正辛基三甲氧基硅烷:纯度≥97%,阿达马斯试剂有限公司;

磷酸三苯酯(TPP):纯度≥99%,阿达马斯试剂有限公司;

CEPPA:纯度≥99%,成都麦卡希化工有限公

司。

1.2 主要设备及仪器

高压反应釜:WHF-1 型,山东威海自控反应釜有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700 型,美国赛默飞公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪:XSAM 800 型,英国 Kratos 公司;

同步热分析仪:Mettler TGA2 型,梅特勒-托利多集团;

极限氧指数(LOI)分析仪:TTech-GBT2406-2 型,苏州泰思泰克检测仪器科技有限公司;

接触角测量仪:DSA100 型,德国 Kruss 公司。

1.3 试样制备

(1) PTA 的制备。

废旧 PET 制备 DMT 的配方列于表 1, DMT 制备 PTA 的配方列于表 2。

表 1 废旧 PET 制备 DMT 配方		份
原料	用量	
废旧 PET	100	
EG	129	
二水·乙酸锌	0.5	
乙酸钾	0.075	
十二水·磷酸三钠	0.025	
甲醇	1 333	
氢氧化钠	0.3	

表 2 DMT 制备 PTA 配方		份
原料	用量	
DMT	100	
氢氧化钠	124	
水	大量	

将 100 份废旧 PET 与 129 份 EG 加入高压反应釜中,添加 0.5 份二水·乙酸锌作为解聚的主催化剂、0.075 份乙酸钾和 0.025 份十二水·磷酸三钠作为解聚的助催化剂,在 200℃下解聚 4 h,解聚结束后冷却至约 40℃,加入 1 333 份甲醇,以 0.3 份氢氧化钠作为酯交换催化剂,在 75℃下反应 5 h,反应结束后,将混合物在约 0℃下静置 12 h,过滤得到 DMT。将 100 份 DMT、124 份氢氧化钠及大量水加入到烧瓶中,回流反应 5 h,抽滤,用盐酸中和滤液使 pH 值约为 6.0,抽滤,烘干滤饼,得到 PTA。

(2) 阻燃疏水 PET 的制备。

制备阻燃疏水 PET 的配方列于表 3。添加 1.41 份正辛基三甲氧基硅烷于盛有 1.66 份乙醇的三口烧瓶中,搅拌 1 h,得到烷基硅醇溶液,用乙酸调 pH 值至 6.0 左右。将 6.45 份 CEPPA 与 7.48 份

EG加入另一三口烧瓶中,在100℃、氮气氛围下反应1 h,得到阻燃剂溶液(CEPPA-EG)。在反应釜中加入解聚制得的100份PTA、56份EG、制得的烷基硅醇溶液、0.05份三氧化二锑及0.05份TPP,在230~250℃、0.2~0.4 MPa下反应2 h,脱水完成后加入CEPPA-EG,在1 h内升温至270℃,在265~275℃、真空度为100 Pa下反应2 h,得到改性PET。

表3 阻燃疏水PET制备配方

原料	用量
正辛基三甲氧基硅烷	1.41
乙醇	1.66
CEPPA	6.45
PTA	100
EG	63.48
三氧化二锑	0.05
TPP	0.05

1.4 性能测试与表征

采用FTIR仪对样品的功能基团进行表征,波数范围为400~4000 cm^{-1} ,采用溴化钾压片制样。

采用XPS仪对样品中的P和Si元素进行表征,分谱设定电压为15 kV、电流为10 mA。

采用同步热分析仪测定样品热稳定性,升温至800℃,升温速率为20℃/min,气氛为氮气气氛。

根据GB/T 2406-2009,采用LOI分析仪对样品的阻燃性能进行测试,试样规格为 $(80 \pm 0.5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm} \times (4 \pm 0.5) \text{ mm}$ 。

采用接触角测量仪对样品的接触角进行测试。先对粉末样品进行压片,随后在室温下以水为介质进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

PET改性前后的FTIR谱图如图1所示。

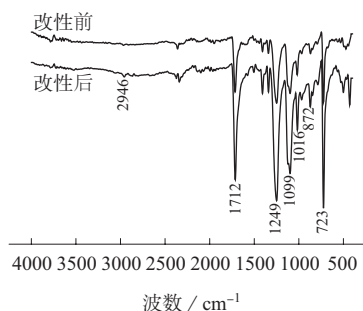


图1 PET改性前后的FTIR谱图

由图1可以看出,在2946 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应C—H的伸缩振动,1712 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应C=O的伸缩振动,1249 cm^{-1} 和

1099 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应酯中C—O—C的伸缩振动,1016 cm^{-1} 和872 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应1,4-取代苯环上C—H的面内变形振动和面外变形振动,723 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应苯环中C—H的弯曲振动吸收峰。改性PET在1249 cm^{-1} 处的吸收峰由于与P=O的伸缩振动吸收峰叠加,故吸收峰较未改性PET宽;改性PET在1099 cm^{-1} 处的吸收峰由于与Si—O的伸缩振动吸收峰叠加,故吸收峰也较未改性PET宽。制备得到的改性PET具有目标产物的特征峰,说明成功得到了阻燃疏水PET。

2.2 XPS 分析

改性PET的P和Si元素的XPS谱图如图2所示。

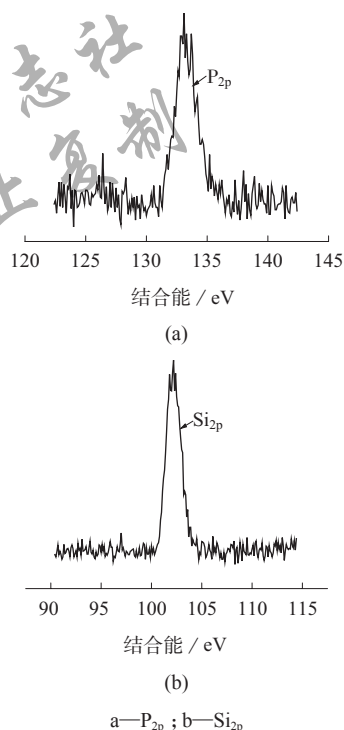


图2 改性PET的XPS谱图

由图2可以看出,结合能为133 eV处有P元素的信号出现(图2a),结合能为102 eV处有Si元素的信号出现(图2b)。由于改性PET中P, Si元素含量较低,因此在改性PET的XPS全谱中信号强度并不高。通过对改性PET进行XPS分析,并结合改性PET的FTIR谱图,表明对PET改性成功,合成了阻燃疏水改性PET。

2.3 热稳定性分析

PET改性前后的TG和微商热重(DTG)曲线如图3所示^[16],其对应的测试结果列于表4。

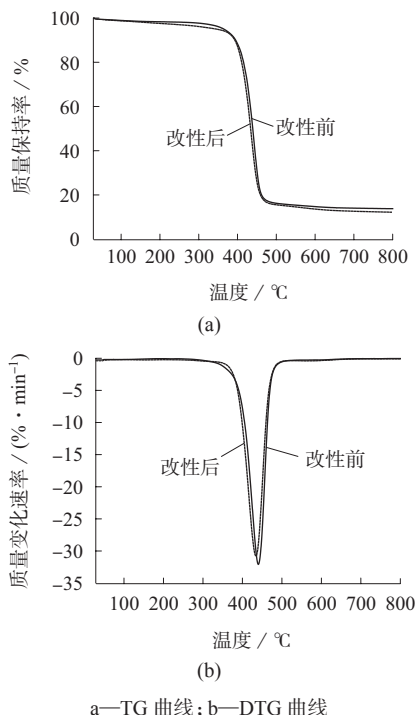


图3 PET 改性前后的 TG 和 DTG 曲线

表4 PET 改性前后的 TG 和 DTG 数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	最大质量变化速率/ $(\% \cdot \text{min}^{-1})$
未改性 PET	364	441	32.01
改性 PET	345	435	30.48

注: $T_{5\%}$ 表示初始热分解温度 (热失重 5%), $T_{\max}$ 表示最大热失重速率温度。

从图 3 和表 4 可以看出,未改性 PET 的初始热分解温度 ($T_{5\%}$, 热失重 5%) 和最大热失重速率温度 ($T_{\max}$) 分别为 364 $^{\circ}\text{C}$ 和 441 $^{\circ}\text{C}$, 改性 PET 的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 分别为 345 $^{\circ}\text{C}$ 和 435 $^{\circ}\text{C}$, 分别降低了 19 $^{\circ}\text{C}$ 和 6 $^{\circ}\text{C}$ 。改性 PET 的热稳定性变差。这是由于改性 PET 中的 P—C 键能相对较弱, 在受热时易断裂, 因此导致改性 PET 提前发生热降解^[17]。未改性 PET 的最大质量变化速率为 32.01%/min, 改性 PET 为 30.48%/min, 降低了 1.53%/min, 表明 CEPPA 添加到 PET 中使分解速率降低, 证实改性 PET 具有阻燃作用。

2.4 阻燃性能

PET 改性前后的阻燃性能测试结果列于表 5。

表5 PET 改性前后的阻燃性能测试结果

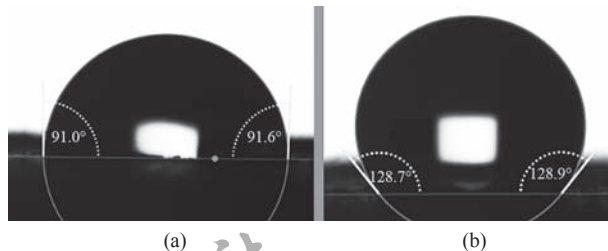
试样	是否熔滴	LOI/%
未改性 PET	是	21.1
改性 PET	否	25.6

由表 5 可以看出, 未改性 PET 的 LOI 仅为 21.1%, 且有熔滴现象; 改性 PET 的 LOI 为 25.6%, 没有熔滴现象出现。PET 在添加正辛基三甲氧基硅烷和 CEPPA 后, 阻燃效果明显提升, 其阻燃机理可

以推测为: 随着燃烧反应的进行, PET 基体降解, 形成炭层。由阻燃单元生成的磷酸物质促使 PET 表面形成更致密和稳定的炭层, 阻碍热量传递, 延缓热降解速率。并且硅原子由于具有较低的表面能而迁移到聚合物表面, 形成 SiO_2 层, 进一步提高炭层的热稳定性, 从而发挥了磷硅协同阻燃作用^[18-19], 提高了改性 PET 的阻燃性能。

2.5 疏水性分析

PET 改性前后的接触角测试结果如图 4 所示。



a—改性前; b—改性后

图4 PET 改性前后的接触角

从图 4 可以看出, 改性 PET 的接触角可由改性前的 91.0 $^{\circ}$ 提高到 128.9 $^{\circ}$, 接触角增幅约为 41.6%, 表明改性 PET 具有良好的疏水性能。分析可能的原因是, 在改性 PET 共聚过程中, 正辛基三甲氧基硅烷和 CEPPA 分别作为第三、第四单体插入到了 PET 分子链中, 破坏了 PET 大分子链的对称性和规整性, 可能会导致改性 PET 形成具有一定空隙或微孔构成的粗糙结构; 正辛基三甲氧基硅烷的疏水基团 (烷基基团) 在 PET 大分子链中发生定向排列, 从而形成疏水基团向 PET 分子链外侧排列的结构, 表现为改性 PET 疏水性增强; 另外正辛基三甲氧基硅烷的表面张力较低, 这些因素使得改性 PET 的疏水性能得到明显提升。

3 结论

(1) 利用化学回收法解聚废旧 PET 并制得 PTA, 并以此为原料制备阻燃疏水 PET。该方法不仅实现了废旧 PET 资源化再生, 一定程度上缓解了因大量使用 PET 导致的环境压力, 还获得了以 PTA 为中间产物的高附加值产品。

(2) 用 CEPPA 和正辛基三甲氧基硅烷对 PET 进行共聚改性, FTIR 谱图在 1712, 1249, 1099 cm^{-1} 处出现了 C=O, P=O, Si—O 特征峰, 结合改性 PET 的 XPS 谱图, 表明 CEPPA 和正辛基三甲氧基硅烷已成功改性 PET。

(3) CEPPA 和正辛基三甲氧基硅烷的加入提高了 PET 的阻燃性能, 在磷硅协同阻燃作用下, PET

的 LOI 由 21.1% 提高至 25.6%, 且最大热分解速率由 32.01%/min 降低至 30.48%/min。正辛基三甲氧基硅烷和 CEPPA 的加入提高了 PET 的疏水性能, 使改性 PET 的接触角由改性前的 91.0° 提高到 128.9°, 接触角增幅约为 41.6%。

参考文献

- [1] Prorokova N P, Kumeeva T Y, Kiryukhin D P, et al. Coatings based on tetrafluoroethylene telomeres synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105485.
- [2] Raheem A B, Noor Z Z, Hassan A, et al. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 225: 1 052–1 064.
- [3] Günaydin G K, Çeven E K, Gürarda A, et al. A research on effect of surface treatment conditions on flammability and water repellency properties of drapery fabrics produced from micro polyester yarns[J]. *The Journal of The Textile Institute*, 2020. doi:10.1080/00405000.2020.1736425.
- [4] Even E K, Gürarda A. An investigation of performance properties of curtain fabrics produced with different types of polyester yarns[J]. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2017, 27(2): 131–138.
- [5] Song Yinghao, Xue Baoxia, Wang Jie, et al. Ammonium polyphosphate wrapped carbon microspheres: a novel flame retardant with smoke suppression for poly(ethylene terephthalate)[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(1). doi:10.1007/s10965-019-1972-5.
- [6] Zhang Yi, Ni Yanpeng, He Mingxin, et al. Phosphorus-containing copolyesters: The effect of ionic group and its analogous phosphorus heterocycles on their flame-retardant and anti-dripping performances[J]. *Polymer*, 2015, 60: 50–61.
- [7] Wendels S, Chavez T, Bonnet M, et al. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing PC bond and their applications[J]. *Materials*, 2017, 10(7). doi:10.3390/ma10070784.
- [8] Yao Zhongying, Liu Xinxin, Qian Lijun, et al. Synthesis and characterization of aluminum 2-carboxyethyl-phenyl-phosphinate and its flame-retardant application in polyester[J]. *Polymers*, 2019, 11(12). doi:10.3390/polym11121969.
- [9] Alongi J, Carosio F, Malucelli G. Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 106: 138–149.
- [10] Bavithran B G, Nagarajan V A, Vinod Kumar K P. Fire-resistant hydrophobic nanocoated composite partition sheets[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 32(11): 1 467–1 484.
- [11] Lan Yanrong, Wang Yingchun, Zhang Han, et al. A facile approach to achieve multifunctional polyethylene terephthalate fabrics with durable superhydrophobicity, photocatalysis and self-quenched flame retardance[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(33): 14 198–14 210.
- [12] Ouadil B, Amadine O, Essamlali Y, et al. A new route for the preparation of hydrophobic and antibacterial textiles fabrics using Ag-loaded graphene nanocomposite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 579. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.123713.
- [13] Gao Qinwen, Zhu Quan, Guo Yuliang, et al. Formation of highly hydrophobic surfaces on cotton and polyester fabrics using silica sol nanoparticles and nonfluorinated alkylsilane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(22): 9 797–9 803.
- [14] Zhou Xuan, Sun Si, Zhang Chuan, et al. Facile fabrication of durable superamphiphobic PET fabrics[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 17: 711–718.
- [15] Goedderz D, Weber L, Markert D, et al. Flame retardant polyester by combination of organophosphorus compounds and an NOR radical forming agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(1). doi:10.1002/app.47876.
- [16] 程增会, 张代晖, 王基夫, 等. 接枝改性 CNF 增强聚丙烯酸酯复合膜制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(10): 7–12.
- [17] 程增会, 张代晖, 王基夫, 等. EP/GF/DiDOPO 复合材料阻燃性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(9): 38–43.
- [18] Huang Weijiang, Li Ganbo, Xie Sen, et al. Flame retardancy of EP/GF/DiDOPO composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(9): 38–43.
- [19] Peng Yun, Niu Mei, Qin Ruihong, et al. Study on flame retardancy and smoke suppression of PET by the synergy between Fe₂O₃ and new phosphorus-containing silicone flame retardant[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(8). doi:10.1177/0954008320914365.
- [20] Salaün F, Lemort G, Butstraen C, et al. Influence of silica nanoparticles combined with zinc phosphinate on flame retardant properties of PET[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 28(12): 1 919–1 928.