

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105754082 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201610104367.7

(22)申请日 2016.02.25

(71)申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区人民北路2999
号

(72)发明人 朱美芳 俞森龙 相恒学 周家良

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 翁若莹

(51)Int.Cl.

C08G 63/692(2006.01)

D01F 6/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维及其
制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,包括:第一步:制备含磷离聚物共聚单体(FR);第二步:在真空或惰性气氛下,以Sn(Oct)₂为催化剂,将含磷离聚物共聚单体与丙交酯(LA)在130℃~170℃经开环共聚反应得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸(FR-PLA);第三步:将含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸进行真空干燥,使其含水率≤80ppm,在200℃~240℃下熔纺成型得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维。本发明中提供的含磷离聚物共聚阻燃PLA可直接进行熔纺成型,无需共混改性,制备流程简短,便于工业化推广。本发明制备的FR-PLA纤维兼具优异的阻燃性能和机械性能,可用于汽车内饰、装饰材料、服装家纺等对阻燃性能要求较高的领域,市场前景广阔。

A
CN 105754082

CN

1. 一种含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,包括:

第一步:制备含磷离聚物共聚单体;

第二步:在真空或惰性气氛下,以Sn(Oct)₂为催化剂,将含磷离聚物共聚单体与丙交酯在130℃~170℃经开环共聚反应得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸;

第三步:将含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸进行真空干燥,使其含水率≤80ppm,在180℃~220℃下熔纺成型得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维。

2. 如权利要求1所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,所述的含磷离聚物共聚单体为10氢-苯乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-2,8-二羟乙基酯-10-氧化物钠盐、10氢-乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-2,8-二羟乙基酯-10-氧化物钾盐及其衍生物中的一种或者几种。

3. 如权利要求1所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,所述的第一步的具体步骤包括:将10氢-苯乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-10-羟基-10-氧化物和甲醇置于浓硫酸中,DCPPO、甲醇和浓硫酸的投料比为50~100g:600~1000ml:15~30ml,加热至60℃~90℃回流8h~12h,反应结束后得到中间体;取中间体,乙二醇和K₂CO₃加到反应容器中,中间体、乙二醇和K₂CO₃的投料比为50~100g:150~200ml:6~10g,升温至60℃~90℃反应6~10h,直至CO₂释放完全,反应结束后得到含磷离聚物共聚单体DHPPO-K。

4. 如权利要求1所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,所述的丙交酯为L型,光学纯度≥99%,熔点97~99℃。

5. 如权利要求1所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,所述的第二步中,在所述的开环共聚反应前,先将含磷离聚物共聚单体与丙交酯在60℃~80℃下干燥24小时以上除去水分,将反应容器在80℃~100℃下干燥1h以除去反应容器中的水分。

6. 如权利要求1所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,所述的开环共聚反应的具体步骤包括:在真空或惰性气氛下,将反应容器升温至130℃~150℃,加入Sn(Oct)₂和丙交酯反应0.5h~2h,得到分子量达5000~20000g/mol,特性粘度为0.2~0.8dL/g的聚乳酸,升温至150℃~170℃,加入含磷离聚物共聚单体,在机械搅拌下反应4h~8h,待所得的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸的分子量达100000~150000g/mol,特性粘度为2~4dL/g时结束反应,得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸。

7. 如权利要求1所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,所述的含磷离聚物共聚单体、丙交酯和Sn(Oct)₂的质量比例为:含磷离聚物共聚单体1~5份,丙交酯98.8~94.5份,Sn(Oct)₂0.2~0.5份。

8. 如权利要求1所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸的分子量Mn为100000~150000g/mol,分子量分布PDI为1~3,含磷离聚物共聚单体含量为1~5wt%,熔融温度为150℃~190℃。

9. 权利要求1~8中任一项所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法所制备的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维。

一种含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于阻燃聚乳酸(PLA)及其纤维领域,特别涉及一种含磷离聚物共聚阻燃PLA纤维及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乳酸(PLA)是一种以植物淀粉为原料的线性脂肪族聚酯,因其具有良好的生物相容性、优异的生物可降解性、突出的熔融加工性等优势,被认为是最具前景的生物基可降解材料之一。但是PLA与通用高分子材料一样存在着易燃烧、熔滴严重的问题,限制了PLA在汽车内饰、电子包装等对阻燃要求较高的领域的应用。目前PLA阻燃改性主要采用物理共混改性,国家发明专利CN10831156A公开了一种无卤增韧阻燃PLA共混材料,其中阻燃剂的添加量高达到5~30wt%;国家发明专利CN103694657公开了一种三元复合阻燃体系阻燃聚乳酸材料及其制备方法,其中阻燃剂添加量高达4~22wt%,这些共混阻燃改性的方法存在着阻燃剂添加量过高导致PLA难以熔纺成型、所得纤维强度低、阻燃剂迁移、持久性差等问题。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是克服当前聚乳酸共混阻燃改性存在的缺陷,提供一种含磷离聚物共聚阻燃PLA纤维及其制备方法,该制备方法简单,一方面解决了现有阻燃剂与PLA相容性差导致纤维力学性能差、难以成纤的问题;另一方面缓解了PLA易燃烧、熔滴现象严重的问题。

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,其特征在于,包括:

[0005] 第一步:制备含磷离聚物共聚阻燃单体(FR);

[0006] 第二步:在真空或惰性气氛下,以Sn(Oct)₂为催化剂,将含磷离聚物共聚阻燃单体与丙交酯(LA)在130℃~170℃经开环共聚反应得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸(FR-PLA);

[0007] 第三步:将含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸进行真空干燥,使其含水率≤80ppm,在200℃~240℃下熔纺成型得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维。

[0008] 优选地,所述的含磷离聚物共聚阻燃单体为10氢-苯乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-2,8-二羟乙基酯-10-氧化物钠盐(DHPO-Na)、10氢-乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-2,8-二羟乙基酯-10-氧化物钾盐(DHPO-K)及其衍生物中的一种或者几种。

[0009] 优选地,所述的第一步的具体步骤包括:将10氢-苯乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-10-羟基-10-氧化物(DCPPO)和甲醇置于浓硫酸中,DCPPO、甲醇和浓硫酸的投料比为50~100g:600~1000ml:15~30ml,加热至60℃~90℃回流8h~12h,反应结束后得到中间体;取中间体、乙二醇和K₂CO₃加到反应容器中,中间体、乙二醇和K₂CO₃的投料比为50~100g:150~200ml:6~10g,升温至60℃~90℃反应6~10h,直至CO₂释放完全,反应结束后得到含磷离聚物共聚阻燃单体DHPO-K。

[0010] 优选地,所述的丙交酯为L型,光学纯度≥99%,熔点97~99℃。

[0011] 优选地,所述的第二步中,在所述的开环共聚反应前,先将含磷离聚物共聚单体与丙交酯在60℃~80℃下干燥24小时以上除去水分,将反应容器在80℃~100℃下干燥1h以除去反应容器中的水分。

[0012] 优选地,所述的开环共聚反应的具体步骤包括:在真空或惰性气氛下,将反应容器升温至130℃~150℃,加入Sn(Oct)₂和丙交酯反应0.5h~2h,得到分子量达5000~20000g/mol,特性粘度为0.2~0.8dL/g的聚乳酸,升温至150℃~170℃,加入含磷离聚物共聚阻燃单体,在机械搅拌下反应4h~8h,待所得的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸的分子量达100000~150000g/mol,特性粘度为2~4dL/g时结束反应,得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸。

[0013] 优选地,所述的含磷离聚物共聚单体、丙交酯和Sn(Oct)₂的质量比例为:含磷离聚物共聚单体1~5份,丙交酯98.8~94.5份,Sn(Oct)₂0.2~0.5份。

[0014] 优选地,所述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸的分子量Mn为100000~150000g/mol,分子量分布PDI为1~3,含磷离聚物共聚单体含量为1~5wt%,熔融温度为150℃~190℃。

[0015] 本发明还提供了上述的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法所制备的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维。

[0016] 本发明利用化学手段设计并制备了FR,然后将LA与FR进行开环聚合得到FR-PLA,最后对FR-PLA进行熔纺成型制备阻燃性能优异的PLA阻燃纤维。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0018] (1)本发明中提供的含磷离聚物共聚阻燃PLA可直接进行熔纺成型,无需共混改性,制备流程简短,便于工业化推广。

[0019] (2)本发明制备的FR-PLA纤维兼具优异的阻燃性能和机械性能,可用于汽车内饰、装饰材料、服装家纺等对阻燃性能要求较高的领域,市场前景广阔。

附图说明

[0020] 图1是本发明制备的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸在空气中的燃烧状态图。

[0021] a为纯PLA;b为实施例2制备的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸)

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0023] 本发明各实施例所用的丙交酯为L型,光学纯度≥99%,熔点97~99℃。

[0024] 实施例1

[0025] 一种含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,具体步骤为:

[0026] (1)制备含磷离聚物共聚单体:将50g10氢-苯乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-10-羟基-10-氧化物(DCPP0)和600m1甲醇置于15m1浓度为85wt%的浓硫酸中,加热至60℃回流8h,反应结束后无需分离提纯即可得到DMPP0;取50g DMPP0,150m1乙二醇和6g K₂CO₃加到反应容器中,升温至60℃反应6h,直至CO₂释放完全,反应结束后无需分离提纯即可得到含磷离聚物共聚单体DHPPO-K(FR)。

[0027] (2) 将LA与FR在80℃下干燥24小时除去水分,将反应容器在100℃下干燥1h除去水分,连续通惰性气体N₂置换空气;

[0028] (3) 将FR与LA进行开环共聚反应,具体步骤为:在N₂气氛下,将反应容器升温至130℃,加入0.2wt% Sn(Oct)₂(作为催化剂)和98.8wt% 丙交酯反应0.5h,得到分子量达5000g/mol,特性粘度为0.28dL/g的聚乳酸,快速升温至150℃,加入1wt% 含磷离聚物共聚单体,在机械搅拌下反应8h,待所得的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸的分子量达140000g/mol,特性粘度为3.2dL/g时结束反应,得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸,产物无需分离提纯。

[0029] (4) 上述得到的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸中FR含量为0.8wt%,熔融温度为172℃,起始分解温度为318℃,分子量分布PDI为1.4,将其在转鼓烘箱中真空干燥至含水率≤80ppm,然后在228℃下经熔纺成型制备含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维。

[0030] 参照GB/T 5454-1997标准(纺织品燃烧性能试验氧指数法)测试,该样品的LOI值为28.2,经UL-94测试该样品达V-1级较纯PLA阻燃性能明显提高,参照GB/T 14344-2008标准测试阻燃PLA纤维的强度达3.3cN/dtex。

[0031] 实施例2

[0032] 一种含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,具体步骤为:

[0033] (1) 制备含磷离聚物共聚单体:将100g10氢-苯乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-10-羟基-10-氧化物(DCPP0)和1000ml甲醇置于30ml浓度为85wt%的浓硫酸中,加热至90℃回流12h,反应结束后无需分离提纯即可得到DMPP0;取100g DMPP0,200ml乙二醇和10g K₂CO₃加到反应容器中,升温至90℃反应10h,直至CO₂释放完全,反应结束后无需分离提纯即可得到含磷离聚物共聚单体DHPP0-K(FR)。

[0034] (2) 将LA与FR在80℃下干燥24小时除去水分,将反应容器在100℃下干燥1h除去水分,连续通惰性气体N₂置换空气;

[0035] (3) 将FR与LA进行开环共聚反应,具体步骤为:在N₂气氛下,将反应容器升温至150℃,加入0.5wt% Sn(Oct)₂(作为催化剂)和94.5wt% 丙交酯反应0.5h,得到分子量达15000g/mol,特性粘度为0.56dL/g的聚乳酸,快速升温至170℃,加入5wt% 含磷离聚物共聚单体,在机械搅拌下反应4h,待所得的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸的分子量达110000g/mol,特性粘度为2.6dL/g时结束反应,得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸,产物无需分离提纯。

[0036] (4) 上述得到的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸中FR含量为4.7wt%,熔融温度为165℃,起始分解温度为305℃,分子量分布PDI为2.2,将其在转鼓烘箱中真空干燥至含水率≤80ppm,然后在205℃下经熔纺成型制备含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维。

[0037] 参照GB/T 5454-1997标准(纺织品燃烧性能试验氧指数法)测试,该样品的LOI值为33.0,经UL-94测试该样品达V-0级较纯PLA阻燃性能明显提高,参照GB/T 14344-2008标准测试阻燃PLA纤维的强度达2.8cN/dtex。

[0038] 实施例3

[0039] 一种含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维的制备方法,具体步骤为:

[0040] (1) 制备含磷离聚物共聚单体:将75gDCPP010氢-苯乙二酸氢化磷-2,8-二羧基-10-羟基-10-氧化物(DCPP0)和800ml甲醇置于25ml浓度为85wt%的浓硫酸中,加热至75℃回流10h,反应结束后无需分离提纯即可得到DMPP0;取75g DMPP0,175ml乙二醇和8g K₂CO₃

加到反应容器中,升温至75℃反应8h,直至CO₂释放完全,反应结束后无需分离提纯即可得到含磷离聚物共聚单体DHPP0-K(FR)。

[0041] (2)将LA与FR在80℃下干燥24小时除去水分,将反应容器在100℃下干燥1h除去水分,连续通惰性气体N₂置换空气;

[0042] (3)将FR与LA进行开环共聚反应,具体步骤为:在N₂气氛下,将反应容器升温至140℃,加入0.2wt% Sn(Oct)₂(作为催化剂)和96.8wt%丙交酯反应0.5h,得到分子量达8000g/mol,特性粘度为0.33dL/g的聚乳酸,快速升温至160℃,加入3wt%含磷离聚物共聚单体,在机械搅拌下反应6h,待所得的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸的分子量达120000g/mol,特性粘度为2.9dL/g时结束反应,得到含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸,产物无需分离提纯。

[0043] (4)上述得到的含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸中FR含量为2.6wt%,熔融温度为168℃,起始分解温度为318℃,分子量分布PDI为1.9,将其在转鼓烘箱中真空干燥至含水率≤80ppm,然后在215℃经熔纺成型制备含磷离聚物共聚阻燃聚乳酸纤维。

[0044] 参照GB/T 5454-1997标准(纺织品燃烧性能试验氧指数法)测试,该样品的LOI值为30.8,经UL-94测试该样品达V-0级较纯PLA阻燃性能明显提高,参照GB/T 14344-2008标准测试阻燃PLA纤维的强度达2.7cN/dtex。

[0045] 如图1所示,在现实的空气条件下,本发明制备的阻燃PLA材料的阻燃性能要远优于纯的PLA材料,其LOI和UL-94性能皆有显著提高。纯PLA材料在空气中点燃之后,材料会持续燃烧火势,熔滴现象严重且滴落物带有火星易引起二次火灾,造成更大的损失;本发明制备的FR-PLA材料在空气中点燃之后离火自熄,熔滴现象减缓且滴落物无火星无二次火灾的危险。

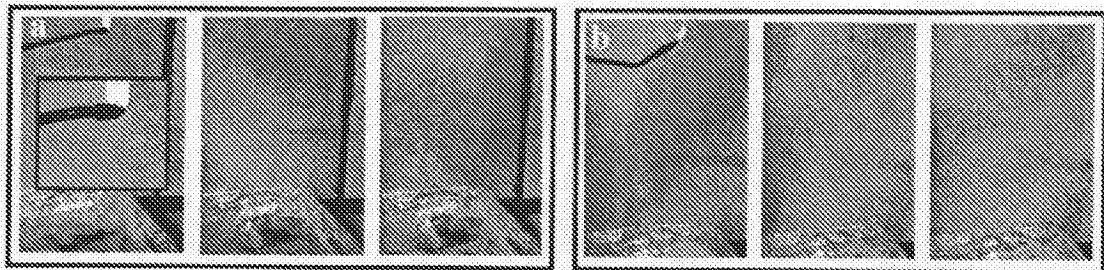


图1