

## 聚丙烯-聚磷酸酯嵌段共聚物的设计与合成\*

王洪振<sup>1,2</sup> 秦亚伟<sup>1</sup> 董金勇<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院化学研究所 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

(<sup>2</sup>中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 以苯乙烯基团封端的聚丙烯(PP-*t*-St)为起始物,通过马氏加成反应将溴化氢(HBr)加成到该聚丙烯的苯乙烯双键上,得到了苄基溴基团封端的等规聚丙烯(PP-*t*-BzBr).以PP-*t*-BzBr为大分子引发剂,引发含磷烯烃单体4-乙烯基苄基膦酸二乙酯(DEVBP)的原子转移自由基聚合(ATRP),合成了一种新型聚丙烯-聚磷酸酯嵌段共聚物(PP-*b*-PDEVBP,其中PDEVBP嵌段质量含量可达64.3%).对该共聚物进行了<sup>1</sup>H-NMR表征、示差扫描量热(DSC)、热失重(TGA)和微量量热(MCC)分析,结果表明该嵌段共聚物在保持聚丙烯本身的熔点和结晶度的同时,有效降低了热释放速率和提高了高温热分解残余物,可望改善聚丙烯材料的阻燃性.

**关键词** 聚丙烯, 聚磷酸酯, 原子转移自由基聚合, 嵌段共聚物, 阻燃

聚丙烯(PP)因其优异的机械性能、良好的电绝缘性、化学稳定性以及密度小、易加工等特点而广泛应用于家电、汽车、建筑、包装和农业等领域.但聚丙烯的极限氧指数仅为18%<sup>[1]</sup>,容易燃烧且有熔滴现象,使其应用受到极大限制.因此,开发高阻燃性能的聚丙烯材料具有重要的现实意义,也是人们一直研究的热点<sup>[1-4]</sup>.目前聚丙烯的阻燃主要通过添加阻燃剂来实现<sup>[2,3]</sup>.在大多数的无卤阻燃材料中,含磷阻燃剂因其低毒低烟、无污染、阻燃性能好而越来越受到人们的重视<sup>[5,6]</sup>.添加型小分子磷系阻燃剂存在着与聚合物基体相容性差、易析出、破坏聚合物的机械性能等缺点<sup>[5-7]</sup>.为了解决添加型阻燃剂的这些问题,文献报道<sup>[8-14]</sup>在聚合物合成阶段将含磷阻燃剂以共价键形式引入到聚合物中而赋予其阻燃性能.

ATRP是20世纪90年代中期Matyjaszewski<sup>[15,16]</sup>和Sawamoto<sup>[17]</sup>等分别独立发现、并迅速发展起来的一种可控/活性自由基聚合反应,因其适用单体众多、反应条件温和、且聚合反应精确可控(分子量、分子量分布等),在合成新型高分子方面得到广泛的应用<sup>[18-20]</sup>.在聚烯烃领域,通过在化学惰性的聚烯烃分子链上产生具有化学活泼性的反应性位点而将ATRP反应与聚烯烃有机结合起来,制备功能性聚烯烃嵌段或接枝共聚物,已经成为聚烯烃功能化的经典方

法<sup>[21-25]</sup>.

在前期研究中<sup>[24,25]</sup>,我们发展了一种利用双苯乙烯化合物(如1,4-二乙烯基苯等)与氢气协同诱导链转移反应,从而利用茂金属催化剂催化的丙烯聚合反应,合成出苯乙烯基团封端的聚丙烯(PP-*t*-St);端基的苯乙烯基团作为反应位点,可以与卤化氢发生Markovnikov加成反应,得到卤化苄封端的聚丙烯(PP-*t*-BzX);PP-*t*-BzX作为大分子引发剂,可以引发如甲基丙烯酸甲酯(MMA)等单体的ATRP反应,制备聚丙烯嵌段共聚物,如PP-*b*-PMMA.

将含磷阻燃剂以嵌段的形式引入聚丙烯中,在改善阻燃性能的基础上,对保持聚丙烯本身优良的力学和热机械性能将最为有利.含磷阻燃剂的主要作用机理是隔热焦炭层机理,起隔热作用的焦炭量与磷的含量呈线性关系,为取得好的阻燃效果,必须积累一定的磷量<sup>[26]</sup>.嵌段结构既可以实现阻燃剂与聚丙烯的共价键结合,又允许较高含量而不破坏聚丙烯大分子链的完整性,是阻燃聚丙烯的理想结构.

我们尝试在聚丙烯链末端引发含磷单体的可控聚合反应,从而制备具有嵌段结构的阻燃聚丙烯,为聚丙烯乃至整个聚烯烃家族提供阻燃新方法.本文报道从苯乙烯基团封端的聚丙烯PP-*t*-St出发,通过与ATRP的结合,制备一种聚丙烯-含

\* 2012-08-29 收稿,2012-11-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103163,51003106 和 51003105)资助项目.

\*\* 通讯联系人,E-mail:jydong@iccas.ac.cn

磷烯烃的嵌段共聚物,并对它的阻燃性能进行了初步评价。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

四氢呋喃、甲苯,分析纯,北京市化学试剂公司,经过钠干燥回流并加入二苯甲酮,变紫后蒸出使用;1,1,2,2-四氯乙烷,分析纯,北京市化学试剂公司,CaH<sub>2</sub>干燥 2 天后,减压蒸馏,氮气保护备用;对氯甲基苯乙烯,98%,Alfa 公司,直接使用;亚磷酸二乙酯,98%,北京偶合试剂有限公司,直接使用;氢氧化钠(NaH),60%分散在矿物油中,对叔丁基邻二苯酚,98%,百灵威科技有限公司,均直接使用;无水硫酸镁,乙酸乙酯,二氯甲烷,己烷,均为分析纯,北京市化学试剂公司,直接使用;氮气,99.99%,北京泰龙电子技术有限公司,直接使用;苯乙烯(St),分析纯,北京市化学试剂公司,CaH<sub>2</sub>干燥 2 天后,减压蒸馏,氮气保护并低温保存备用;溴化亚铜(CuBr)、氯化亚铜(CuCl),98%,北京益利精细化学品有限公司,依次用乙酸、无水乙醇和无水乙醚洗涤多次后,真空干燥,氮气保护备用;五甲基二亚乙烯基三胺(PMDTA),98%,Aldrich 公司,CaH<sub>2</sub>干燥 2 天后,减压蒸馏,氮气保护并低温保存备用;2,2'-联吡啶(bpy),99% 国药集团化学试剂公司,直接使用;1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺(HMTETA),98%,百灵威科技有限公司,直接使用;溴化钾,分析纯,北京市化学试剂公司,干燥后使用。

### 1.2 测试仪器及条件

采用 Bruker 公司的 AVANCE400 核磁共振仪,表征 4-乙烯基苄基磷酸二乙酯(DEVBP)单体,溶剂为氘代氯仿,温度 25 ℃;采用 Bruker 公司的 DMX300 核磁共振仪,表征聚丙烯聚合物,溶剂为氘代 1,1,2,2-四氯乙烷或者氘代临二氯苯,温度为 110 ℃;采用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-7 型示差扫描量热仪,进行 DSC 测试,温度范围 50 ~ 190 ℃,升降温速率 10 K/min,取第二次升温的数据;采用 Perkin-Elmer 公司的 Pyris TGA-7A 进行聚合物热失重分析,温度范围为 50 ~ 650 ℃,升温速率为 20 K/min,氮气气氛,流速 50 mL/min。采用英国燃烧测试技术公司的 FAA 型微型量热仪(MCC),进行聚合物微型量热分析,取约 2 mg 试样,在流速 80 mL/min 的氮气中以 1 K/s 升温

速率升温至 750 ℃,使其完全在裂解炉中裂解,再将氮气气流中产生的挥发性热裂解产物与流速为 100 mL/min 的气流混合后(氧气含量 20%,氮气含量 80%)进入 900 ℃的燃烧炉,得到热释放速率(HRR)曲线。

### 1.3 含磷烯烃单体 4-乙烯基苄基磷酸二乙酯(DEVBP)的合成

DEVBP 参照文献[26]方法合成,将装有滴液漏斗、冷凝管和磁转子的 1 L 三口瓶用氮气置换 3 次后,在氮气保护下加入 8.64 g(0.216 mol)氢氧化钠(NaH)和 150 mL THF,在冰浴条件下搅拌 0.5 h。将 29.79 g(0.216 mol)亚磷酸二乙酯溶于 30 mL THF 配成溶液后缓慢滴加到上述 NaH 的 THF 悬浮液中,滴加完成后,继续搅拌 0.5 h。将 30 g(0.195 mol)对氯甲基苯乙烯和 600 mg(3.6 mmol)对叔丁基邻二苯酚溶于 150 mL THF 中后滴加到得到的上述反应液中,滴加完毕后升温至四氢呋喃回流状态,反应 24 h。反应完毕后过滤除去反应生成的盐,并旋蒸除去大量 THF,旋蒸所得产物加入 400 mL 二氯甲烷,并用 4 份 300 mL 蒸馏水和一份 300 mL 饱和氯化钠水溶液洗涤。洗涤后溶液用无水硫酸镁干燥 48 h 后,旋蒸除去二氯甲烷。所得粗产品用乙酸乙酯作展开剂,进行柱层析提纯,得到 45.6 g 淡黄色油状液体 DEVBP(产率为 83.1%)。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.21 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.1 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-P) 3.93 ~ 4.03 (m, 4H, P-O-CH<sub>2</sub>), 5.19 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 5.69 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 6.61 ~ 6.71 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 7.21 ~ 7.33 (m, 4H aromatic); <sup>31</sup>P-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): +27.32。

### 1.4 苯乙烯基团封端的聚丙烯 PP-*t*-St 的制备及与溴化氢加成

PP-*t*-St 参阅文献[25]方法制备,其端基苯乙烯基团含量为 0.65 mol%,  $M_n = 1.65 \times 10^4$ , PDI = 1.45 (GPC),  $T_m = 125.7$  ℃,  $\Delta H = 27.6$  J/g (DSC)。PP-*t*-St 与卤化氢的加成反应用溴化氢(HBr)进行。取 2.5 g 该 PP-*t*-St 加入装有磁转子的 250 mL 烧瓶中,在 60 ℃油浴里抽真空干燥 4 h,加入 1,1,2,2-四氯乙烷 120 mL,搅拌 1 h 后,持续稳定通入干燥的 HBr 气体 6 h。停止反应,倒入乙醇中沉淀,用蒸馏水、乙醇洗涤,过滤,60 ℃干燥至恒重,得到 2.4 g 苄基溴基团封端的等规聚

丙烯 (PP-*t*-BzBr),  $M_n = 1.66 \times 10^4$ , PDI = 1.45 (GPC),  $T_m = 124.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 26.4 \text{ J/g}$  (DSC).

### 1.5 PP-*t*-BzBr 引发 DEVBP 的 ATRP 聚合

以表 1 中 Run9 为例, 取 0.302 g (0.018 mmol) 上述制备的 PP-*t*-BzBr 和 8.9 mg (0.091 mmol) CuCl 加入装有磁转子的 50 mL 烧瓶中, 在 60  $^\circ\text{C}$  油浴中抽真空干燥 4 h. 加入甲苯并搅拌 15 min 后, 加入 4 mL (15.3 mmol) 聚合单体 DEVBP, 在氮气保护下用液氮冷冻—抽真空—充入氮气—解冻的方法处理 3 次上述体系. 90  $^\circ\text{C}$  下搅拌 2 h 后, 加入 48  $\mu\text{L}$  (0.18 mmol) 的 HMTETA 引发聚合反应. 反应 2 h 后, 产物倒入乙醇/己烷的混合液中沉淀, 过滤, 加入二氯甲烷溶胀洗涤聚合物, 再用己烷沉淀聚合物, 反复操作以上步骤直

至聚合物为白色(铜离子被洗去), 60  $^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重.

## 2 结果与讨论

聚丙烯-含磷烯烃嵌段共聚物的合成路线如图 1 所示. 苯乙烯封端的聚丙烯 PP-*t*-St (I) 在四氯乙烷中与 HBr 发生马氏加成反应, 在聚合物链端产生苄基溴基团 (PP-*t*-BzBr) (II); 引入 CuCl 和 1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三亚乙基四胺 (HMTETA), 形成 ATRP 的大分子引发体系; 在此体系中引入含磷烯烃单体 4-乙基苯基磷酸二乙酯 (DEVBP), 生成 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物 (III).

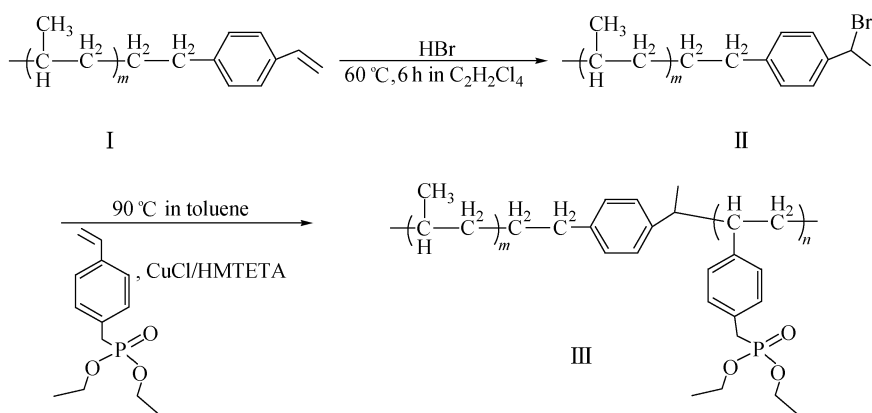


Fig. 1 Scheme of PP-*b*-PDEVBP copolymer synthesis

### 2.1 PP-*t*-BzBr 大分子引发剂的合成

PP-*t*-St 与 HBr 的马氏加成反应在四氯乙烷中进行. 尽管 PP-*t*-St 呈现明显的结晶, 但在 60  $^\circ\text{C}$  下仍可以较好地溶胀于四氯乙烷中, 其与 HBr 的

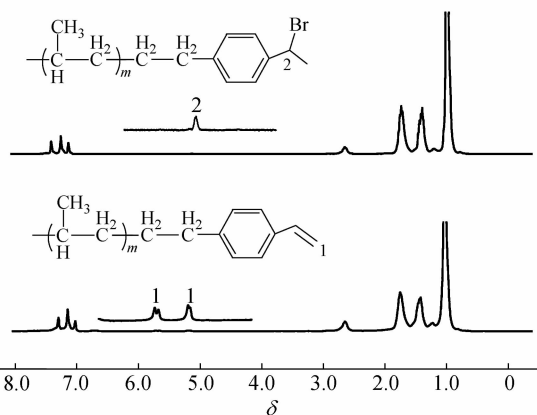


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (a) PP-*t*-St and (b) PP-*t*-BzBr  
In  $o\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{D}_4$ , 110  $^\circ\text{C}$

反应可以高效率进行. 图 2 所示为 6 h 后产物与起始物对比的  $^1\text{H-NMR}$  谱图. 起始物 PP-*t*-St 在  $\delta = 5.2, 5.7$  处呈现出明显的苯乙烯亚甲基峰, 而产物中此二处峰完全消失, 代之以  $\delta = 5.1$  处峰, 且此峰的相对积分比与苯乙烯亚甲基峰完全对应, 表明 PP-*t*-St 端基的苯乙烯基团全部转化为苄基溴基团.

PP-*t*-St 与 HBr 的反应以可控方式进行. 通过 PP-*t*-St 与 PP-*t*-BzBr 的 GPC (图 3(A)) 和 DSC 熔融和结晶曲线 (图 3(B)) 比较, 发现反应前后聚合物的分子量、分子量分布及熔融和结晶行为均未发生明显变化.

### 2.2 PP-*t*-BzBr 大分子引发 DEVBP 的 ATRP 反应

对于磷酸酯类单体的 ATRP 反应, 文献研究较少, 一般认为磷酸酯在 ATRP 聚合过程中使自由基变的过于稳定, 进而使聚合速率变得异常的

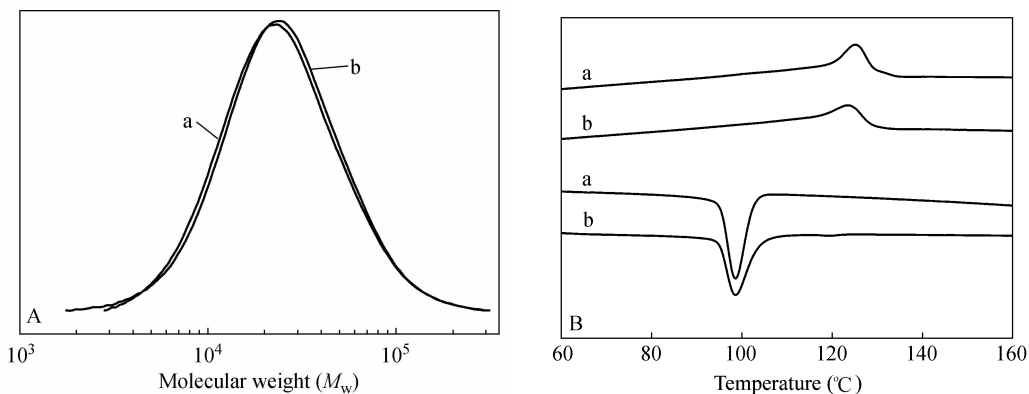


Fig. 3 (A) GPC curves and (B) DSC melting (upper two) and cooling (lower two) curves of (a) PP-*t*-St and (b) PP-*t*-BzBr

低,甚至聚合反应不能进行<sup>[27-29]</sup>. 我们考察了不同催化剂对 PP-*t*-BzBr 引发 DEVBP 的 ATRP 反应的影响. 在以溴化亚铜 (CuBr) 与 2,2'-联吡啶 (bpy) 或五甲基二亚乙烯基三胺 (PMDETA) 作为 ATRP 催化剂时,在 90 °C 条件下反应长达 24 h 仍然不能得到 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物,<sup>1</sup>H-NMR 检测不到磷脂的特征峰. 为提高聚合速率,我们引入苯乙烯 (St) 作为共聚单体,发现聚合速率可以得到明显改善. 图 3 (a) 是一个典型的 PP-*b*-P(DEVBP-*co*-St) 共聚物 (表 1 中的 Run 6) 的<sup>1</sup>H-

NMR 谱图.  $\delta = 0.9 \sim 2.0$  处多重峰为聚丙烯的  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$  及 DEVBP 与 St 单体单元中处于主链的  $-\text{CH}_2-$  与  $-\text{CH}-$  以及磷脂基团的一  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  叠加在一起所组成,而  $\delta = 6.5 \sim 7.4$  处多重峰代表聚合物中所有的苯环质子, $\delta = 3.2$  为  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}-$  的特征峰, $\delta = 4.0$  为  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  处特征峰. 通过对各特征峰面积的比较,结合其所代表的氢原子数目,可估计嵌段共聚物的组成及 DEVBP 和 St 两不同单体单元的含量,结果列于表 1.

Table 1 ATRP of DEVBP using PP-*t*-BzBr macro-initiator and different catalyst/ligand pairs<sup>a</sup>

Run	PP- <i>t</i> -BzBr (g)	[Br] (mmol)	CuX	Ligand	St (mmol)	DEVBP (mmol)	St/DEVBP (mol/mol)	Time (h)	Yield (g)	PDEVBP (wt%)
1	0.304 <sup>b</sup>	0.018	CuBr	bpy	0	15.3	0	24	0	0
2	0.308 <sup>b</sup>	0.018	CuBr	PMDETA	0	15.3	0	24	0	0
3	0.304 <sup>b</sup>	0.018	CuBr	PMDETA	11.5	3.8	3/1	12	0.105	12.0
4	0.306 <sup>b</sup>	0.018	CuBr	PMDETA	11.5	3.8	3/1	24	0.141	17.4
5	0.301 <sup>b</sup>	0.018	CuBr	PMDETA	7.7	7.7	1/1	12	0.063	16.5
6	0.304 <sup>b</sup>	0.018	CuBr	PMDETA	7.7	7.7	1/1	24	0.103	22.5
7	0.304 <sup>b</sup>	0.018	CuCl	HMTETA	0	15.3	0	6	0.105	24.7
8	0.308 <sup>c</sup>	0.020	CuCl	HMTETA	0	16.7	0	1	0.010	8.9
9	0.302 <sup>c</sup>	0.020	CuCl	HMTETA	0	16.7	0	2	0.066	14.9
10	0.304 <sup>c</sup>	0.020	CuCl	HMTETA	0	16.7	0	6	0.109	25.6
11	0.306 <sup>c</sup>	0.020	CuCl	HMTETA	0	16.7	0	12	0.177	37.4

<sup>a</sup> General conditions: [PP-*t*-BzBr]/[M]/[CuX]/[Ligand] = 1/850/5/10, M = St + DEVBP; Solvent: toluene, 20 mL; Temperature: 90 °C;

<sup>b</sup>  $M_n = 1.66 \times 10^4$ , PDI = 1.45; <sup>c</sup>  $M_n = 1.53 \times 10^4$ , PDI = 1.76

可以看出,苯乙烯单体的加入可以使 PP-*t*-BzBr 引发的 DEVBP 的 ATRP 反应逐渐恢复,且共聚单体中苯乙烯比例越高,聚合速率越快. 但总体来看,聚合速率仍然较慢,且由于苯乙烯作为共聚单体存在,DEVBP 单体单元含量无法得到显著提高. 我们分析,磷酸酯类单体的磷氧键与铜离子发生反应,使得铜离子起不到 ATRP 催化剂作用,因而会对这类单体的 ATRP 反应造成困难<sup>[27,29]</sup>;如

果适当降低铜离子活性,从而减弱其与磷氧键的反应,同时选用配位能力更强的配体,增强其与铜离子的作用,将有利于此类单体的 ATRP 反应. 基于此,我们选用 CuCl 作为催化剂,同时选择 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺 (HMTETA) 作为配体,用于 PP-*t*-BzBr 引发的 DEVBP 的 ATRP 反应,发现在其它条件相同的前提下,聚合速率获得较大提高,且不需要在体系中引入苯乙烯作为共

单体,因此对 DEVBP 单体单元含量的提高也极为有利(表 1 中实验 Run7). 通过调节 DEVBP 的

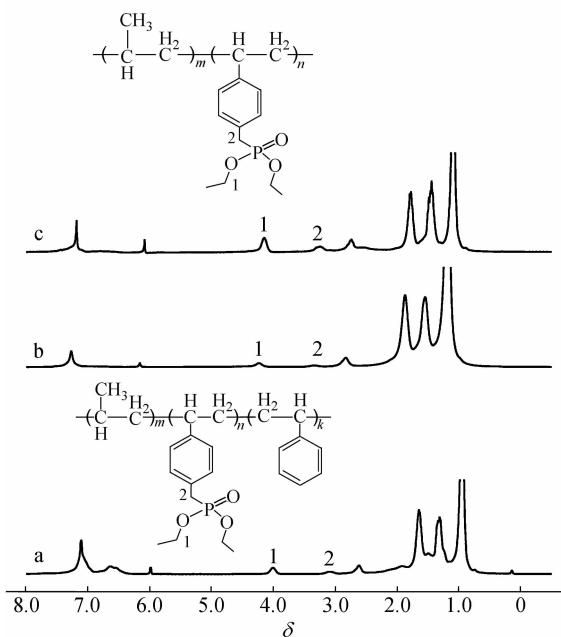
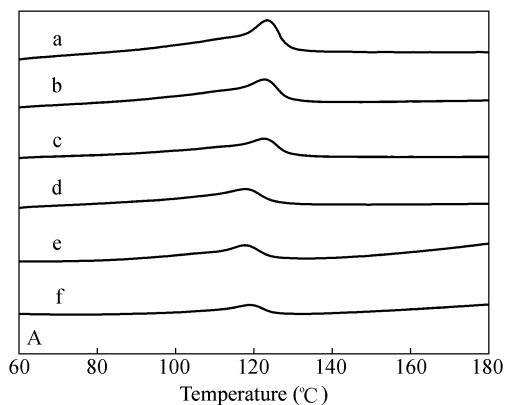


Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (a) a PP-*b*-P (DEVBP-*co*-St) copolymer containing 4.7 mol% of DEVBP (Run 6 in Table 1) and two PP-*b*-PDEVBP copolymers containing (b) 1.5 and (c) 9.1 mol% of DEVBP, respectively  
In  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 110  $^\circ\text{C}$



聚合时间,如表 1 中实验 Run 8 到 Run 11 所示,可以制备 DEVBP 单体单元含量从 1.5 mol% ~ 9.1 mol% 的系列 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物. 图 3 中 b 和 c 为 2 个 DEVBP 含量分别为 1.5 mol% 和 9.1 mol% 的嵌段共聚物的  $^1\text{H-NMR}$  谱图,  $\delta = 0.9 \sim 2.0$  处峰为聚丙烯峰和 PDEVBP 段中主链的  $-\text{CH}_2-$  与  $-\text{CH}-$  以及磷酸酯基团的  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  叠加在一起的峰,  $\delta = 3.2$  处峰为  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}-$  的特征峰,  $\delta = 4.0$  处峰为  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  处特征峰. 由  $^1\text{H-NMR}$  各特征峰面积,可计算出 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物中 PDEVBP 段的摩尔含量. 由表 1 可以看出随着聚合时间的增加,聚合物中 PDEVBP 段的含量逐渐增加,所以可以通过改变反应时间方便的制备不同 PDEVBP 含量的共聚物.

### 2.3 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的示差扫描量热(DSC)分析

图 5 为不同 PDEVBP 段含量的 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的 DSC 曲线,将测试结果列于表 2 中. 由表 2 可以看出随着聚合物中 PDEVBP 段的含量增加,PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物中 PP 部分的熔点、最大结晶温度以及熔融焓和结晶焓均有所降低,表明 PDEVBP 嵌段的存在

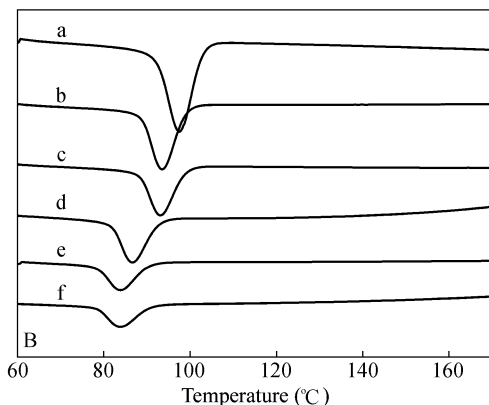


Fig. 5 DSC thermograms of (A) heating scans and (B) cooling scans for PP-*b*-PDEVBP copolymers containing 0 wt% (a), 8.9 wt% (b), 14.9 wt% (c), 25.6 wt% (d), 37.4 wt% (e) and 64.3 wt% (f) of PDEVBP

Table 2 DSC results of PP-*b*-PDEVBP copolymers

Entry	PDEVBP content (mol%)	PDEVBP content (wt%)	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_f^a$ (J/g)	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_c^a$ (J/g)
1	0	0	123.5	25.4	97.5	33.7
2	1.5	8.9	122.7	23.2	93.5	26.2
3	2.8	14.9	122.5	21.9	93.2	24.6
4	5.4	25.6	117.7	13.6	87.7	16.1
5	9.1	37.4	116.2	11.6	87.0	14.3
6	23.1	64.3	115.5	10.4	85.2	13.2

<sup>a</sup> Normalized to PP portion

一定程度上影响了 PP 的结晶能力,但总体上 PP 仍表现出较强的结晶能力.

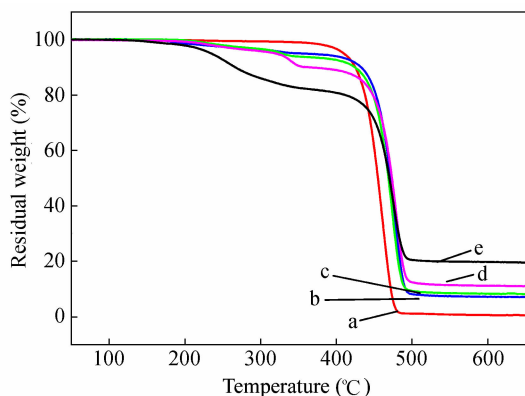
## 2.4 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的热失重 (TGA) 和微分热失重 (DTGA) 分析

对不同 PDEVBP 段含量的 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物进行了热失重 (TGA) 及微型燃烧量热分析 (MCC),测试结果列于表 3 中. TGA 测试以恒定升温速率加热样品材料,观察在一定加热速率条件下样品的失重行为和规律,可简便、直观的得到材料热解过程信息及聚合物成炭情况,以帮助理解样品热解的微观过程和机理.图 6 与图 7 为不同组成的 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的热失重曲线和微分热失重曲线.从微分热失重曲线可以看出 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的初始分解温度较聚丙烯有所下降,在温度高于 200 °C 时 PDEVBP 嵌段开始分解,而 PP 嵌段共聚物最快热分解速率对应的温度却要比特 PP 高 15 °C 以上.由 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的热失重曲线可知,随着 PP-*b*-PDEVBP 中 PDEVBP 嵌段含量的增加,样品的成炭性增强,PP 起始物的残炭量仅为 0.03%,几乎没有任何成炭倾向,而当 PDEVBP 段的质量含量增加到 64.3% 时其残炭量可达 21.2%.

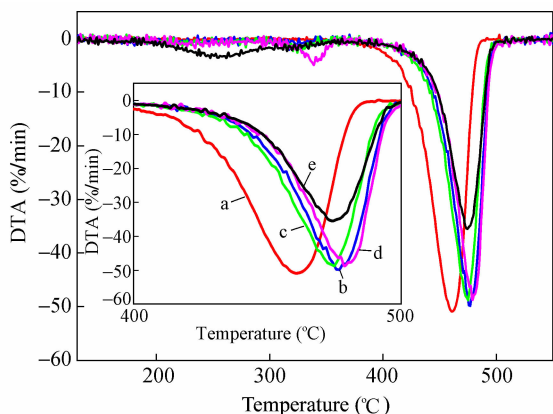
**Table 3** The TGA data of PP-*b*-PDEVBP copolymers and the starting PP-*t*-BzBr

Sample	PDEVBP contents (wt%)	$T_{-5\%}$ in $N_2$	Char yield (wt%) <sup>a</sup> in $N_2$ (650 °C)
1	0	413.4	0.03
2	14.9	342.2	8.6
3	17.0	331.4	10.3
4	25.6	317.6	11.5
5	64.3	233.5	21.2

<sup>a</sup> Heating rate 20 K min<sup>-1</sup>



**Fig. 6** TGA curves of PP-*b*-PDEVBP copolymers containing 0% (a), 14.9 wt% (b), 17.0 wt% (c), 25.6 wt% (d) and 64.3 wt% (e) of PDEVBP

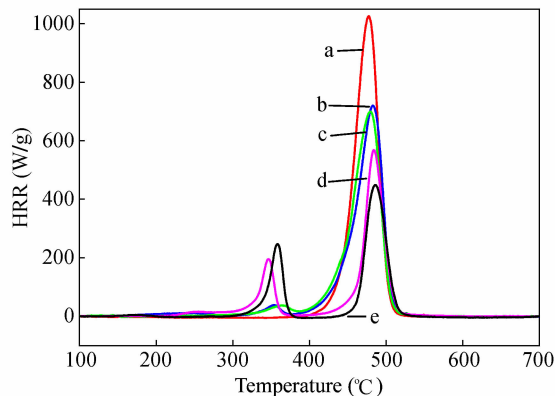


**Fig. 7** DTGA curves of PP-*b*-PDEVBP copolymers containing 0% (a), 14.9 wt% (b), 17.0 wt% (c), 25.6 wt% (d) and 64.3 wt% (e) of PDEVBP

## 2.5 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的微型燃烧量热测试 (MCC)

微型燃烧量热测试是研究聚合物燃烧行为的一种新技术,是一种毫克级的测试方法.其原理为传统的耗氧原理,样品在分解炉内以一定的升温速率加热,分解产物通过惰性气体带出分解炉,与氧气混合喷射进燃烧室中,分解产物在燃烧室中被完全氧化,根据其耗氧量测试热释放速率 (HRR),并可获得热释放总量 (THR) 以及热释放能力 (HRC) 等参数,该方法较传统锥形量热仪需要样品量少,更方便、快捷<sup>[30]</sup>.

图 8 为不同 PDEVBP 含量的 PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的 MCC 曲线,测量结果列于表 4 中. PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物较 PP 的 PHRR, THR, HRC 均有明显下降,表明 PDEVBP 嵌段在受热时表面形成有机磷炭层,该炭层的难燃、隔热性能使



**Fig. 8** MCC curves of PP-*b*-PDEVBP copolymers containing 0% (a), 14.9 wt% (b), 17.0 wt% (c), 25.6 wt% (d) and 64.3 wt% (e) of PDEVBP

**Table 4** The MCC and TGA data of PP-*b*-PDEVBP copolymers and the starting PP-*t*-BzBr

Sample	PDEVBP contents (wt%)	$T_{max}^a$ (°C)	PHRR <sup>b</sup> (W/g)	THR <sup>c</sup> (kJ/g)	HRC <sup>d</sup> ( $J \cdot g^{-1} \cdot k^{-1}$ )
1	0	477.4	1026.1	37.1	1040
2	14.9	479.6	721.5	33.7	730
3	17.0	482.7	698.6	33.1	703
4	25.6	484.0	567.9	23.5	572
5	64.3	486.1	449.1	18.6	456

<sup>a</sup> Temperature of PHRR; <sup>b</sup> Peak heat release rate; <sup>c</sup> Total heat release; <sup>d</sup> Capacity of heat release

得聚合物 THR 和 HRC 降低; PP-*b*-PDEVBP 嵌段共聚物的最大热释放速率的峰值温度也有了明显的提高,这也印证了该炭层的作用.可以看出 PDEVBP 段的引入有望提高 PP 的阻燃性能.

### 3 结论

通过 HBr 与苯乙烯基团封端的等规聚丙烯进行 Markovnikov 加成反应制备了苄基溴基团封

端的等规聚丙烯,以该聚丙烯为大分子引发剂通过 ATRP 反应制备了一种聚丙烯-聚磷酸酯嵌段共聚物.结构与性能关系的研究结果表明,聚丙烯-聚磷酸酯嵌段共聚物在基本保持聚丙烯本身的结晶能力的同时,有效降低了热释放速率和提高了高温热分解残余物.该研究有望为合成本身阻燃聚丙烯提供新途径.

### REFERENCES

- Chen X, Yu J, Guo S. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(5): 4943 ~ 4951
- Chen X, Jiao C. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(6): 817 ~ 821
- Wu N, Ding C, Yang R. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95(12): 2589 ~ 2595
- Ferry L, Lopez Cuesta J M, Chivas C, Mac Way Hoy G, Dvir H. *Polym Degrad Stab*, 2001, 74(3): 449 ~ 456
- Zhang Ju(张军), Ji Kuijiang(纪奎江), Xia Yanzhi(夏延致). *Polymer combustion and flame retardant technology(聚合物燃烧与阻燃技术)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005. 64 ~ 70
- Ou Yuxiang(欧育湘), Chen Yu(陈宇), Wang Xiaomei(王筱梅). *Flame-retarded Polymeric Materials(阻燃高分子材料)*. Beijing(北京): National defence industry(国防工业出版社), 1997. 71 ~ 83
- Ma Shaojun(马少君). *Journal of Liaoyang Petrochemical College(辽阳石油化工高等专科学校学报)*, 2000, 16(2): 26 ~ 28
- Derouet D, Morvan F, Brosse J C. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62(11): 1855 ~ 1868
- Price D, Gao F, John Milnes G, Eling B, Lindsay C I, McGrail P T. *Polym Degrad Stab*, 1999, 64(3): 403 ~ 410
- Avcı D, Albayrak A Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41(14): 2207 ~ 2217
- Timperley C M, Arbon R E, Bird M, Brewer S A, Parry M W, Sellers D J, Willis C R. *J Fluorine Chem*, 2003, 121(1): 23 ~ 31
- Price D, Cunliffe L K, Bullett K J, Hull T R, Milnes G J, Ebdon J R, Hunt B J, Joseph P. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92(6): 1101 ~ 1114
- Guan J P, Chen G Q. *Fire Mater*, 2010, 34(5): 261 ~ 270
- Yu L, Zhang S, Liu W, Zhu X, Chen X, Chen X. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95(9): 1934 ~ 1942
- Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28(23): 7901 ~ 7910
- Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614 ~ 5615
- Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28(5): 1721 ~ 1723
- Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(1): 93 ~ 146
- Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101(9): 2921 ~ 2990
- Matyjaszewski K. *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP*. Washington, DC, ACS Symposium Series. American Chemical Society, 2009. 171 ~ 185
- Matsugi T, Kojoh S I, Kawahara N, Matsuo S, Kaneko H, Kashiwa N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41(24): 3965 ~ 3973
- Kaneko H, Saito J, Kawahara N, Matsuo S, Matsugi T, Kashiwa N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47(3): 812 ~ 823
- Yi Q, Fan G, Wen X, Dong J Y, Han C C. *Macromol React Eng*, 2009, 3(2-3): 91 ~ 100
- Huang H, Niu H, Dong J Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48(24): 5783 ~ 5789
- Huang H, Cao C, Niu H, Dong J Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48(17): 3709 ~ 3713
- Dumitrascu A, Howell B A. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(3): 342 ~ 349
- Markova D, Kumar A, Klapper M, Mullen K. *Polymer*, 2009, 50(15): 3411 ~ 3421

- 28 David G, Negrell C, Manseri A, Boutevin B. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114(4): 2213 ~ 2220
- 29 Huang J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 3577 ~ 3583
- 30 Xing W, Jie G, Song L, Hu S, Lv X, Wang X, Hu Y. *Thermochim Acta*, 2011, 513(1-2): 75 ~ 82

## DESIGN AND SYNTHESIS OF POLYPROPYLENE-*b*-POLYPHOSPHATE BLOCK COPOLYMERS

Hong-zhen Wang<sup>1,2</sup>, Ya-wei Qin<sup>1</sup>, Jin-yong Dong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** Novel phosphorus-containing polypropylene diblock copolymers were synthesized and their thermal decomposing behaviors and flammability were characterized by thermo-gravimetric analysis (TGA) and micro-scale combustion calorimetry (MCC). First, a reactive polypropylene precursor with a terminal styryl group (PP-*t*-St) at polymer chain end was synthesized via controlled chain transfer reaction to 1,4-divinylbenzene and hydrogen in metallocene-mediated propylene polymerization. Then PP-*t*-St was reacted with hydrogen bromide through Markovnikov addition in a quasi-quantitative manner, affording 1-bromoethylbenzene group-terminated polypropylene (PP-*t*-BzBr). ATRP of phosphorous-containing vinyl monomer such as diethyl-(4-vinylbenzyl) phosphonate (DEVBP) was carried out in toluene at elevated temperatures with PP-*t*-BzBr suspending in the reactant solution, with CuCl/1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine (HMTETA) as catalyst. Diblock copolymers containing different amounts of DEVBP units (up to 64.3 wt%) were obtained by adjusting polymerization durations. Differential scanning calorimetry (DSC) experiments indicated that both the crystallinity and crystallization rate of PP were largely retained in PP-*b*-PDEVBP diblock copolymers. TGA and MCC results showed that char residues increased while heat release rates reduced upon forming the diblock copolymers as compared to the precursory PP-*t*-BzBr as well as PP-*t*-St. Overall, this research may lead to a new solution to inherently flame-retardant polypropylene.

**Keywords** Polypropylene, Polyphosphate, ATRP, Block copolymer, Flame retardancy