

聚丙烯腈阻燃改性纤维的研究

赵择卿 陆大年 马艳玲 周菱

(中国纺织大学)

【摘要】 通过化学改性制得一种永久性的阻燃腈纶纤维。用红外光谱、X-射线光电子能谱及核磁共振法鉴别它的结构，并用差示扫描量热法对其阻燃机理进行了探讨。结果表明：阻燃改性腈纶纤维的限氧指数(LOI)值高达 32.8。这种改性纤维具有环化、交联和螯合结构，燃烧时产生吸热效应和碳覆盖层，从而达到阻燃目的。该纤维没有引入含磷、含硫和含卤等添加剂或阻燃基团，使用和燃烧时毒性较小。

聚丙烯腈纤维可染成鲜艳的色泽，并具有优异的耐磨性、抗蛀性，良好的保暖性以及独特的毛感等优点。但聚丙烯腈纤维极易燃烧(LOI = 18.0)。因此，国内外对阻燃聚丙烯腈的研究十分活跃。

聚丙烯腈纤维的燃烧过程与其它可燃性高聚物相似，整个燃烧过程可简单表示为如图 1 所示。由此可见，任何物质燃烧必须具备下列条件：(1)热能：使高聚物受热分解，并使与氧的混合气体及分解出的液、固体可燃物达到

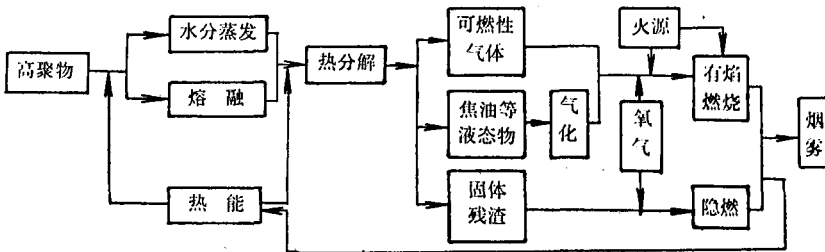


图 1 高聚物燃烧过程示意图

Fig. 1 Illustration of a burning process of polymers

着火点；(2)有助燃的氧气(或其他的氧化剂)存在；(3)有火源。当然，纺织品因受热和有火源存在而发生燃烧的条件和过程，不仅因纤维品种不同而异，而且还与织物的编织规格及后整理所用的试剂等有关。

原则上，用任何手段切断图 1 中燃烧过程的一条或几条通道都可达到阻燃目的。对聚丙烯腈纤维说，常用的阻燃方法有：阻燃后整理法、纺丝溶液改性法及高聚物改性法等。这些方法中，阻燃剂后整理法需用阻燃剂的量多，且产品阻燃耐久性差，对染色、织物的手感及机械性能等产生不利影响；纺丝溶液改性法，要达到真正的永久性阻燃效果，必须考虑在纺丝成形

过程中，改性成分在凝固成形、牵伸和水洗过程中具有不溶性，这就限制了一些阻燃剂的使用；高聚物共混或共聚法是一种有效的方法，但一般设备较杂复，加工费用较高。此外，所有这些方法都要采用含卤、磷、硫等元素的阻燃剂或阻燃基团。这些成分在使用时放出有害气体，燃烧时产生大量含卤、磷及硫等有毒的气体和烟雾。有些阻燃剂本身就有很大毒性。针对以上情况，我们采用改变聚丙烯腈结构的方法，制成了耐久性阻燃和无毒的阻燃改性聚丙烯腈纤维。

一、实验

1. 实验步骤

用金山石化公司腈纶厂生产的腈纶短纤维和腈纶针织物作原料, 先经去油处理, 再按下列四步进行改性处理。

(1) 将原纤维或织物(○号)用有机胺水溶液处理, 使纤维上部分氰基发生环化和交联作用, 得纤维I号。

(2) 用NaOH水溶液处理I号纤维, 得纤维II号。

(3) 用HCl水溶液处理II号纤维, 得纤维III号。

(4) 用钙盐水溶液处理III号纤维使之螯合, 制得最终阻燃改性纤维IV号。

2. 测试方法

(1) 在Stantan Redcroft FTA型燃烧试验分析仪上测定IV号织物的限氧指数(LOI)值^[1]。

(2) 垂直燃烧法测定织物的阻燃性^[2]。其最高火焰温度为843℃, 火焰高度为38毫米, 燃烧时间为12秒。

(3) 在YG002型纤维电子强力仪上, 恒温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 和恒湿RH为 $65 \pm 5\%$ 下, 按 $[(S_0 - S_i)/S_0] \times 100\% = \text{强度损伤}(\%)$, 计算出各种纤维的强度损伤。式中 S_0 为原纤维强度, S_i 为改性纤维强度。表1所示强度损伤值均为50次测定的平均值。

(4) 在索氏萃取器中用二甲基甲酰胺加0.1M LiBr作溶剂, 在153℃下萃取1.5小时, 作纤维的溶解性试验。

(5) 在WFD-14型红外光谱仪上, 将纤维切成粉末与KBr混合压片(2毫克纤维混100毫克KBr)测定各种纤维的红外光谱图。

(6) X-射线光电子能谱(XPS)是在NP-1型XPS仪上进行测定, 用试样盛器头上石墨碳的 C_{1s} 结合能285.0eV作为标准。

(7) 差示扫描量热法(DSC)是在Du Pont 1090DSC仪上测量, 在空气气氛下升温, 速

度取 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

(8) 核磁共振(NMR)法分析测定了IV号纤维与经 100°C 和 170°C 加热处理后的IV号纤维的吸附水及与 Ca^{++} 螯合水的 ^1H NMR谱。

三、结果与讨论

1. 阻燃改性聚丙烯腈纤维及其织物的LOI为32.8, 经八次皂洗后, LOI值仍高达32。测试表明, IV号纤维为一种耐久性的阻燃纤维。有关改性前后纤维的性能测试结果见表1。将IV号纤维与未处理的腈纶纤维按一定比例混纺, 经染色后可制成地毯和人造毛皮等各种阻燃腈纶织物制品。我们曾将改性纤维与未改性纤维按6:4混和制成毛条, 用垂直燃烧法测定其阻燃性, 结果为: 延燃时间 <15 秒, 烧焦长度 <202 毫米, 无滴落物。

2. 反应机理和阻燃改性纤维的结构

我们采用元素分析、红外、电子能谱等测试手段对改性过程中各阶段改性纤维进行分析, 得出其可能反应机理和纤维大分子结构。

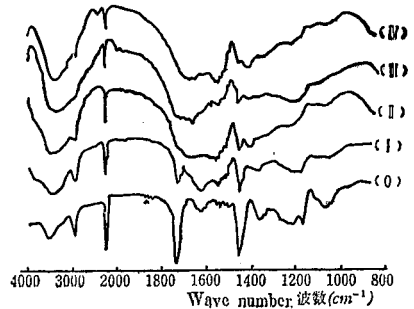


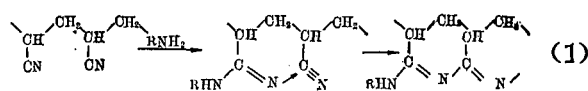
图2 0、I、II、III、IV号纤维的红外光谱图
Fig. 2 Infra-red spectrum for various fibres

(1) I号纤维的结构和反应机理分析: I号纤维呈黄色, LOI值20.2, 与原纤维○号相比, $-\text{CN}$ 基减少约10.2%。从图2可见, 在 $1580-1500\text{cm}^{-1}$ 处出现 $\text{C}=\text{N}$ 基的特征吸收峰。因此我们认为, 聚丙烯腈纤维经有机胺溶液催化后, $-\text{CN}$ 基上一个 π 键打开, 在分子内发生如下环合反应:

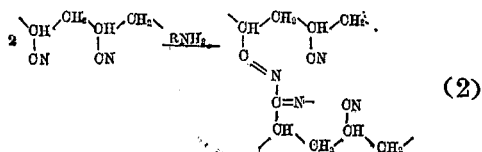
表 1 改性前后纤维的性能
Table 1 The properties of fibre before and after modification

样 品 sample	(0)	(I)	(II)	(III)	(IV)	钙 盐 calcium salt
颜 色 colour	白 white	黄 yellow	桔 红 orange-red	桔 黄 orange- yellow	浅桔红 light orange-red	/
LOI 值 LOI Value	17	20.2	24.6	23.6	32.8	/
强度损伤(%) loss in strength	0	7.7	23.6	27.6	14.7	/
灰分中 Na 含量(%) natrium content in ash	0.07	0.07	5	0.02	0.02	/
灰分中 Ca 的含量(%) Calcium content in ash	0	0	0	0	3.4	/
灰分中碳的含量(%) Carbon Content in ash	57.91	66.66	89.41	84.37	84.86	/
Ca ² P _{2/3} 结合能 (ev) Ca ² P _{2/3} binding energy	/	/	/	/	347.2	348.1
O _{1s} 结合能 (ev) O _{1s} binding energy	/	/	/	532.3	532.3	/
N _{1s} 结合能 (ev) N _{1s} binding energy	/	/	/	399.9	400.3	/
样品中反应掉的—CN(%)* reacted nitrile grouping in sample	0	10.2	71.4	74.2	75.7	/
在 DMF + 0.1MLiBr 中的溶解性 solubleness in DMF + 0.1 MLiBr	溶 soluble	不 溶 insoluble				/

* 样品中反应掉的—CN(%)由图2红外光谱图定量计算得到。红外光谱作定量分析的灵敏度虽低,但在同实验条件下以未经改性的聚丙烯腈纤维作标准,按峰面积作强度标度计算样品中反应掉的—CN基,还是较精确的。

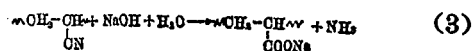


同时,根据纤维 I 不溶于 DMF + 0.1MLiBr 这一事实,大分子间还可能发生如下的交联反应:



这种碳氮共轭结构有一定阻燃作用并显黄色。

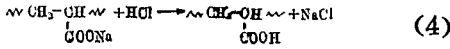
(2) II号纤维的结构和反应机理分析,经第二步反应,约7.4%的—CN基被作用,纤维II的红外光谱中1700—1540cm⁻¹的吸收峰联成一片,说明除存在 >C=N—基外还有—COO⁻基存在;灰分分析中Na的含量大大增加,因此推断可能发生如下反应:



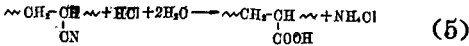
反应(3)放出的NH₃还能与纤维中—CN基发

生如式(1)和(2)的环合和交联反应。

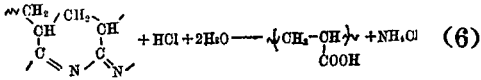
(3) 第三步反应的机理：II号纤维与HCl水溶液作用主要是中和反应：



但III号纤维比II号纤维的-CN基进一步减少，以及红外光谱中1580~1500cm⁻¹区的吸收强度有所减弱。因此，纤维上剩余-CN基及已环化或交联部分有被HCl水溶液水解的可能：



及



(4) 阻燃改性纤维IV的结构分析：III号纤维与钙盐作用制得纤维IV。这一步对阻燃改性起了重要作用，这决不是简单地由Ca²⁺取代-COOH中的H⁺形成大分子钙盐所能解释。首先从图3可见，改性纤维IV中Ca²⁺的结合能比原料钙盐中Ca²⁺的结合能低0.9eV。这说明钙盐与纤维III反应中，Ca²⁺起了接受电子的受体作用。Ca²⁺的最低空轨道为：(3d)⁰(4s)⁰(4p)⁰，作为螯合物的中心离子

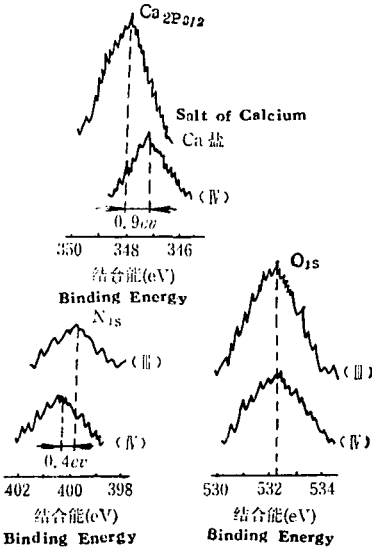


图3 III和IV号纤维及钙盐的XPS谱图

Fig. 3 XPS spectrum for № 3, № 4 fibres and salt of calcium

它有3d空轨道存在。纤维IV中N_{1s}结合能比纤维III升高了0.4eV，所以环化和交联大π键体系中的N及未作用掉的含孤对电子的-CN基等起了螯合结构中配位体的电子授体作用。-CN基的配位作用不仅可以由IV号比III号纤维的

-CN基继续减少1.5%所证实，而且从图2的红外光谱中也可明显看到，IV号纤维-CN基特征吸收峰高频侧多出一个吸收峰，这是由于约1.5%-CN基与Ca²⁺配位后其电子云密度降低，使红外吸收峰向高频方向位移所致。此外，纤维IV中的羧基、空气中的水蒸汽分子等都有很大的授电子能力。虽然，羧基的振动吸收频率在1600cm⁻¹附近，正好落在一个大的吸收带中而无法在红外谱图上证实。但改性纤维IV的吸湿性比原纤维增大约32倍。从¹HNMR谱图(见图4)也证明了经170°C加热处理后，IV号纤维上仍有约41%与

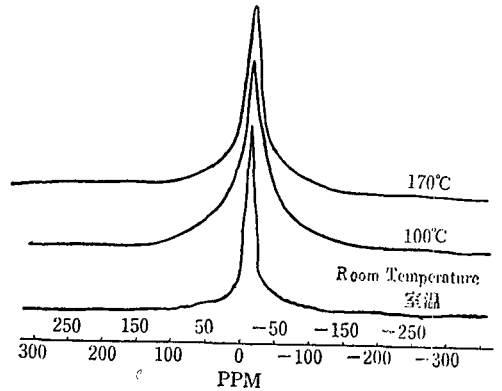


图4 IV号阻燃改性纤维在不同温度热处理后的¹HNMR谱图

Fig 4 ¹HNMR spectrum of flame retardant modified NO. 4 fibre after heat treatment under various temperatures

Ca²⁺螯合的自由度较大的质子(即与Ca²⁺螯合的水分子)不能除去。综上所述，IV号改性纤维除有环合、交联而形成的>C=N-共轭结构外，还存在着以Ca²⁺为中心离子，以-COO⁻、>C=N-、H₂O及-CN等为配位体的不等价σ配键螯合物。这种不等价性既与各配位体的授电子能力有关，也与大分子间隙中的空间位阻有很大关系。

3. 阻燃机理

阻燃改性纤维IV的阻燃机理可以从以下几个方面来分析。

(1) 热化学分析：从图5可明显看到，改性纤维IV在31.5~190°C范围内有一大的吸热

峰(值为 73.5℃); 而且与原纤维○号相比, IV号纤维在 322℃ 左右的环化放热峰^[3]大大减小。这是改性纤维 IV 能阻燃的重要因素之一。我们认为吸热峰的产生主要是水分汽化所致。因为 IV 号纤维中含有许多亲水的 -COOH 基, 还由于不等价、不完全的 Ca²⁺ 为中心离子螯合体系会有剩余价键而吸附水分子, 因此其吸湿性比○号纤维约大 32 倍。从图 4 可见, 三条谱线均由宽窄两种谱线迭加而成, 其中窄线对应样品中吸附水、与 Ca²⁺ 离子络合水等自由

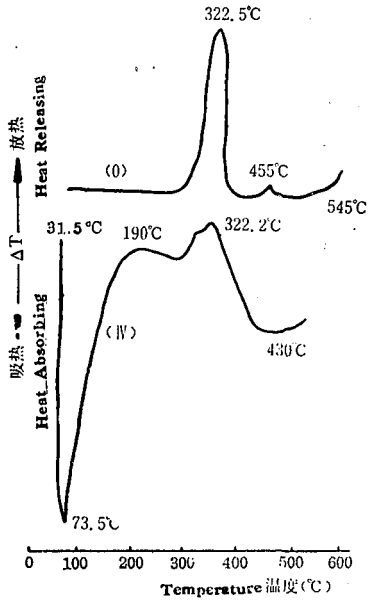


图 5 ○号和 IV 号纤维的 DSC 谱图
Fig. 5 DSC spectrum of NO.0 and ON.4 fibres

度较大的质子。室温时的谱线反映出在 IV 号样品中含有很多吸附水, 经 100℃ 加热后窄线强度明显减弱, 这说明此时吸附水被蒸发气化, 余下的是与 Ca²⁺ 络合的水; 经 170℃ 加热后的谱线与 100℃ 加热后比较, 窄线强度变化不大, 表明经 170℃ 加热处理, 仍不能使 Ca²⁺ 络合的水及部分由螯合体系剩余价键吸附的水分子除去。对 ¹H NMR 宽谱线谱图进行拟合分峰计算, 这部分水的质子占有质子的 41%。图 5 中的 IV 号纤维 DSC 曲线, 在 285~310℃ 左右还出现一小的吸热峰, 这可解释为 Ca²⁺ 螯合物受热分解及络合水分子汽化所致^[4,5]。322℃ 左右的放热峰面积比○号原纤维大大减小, 一方面证明聚丙烯腈纤维中大部分 -CN 基被反应或螯合, 只有约 24.3% 未改性的 -CN 基在此温度下发生环化出现放热行为; 另一方面, 螯合体系分解的吸热效应抵消

了部分放出的热量。

阻燃改性纤维 IV 受热时, 由于吸附水蒸发而吸收大量的热及使 -CN 基环化所放出的热大大减小, 致使聚合物不易达到热裂解温度; 同时使裂解所放出的可燃性气体难以达到燃点。这样就切断了图 1 所示的燃烧循环, 从而达到阻燃目的。

(2) 燃烧机理分析: 我们将四种改性纤维分别做了灰分的含碳量分析(见表 1), 其灰分的含碳量都比原聚丙烯腈纤维高。这是由于改性纤维的结构类似于腈纶预氧丝共轭结构的特性^[6], 从而改变了纤维的燃烧机理, 促进了纤维的碳化。表 1 中 LOI 值与灰分含碳量的关系说明, 迅速大量地促使纤维表面碳化能隔绝热的传递和氧气与未燃纤维间的接触, 从而达到固相阻燃的目的。

(3) 交联高聚物的阻燃性: 线型大分子间发生交联是达到阻燃的方法之一。因为聚丙烯腈纤维受热裂解时, 放出诸如一氧化碳、乙腈、丙烯腈、乙烯基乙腈、各种不饱和烃及链断裂产物等可燃性气体。加热时, 交联作用能限制裂解产生可燃性气体^[7], 达到气相阻燃的目的。实践证明, 对聚丙烯腈纤维来说, 大分子间交联的阻燃作用只有同其他措施结合起来才能有实际意义。

综上所述, 本阻燃改性聚丙烯腈纤维的阻燃原因, 是热效应、碳覆盖层及限制热裂解产生可燃性气体共同作用的结果。

四、结论

1. 我们用有机胺溶液催化聚丙烯腈大分子发生环化、交联, NaOH 水解, HCl 中和及最后用钙盐螯合的工艺, 制得耐久性阻燃纤维, 其 LOI 值高达 32.8, 阻燃耐久性良好。并使用这种纤维或织物及在燃烧过程中, 不会放出含卤、含磷、含硫等有毒成分。阻燃处理过程中所用药剂均可用添加法反复使用。因此, 无论从阻燃效果、毒性及阻燃加工成本考虑, 本法在工业生产上是切实可行的。

2. 对阻燃机理研究表明, 由于遇火燃烧时的吸热效应、形成碳覆盖层及限制热裂解作用, 使本阻燃改性腈纶纤维具有优良的、持久的阻燃效果。

参 考 资 料

[1] ASTM D-2863 (1977).

[2] AATCC-34—1969.

[3] «J. Polym. Sci.», 22, 249, (1956).

[4] «Anal. Chem.», 34, 1098, (1962).

[5] «Analyst», 95, 304, (1970).

[6] Ger, offen, 1,965,554.

[7] «Textiltechnik», 30, 500, (1980).