

一种新型阻燃涤纶的结构和工艺分析

穆淑华 陈彦模 叶岁生 孙吉琏 谢继华*

(中国纺织大学)

【摘要】 本文利用一种无机复盐为阻燃剂制取了阻燃涤纶。研究阻燃剂的添加方式, 阻燃剂含量、粒度等对可纺性的影响, 并对制取的阻燃涤纶的热性能、结晶性能、阻燃性能及其机理进行了研究, 得出了一些有规律性的结果。对于阻燃涤纶的生产有一定的指导意义。

为了减少装饰织物的着火引起的火灾损失, 从六十年代起, 各国相继制订了纺织物的阻燃标准和消防法规^[1]。从而促进了阻燃纤维的基础研究和应用开发^[2]。涤纶作为合成纤维的最大品种, 其阻燃研究已相当活跃。已出现了一些溴系或磷系的阻燃剂, 但它们大都具有毒性, 合成较困难, 成本较高^{[3], [4], [5]}。采用热稳定性高, 成本低, 无毒性的无机复盐作阻燃剂, 制取新型的阻燃涤纶纤维是合理的, 也是令人十分注目的。

一、试 验

(一) 试验样品及设备

无机复盐阻燃剂: 中国纺织大学与上海无机化学研究所共同研制; 分散剂: 非离子型表面活性剂。

聚合: 仪征化纤所 20 L 聚合釜。

纺丝: VC204 二部位纺丝机; 纺速 500m/min; 166 dtex/24 孔。

(二) 实验仪器和条件

1. DSC 分析(Dupont 9900 热分析仪)

升温速率: 20°C/min; 气氛: N₂ 或空气; 流量: 25cc/min。

2. 电子显微镜观察(美国 Camscan 扫描电镜)

放大倍数: 1500 倍、3000 倍。

纤维截面观察采用哈氏切片器将纤维束切成薄片, 放置于载物台上喷金、观察纤维截面。

3. 结晶动力学试验(DLI-I 型光学解偏振仪)

试样制备: 将干燥后样品切成小块, 置于盖玻片上制成 0.1mm 薄片, 熔融温度 300°C, 时间 10s。

4. 极限氧指数测定(FTA Flammability Unit)

样品: 织物 5cm × 15cm, 平行测定三次, 计算平均值。

$$LOI = O_2 / (O_2 + N_2)$$

本试验数据由计数器直接读出。

5. 裂解色谱分析

PYR-IA 裂解器, 在 N₂ 和空气中分别裂解, 然后分别进行色谱分析, 可知 N₂ 和空气中主要裂解产品相同, 所以采用惰性气体作为裂解气来比较涤纶和阻燃涤纶裂解产物的差异。

(1) 含碳有机化合物的分析

色谱仪: Gc-7AGPRF; 鉴定器: FID; 裂解器: 炉式; 裂解气: N₂; 载气: N₂; 柱温: 80~240°C; 固定相: Porapak Q 60~80 目。

(2) 无机裂解产物分析

色谱仪: Gc-7AGPRF; 鉴定器: TCD; 裂解器: PYR-2A(炉式); 裂解气: He; 载气: He; 柱温: 60°C; 固定相: Porapak Q 60~80 目。实验结果由计算机打印出。

* 谢继华同志为中国纺大化纤 87 级研究生, 现在厦门化纤厂工作。

6. 纤维机械性质测定(YG-001 单纤维电子强力仪)

工作数据: 试样长 1cm; 量程选择 50g; 下降速度 60mm/min; 走纸速度 8mm/s.

二、试验结果与讨论

(一) 添加方式和阻燃剂特性

本文中采用无机复盐添加型阻燃剂, 经研磨后制得一定粒度(0.5 μ ~5 μ), 为使其稳定化加入分散剂, 制成分散于乙二醇中的悬浮液, 将此悬浮物按一定比例混入聚合体中.

加入阻燃剂的方式可以是前添加和后添加两种方式, 前者是在酯交换时和 DMT、EG (对苯二甲酸二甲酯、乙二醇)一起加入, 后者是 DMT 和 EG 按常规法进行酯交换后, 再加入阻燃悬浮液. 按不同添加方式, 加入阻燃悬浮液后, 纤维纺丝状况及其阻燃性能如表 1 所

表 1 阻燃剂添加方式对纤维性质的影响 (纺丝 24 小时, 166dtex/36 孔)

添加方式	阻燃剂含量 (%)	喷丝板调换 (次)	纤维(LOI)
前添加	8	1	27.8
后添加	8	3	26.0

示: 由表 1 可以看出添加方式对纤维的纺丝成形及阻燃性有比较明显的影响. 由于阻燃剂呈粉末状, 有凝聚倾向, 所以分散情况影响其纺丝成形, 也影响其阻燃性. 前添加方式有利于阻燃剂的均匀分散和纺丝成形中减少喷丝孔阻塞, 也有利于发挥纤维的阻燃效果.

试验中还发现, 阻燃剂的粒度大小对纤维的性质影响也是较大的. 表 2 列出在阻燃剂粒

表 2 阻燃剂粒度大小对纤维性质的影响 (160dtex/36 孔, 纺丝 24 小时)

粒 度	换 头 (次)	断 头 (次)	纤维(LOI)
<1 μ	0	1	27.5
2~3 μ	3	>10	24.0

度不同的情况下, 纺制纤维的情况.

当阻燃剂粒度>2 μ 时, 纺丝条件明显恶化, 断头次数增加, 且纤维的极限氧指数也下降, 这可能是由于阻燃剂阻塞喷丝组件, 同时也导致纤维内阻燃剂实际含量减少的缘故.

实验中采用的无机复盐型阻燃剂, 具有良好的热稳定性(见表 3), 因而在纺丝成形条件下不会热分解, 从而保证熔体, 有良好的稳定性.

表 3 阻燃剂的热性质

熔点 (°C)	初始分解温度 (°C)	5% 分解时温度 (°C)	10% 分解时温度 (°C)	分解热 (J/mol)	700°C 热失重 (%)
>420	420	473.3	491.4	787.1 $\times 10^3$	40

(二) 阻燃聚酯的 DSC 分析

按前添加法制取了阻燃剂含量不同的阻燃聚酯的特性粘度(见表 4).

表 4 阻燃聚酯样品的特性粘度

样 品	阻燃剂含量 (%)	$[\eta]$
PET	0	0.66
1	6	0.60
2	8	0.60
3	10	0.60
4	12	0.61

将上述样品进行热分析试验, 其图谱及热转变温度见图 1、表 5.

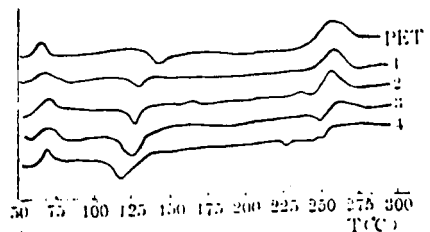


图 1 阻燃 PET 的 DSC 图谱

由此可见加入阻燃剂对纤维的玻璃化温度 T_g 以及熔点 T_m 没有明显影响, 而纤维的结晶化温度则逐渐下降, 即阻燃剂的加入, 使得聚合体易于结晶, 这可能是由于阻燃剂的加入给聚酯引入了成核剂, 降低了阻燃剂表面成核活

化能的缘故。

表 5 阻燃聚酯的热转变温度 (T_m)

样品	阻燃剂含量 (%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
PET	0	70	145	263
1	6	68	127	262
2	8	68	125	260
3	10	69	123	260
4	12	68	118	258

由偏光显微镜的照片也可以看出, 加入阻燃剂后, 聚酯的球晶数量多但直径小, 这也证实了阻燃剂的成核作用。

(三) 阻燃聚酯的结晶动力学

我们利用光学解偏振方法, 研究了上述不同阻燃剂含量的聚酯样品的结晶动力学。透过检偏镜的光强在样品量固定的情况下与结晶度有如下关系:

$$X_t/X_{\infty} = (I_t - I_0)/(I_{\infty} - I_0)$$

式中: X_t 为时间 t 时的结晶相的重量分数;

X_{∞} 为结晶终了时结晶相的重量分数;

I_0, I_t, I_{∞} 分别为结晶开始时, t 时间和结晶终了时的解偏振光强度。

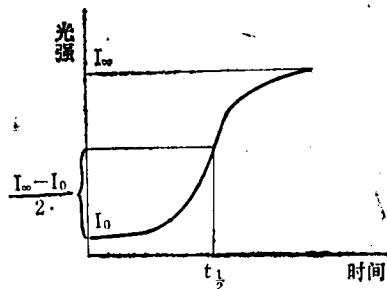


图 2 高聚物等温结晶曲线

上图为典型的高聚物等温结晶的解偏振光强与时间的关系曲线。高聚物的结晶速度参数, 通常可以用结晶到最大结晶度一半时所需要的时间倒数, 即 $1/t_{1/2}$ 来表示, $t_{1/2}$ 称之为半衰期, 它表示解偏振曲线上光强达到 $(I_{\infty} - I_0)/2$ 时的时间。

图 3、图 4 为试验所得的 PET、阻燃剂含量为 6%、10% 的阻燃 PET 的结晶温度与诱导时间以及结晶温度与结晶速度关系曲线。

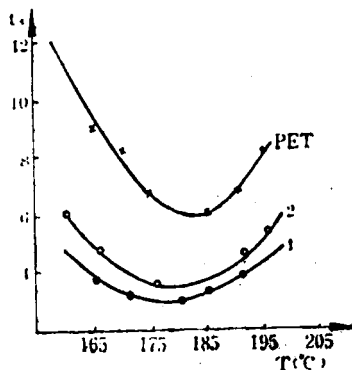


图 3 阻燃聚酯结晶诱导期与温度的关系
阻燃剂含量 1—10%; 2—6% (下图同)。

聚酯快, 它的最大结晶速度所对应的温度也比普通聚酯低 10

°C 左右, 而且随着阻燃剂含量的增加, 结晶速度也加快。这些现象都是由于阻燃剂颗粒的成核作用引起的。

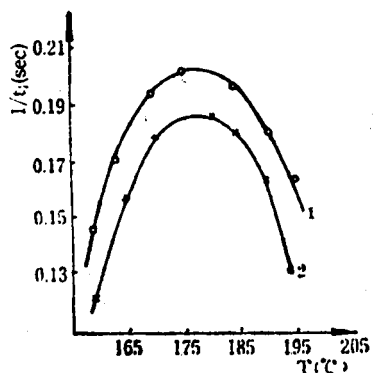


图 4 阻燃聚酯结晶速度与温度的关系

按 Avrami-mi 方程式:

$$(I_{\infty} - I_t)/(I_{\infty} - I_0) = e^{-kt^n}$$

式中: n 为 Avrami 指数; K 为结晶速度常数。

上式两边取对数得:

$$\log \left[I_{\infty} \left(\frac{I_{\infty} - I_t}{I_{\infty} - I_0} \right) \right] = \log K + n \log t$$

$$\text{作 } \log \left[-I_{\infty} \left(\frac{I_{\infty} - I_t}{I_{\infty} - I_0} \right) \right] \sim \log t \text{ 图}$$

可求得结晶动力学常数 n 、 K , 其值见表 6。

由表 6 可知, 阻燃聚酯的结晶速度常数与 PET 相近, 其 n 远大于 4, 这不能用简单的三维异相成核来解释, 若根据 Wunderlich 整理的 n 值的物理意义, 则阻燃聚酯的结晶生长

表 6 样品的结晶动力学常数 n 和 K

样品	PET	样品 1	样品 4
n	3.3	8.4	8.9
K	1.48×10^{-7}	1.33×10^{-7}	1.49×10^{-7}

方式为三维固体形式成长, 它的成核方式可为依热成核或不依热成核, 还有待于进一步探讨。

由于阻燃聚酯的结晶速度高于普通聚酯, 因此在初生纤维成形过程中应加强吹风冷却的效果。以防止初生纤维在卷绕应力的作用下结晶, 从而使纤维变脆, 导致拉伸困难, 毛丝多。

(四) 阻燃机理探讨

(1) 燃烧特性分析(见表 7)

表 7 涤纶和阻燃涤纶的燃烧特性

燃烧特性	普通涤纶	1号阻燃涤纶	2号阻燃涤纶	3号阻燃涤纶	4号阻燃涤纶
LOI	20~21	26.5	27	27.5	28
发烟量	多	少	少	少	少
熔滴作用	有	无	无	无	无

从表 7 可以看出, 由无机复盐阻燃剂制备的阻燃涤纶不仅具备较好的阻燃作用, 而且还具备发烟量少, 无熔滴现象的特点。

(2) 裂解色谱分析(见表 8)

表 8 PET 和阻燃 PET 裂解产物中含碳有机化合物分析(%)

试样	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₆ H ₆	甲苯	苯乙烯	苯乙酮	苯甲酸
PET	4.42	7.24	0.92	47.82	3.66	8.61	9.42	10.76
1*阻燃PET	5.19	5.00	1.18	37.51	2.75	6.33	6.56	4.17

注: 裂解温度 800℃; 峰面积(裂解产物)。

由表 8 可以看出, 阻燃涤纶裂解气体产物中的高碳化合物如 C₆H₆、苯甲酸、甲苯、苯乙烯等都有显著降低, 这对减少纤维燃烧的发烟量有利, 阻燃剂的加入可以促使纤维炭化,

抑制纤维的裂解, 这对于降低裂解过程中可燃气体的产生有一定的作用。

(3) 热分解温度与残渣率

通过对 PET 和阻燃 PET 进行热失重分析得出的热分解温度与残渣率数据列于表 9。

表 9 PET 与阻燃 PET 的热分解温度与残渣率

样品编号	5%分解温度(℃)	10%分解温度(℃)	50%分解温度(℃)	分解速度最大处温度(℃)	500℃时残渣率(%)	650℃时残渣率(%)	T _g 测试气氛
普通涤纶	402.0	414.0	457.7	457.7	19.2	0.43	空气(200 ml/min)
1	422.2	433.3	455.6	456.0	22.5	5.52	
2	419.4	433.3	466.0	466.0	23.3	5.98	
3	416.7	430.5	466.3	466.3	25.9	6.74	
4	416.7	430.6	458.3	454.8	26.7	7.91	
阻燃涤纶	383.7	397.5	432.5	460.0	14.0	12.0	N ₂ (200 ml/min)
1	441.5	457.3	493.9	480.5	42.5	23.6	
2	446.3	459.8	500.0	484.1	44.0	25.0	
3	445.2	458.0	498.7	485.2	45.8	26.0	
4	443.9	458.5	497.6	486.6	47.7	27.1	

由表 9 数据可以看出, 加入无机复盐阻燃剂后, 阻燃聚酯的热分解温度比普通聚酯高。这说明阻燃聚酯的热稳定性很好。还可以看出在 500℃、650℃条件下阻燃聚酯的残渣量, 不论在空气中或在氮气中都较普通聚酯明显增加, 且随着其中阻燃剂含量的增加而增加, 而且在氮气中阻燃聚酯的残渣量远远高于空气中的残渣量。残渣量的提高对聚酯阻燃性能的提高有益。

三、结 论

1. 添加阻燃剂的方式对纤维的可纺性及其阻燃性能有较大影响, 采用非离子型表面活性剂及前添加方式有利于阻燃剂的分散和提高阻燃聚酯的可纺性。

2. 由于无机复盐的成核作用, 使阻燃聚酯的结晶温度下降, 结晶速度增加, 因此在纺丝成形过程中应加强吹风冷却条件。

3. 由无机复盐制取得阻燃涤纶, 燃烧时无

熔滴现象、发烟量小。阻燃剂既有覆盖作用、气体稀释作用、抑制固相裂解作用，又有抑制气相燃烧作用。

4. 研制的无机复盐型阻燃剂具有很好的热稳定性，当其粒度 $<1\mu$ 并在工艺过程中保持均匀分散时，纺制纤维的极限氧指数可达27以上。

参 考 资 料

- [1] 《化纤通讯》，1987，Vol. 76, №2, p.1.
- [2] 森冈敦美，《化纤月报》，1983，№2, p.39~48.
- [3] 《Ind. Eng. chem. prod. Res. Dev.》，1982，№21, p. 328~336.
- [4] U. S. Patent, 4386027.
- [5] JP. 54-88320.