

磷系阻燃聚酯纤维的物理性能研究

徐秀娟, 胡玉群

(浙江理工大学材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 对普通聚酯纤维和磷系阻燃聚酯纤维的形态结构、特性黏度、热学性能及燃烧性能进行了研究, 表明磷系聚酯纤维有较好的阻燃性能和纺丝特性。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯; 阻燃; 差动热分析

中图分类号: TS102.522 文献标识码: B 文章编号: 1001 - 7003 (2005) 08 - 0034 - 02

自20世纪70年代以来, 世界各国对阻燃聚酯纤维的研究和开发非常活跃, 各种阻燃聚酯纤维品种不断问世。按生产过程和阻燃剂的引入方式, 聚酯纤维的阻燃类型可以分为共聚阻燃改性、共混阻燃改性、复合纺丝阻燃改性、阻燃剂接枝阻燃改性和织物后整理的阻燃改性等类型^[1]。常用的阻燃剂主要有卤系和磷系阻燃剂。卤系作为阻燃剂, 其阻燃效果是很优秀的, 但这种含氯、溴的阻燃剂材料在燃烧时会放出有刺激性和腐蚀性的卤化氢气体, 故用其改性的纤维为非绿色纤维。而磷系阻燃剂是通过固相的成碳和质量保留机理来降低阻燃纤维的热释放速率和腐蚀气体、有毒气体、烟的释放量等, 因此可以克服卤系阻燃剂的缺点。本文采用由浙江荣盛化纤集团公司试验生产的磷系阻燃聚酯纤维与普通聚酯纤维作比较, 对其性能进行了研究探讨^[2]。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

磷系聚酯纤维、织物, 由浙江荣盛化纤集团公司提供; 普通聚酯纤维、织物, 市售。

1.1.2 实验仪器

显微镜, 哈氏切片器, 二支乌氏黏度计(0.8~0.9), 玻璃恒温水浴锅(精度为 ± 0.1), 电子天平, CDR-4P型差动热分析仪, YG831氧指数测定仪。

1.2 纤维表面形态的观察

利用普通光学显微镜, 观察磷系阻燃聚酯纤维和普通聚酯纤维纵向和横截面的表面形貌, 比较两种纤维之间表面形貌的差别。

1.3 黏度测定

用乌氏黏度计法测定两种聚酯纤维的黏度。本实验中温度控制在(25 \pm 0.1), 采用苯酚-四氯化乙

(1-1)试剂, 所形成的溶液为牛顿流体。

1.4 差动热分析

用差热分析仪测定两种聚酯纤维的热学性能, 起始温度52, 终止温度292, 升温速率10/min。

1.5 燃烧性能测试

用YG831型氧指数测定仪测定两种聚酯纤维的极限氧指数(LOI), 试样在标准大气条件下平衡24h, 样本容量为15个。

2 实验结果与分析

2.1 纤维的形态结构

图1、图2为两种聚酯纤维放大400倍的纤维纵向显微照片, 从图中可以看到磷系阻燃PET纤维的纵向表面比普通PET粗糙, 磷系阻燃剂的加入引起了聚酯结构不均匀性。图3、图4为两种聚酯纤维放大了400倍的横截面显微照片, 磷系阻燃PET的截面形状略呈多边形, 普通PET的截面形状呈圆或近圆形。观察到磷系阻燃PET的纤维之间孔隙少, 排列较为紧密, 而普通PET纤维之间则存在较多的孔隙。说明在纤维与纤维的挤压下, 普通PET纤维横向变形不明显。

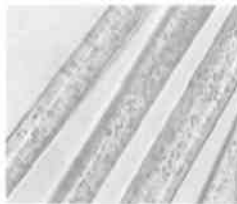


图1 磷系阻燃聚酯纤维纵向形貌 图2 普通聚酯纤维纵向形貌

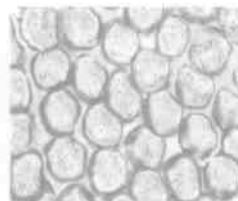
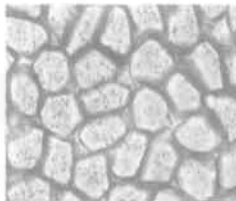


图3 磷系阻燃PET纤维横截面形貌

图4 普通PET纤维横截面形貌

2.2 黏度特性及其可纺性

表1为磷系聚酯切片和普通聚酯切片的特性黏度

■ 收稿日期: 2005 - 04 - 05

作者简介: 徐秀娟, 女, 1963年生, 实验师, 主要从事纺织材料结构与性能的研究及教学工作。

比较。

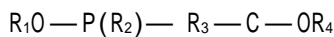
表1 普通PET与磷系阻燃PET切片黏度

样品	溶剂流经时间 t_0	溶液流经时间 t	特性黏度
普通PET	1 08" 45	1 33" 21	0.650
磷系阻燃PET	1 08" 45	1 34" 29	0.679

$$[\eta] = \frac{1 + 1.4 \eta_{sp} - 1}{0.7C}$$

根据高聚物特性黏度的经验公式(式中 η_{sp} 为增比黏度,常数 $C = 0.5$),可以求得磷系聚酯切片的特性黏度 $[\eta] = 0.679$,同样可以求得普通聚酯切片的 $[\eta] = 0.650$ 。通过两者特性黏度值的比较,说明磷系阻燃聚酯的黏度比普通聚酯高。这样的特性黏度已经能够满足一般纺丝的要求。

阻燃剂结构的一般通式为:



其中, R_1 、 R_4 为 H 或低摩尔质量的烷基, R_2 、 R_3 为羟基^[5]。

阻燃剂的引入才引起聚酯切片黏度的增大,而且还会随阻燃剂含量的升高而增大。原因是加入阻燃剂增大了聚合物的分子量,因为理论上是分子量愈大内摩擦阻力愈大,而且分子链愈长,分子链本身的热运动阻碍了整个分子向某一方向运动,分子的位移运动愈不易进行。再者,阻燃聚酯分子含有链节,其空间位阻较大;大分子难以相互靠近,并形成有效的缠结。普通PET体系内缠结浓度较低,运动阻力相对较小。

2.3 热学性能

从图5中可以得到,磷系阻燃PET切片的结晶温度为149,比普通PET切片结晶温度137高,这就表明阻燃聚酯切片的结晶能力比起普通PET切片有所下降。原因是阻燃剂的引入使PET大分子结构变得疏松,从而导致纤维的结构规整性受到影响,结晶较为困难,而使结晶度下降。

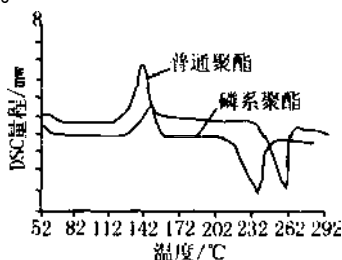


图5 DSC谱图

磷系阻燃PET切片的玻璃化温度为65,低于普通聚酯玻璃化温度71。原因也是由于阻燃剂的引入有相

当于引入增塑剂或者是杂质的效果,增强了整个聚酯大分子的柔性,从而使纤维的玻璃化温度降低。玻璃化温度的降低可以降低聚酯纤维的染色温度,节省能源。

2.4 燃烧性能

普通聚酯织物燃烧时熔滴严重,冒黑烟。磷系阻燃织物燃烧时熔滴较轻,黑烟少。经实验测试,普通聚酯织物的极限氧指数(LOI)值为22.65%,磷系聚酯织物的极限氧指数值为32.6%。有资料报道:含磷阻燃剂在燃烧时受热分解,可以生成磷的含氧酸,这种酸能催化含羟基化合物脱水炭化,降低聚酯的重量损失速度和可燃物的生成量,同时还可能有磷化氢生成,使CO和CO₂生成量减少。磷大部分是固态形式留在炭层中,据报道可能有90%以上的磷残留在炭层中^[4]。这种炭层可以起到隔热、隔空气的作用。

3 结论

在普通聚酯中引入阻燃剂后,原本的分子规整性受到影响,降低了聚酯纤维的结晶性能、熔点,提高了聚合物的黏度。

磷系阻燃共聚酯虽然力学性能不及普通聚酯,但从其特性黏度的大小、玻璃化温度和熔点值方面说明已具有良好的可纺性能。

引入阻燃剂后,极限氧指数可以提高43.9%。纤维具有良好的阻燃性能,可以制作各类室内装饰材料 and 防火服饰。

总之,阻燃聚酯及纤维的开发,关键是引入的阻燃剂既能保证织物的阻燃效果、无毒且又不影响纤维的性能,又能符合聚酯的生产和纺丝条件。同时又可以向多功能方向发展,即纤维除具有阻燃功能以外,还可具有抗静电、抗起球、抗菌、防霉、硬挺等功能,如日本帝人公司已生产的抗污水和油污的阻燃聚酯纤维,东洋纺的抗起球阻燃聚酯纤维等等。阻燃聚酯产品的市场巨大,而且应用领域广,希望有更广泛地应用。

参考文献:

- [1] 朱庆松,王利生,李前树.阻燃聚酯纤维的进展[J].纺织导报,1998,19(4):260~262.
- [2] 凌荣根,钱建华.化学纤维实验讲义[Z].浙江工程学院,2001.29~32.
- [3] 李正元.阻燃材料与技术[J].中国兵工学会阻燃学会,1992(2):8~12.
- [4] 夏延致,孔庆山.含磷阻燃聚酯的结构与性能的研究[J].阻燃材料与技术,2001(6):5~10.
- [5] 马辰戌,赵武胜.阻燃聚酯纤维及其应用[J].产品开发,2000.37~41.