

涤纶阻燃研究现状

何勇^{1,2},岳海生^{1,2},王桦^{1,2},陈丽萍^{1,2},覃俊¹,陈佳月¹

(1.四川省纺织科学研究院,四川成都610072;

2.高技术有机纤维四川省重点实验室,四川成都610072)

摘要:介绍了涤纶的燃烧过程和常用阻燃剂类型,阐述了阻燃剂的阻燃效应和机理,以及涤纶阻燃整理方法和发展方向。指出开发出无卤、低烟、低毒的高性能环保型阻燃涤纶将具有良好的发展前景。

关键词:涤纶;阻燃机理;阻燃剂

中图分类号:TS102.52

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2016)08-0007-04

随着科学技术的发展和纺织工业的进步,纺织产品的开发和应用有了更为广阔的天地。涤纶具有较高的断裂强度和弹性模量,回弹性适中,耐光、耐热、耐腐蚀性等优良特性,其织物具有优异的可穿性、挺括性、抗褶皱性,因此从涤纶纤维问世后便获得了快速发展,现今已经成为世界上产量最大的合成纤维,广泛应用于国防、工业用布和人们生活的各个方面,但是涤纶属于易燃性纤维,其极限氧指数只有21%左右,不能满足一些领域对阻燃性能的要求,对其进行阻燃处理就显得非常必要,且具有重要的现实意义和广阔的应用前景^[1]。

1 涤纶燃烧过程^[2]

在外部热源的作用下,涤纶吸热,当温度达到280℃时,热不稳定的化学键开始断裂,产生的气态小分子作为燃料发生燃烧,产生活泼的氧自由基和氢自由基,使涤纶织物发生进一步的降解反应,燃烧产生更多的热量、火焰和燃烧产物。燃烧过程伴随着熔融、水解、交联、碳化、熔滴、气体释放等复杂的变化。

2 阻燃剂分类

阻燃剂作为赋予易燃高分子材料难燃性的功能性助剂,是高分子材料阻燃的关键,其种类和质量也直接关系到阻燃效果的好坏。

2.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂是指含有卤素元素并以卤素元素起阻燃作用的一类阻燃剂^[3]。实际生产中氯类和溴类阻燃

剂使用广泛,氟类和碘类阻燃剂使用较少,因为C-F键太强而不能有效捕捉自由基,而C-I键太弱易被破坏,容易失去阻燃性能^[4]。卤系阻燃剂是目前世界上产量最大的有机阻燃剂,添加量少,阻燃效果显著,但存在发烟量大,受热易释放有毒气体等环保问题。PET阻燃纤维目前多用溴系阻燃剂,如十溴二苯醚(DBDPO)、聚二溴苯乙烯(PDBS)、溴代环氧树脂(BER)、聚丙烯酸五溴苄酯(PPBBA)、双(三溴苯氧基)乙烷(BTBPOE)、聚二溴苯醚(PDBPO)、溴代聚苯乙烯(BPS)、双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷(BTBPIE)、PP-DBS接枝共聚物、四溴双酚A碳酸酯齐聚物(BPC)等^[5]。

2.2 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂又分为有机和无机磷系阻燃剂两类。有机磷系阻燃剂在高温下受热分解,产生具有很强脱水作用的高磷酸类物质,使高聚物炭化形成一层致密的炭层,覆盖表面而隔绝氧和热,脱出的水吸热成水蒸气,从而降低温度,稀释可燃气体,起到阻燃作用。就阻燃改性PET的综合性能而言,磷元素最为有效,不仅能克服卤素阻燃剂带来的纤维耐光牢度低、颜色恶化、脆性增加和有毒等缺点,通常还能改善纤维的色泽和染色性能。被广泛应用于PET阻燃的品种有磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三乙酯、磷酸三(二溴丙基)酯等。无机磷系阻燃剂主要是指红磷,它对于PET来说是一种很有效的无机阻燃剂^[5]。

2.3 无机阻燃剂

无机阻燃剂是一类环保型阻燃剂,具有无毒、价格低廉、发烟量小等优点,但存在使用量较大、与有机质相容性差而影响材料的加工和力学性能等问题,限制了其应用。无机阻燃剂主要包括氢氧化镁、氢氧化铝、硼酸锌、氧化锑等。

收稿日期:2016-07-08

基金项目:2014年四川省科技支撑计划(2014GZ0098)

作者简介:何勇(1967-),男,助理工程师,主要从事高性能纤维的研究与开发。

2.4 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂是一种以氮、磷为主要成分的复合阻燃剂,该类阻燃剂在受热时发泡膨胀,故称为膨胀型阻燃剂,它是一类高效低毒的环保型阻燃剂。膨胀型阻燃剂的组成成分有酸源、碳源和气源,利用酸源和气源的阻燃协同效应,高温下酸源可分解出脱水酸,这种物质可炭化织物表面的聚合物,而气源高温下能够分解出不可燃的气体,使炭层发泡、膨胀,这种膨胀的炭层具有更好的隔绝能力,从而更好地发挥阻燃作用。碳源为产生炭层的炭化剂,一般是含碳较多的化合物,如季戊四醇(PER)等^[6]。

3 阻燃剂的阻燃效应

聚合物的燃烧过程就是热源、易燃物和氧气相互作用的循环过程,阻燃剂的作用是打破这种循环,从而起到阻燃作用。普遍的研究理论认为阻燃效应的体现主要有吸热效应、覆盖效应、稀释效应、转移效应、抑制效应、增强效应等^[7]。

3.1 吸热效应

阻燃剂在受热状态下发生了相变、脱水等吸热分解反应而吸收一定的热能,降低了纤维的热分解和可燃性气体的生成。吸热效应主要体现在无机阻燃剂上,其分解过程和分解的产物都能吸收大量的热能,如氢氧化镁、氢氧化铝等。

3.2 覆盖效应

覆盖效应是指阻燃剂受热发生化学变化,产生了难燃性的物质固化在易燃物上,表面形成了一种隔绝覆盖层。覆盖层阻挡了易燃物与热源、氧气间的交流,并且能够阻碍可燃性气体向外扩散,从而起到阻燃的作用。无机和有机阻燃剂中均有覆盖阻燃机理的体现,如聚磷酸铵类的阻燃剂能产生覆盖效应。

3.3 稀释效应

此类阻燃剂在受热分解时能够产生大量的不燃性气体,使高聚物材料所产生的可燃性气体和空气中氧气被稀释而达不到可燃的浓度范围,从而阻止高聚物材料的燃烧。能够作为稀释气体的有 CO_2 、 NH_3 、 HCl 和 H_2O 等。磷酸铵、氯化铵、碳酸铵等加热时就能产生这种不燃性气体。

3.4 转移效应

其作用是改变高聚物材料热分解模式,来促进高聚物的脱水、环化和交联等过程,从而抑制可燃性气体的产生,形成炭层。例如,利用酸或碱使纤维素产生脱

水反应而分解成为炭和水。

3.5 抑制效应

高聚物的燃烧主要是自由基连锁反应,有些物质能捕捉燃烧反应的活性中间体 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{O}\cdot$ 、 $\text{HOO}\cdot$ 等,抑制自由基连锁反应,使燃烧速度降低直至火焰熄灭。常用的溴类、氯类等有机卤素化合物就有这种抑制效应。

3.6 协同效应

有些材料,若单独使用并无阻燃效果或阻燃效果不大,多种材料并用就可起到增强阻燃的效果。协同效应不但能使阻燃效率提高,也可减少阻燃剂的用量,常见的阻燃协同效应体系包括:卤—锑协效体系、卤—磷协效体系、溴—氮协效体系、溴—氯协效体系、磷—氮协效体系、磷—硼协效体系、磷—硅协效体系^[8-9]等。

4 阻燃剂的阻燃机理

材料的阻燃性,常通过气相阻燃、凝聚相阻燃等机理实现,但燃烧和阻燃都是十分复杂的过程,涉及很多影响和制约因素,实际上很多阻燃体系同时以几种阻燃机理起作用。

4.1 气相阻燃机理^[10-13]

气相阻燃是指在气相中使燃烧中断或延缓链式燃烧反应的阻燃作用。阻燃剂受热时能产生自由基抑制剂,从而使燃烧链式反应中断或释放出活性气体、细微粒子,与反应产生的自由基作用,或者促进自由基之间相互作用,降低火焰区的自由基浓度,以减缓或终止链反应。阻燃剂受热分解产生 N_2 、 SO_2 、 CO_2 、 NH_3 等惰性气体和不燃性气体,稀释其它可燃气体或隔绝空气,同时进行散热以降低气相温度,阻止燃烧进一步进行。

4.2 固相阻燃机理

固相阻燃机理是指在固相中延缓或中断热分解而产生的阻燃作用。具体情况包括阻燃剂通过捕捉固相中分解产生的可燃气体和自由基,延缓或终止聚合物的热分解反应,减少可燃性气体的产生;阻燃材料中比热容较大的阻燃剂通过蓄热和导热使材料不易达到热分解温度;阻燃剂燃烧后会在聚合物表面生成不易燃烧的保护炭层,隔绝氧气和热量,中断聚合物的燃烧。

阻燃机理和阻燃效应的对应关系如图1所示。

5 聚酯的阻燃方法

聚酯的阻燃可通过原丝的阻燃改性或表面处理改

性来实现^[14]。具体方法可归纳为5种途径。

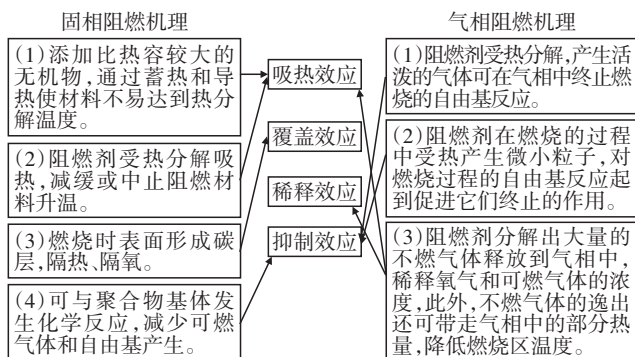


图1 阻燃机理和阻燃效应的对应关系

5.1 共聚阻燃法

将阻燃剂在聚合反应过程中加入,在适当的条件下进行酯化缩聚。这类阻燃剂通常为含有端羧基或者端羟基的且含有苯基的化合物,端羧基或者端羟基可以使阻燃剂参与到PET的酯化和缩聚过程中去,使阻燃剂引入到PET大分子链中,同时,苯基的存在可以促进成炭,可以更好地达到阻止聚合物进一步燃烧的目的^[15]。共聚法所需要使用的阻燃剂的量比较少,阻燃效果比较长久,是目前阻燃涤纶发展的一个主要方向。但是,共聚法要求阻燃剂必须能够承受较高的温度。

5.2 共混阻燃法

共混阻燃法一般是在纺丝之前,将阻燃剂和聚合物混合,通过加热熔融共混,使其均匀地分散在聚合物中,重新制造出阻燃母粒,共混法对酯化和缩聚过程没有影响,而且可以根据需要灵活改变阻燃产品种类。但小分子共混阻燃剂热稳定性差,容易发生迁移析出,聚合物型共混阻燃剂虽然热稳定性较好,不易迁移,但要求和PET具有良好的相容性,才能达到理想的阻燃效果。此外,共混型阻燃剂一般需要的量都比较多,对阻燃PET的机械性能影响很大,而且会影响PET的可纺性,增加了纺丝难度。

5.3 接枝改性法

接枝共聚改性法^[16]是先对PET进行表面处理,再将其与用于接枝的阻燃单体共聚,是一种有效而耐久的阻燃改性方法,接枝方法有高能辐射接枝和化学接枝。利用该方法制备出的阻燃涤纶的阻燃效果与阻燃剂的化学结构、接枝单体的组成和接枝的部位密切相关,但是这种方法成本高,过程复杂,表面处理还会降低纤维的机械性能。

5.4 复合纺丝法

复合纺丝阻燃改性多采用皮芯型结构,是以阻燃

PET为芯,普通聚酯为皮层复合纺制而成^[17]。采用皮芯复合型纺丝法使阻燃剂位于纤维内部,既可以充分发挥阻燃作用,又能保持涤纶的光稳定性、白度和染色性等。该技术生产的纤维阻燃效果持久稳定,机械性能良好,但成本很高,一般很少使用。

5.5 织物后整理阻燃法

织物后整理阻燃法是指在纺织品后加工处理过程中,对纺织品进行表面处理,即通过吸附沉积、化学键合、非极性范德华力结合及粘合等作用,将阻燃剂固着在纤维或织物上而产生阻燃效果,工艺简单,但阻燃效果及耐持久性差,影响织物的色泽、手感、透气性等性能。织物阻燃后整理一般包括喷涂法、浸轧烘培法、高温高压浸渍法、涂层法、有机溶剂法等^[18]。

6 涤纶阻燃的发展方向^[19]

6.1 开发新型环保阻燃剂

阻燃涤纶未来的长足发展离不开环保型阻燃剂。我国阻燃剂发展应定位于环保、高效性的品种,加大新型环保阻燃剂的研发,通过产品结构调整,扩大环保型阻燃剂所占的比例,才能在未来竞争中立于不败之地。一些具有优良分散性和特殊性能的新型无机阻燃剂或协同阻燃剂将具有良好的发展前景和市场空间。含磷、氮、硅等阻燃元素的有机物阻燃剂在高效与环境友好等方面具有更广阔的发展空间,是新型环境友好阻燃剂最活跃的研发方向,市场前景看好。

6.2 开发织物制备新技术

采用新技术制备阻燃织物同样可以显著改善阻燃织物的综合性能,并且新技术的使用可以取得一些独特的良好效果。目前在阻燃织物制备中报道应用较多的新技术主要有:纳米技术、层层自组装技术、溶胶-凝胶技术、等离子体技术、超声波技术和电子束辐射技术等。这些技术在织物后整理中的应用能够改变织物的燃烧行为,提高阻燃性能,帮助获得综合性能优良的阻燃织物,是今后发展的一种趋势。特别值得关注的是,层层自组装技术(LBL)近年来作为一种新型的阻燃方法,得以迅速发展,并广泛地应用于织物后整理阻燃。

7 结语

目前,我国在阻燃涤纶的研究方面虽已取得了一定的成功,但仍面临着多方面的挑战,市场急需环境友好、对涤纶其它性能负面影响小的高效阻燃剂。我们应重点从提升已有产品质量和档次;开发新产品,调整产品结构;加强相互协作,发挥规模效应;推动阻燃法

规标准的建设等方面着手,开发出无卤、低烟、低毒的高性能环保型阻燃涤纶,以满足更严格的环保法规要求,从而促进我国阻燃涤纶产业的健康发展,提高国际市场竞争力。

参考文献:

- [1] 赵萌,姜秋实,刘姝,等.涤纶织物的阻燃研究及发展[J].化学与黏合,2013,35(3):62-66.
- [2] 赵小平.聚合物的燃烧过程和阻燃机理[J].安徽化工,1994,(1):5-12.
- [3] 唐若谷,黄兆阁.卤系阻燃剂的研究进展[J].科技通报,2012,28(1):129-132.
- [4] 倪子瑾.卤系阻燃剂阻燃机理的探讨及应用[J].广东化工,2003,30(3):27-29.
- [5] 张亚洲.纳米复合阻燃共聚酯的制备及其纤维成形研究[D].上海:东华大学,2016.
- [6] 鲍治宇,董延茂.膨胀阻燃技术及应用[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2005.
- [7] 欧育湘.实用阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [8] 陈荣圻.有机硼系阻燃剂的研发[J].印染,2010,36(16):45-48.
- [9] 张利利,刘安华.磷硅阻燃剂协同效应及其应用[J].塑料工

- 业,2005,33(1):203-205.
- [10] 李响,钱立军,孙凌刚,等.阻燃剂的发展及其在阻燃塑料中的应用[J].塑料,2003,32(2):79-83.
- [11] 王鲁英,嘎力巴,刘姝,等.阻燃涤纶织物的现状及发展[J].合成纤维,2011,40(10):6-10.
- [12] 何媛.聚乙烯醇阻燃改性研究[D].上海:东华大学,2012.
- [13] 曹征,陆丁荣,周晓波,等.阻燃型高分子材料发展状况简介[J].山东化工,2015,(7):71-73.
- [14] 曹令,周永凯.纺织品阻燃整理技术的应用与进展[J].中国个体防护装备,2007,(3):24-28.
- [15] 王新良.阻燃聚酯现状及发展趋势[J].聚酯工业,2012,25(5):5-7.
- [16] 张华林,刘竞超,万金涛,等.超支化聚酯/尼龙6接枝共聚改性环氧树脂的研究[J].绝缘材料,2004,(6):27-29.
- [17] 张榕,朱新生,周舜华,等.涤纶阻燃技术研究进展[J].合成纤维,2006,(8):9-12.
- [18] 姬洪.阻燃涤纶的制备、结构与性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2013.
- [19] 王玉忠,陈力.新型阻燃材料[J].新型工业化,2016,(1):42-65.

Research Status of Flame Retardant Polyester

HE Yong^{1,2}, YUE Hai-sheng^{1,2}, WANG Hua^{1,2}, CHEN Li-ping^{1,2}, QING Jun¹, CHEN Jia-yue¹

(1.Sichuan Institute of Textile Science, Chengdu 610072, China;

2.High-tech Organic Fibers Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610072, China)

Abstract: The burning process of polyester and the type of flame retardant used commonly were introduced. The effects and mechanism of flame retardants, the flame retardant finishing methods and development direction of polyester were studied. The development prospects of eco-friendly flame-retardant polyester with halogen, low smoke, low toxicity and high-performance was proposed.

Key words: polyester; flame-retardant mechanism; flame retardants

高端纺织产业“起跳”新高度

《柯桥区“十三五”高端纺织产业发展规划》(2016—2020)日前通过专家评审,这标志着作为我区重点培育的“五大千亿级产业”之一——高端纺织产业发展路径正式出炉。《规划》提出,着力推进化纤产品走差异化、面料走时尚化、印染走绿色化、服装家纺走品牌化,努力实现柯桥从纺织大区向纺织强区的跨越。

纺织业是柯桥区的特色产业和支柱产业,到2015年,全区规上纺织业实现产值2263亿元。近年来,在成千规上纺织企业中,高端纺织企业仅78家,年产值超亿元的70家。去年高端纺织产值近600亿元,占规上纺织产值26%左右。

该《规划》围绕柯桥区“五大千亿级”产业发展规划,以产业提升、品牌提升、绿色发展、创新发展为主攻方向,打造高端纺织千亿级产业集群。《规划》明确,到2020年,全区高端纺织产业产值达到1000亿元以上,占规上纺织产值比重40%以上,占比每年至少提高2.5个百分点。

《规划》明确,重点发展新型化纤材料、面料及产业用纺织品、绿色印染、时尚服装家纺等四大高端纺织产业。同时,重点实施产业提升、品牌提升、绿色发展、创新驱动四大工程,培育一批龙头企业、标杆企业,从而引领全区纺织业向高端纺织业发展。

(摘自:柯桥日报)