

阻燃抗熔滴聚酯纤维的研究及应用

江涌^{1,2}, 刘敏¹, 梁倩倩^{1,2}, 董林¹, 周元友², 宋维杰²

(1.四川东材科技集团股份有限公司, 四川 绵阳 621000;

2.国家绝缘材料工程技术研究中心, 四川 绵阳 621000)

摘要:概述了国内外阻燃抗熔滴聚酯纤维的研究方法以及相关标准与法规,分析了聚酯纤维抗熔滴机理,展望了阻燃抗熔滴聚酯纤维的应用前景。

关键词:阻燃性;抗熔滴性;聚酯纤维;应用

中图分类号: TQ342+.2

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2019)09-0001-04

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为最重要的三大合成材料之一,具有优良的耐磨性、耐热性、耐化学药品性、电绝缘性和力学强度高特性,被广泛应用于纺织纤维、包装材料、薄膜等领域,尤其在纤维领域,聚酯纤维占据合成纤维总量的70%~80%,广泛应用于服装、家纺、轨道交通、汽车内饰及公共场所纺织品等^[1-3]。据统计,2018年大约有455万t的聚酯产能投放。在行业相对景气的2017后,聚酯产能进入了投产高峰期^[4]。然而,PET属于线型热塑性高聚物,极限氧指数仅为21%左右,受热后会燃烧、熔融收缩,并产生严重的熔滴现象。进入20世纪80年代,一系列阻燃聚酯纤维相继问世,但大多是通过降低熔点、产生熔滴效应将燃烧产生的热量带走来实现阻燃目的^[5]。熔滴带来更严重的灾害,阻燃聚酯纤维织物作为防护服使用时,熔融滴落物会增加人体皮肤的损坏程度,作为公共纺织品使用时,高温的滴落物容易引发二次火灾,加速火焰传播,扩大火灾规模。据统计,2017年1月至10月,全国共接报火灾219 000起,造成1 065人死亡,679人受伤,已核直接财产损失26.2亿元^[6]。因此,为了避免不必要的伤亡和损失,聚酯纤维的阻燃抗熔滴改性迫在眉睫。

1 聚酯纤维阻燃抗熔滴标准与法规

随着经济的持续发展和人们安全意识的逐渐提高,国内外相继制定了一系列针对聚酯纤维阻燃抗熔滴的标准与法规。我国GB 8965.1-2009《防护服装

阻燃防护 阻燃服》要求服用者从事有明火、散发火花、在熔融金属附近操作和有易燃物质并有发火危险的场所穿的阻燃服,不允许有熔融滴落现象;《消防员灭火防护服》(GA 10-2014)要求消防员在灭火救援时穿着的防护服的外层、隔热层、舒适层与反光标志带不应有熔融滴落现象。美国《工业人员阻爆燃型防火服设计要求和性能要求》(NFPA 2112-2001)要求织物和反光带应无熔融、无滴落;欧盟《高温环境下操作工人防护服阻燃标准》(BS EN 531)要求检测试样不可有燃烧熔滴或熔滴物落下;德国《建筑材料防火性能要求和测试分类等级》(DIN4102)要求B1级难燃材料无熔滴,B2级可燃材料滴落燃烧在2 s内;法国《建材对火反应特性试验-M等级》(NFP 92-503)中M1等级要求燃烧时间≤5 s且没有出现燃烧性滴落,M2与M3等级要求可出现燃烧性滴落但是不能引燃脱脂棉垫片。因此,实现聚酯纤维的阻燃抗熔滴是国内外纤维研究领域的必然趋势。

2 阻燃抗熔滴机理

聚酯的高度线性结构和高温下较低的熔体黏度是产生熔滴最主要的原因。从热力学角度来说,由于聚酯的燃烧热(23~24 kJ/g)远大于其熔融热(0.04~0.05 kJ/g),同时具有非常快的热释放速率(其点燃到最大热释放时间小于15 s),导致聚酯在燃烧过程中放热量大,燃烧剧烈且产生大量的熔滴。因此,尽可能地降低聚酯的燃烧,提高聚酯燃烧过程的残炭量,使炭层结构进一步成为熔滴的附着点,是聚酯熔滴改性的重要方法。从分子链角度来说,PET为线型大分子结构,属于热塑性聚酯,受热时首先是分子链段活动加剧,在内应力作用下收缩,表现为高弹态。当温度超过其熔

收稿日期:2019-07-03

基金项目:国家重点研发计划项目“长效环保阻燃聚酯纤维及制品关键技术”(2017YFB0309002)

作者简介:江涌(1985-),男,工程师,硕士研究生,主要从事功能聚酯树脂及纤维的制备和产业化研究,E-mail:jiangyong@emtco.cn。

点时,分子链间发生滑移,表现为黏流态,产生熔融滴落现象。要使 PET 受热不发生熔融收缩,单靠降低聚酯的燃烧、提高残炭量是不够的。可通过在 PET 分子链中引入交联网状结构,形成类似“网兜”结构,当聚酯燃烧时,能够将产生的熔滴隔离,从而防止熔体滴落^[7]。聚酯抗熔滴改性原理示意图如图 1 所示。

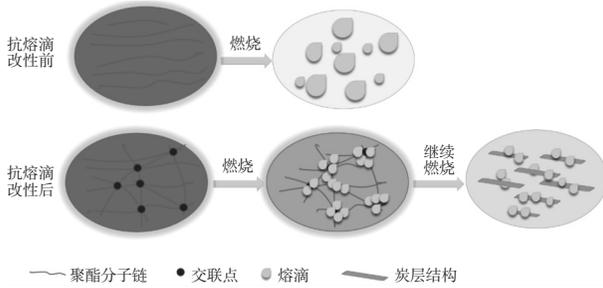


图 1 聚酯抗熔滴改性原理示意图

目前国内外对于聚酯的抗熔滴改性研究,主要通过形成交联网状结构降低聚酯高温熔体流动性和提高聚酯成炭性,达到聚酯熔滴改性的目的。主要改性方法包括:(1)在熔融纺丝前向熔体中加入添加型阻燃抗熔滴剂进行共混;(2)在聚酯熔体中加入反应型阻燃剂进行共聚抗熔滴改性;(3)以普通聚酯纤维与具有阻燃抗熔滴功能的纤维进行复合纺丝;(4)利用反应型阻燃抗熔滴剂在织物上进行接枝共聚后处理。

3 聚酯纤维阻燃抗熔滴改性

3.1 共混法

共混法是直接在聚酯熔体中加入能够起到抗熔滴作用的添加剂,例如聚四氟乙烯、纳米层状硅酸盐及复配膨胀型阻燃剂等,通过物理增黏效应增加聚合物内部交联点使高聚物熔体变稠,或改善燃烧层结构促进成炭作用来达到抑制聚酯纤维熔滴的目的。这种工艺制备简单,但是需要解决抗熔滴剂在聚酯中的分散性、界面相容性及最终纺丝性等问题。

Kazuaki Matsumoto^[8]等通过添加硅酸盐的方法抑制了热塑性聚酯的熔融滴落。马敬红等^[9]在聚酯聚合过程中同时添加阻燃剂 2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)与经插层改性的纳米蒙脱土,对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)及 CEPPA 能在纳米蒙脱土层状结构中进行穿插缩聚反应,最终有效地将阻燃聚酯大分子与纳米蒙脱土固定在一起,达到永久阻燃和抗熔滴的目的。靳昕怡等^[10]采用自制膨胀型阻燃剂与聚四氟乙烯(PTFE)制成复合抑熔滴剂,将其与含磷聚酯进行熔

融共混,制备阻燃抗熔滴聚酯共混物。当复合抑熔滴剂添加量为 15 wt% 时,极限氧指数(LOI)从 25% 上升至 30%,熔滴数从 46 滴/min 减少至 21 滴/min。王启森^[11]采用 CEPPA 阻燃剂添加到聚酯合成体系中,LOI 值从 23% 上升至 28%,但聚酯熔体滴落性能恶化。添加具有催化聚合物在燃烧温度下成炭作用的 $ZnCl_2$ 后,LOI 值升高至 32%,抗熔滴性能明显改善。关乐^[12]以阻燃聚酯切片和聚苯硫醚(PPS)为原料,经熔融纺丝生产出海岛型新型阻燃抗熔滴长丝,当 PPS 的加入量为 12 wt% 时,所制得的长丝 LOI 值为 33%,燃烧时无熔滴现象。

3.2 共聚法

共聚法是在聚合物分子结构中引入可对聚合物进行交联改性的交联剂,通过自交联或与 PET 线型分子链的交联作用形成三维网状结构,提高聚酯高温熔体黏度,使 PET 分子链在受热后难以发生位移,达到抗熔滴的作用。但由于共聚单体添加量大,在聚合物本体中形成了交联结构,限制了 PET 大分子链段的运动,因此对共聚酯结晶性能、纤维本体性能影响较大。

Li J.W. 等^[13]利用含有苯环的聚二甲基硅烷化合物(PPPMS)作为柔性链段,利用磷氮化合物(PN6)作为交联剂,通过熔融共聚制备得到具有阻燃抗熔滴性能的聚酯。在 PPPMS 和 PN6 添加量达到 10 wt% 时,LOI 值为 30.9%,燃烧过程中无熔滴产生。四川大学王玉忠等^[14-15]通过熔融缩聚在 PET 分子链中引入自交联功能基团,制备了一种高温自交联智能阻燃聚酯。在聚酯的正常加工、纺丝过程中不发生交联反应,在燃烧状态下可快速发生化学交联,使聚合物熔体黏度骤增并加速炭化,从而同时实现阻燃和抗熔滴。四川东材科技集团股份有限公司梁倩倩团队引入能与聚酯熔体发生化学反应的磷系高分子阻燃剂,制得新型耐热阻燃聚酯树脂。该聚酯 LOI 值可达 44.4%,熔点可达 255 °C,450 °C 残炭量可达 54%,不仅满足难燃材料的要求,同时具有更优异的热稳定性、成炭性和抗熔滴性能,可广泛应用于印花面料、工业丝、单丝及工程塑料等领域。

3.3 复合纺丝法

复合纺丝法将普通聚酯纤维与其他阻燃抗熔滴纤维进行复合,主要采用混合纺丝工艺与皮芯型复合纺丝工艺,利用其他纤维在受热或燃烧时结构不易发生形变的优势,实现复合纤维的阻燃和抗熔滴性能。

芳纶 1313 由于具有良好的耐高温性、可纺性、阻燃性及抗熔滴性,为聚酯熔融纤维提供有效的支架保护。在燃烧过程中,聚酯纤维产生的大量熔滴将依附于未分解的芳纶 1313 支架上,减少熔滴的产生。当温度超过 400 °C,芳纶 1313 开始炭化,形成坚韧的焦炭层,为聚酯纤维熔滴提供二次支架作用,进一步减少熔滴滴落。姬洪等^[16]以磷系共聚阻燃涤纶短纤与芳纶 1313 短纤进行混纺,当芳纶 1313 添加量为 20 wt% 时,燃烧过程中的熔滴数量由 33 滴降低至 7 滴。当芳纶 1313 添加量为 40 wt% 时,熔滴现象消失,但存在芳纶 1313 添加量大、混纺工艺不易控制及价格较高的问题。PPS 作为一种高性能纤维,具有极高的熔点、优异的耐热性及良好的阻燃性,当作为外层与熔融性聚酯纤维复合后,燃烧过程中成炭量高,对聚酯熔滴形成隔离保护层,实现整体阻燃抗熔滴改性。刘伯林^[17]用皮芯复合纺丝的方法制备了一种以聚酯纤维为芯层,PPS 为皮层的阻燃抗熔滴复合纤维,LOI 值可达 32%,燃烧过程无熔滴产生,可应用于防护服、家用纺织品等领域。

3.4 后整理法

后整理改性是指通过浸轧焙烘法、有机溶剂法及涂布法等对聚酯纤维及织物表面进行化学接枝、辐射交联及表面涂覆等功能化改性,从而达到阻燃抗熔滴效果。后整理法生产技术简单,成本较低,所用基材可选择范围大,因此是目前织物阻燃抗熔滴改性的重要方法。但是,由于聚酯织物本身缺少极性基团,浸渍液附于面料表面,存在质地较硬,手感柔韧性较差等缺点,同时,经多次水洗或者长时间使用后,其阻燃效果有所降低。

LI Chang-lei 等^[18]首先制备了 PET 与苯基三聚氰胺(BG)的共混纤维,然后在一定条件下,将共混纤维用甲醛处理,利用 BG 与醛基反应,使聚酯纤维表面形成一层交联三维网状结构,能够防止发生燃烧反应时的熔体滴落。杨喆等^[19]通过浸轧焙烘法,首先将合成纤维或织物在单体溶液中浸轧,进行辐射接枝反应;然后再将接枝后的纤维或织物在交联剂溶液中浸轧,进行烘焙处理,最终在合成纤维或织物表面形成三维网型结构,处理后的纤维或织物具有优异的阻燃抗熔滴效果。江振林等^[20]采用具有柔性链段的聚硅氧烷溶胶和富含磷的植酸阻燃剂为涂覆整理液,利用浸渍涂覆整理工艺,在聚酯织物表面形成柔性聚硅氧烷/植

酸/柔性聚硅氧烷的 3 层功能涂覆结构。植酸作为阻燃剂,具有催化聚酯高温成炭的作用,提高聚酯阻燃效果。柔性聚硅氧烷在高温裂解过程中产生环状的不燃成分和二氧化硅结构,实现凝聚态阻燃抗熔滴改性。丁川等^[21]使用丙烯酸/丙烯酰胺混合单体为浸渍液,将 PET 织物试样浸入浸渍液中,使用了电子束辐射引发在 PET 上的接枝。接枝率达到 36.7% 时,LOI 值为 27.3%,且无熔滴现象,PET 织物表现出优异的阻燃抗熔滴性能。

4 阻燃抗熔滴聚酯纤维的应用

阻燃抗熔滴聚酯纤维的应用主要有以下几个方面^[22]:

(1) 阻燃防护服 可用于有明火、散发火花、在熔融金属附近操作有辐射热和对流热、有易燃物质并有发火危险的场合。例如,消防、电焊、冶金、石油、化工、林业、军工等部门都需要使用阻燃抗熔滴聚酯纤维。

(2) 家用纺织品 可用于家用装饰织物,如窗帘、幕布、家具包布、床上用品、地毯、毛绒玩具以及婴幼儿、老人、残疾人用服装与睡衣等。

(3) 交通工具内饰材料 可用于飞机、火车、汽车、轮船内饰材料,如顶篷、垫材、地毯、窗帘、空调风道、座椅面料、座椅套等。同时,也可应用于铁路货车用化纤涂塑篷布、电缆用阻燃包带、船用电缆扎带、织物芯阻燃输送带等。

(4) 公共场所纺织品 电影院、医院、宾馆、敬老院、学校及其他人员密集场所所用的墙布、地毯、窗帘、床垫、沙发内衬、座椅面料、帷幕等。

5 结语

随着人类安全意识的不断增强和阻燃法规的不断健全,阻燃抗熔滴纺织品的开发力度将会不断加大。目前,国内对于纺织品的阻燃抗熔滴改性多数还是采用共混法与织物后整理法,尚不能高效地解决聚酯纤维永久阻燃性、抗熔滴性、可纺性及后期的染色性之间的矛盾。因此,如何实现在不影响后期加工和使用的同时达到聚酯纤维的永久阻燃抗熔滴性能仍是研究领域的一大热点。辐射加工改性作为一种高新技术,因其独特的优势,在国内外迅猛发展,如何将该技术在纺织纤维阻燃抗熔滴方面的应用更加高效、环保、安全并实现工业化生产也是今后的重要研究方向。

参考文献:

- [1] 王鸣义.高品质阻燃聚酯纤维及其织物的技术进展和趋势[J].纺织导报,2018,(2):13-22.
- [2] 吴双全,李雅,范小红.复合功能型聚酯纤维高铁内饰针织面料开发[J].针织工业,2017,(9):8-11.
- [3] 何勇,岳海生,王桦,等.涤纶阻燃研究现状[J].纺织科技进展,2016,(8):7-10.
- [4] 455万吨!2018年中国聚酯产能进入新投产高峰期[J].环球聚氨酯,2018,(1):12.
- [5] 胡昕雨,张晓红.阻燃抗熔滴聚酯纤维和尼龙纤维的研究进展[J].化学工程与装备,2018,(7):252-254.
- [6] 董江.新时期基层消防火灾调查存在的问题及解决对策探究[J].科技创新与应用,2018,(8):138-139.
- [7] 朱士凤,施楣梧.热塑性纤维防熔滴研究的现状和发展趋势[J].纺织学报,2012,(6):121-124.
- [8] MATSUMOTO K, KOYAMA T, ONO Y. Flame retardant thermo-plastic resin composition: US6174943 [P]. 2001-01-16.
- [9] 马敬红,龚静华,杨曙光,等.分子内阻燃PET纤维的结构性能[J].纺织学报,2012,33(6):107-110.
- [10] 靳昕怡,王颖,朱志国,等.复合抑熔滴剂对阻燃聚酯共混物燃烧性能的影响[J].纺织学报,2018,39(8):15-21.
- [11] 王启森,朱志国,王锐,等.抗熔滴阻燃聚酯的性能研究[J].合成纤维工业,2014,37(2):44-47.
- [12] 关乐.一种海岛型新型聚酯阻燃抗熔滴长丝的研制[J].现代丝绸科学与技术,2016,31(3):88-91.
- [13] LI J W, PAN F, MAO Z P, *et al.* The flame-retardancy and anti-dripping properties of novel poly(ethylene terephthalate)/cyclotriphosphazene/silicone composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 110, 268-277.
- [14] 陈力,董雪,赵海波,等.智能交联阻燃抗熔滴聚酯[C]//中国化学会2017全国高分子学术论文报告会摘要集,2017.
- [15] 赵海波,汪秀丽,陈力,等.一种不含传统阻燃元素的高温自交联共聚酯的高阻燃性与抗熔滴性[C]//2013年全国阻燃学术年会会议论文集,2013.
- [16] 姬洪,冯新星,陈建勇,等.芳纶1313/阻燃涤纶混纺纱线的阻燃抗熔滴性能[J].纺织学报,2013,34(4):37-40.
- [17] 刘伯林.一种阻燃防熔滴纤维制备方法及其应用:101580979[P].2009-11-18.
- [18] LI C, CHEN J, GUO Y, *et al.* Studies on the property of the anti-dropping of polyester fiber[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2010, 3: 7.
- [19] 杨喆,陈伟,钟淑芳,等.一种制备阻燃抗熔滴纤维或织物的方法及阻燃抗熔滴纤维或织物:101353863[P].2009-01-28.
- [20] 江振林.聚酯纤维及织物的阻燃与抗熔滴改性[D].上海:东华大学,2017.
- [21] 丁川.电子束辐射引发涤纶(PET)接枝提高阻燃抗熔滴性能的研究[D].上海:东华大学,2015.
- [22] 钱明球,潘晓娣.抗熔滴涤纶纤维的研究及应用[J].合成技术及应用,2013,(4):21-25.

Research and Application of Flame-retardant Anti-dripping Polyester Fiber

JIANG Yong^{1,2}, LIU Min¹, LIANG Qian-qian^{1,2}, DONG Lin¹, ZHOU Yuan-you², SONG Wei-jie²

(1.Sichuan EM Technology Co., Ltd., Mianyang 621000, China;

2. National Insulation Engineering Technology Research Center, Mianyang 621000, China)

Abstract: The research methods, relevant standards and regulations of flame retardant anti-dripping polyester fibers were reviewed. The mechanism of anti-dripping of polyester fibers was analyzed, and the broad application prospects of flame retardant anti-dripping polyester fibers were prospected.

Key words: flame retardancy; anti-dripping; polyester fiber; application

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284

海外发行代号:DK51021