

阻燃抗熔滴聚酯树脂及纤维的制备与性能研究

江涌^{1,2}, 刘敏¹, 董林¹, 梁倩倩^{1,2}, 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:以精对苯二甲酸和乙二醇为主要原料,在聚酯聚合过程中将成炭性优异的磷系高分子阻燃剂引入聚酯熔体中,通过化学改性的方法实现聚酯永久阻燃改性,通过调整磷系高分子阻燃剂添加量制得具有优异阻燃和抗熔滴性能的阻燃聚酯树脂。该树脂极限氧指数可达35%,450℃残炭量达35.9%,0.8 mm厚度样条可达V0级且无熔滴。将聚酯树脂熔融纺丝制得阻燃抗熔滴聚酯短纤,纤维可纺性能良好,力学性能优异,可广泛应用于各类纺织品,提升纺织品安全防护等级。

关键词:阻燃;抗熔滴;磷系高分子阻燃剂;聚酯;聚酯纤维

中图分类号:TS102.5

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2019)10-0009-03

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为产量最大的热塑性聚酯,被广泛应用于家居、交通、化工等多个领域^[1-3]。然而,由于PET固有的易燃性以及燃烧时产生的严重熔滴现象,使得有毒气体、烟雾窒息以及熔滴烫伤成为聚酯火灾事故中导致死亡的主要原因,也使其在一些重要领域,如电子器件、阻燃防护服、作战服、轨道交通用纺织品以及公共场所装饰织物等的应用受到了限制。近30年来,国内外主要采用普通磷系阻燃剂,通过共混阻燃、共聚阻燃或面料染整过程中阻燃处理的方式对聚酯树脂、纤维或面料进行阻燃改性,但是普遍存在纤维可纺性差、面料阻燃效果不佳、耐水洗性能差、自熄性差、熔滴现象严重等难题。原因是其阻燃机理主要是通过促进聚酯的降解而加速熔融滴落,将火焰和热量带离聚酯基体而达到阻燃效果,因此存在阻燃和抗熔滴之间的矛盾,严重制约阻燃抗熔滴聚酯纤维及织物的产业化生产和纺织化纤行业技术升级^[4-11]。因此,如何制备具有阻燃抗熔滴性能的聚酯树脂及纤维已成为学者们研究的热门问题和难点问题。本文旨在将高成炭性的磷系高分子材料引入聚酯分子中,通过提升聚酯成炭性来达到阻燃抗熔滴改性的目的。

1 试验部分

收稿日期:2019-07-19;修回日期:2019-07-22

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性能研究,E-mail:jiangyong@emtco.cn。

1.1 试剂

精对苯二甲酸(PTA)(工业品,扬子石化);乙二醇(EG)(工业品,扬子石化);磷系高分子阻燃剂(市售);三氧化二锑(Sb_2O_3)(工业品,市售);抗氧化剂、防醚化剂、热稳定剂(市售)。

1.2 阻燃抗熔滴聚酯切片制备

在打浆釜中加入PTA、EG,充分搅拌混合,经一酯化后在二酯化阶段加入催化剂、抗氧化剂、防醚化剂、热稳定剂等助剂,聚酯酯化和缩聚工艺按常规聚酯生产工艺控制。待缩聚结束后,将干燥好的磷系高分子阻燃剂熔融注入反应器中与聚酯熔体进行化学反应,经冷却、切粒、干燥得到阻燃抗熔滴聚酯切片。阻燃抗熔滴聚酯切片制备过程如图1所示。

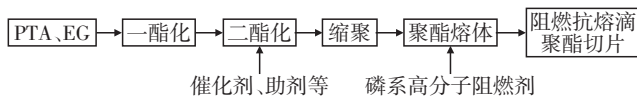


图1 阻燃抗熔滴聚酯切片生产工艺流程图

1.3 阻燃抗熔滴聚酯纤维制备

采用结晶硫化床将阻燃抗熔滴聚酯切片预结晶后,使用干燥塔对聚酯切片进行干燥,切片充分干燥后经熔融纺丝制得133 dtex/48 F阻燃抗熔滴POY纤维,经加弹制得83 dtex/48 F阻燃抗熔滴DTY纤维。硫化床干燥温度150~170℃,干燥塔干燥温度140~160℃,停留时间约8~10 h,切片干燥后水分 ≤ 20 mg/L,纺丝温度为260~290℃,纺丝速度为3 100 m/min,阻燃抗熔滴POY纺丝工艺参数见表1。

表1 阻燃抗熔滴聚酯 POY 纺丝工艺参数

项目	参数
一区/℃	262
二区/℃	273
三区/℃	285
四区/℃	290
五区/℃	283
箱体/℃	288
箱体压力/MPa	11
纺速/m·min ⁻¹	3 100

1.4 测试仪器

TGA 采用 209 F3 型热重分析仪测定,以氮气为测试气氛,以 5 °C/min 的升温速率进行扫描;阻燃抗熔滴聚酯极限氧指数采用 FTT 氧指数仪测定,测试标准 GB/T 2406.1—2008 & GB/T 2406.2—2009;纤维力学性能采用 XL-2 型纱线强伸度仪测定。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂热性能分析

将磷系高分子阻燃剂与常规聚酯切片进行 TGA 测试,对比测试结果见表 2。从表 2 数据可以看出,磷系高分子阻燃剂在氮气气氛中的初始分解温度为 407.4 °C,450 °C 时残炭量高达 85%,远高于普通聚酯切片,因此可以说明磷系高分子阻燃剂热稳定性和成炭性明显优于普通聚酯切片,表明磷系高分子阻燃剂的引入有助于促进聚酯成炭,提升聚酯残炭量。

表2 和常规聚酯切片 TGA 测试对比

材料名称	热失重温度/℃			初始分解温度/℃	450 °C 残炭量/%
	1%	5%	10%		
磷系高分子阻燃剂	346.8	406.0	431.5	407.4	85.00
普通聚酯切片	363.2	385.1	395.1	402.7	19.42

2.2 磷系高分子阻燃剂与聚酯反应机理研究

磷系高分子阻燃剂和阻燃抗熔滴聚酯 P 质谱测试如图 2 所示,从图 2 中可以看出,磷系高分子阻燃剂中 P 质谱位于 27.8 mg/L 处,经与聚酯反应后,新增 50.5、35.2、31.6 mg/L 三处新峰,这说明磷系高分子阻燃剂与聚酯发生了化学反应。磷系高分子阻燃剂分子结构中含有酯基和端羟基,可与聚酯中酯基和端羧基发生酯交换和扩链反应,通过控制阻燃剂添加量、反应温度和停留时间等参数,可调整磷系高分子阻燃剂与聚酯的反应程度。

2.3 阻燃抗熔滴聚酯热性能分析

阻燃抗熔滴聚酯与普通聚酯 TGA 测试数据见表

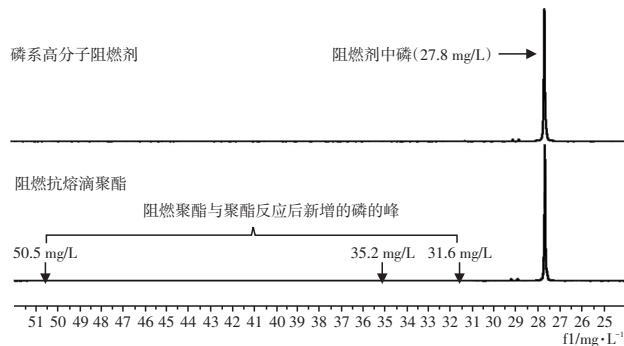


图2 磷系高分子阻燃剂和阻燃抗熔滴聚酯 P 质谱测试

3。从表 3 中数据可以看出,阻燃抗熔滴聚酯的 10% 热失重温度和初始分解温度与普通聚酯无明显差异,而 450 °C 残炭量由 19.42% 提高至 35.90%,这说明将磷系高分子阻燃剂引入聚酯中,在未明显降低聚酯耐热性能的同时,大幅提升聚酯的成炭性能。

表3 阻燃抗熔滴聚酯与普通聚酯 TGA 测试对比

材料名称	热失重温度/℃			初始分解温度/℃	450 °C 残炭量/%
	1%	5%	10%		
普通聚酯	363.2	385.1	395.1	402.7	19.42
阻燃抗熔滴聚酯	352.0	376.6	391.7	400.8	35.90

2.4 阻燃抗熔滴聚酯阻燃性能测试

将阻燃抗熔滴聚酯按国家标准 GB/T2406.1—2008 和 GB/T2406.2—2009 制成标准样条后测试极限氧指数,测试结果为 35.6%,远超行业标准 FZ/T 50017—2012《阻燃聚酯切片(PET)》中对阻燃聚酯的阻燃性能要求。将阻燃抗熔滴聚酯按 UL94—2013 标准制样后进行垂直燃烧测试,0.8、1.6 和 3.2 mm 厚度样条均达到 V0 级,且测试过程中无熔滴,这是因为磷系高分子阻燃剂改性聚酯后,大幅提升聚酯自熄性、难燃性和成炭性能,聚酯材料被点燃后表面易燃烧形成一层炭保护层,阻隔氧气和火焰传播,达到阻燃和抗熔滴的效果。

2.5 阻燃抗熔滴聚酯纤维物性分析

对阻燃抗熔滴聚酯切片制备的阻燃抗熔滴聚酯 DTY 进行力学性能测试,测试结果见表 4。从表 4 数据可以看出,磷系高分子阻燃剂的加入对聚酯纤维物性无明显影响,且其条干均匀度与聚酯纤维原有水平差异不大,有利于阻燃抗熔滴聚酯纤维的开发和应用。

表4 阻燃抗熔滴聚酯纤维力学性能数据

纤维类型	普通聚酯纤维	阻燃抗熔滴聚酯纤维
DTY 线密度/dtex	83	83
伸长率/%	23.4	24.6
强度/cN·dtex ⁻¹	3.42	3.25
条干均匀度/%	0.32	0.48

3 结语

通过引入磷系高分子阻燃剂与聚酯发生化学反应制备阻燃抗熔滴聚酯切片,极限氧指数可达35%,450℃残炭量达35.9%,0.8 mm厚度样条可达V0级且无熔滴,填补了市场空白,其纤维可纺性良好、基本力学性能与普通聚酯差异较小,有利于阻燃抗熔滴聚酯在家纺、轨道交通、航空航天、军用纺织品和个体防护等领域的应用。后续将进一步研究阻燃抗熔滴聚酯纤维与芳纶、阻燃黏胶、棉、改性腈纶等材料的混纺工艺技术,拓宽阻燃抗熔滴聚酯及纤维应用领域。

参考文献:

- [1] 王鸣义. 聚酯以及聚酯纤维产业链可持续发展趋势[J]. 纺织导报, 2017, (9): 38-43.
- [2] 周家良, 相恒学, 周哲, 等. 纳米杂化功能复合聚酯纤维的研究进展[J]. 科学通报, 2016, 61(19): 2136-2146.
- [3] 张若楠. PA56/PET复合纤维制备及性能研究[D]. 上海:

- 东华大学, 2017.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.

Preparation and Performance of Flame Retardant Anti-dripping Polyester Resin and Fiber

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

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

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

Abstract: With the purified terephthalic acid and ethylene glycol as the main raw materials, phosphorus-based polymer flame retardant, with the excellent char-forming, was introduced into the polyester melt in the polymerization process. The permanent flame retardant modification of polyester was accomplished by means of chemical modification. Flame retardant anti-dripping polyester resin was prepared by adjusting the amount of phosphorus-based polymer flame retardant. The limiting oxygen index of the resin could reach 35%, and the carbon residue at 450 °C could reach 35.9%, and the 0.8 mm thickness spline could reach V0 level without melting drops. The flame retardant anti-dripping polyester staple fiber was produced by melt spinning, which had good spinnability and excellent mechanical properties, could be widely used in all kinds of textiles to improve the safety protection level of textiles.

Key words: flame retardancy; anti-dripping; phosphorus-based polymer flame retardant; polyester; polyester fiber

2020年《人造纤维》杂志订阅启事

《人造纤维》杂志是国内人造纤维行业唯一的全国性科学技术核心期刊,由中国纺织信息中心和全国人造纤维科技信息中心主办。本刊报道国内外人造纤维行业科研成果、新技术、新产品、技术理论、生产经验、环保技术、行业发展趋势、产销供需动态等,辟有科研报告、生产技术、专题论述、环保、行业动态、市场行情、国外动态和国外技术等栏目。

《人造纤维》为双月刊,大16开本,每逢双月末出版,国内外公开发行人,国内统一刊号CN13-1071/TQ,国际出版物号ISSN1003-529X,每期定价8.00元,全年6期定价共计48.00元。本刊自办发行,现办理2020年度征订工作,欲订阅的单位或个人请来电向全国人造纤维科技信息中心索取订单,银行汇款请注明“人造纤维杂志订款”。

本刊现有少量1996年以后各年度余刊,有需要者请来电

来函联系。

本刊承接广告业务,欢迎广大客户刊登广告。

开户单位:保定天鹅新型纤维制造有限公司

开户银行:建行保定复兴西路支行

帐号:13001102297052500197

单位:全国人造纤维科技信息中心《人造纤维》期刊社

地址:河北保定市盛兴西路1369号 保定天鹅新型纤维

制造有限公司

电话:0312-3322032 3322552

传真:0312-3322031

E-mail:xx-bd090305@163.com

邮编:071055