

苯氧基磷腈阻燃黏胶纤维的制备及性能研究

狄友波¹, 戴晋明¹, 庄旭品²

(1. 太原理工大学 轻纺工程与美术学院, 山西 太原 030024;

2. 天津工业大学 纺织学院, 天津 300387)

摘要:通过正交试验法选择了APG/EL-20乳化分散体系,解决了HPTP颗粒大、分散性不好的问题。采用极限氧指数(LOI)法、差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TG)等方法测试了阻燃黏胶纤维的燃烧性能和热稳定性。结果表明:纤维断面上有分布均匀的绒毛状结构;随着阻燃剂含量的增加,其阻燃效果明显增强,经30次水洗测试仍保持阻燃效果。制备的黏胶纤维,第一次分解温度减少约20℃,分解速度加快;二次炭化时变得困难,第二次分解速度变缓,炭化温度提高约30~50℃;纤维燃烧后表面生成炭化层,保留了纤维的结构;阻燃黏胶纤维强力比常规阻燃黏胶纤维大,但比普通黏胶纤维有一定的下降。

关键词:阻燃黏胶纤维;针织原料;苯氧基磷腈;乳化分散体系;性能研究;阻燃性能;热稳定性

中图分类号:TS 182+.5

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2012)11-0010-05

近年来,随着纺织阻燃材料研究和市场需求的迅速发展,对纺织品阻燃剂的阻燃性能、多功能性、环保性和耐久性的要求日益提高^[1-3]。曾经在国内外广泛使用的溴系阻燃剂(特别是多溴二苯醚)因致癌问题,欧盟已于2001年提出禁用五溴二苯醚阻燃剂^[4-7],美国也在积极寻求十溴二苯醚阻燃剂的替代品,因此我国开发和应用无卤阻燃剂也迫在眉睫^[8-11]。苯氧基磷腈衍生物由于无卤、高磷氮阻燃比例、易于功能化,使其衍生物具有良好的阻燃性能,适用于广泛领域,是一种低毒、无卤、无烟、低污染、阻燃效果和耐洗性优良的新型多功能环保阻燃剂^[12-14],将在纺织品阻燃研究和应用领域占有十

分重要的地位。

目前,我国还没有开展以苯氧基磷腈为阻燃添加剂的阻燃黏胶纤维的研究。本课题通过将其应用于黏胶纤维阻燃改性,可以解决HPTP颗粒大、分散性不好的问题;对全面研究阻燃黏胶纤维的燃烧性能、热性能^[15-19],开发具有持久阻燃效果的阻燃黏胶纤维,具有重要的理论意义和实践意义。

1 实验

1.1 材料

醇醚磷酸酯(MOA)、烷基多糖苷(APG)、氧化铵(OA)(均由中国日用化学工业研究院提供);蓖麻油聚氧乙烯醚(EL-20)(天津市助剂厂);磷腈系阻燃剂(自制);黏胶纤维纺丝液(成都华明公司)。

1.2 仪器

纺丝设备(成都华明公司);E55+FRA106型傅里叶红外/拉曼光谱仪(德国Bruker公司);S-4800-II型场发射扫描电子显微镜(日本HITACHI);M606B型常规数显氧指数测定仪(青岛山纺仪器有限公司);STA449C型热分析仪(德国耐驰公司)。

1.3 方法

1.3.1 阻燃剂浆料的制备

以苯氧基磷腈为阻燃剂,烷基多糖苷为乳化剂,按照乳化剂与阻燃剂质量比为1:5混合,加水制成阻燃剂含量为17.5%的浆料。

1.3.2 阻燃黏胶纤维的制备

a. 工艺流程:黏胶母液+阻燃材料→消泡→纺丝→水洗→脱

作者简介:狄友波(1968—),男,高级工程师。主要从事纺织材料改性及纤维表面后整理的研究工作。

硫→水洗→烘干→切断→成品。

b. 操作方法：将制备好的阻燃剂浆料加入纺丝母液中制得阻燃剂含量分别为 0、8%、12%、16%、20% 的阻燃黏胶纤维，其对应样品编号为 1#、2#、3#、4#、5#。

1.4 检测方法

使用扫描电镜对黏胶纤维表征结构进行检测；使用红外光谱仪分别对几种黏胶纤维样品结构进行检测；使用 STA449C 型热分析仪对测试样品进行 DSC 和 TG 测试；依据 GB/T 5454—1997 标准《纺织品燃烧性能试验氧指数法》对黏胶纤维进行极限氧指数 (LOI) 测定；采用 GB/T 8629—2001《纺织品试验时采用的家庭洗涤及干燥程序》方法对阻燃黏胶纤维模拟家用洗涤 30 次；依据黏胶纤维国家标准 GB/T 13758.92 的测试方法，对阻燃纤维的干断裂强度、湿断裂强度、干断裂伸长率、初始模量等性能进行检测。

2 结果与讨论

2.1 乳化分散剂的选择

选用醇醚磷酸酯、烷基多糖苷、氧化铵、蓖麻油聚氧乙烯醚这 4 种具有代表性的表面活性剂作为乳化分散剂，依据正交试验法选用 $L_9(3^4)$ 正交表，以分散液的分层程度 H 作为乳化分散效果的评价指标。

评价标准：以分散液中水层与阻燃剂层的分离线为基点，测试阻燃剂层分离线到容器底部的高度 H 。 H 越大，乳化分散效果越好； H 越小，乳化分散效果越差。正交试验结果如表 1 所示。

因素 D (乳化剂 APG) 的极差值最大，因素 A (EL-20) 次之，但这两种乳化剂的极值比其他两种都明显要大，是主要影响因素。依据相似相溶原理，APG 作为阻燃材料

表 1 乳化正交试验结果

试验号	因素				H 值/ cm
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	5.4
2	1	2	2	2	6.2
3	1	3	3	3	7.2
4	2	1	2	3	8.5
5	2	2	3	1	6.4
6	2	3	1	2	8.2
7	3	1	3	2	7.1
8	3	2	1	3	9.5
9	3	3	2	1	7.0
K_1	18.8	21.0	23.1	18.8	
K_2	23.1	22.1	21.7	21.5	
K_3	23.6	22.4	20.7	25.2	
k_1	6.3	7.0	7.7	6.3	
k_2	7.7	7.4	7.2	7.2	
k_3	7.9	7.5	6.9	8.4	
极差 R	1.6	0.5	0.8	2.1	

的分散剂在黏胶纺丝中优于其他表面活性剂。而 EL-20 体系中聚氧乙烯醚键上的氧原子和氢离子相结合，可延缓凝固浴中氢离子向纤维内部渗透，同时又不阻碍锌离子的通过，可使制得的纤维具有较低的侧序和较高的取向度，从而改善黏胶纤维的力学性能。因此在乳化剂分散体系选用 APG 与 EL-20 分散效果都较好。

2.2 阻燃黏胶纤维的表征

以不含阻燃剂的 1# 和含 16% 阻燃剂的 4# 样品为代表，对阻燃黏胶纤维进行表征，红外光谱如图 1 所示。阻燃剂 1 268 cm^{-1} 、1 179 cm^{-1} 处 P—N 伸缩振动吸收峰以及 1 196 cm^{-1} 、953 cm^{-1} 处 P—O—C 的特征吸收峰均被黏胶纤维中纤维素本身的吸收峰掩盖。但阻燃黏胶纤维样品在指纹区 900 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 之间出现与普通黏胶纤维明显不同的特征峰，分别位于 850 cm^{-1} 、794 cm^{-1} 和 775 cm^{-1} ，这是苯环 C—H 面外弯曲振动吸收峰，由此可知阻燃剂已结合到黏胶纤维上。

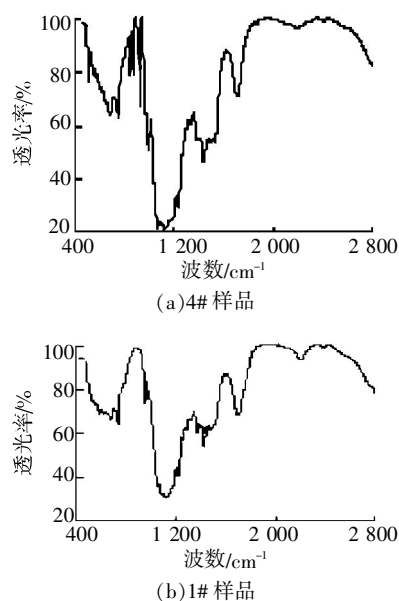
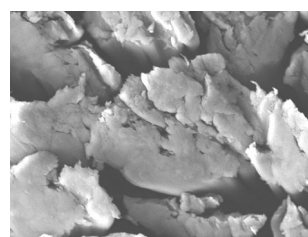
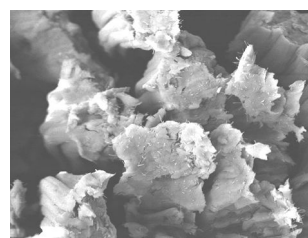


图 1 1# 和 4# 样品的红外光谱

如图 2 所示，普通黏胶纤维内部空隙较大，通过比较发现阻燃黏胶纤维的截面发生了明显的变化。本研究制得的阻燃黏胶纤维内部结构比较紧密，且阻燃剂在黏胶纤维中形成了众多的绒毛状结构，分布均匀。



(a) 1# 普通黏胶纤维



(b) 阻燃黏胶纤维

图 2 纤维横截面 SEM 图

2.3 阻燃剂含量对纤维性能的影响分析

2.3.1 阻燃性能

水洗前后阻燃黏胶纤维的 LOI 值测试结果如图 3 所示。

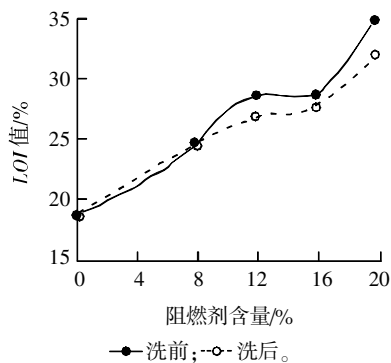


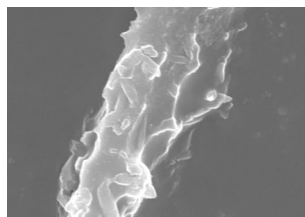
图3 阻燃剂含量对水洗前后黏胶纤维 LOI 值的影响

样品的 LOI 值随阻燃剂含量的增加而增加。当纤维的 LOI 值 > 27% 时,属于难燃纤维。当阻燃剂含量在 12% 以上时,对应的 3#、4#、5# 样品 LOI 值分别为 28.4%、28.6% 和 34.7%,均属于难燃纤维。

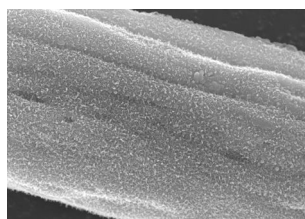
经模拟水洗 30 次之后,样品 LOI 值与洗之前比较,均有下降。从总趋势来看,阻燃剂含量越大,水洗后 LOI 值下降越多,说明阻燃剂流失越多。从阻燃剂和黏胶纤维的分子结构考虑,苯氧基磷腈中含有较多的一O—基团,可以与纤维素分子上的羟基形成氢键。添加量少时,阻燃剂在纤维中以较均匀而稳定的方式存在,与纤维素大分子均能形成良好的氢键结合,不容易洗去,具有较好的耐久性,而阻燃剂添加较多时,有一部分阻燃剂未与纤维素大分子产生牢固的结合,而是堆积在纤维素大分子之间的空隙中,故容易洗去。尽管如此,水洗后的 4#、5# 样品 LOI 值仍在 27% 以上,表明制备的黏胶纤维具有耐水洗持久阻燃效果。

用扫描电镜观察燃烧测试剩余的残渣,分析其微观形貌。以普通黏胶纤维(1# 样品)和 16% 阻燃黏胶纤维(4# 样品)为代表。普通黏胶纤维燃烧剧烈,只剩下极少量的灰烬,如图 4a 所示,而阻燃黏胶纤维燃烧后仍然保持完好的纤维外

形,表面发生炭化,内部纤维完好,并能观察到纤维表面的沟槽,如图 4b 所示。



(a) 普通黏胶纤维



(b) 阻燃黏胶纤维

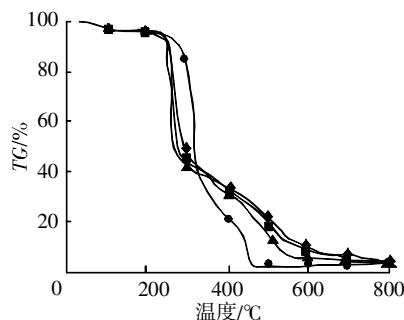
图4 纤维燃烧后剩余物 SEM 图

2.3.2 热稳定性

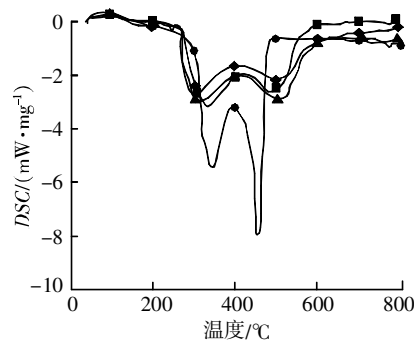
1# 样品为普通黏胶纤维,3#、4#、5# 样品分别含有 12%、16%、20% 的阻燃剂,LOI 和 45 °C 燃烧测试已经证明其阻燃效果随阻燃剂含量的增加而递增,这是因为阻燃剂在受热过程中促使纤维素发生了一些变化。通过图 5 热分析结果可以研究这些变化的规律。

分析图 5 的 TG 曲线可以看出,各样品的热分解失重情况可以分为 3 个区段来描述。第 1 区段是各样品在 50~140 °C 间均出现失重现象,这一过程为黏胶纤维中物理吸附水的脱水过程。脱水过程中各样品 TG 曲线重合,失重率均为 3.5% 左右。

随着温度进一步升高,1# 黏胶纤维从 250 °C 开始第 2 次失重,到 317 °C 达到最大失重速率,在 369 °C 时,失重基本结束,这一区间失重率达到 70%,之后 1# 黏胶纤维又有一次失重,最大失重速率出现在 449 °C,在 475 °C 时,完成第 3 次失重,残重为 2%。1# 黏胶纤维在测试终点 800 °C 时的残重为



(a) TG 曲线



(b) DSC 曲线

◆: 1#; ▲: 3#; ■: 4#; ◆: 5#。

图5 黏胶纤维样品的 TG 和 DSC 曲线

3.1%,这可能是残余物的氧化增重造成的。

3#、4# 和 5# 样品的 TG 曲线显示出另一种规律。这 3 个阻燃黏胶纤维的样品从 230 °C 即开始第 2 次失重,对应 3#、4#、5# 样品的最大失重速率分别出现在 272 °C、267 °C、262 °C,第 2 次失重结束分别在 356 °C、327 °C 和 309 °C,与 1# 样品的数据相比,可见第 2 次失重过程中随着阻燃剂含量的增加,初始失重温度降低了 20 °C,且失重速率有所提高,失重更快完成。第 2 次失重过程中,3#、4#、5# 样品的失重率分别为 58.1%、55.4% 和 54.0%。这样到第 2 次失重结束时,阻燃剂含量更高的样品,失重更快,但失重更少,且阻燃黏胶纤维失重明显少于普通黏胶纤维。之后的第 3 次失重,3 个阻燃样品失重趋于缓慢,失重速率变化趋于一致,到 590 °C 第 3 次失重完成时,

3#、4#、5# 样品残重分别为 6.3%、8.9%、11.1%。

经以上分析可知,阻燃剂的加入对黏胶纤维的热稳定性影响显著,在第 2 次失重过程中,阻燃黏胶分解速度更快,但分解量却更少,使黏胶裂解产生可燃物减少。在高温区(第 3 次失重),阻燃黏胶分解缓慢,耐热性更好,残重大于非阻燃黏胶。4#、5# 样品的 *TG* 曲线十分接近,各项分解温度和失重情况也相似,这说明阻燃剂用量达到一定程度时,增大用量对阻燃性并不能得到本质性提高,反而会增大成本。因此,在实际应用当中应适量而行,节约成本。

对各样品的 *DSC* 曲线进行分析,可得出与 *TG* 曲线分析一致的结论。如图 5b 所示,各样品在 50~140 ℃间出现一个吸热峰,这是因为纤维中物理吸附的水要通过吸收热量来蒸发,使其达到脱水的目的。

随着温度升高,1# 黏胶纤维原样分别在 341 ℃和 454 ℃出现了两个放热峰,峰型比较陡,第 1 个峰为纤维素大分子首先在高温下热裂解生成左旋葡萄糖,左旋葡萄糖进一步分解为 CO 等小分子产物和焦炭,其次脱水碳化,产生 CO₂、H₂O 和固体残渣,这个峰对应了 *TG* 曲线中的第 2 次失重,放热量为 981 J/g。第 2 个峰是焦炭在高温下进一步氧化,产生 CO₂ 气体和二次焦炭,对应了 *TG* 曲线的第 3 次失重,放热量为 1 209 J/g。

3#、4#、5# 阻燃黏胶纤维样品的 *DSC* 曲线规律相似。可以看出,阻燃剂的加入导致各纤维的 *DSC* 曲线在 230 ℃显示出 1 个小放热峰,对应了 *TG* 曲线中第 2 次失重的开始。说明样品在此温度下已发生了分解反应,其后在 255~260

℃范围各样品均出现 1 个明显的小吸热峰。在 260~410 ℃范围内的放热峰对应了纤维分解和左旋葡萄糖的分解反应,峰顶温度比 1# 纤维低,5# 样品对应峰放热量为 904 J/g。从低温区这 3 个峰来看,可知阻燃剂加入后,纤维素的分解变得更复杂。具体分析其原因,是由于阻燃剂的加入促使纤维素在较低温度下开始分解。首先是阻燃剂在 284 ℃开始分解,其中的氮在空气中受热生成的 NH₃、N₂、NO₂ 等气体优先释放出来,并带走一部分热量,同时一部分纤维素提前分解为液态的左旋葡萄糖,吸收一部分热量,进一步促使阻燃剂分解,分解产生的磷酸、偏磷酸以及后者进一步生成的聚偏磷酸都具有强烈的脱水作用,破坏纤维素结构,使左旋葡萄糖碳化的比例比不加阻燃剂时高,生成的可燃性气体少,而此时生成的碳化层和聚偏磷酸覆盖层都能起到隔绝空气的作用^[12]。

3#、4#、5# 样品在高温区的分解较为平缓,随着温度进一步升高,在 420 ℃后才出现缓慢分解,并且随阻燃剂用量的增加峰值逐渐变小,其分解温度比黏胶纤维原样对应峰滞后约 30 ℃,峰顶温度滞后约 50 ℃,5# 样品对应峰放热量仅为 476 J/g。这说明由于前面分解出现的覆盖炭层的结构不同于不加阻燃剂时纤维形成的炭化层,因而使二次氧化温度升高,且峰型比较缓和,也表明二次氧化比较缓慢。总之,随着阻燃剂添加量的增

大,阻燃黏胶具有显著的覆盖层阻燃机理,还具有吸热阻燃和气相阻燃等多重阻燃作用,这样不仅能促进纤维素提前脱水炭化,也能使二次氧化变得困难,减少其氧化放热能力,从而起到阻燃作用。

将各阻燃纤维样品水洗前后的 *DSC-TG* 测试结构进行对比,各特征温度虽然发生了一些小的变化,但基本形状没有发生本质的改变,同一温度下水洗后的样品质量损失略有增大,但总体上看变化不大。这表明通过 APG/EL-20 作为乳化分散体系的阻燃剂与黏胶纤维结合比较牢固,经多次洗涤,仍然与原样品性能接近。

2.4 阻燃黏胶纤维机械强度变化

通过测试阻燃黏胶纤维的阻燃性能,可知阻燃剂添加量在 16% 以上的黏胶纤维具有持久的阻燃性。但在后加工过程中黏胶纤维的机械强度是考察其可纺性与服用性的重要指标。因此,采用单纤维强力仪对几种阻燃黏胶纤维的干湿强力及初始模量进行对比分析,结果如表 2 所示。

加入 APG/EL-20 体系分散阻燃材料后生产的黏胶纤维干强比普通黏胶纤维下降了 8.6%,湿强下降了 8.5%,但均较 MOA 乳化体系制备的阻燃黏胶纤维有一定提高,分别为 7.5%和 13.3%。这是因为黏胶纤维由于分子量相对较低,纤维湿态断裂是以氢键断裂、分子间滑移为主要破坏形式,MOA 体系乳化效果不好,阻燃剂分子与纤维大分子不能有效结合,喷丝后大

表 2 阻燃黏胶纤维的机械强度测试结果

样品	断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)		干断裂伸长率/%	初始模量/(cN·dtex ⁻¹)
	干	湿		
1# 普通黏胶纤维	1.89	1.02	23.33	35.31
MOA 为乳化剂的阻燃黏胶纤维	1.61	0.83	20.77	48.59
4# 阻燃黏胶纤维	1.74	0.94	22.57	42.85

多共混镶嵌于纤维中,从而导致纤维强力下降;而加入 APG/EL-20 体系作分散后,阻燃材料能够在胶液中更为均匀的分布,活性基团在喷丝和牵伸过程中与大分子结合,与黏胶纤维大分子及阻燃材料形成交联网,纤维分子链之间的结合增强,使黏胶纤维的分子链更加协同抵抗外力的破坏,并且使纤维材料结构发生有序变化,减少了大分子结构的不均匀性,有利于消除薄弱环节,从而提高了黏胶纤维的力学强度。

初始模量的大小表示纤维在小负荷作用下变形的难易程度,反映了纤维的刚性。初始模量大,纤维在小负荷作用下不容易变形,刚性比较好,其制品就比较挺括;反之,初始模量小,刚性比较差,制品比较软。纤维的断裂伸长率则与纤维的韧性有关,断裂伸长率变小,说明纤维的韧性减小。由表 2 可以看出,以 APG/EL-20 体系分散阻燃剂后制备的黏胶纤维比 MOA 分散体系制备的阻燃黏胶纤维更柔软,韧性更好,能够更广泛地应用于针织产品上。

3 结论

3.1 通过正交试验选择 APG/EL-20 体系对阻燃剂进行分散乳化。样品经红外光谱和扫描电镜测试分析,确认得到了阻燃剂与黏胶纤维结合紧密、分布均匀的阻燃黏胶纤维,阻燃剂在黏胶纤维内形成了分布均匀的绒毛状结构。

3.2 对阻燃黏胶纤维和普通黏胶纤维进行了极限氧指数测试,结果表明:随着阻燃剂含量的增加,阻燃黏胶纤维比普通黏胶纤维阻燃性有了显著提高,燃烧后纤维表面炭化,但保持了纤维结构。经 30 次水洗试验后仍能保持良好的阻燃效果。

3.3 采用 DSC 和 TG 热分析方法研究了黏胶纤维原样与不同阻燃剂添加量制得阻燃黏胶纤维样品在空气氛围中的热性能,并分析了阻燃黏胶纤维的热分解机理。结果表明:所加入的阻燃剂具有促进纤维素纤维提前分解的作用。随着阻燃剂量的增加,其初始分解温度提前约 20 ℃,分解速度加快,分解失重减少,而在高温区的氧化则变慢,残重增加,温度滞后约 30~50 ℃。表明阻燃剂的加入改变了纤维素纤维的分解过程,在低温区加速分解,减少了可燃物的释放,在高温区热稳定性高,延缓了二次氧化过程。

3.4 对阻燃黏胶纤维的机械强度和摩擦系数进行了测试,得出阻燃黏胶纤维比常规乳化剂制备的阻燃黏胶纤维强度更好,尤其是湿强得到了较大提高,但与普通黏胶纤维相比,强度仍有所降低。

参考文献

- [1]孙晋良,吕伟元.纤维新材料[M].上海:上海大学出版社,2007.
- [2]李青山.功能高分子材料[M].北京:机械工业出版社,2009.
- [3]宋心远.新型纤维及织物染整[M].北京:中国纺织出版社,2006.
- [4]张志宏,邸风荣.阻燃黏胶丝试验研究[J].产业用纺织品,1991(1):20-23.
- [5]管维觉,党永胜.黏胶纤维内添加型阻燃剂的研制[J].印染助剂,1988(4):20-22.
- [6]成晓旭,管保琼.阻燃化学纤维发展概况[J].纺织学报,1985(10):59-62.
- [7]HIRANO S, NAKAHIRA T, ZHANG M, et al. Wet-spun blend biofibers of cellulose-silk fibroin and cellulose-chitin-silk fibroin[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47(2): 121-124.
- [8]全凤玉,纪全,孔庆山,等.无机阻燃黏胶纤维制备及结构性能研究[J].青岛大学学报:工程技术版,2008,89(3):

19-22.

- [9]陈胜,郑庆康,叶光斗,等.烷氧基环三磷腈共混改性阻燃黏胶纤维阻燃机理研究[J].四川大学学报:工程科学版,2006(2):109-113.
- [10]褚明利,胡江涛,肖明慧,等.接枝改性阻燃黏胶纤维的性能研究[J].山东纺织科技,2007(6):12-14.
- [11]李树峰,程博闻,孙坤松,等.接枝改性阻燃高湿模量黏胶纤维的性能研究[J].纺织学报,2006(4):60-62.
- [12]程博闻.环境友好型阻燃纤维素纤维的阻燃性能及机理研究[J].天津工业大学学报,2005(1):1-3.
- [13]HORROCKS A R. Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles—the role of char formation and intumescence[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54(2/3): 143-154.
- [14]CARRILLO F, COLOM X, SUNOL J J, et al. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(9): 2229-2234.
- [15]程明明,纪全,夏延致,等.阻燃黏胶纤维的热降解性能研究[J].合成纤维工业,2009(2):11-13.
- [16]朱正锋,陈志强,李并珊.基于阻燃黏胶纤维性能的实验研究[J].中原工学院学报,2007(2):31-34.
- [17]梅自强,屠仁溥,林其棱.纺织工业中的表面活性剂[M].北京:中国石化出版社,2001.
- [18]STANKOVIC S B, POPOVIC D, POPARIC G B. Thermal properties of textile fabrics made of natural and regenerated cellulose fibers[J]. Polymer Testing, 2008, 27(1): 41-48.
- [19]EICHHORN S J, YOUNG R J, DAVIES R J, et al. Characterisation of the microstructure and deformation of high modulus cellulose fibres[J]. Polymer, 2003, 44(19): 5901-5908.

收稿日期 2012 年 7 月 18 日