

文章编号: 1673-3851 (2011) 05-0653-05

抗熔滴涤纶纤维的制备及其性能

张乐伟¹, 郭玉海¹, 吴 行²

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 装甲兵工程学院, 北京 100072)

摘 要: 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)的共聚物作为涤纶切片的添加物, 籍共聚物中的 MMA 组分赋予树脂流动性, 籍 KH570 中的硅氧基团赋予抗熔滴性能。熔融指数和热失重分析表明, 共聚温度为 45℃、时间 1.5 h 下共聚物的流动性较好, 不影响涤纶的纺丝性能。结果表明: 共混涤纶纤维经水处理 26 h 后, 无熔滴现象。

关键词: 涤纶纤维; 抗熔滴; 硅烷; 水解交联

中图分类号: TS102.5 **文献标识码:** A

0 引 言

涤纶纤维具有断裂强度和弹性模量高、回弹性适中、耐热、耐光等优良性能, 自问世以来, 获得了飞速发展, 是世界上产量最大的合成纤维^[1]。但是由于涤纶纤维在燃烧过程中容易产生熔滴, 极大地限制了其应用, 因此世界各国对涤纶改性日益活跃^[2-4]。

目前对涤纶抗熔滴的改性多采用添加抗熔滴剂(主要包括聚四氟乙烯、三聚氰胺氰尿酸盐、或层状硅酸盐), 或者采用后整理的方法。如, 日本通过在涤纶中添加平均分子量 100 万以上的均聚聚四氟乙烯^[5], 四川大学通过添加聚四氟乙烯和三聚氰胺磷酸盐来同时达到阻燃和抗熔滴的效果^[6], 武汉科技学院利用有机磷酸酯阻燃剂(DOPO-ITA-EG)对涤纶织物进行阻燃后整理, 提高涤纶的抗熔滴效果^[7]。通过共聚也是经常被采用的方法, 如, 北京理工大学合成含磷侧链的涤纶, 随着含磷量的增加, 成碳性能逐步提高, 抗熔滴效果越明显^[8]。

本文提出一种涤纶纤维抗熔滴的新方法, 即以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)的共聚物(本文称为硅树脂)作为涤纶切片的添加物, 籍共聚物中的 MMA 组分赋予树脂流动性, 籍 KH570 中的硅氧基团赋予抗熔滴性能。通过共混方法制备硅树脂共混涤纶纤维, 研究共混纤维的结构和性能, 对纤维的抗熔滴机理进行探讨。

1 实验部分

1.1 原材料及设备

纤维级聚酯切片(特性粘度为 0.65 dL/g, 熔点为 252℃, 江苏兴业塑化股份有限公司)。甲基丙烯酸甲酯(MMA, 天津市永大化学试剂开发中心)。甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570, 杭州沸点化工有限公司)。偶氮二异丁腈(AIBN, 天津市博迪化工有限公司)。对苯二酚(天津市科密欧化学试剂有限公司)。CSM-25 复合纺丝试验机(上海金纬机械制造有限公司)。XNR-400B 型熔体流动速率仪(承德普惠检测设备制造有限责任公司)。

收稿日期: 2010-12-05

作者简介: 张乐伟(1987-), 男, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要从事功能纤维的研究。

通讯作者: 郭玉海, 电子邮箱: gyh@zstu.edu.cn

1.2 抗熔滴涤纶纤维的制备和表征

抗熔滴涤纶纤维制备工艺:首先合成硅树脂,然后添加到涤纶切片中共混纺丝,制备共混纤维,最后经水处理制备抗熔滴涤纶纤维。

1.2.1 硅树脂的合成

将 MMA 与 KH570 按照一定的质量比(9:1)放入三口烧瓶中,加入一定量的 AIBN 作为引发剂,抽真空并充入氮气,封口后将三口烧瓶放入不同温度的水浴锅中进行聚合反应,每隔一定时间取出硅树脂加入对苯二酚终止聚合反应。

1.2.2 抗熔滴涤纶纤维的制备

将制得的硅树脂与聚酯切片按质量比为 1:10 共混并应用挤出机挤出造粒(挤出机各区段温度如表 1 所示),得到抗熔滴聚酯切片,真空干燥 12 h,纺丝,纺丝温度 267℃,纺丝速率 3 500 m/min,得到硅树脂共混涤纶纤维。

表 1 挤出机各段温度

区段	1	2	3	4	5	6	7	8	9	机头
温度/℃	220	230	237	246	252	256	260	243	232	260

将上述制得的硅树脂共混涤纶纤维,放入水中浸泡一定时间,此时硅树脂水解交联,得到抗熔滴涤纶纤维。

将上述制得的硅树脂共混涤纶纤维,放入水中浸泡一定时间,此时硅树脂水解交联,得到抗熔滴涤纶纤维。

1.2.3 硅树脂表征

采用 Nicolet5700 型(美国)傅里叶变换红外光谱仪对树脂进行分析,分辨率为 6 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描范围 $4\ 000\sim 600\text{ cm}^{-1}$,观察水解前后硅树脂结构的变化。

采用 XNR-400B 型熔体流动速率仪对硅树脂的流动性进行表征,熔融指数为测试样品 10 min 流出的质量,测试温度 270℃,负荷 2.16 kg。

1.2.4 抗熔滴涤纶纤维表征

采用日本 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察纯涤纶纤维、抗熔滴涤纶纤维的表面形貌。扫描电压 5 kV,放大倍数 2 000。样品观察前进行镀金处理。

采用 Perkin Elmer Pyris Diamond(美国 DSC)示差扫描量热仪进行 DSC 分析,纤维样品质量为 5 mg 左右,放入标准铝坩锅中, N_2 保护,气体流速为 20.0 mL/min,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

纤维力学性能采用日本 KATO TECH 公司的 KES-G1 万能试验机进行测试,试样测试参照标准 GB/T 14337—1993。

抗熔滴性能测试:将 50 根纤维集成一束并施加一定捻度,在相同环境用同一火源点燃,观察涤纶纤维束与抗熔滴涤纶纤维束单位时间(1 min)的熔滴数量,多次测量求平均值。

1.3 纯涤纶纤维的制备

将纤维级聚酯切片真空干燥 12 h,纺丝,纺丝温度 267℃,纺丝速率 3 500 m/min,得到纯涤纶纤维。

2 结果与讨论

2.1 硅树脂的聚合条件对流动性的影响

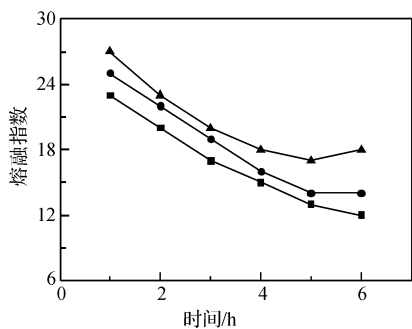
引发剂用量、聚合温度对硅树脂流动性的影响如图 1 所示。图 1 可见,在相同的反应时间下,硅树脂流动性随引发剂用量的增加而升高;随着时间的增加,硅树脂流动性逐渐下降,当聚合到一定时间之后熔融指数基本不再变化(图 1(a))。从图 1(b)可以看出,随着温度的升高,硅树脂的熔融指数不断增大。因此综合比较,选择 0.8% AIBN 作为引发剂,聚合温度 45℃,在此条件下得到硅树脂的热失重曲线随聚合时间的变化如图 2 所示。

从图 2 可以看出,硅树脂的热稳定性随聚合时间的延长而增大,聚合温度较低,硅树脂的热稳定性较差;当聚合时间为 1.5 h 时,硅树脂的热分解温度为 300℃,高于涤纶的纺丝温度,因此选择聚合时间为 1.5 h 下得到的硅树脂作为抗熔滴添加剂。

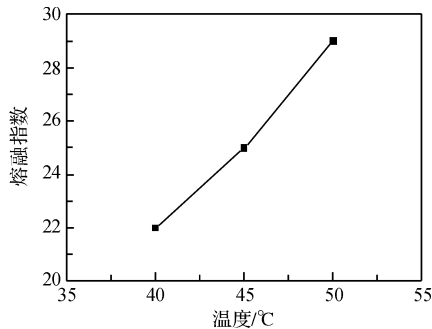
2.2 共混涤纶纤维的结构和性能分析

2.2.1 纤维表面形貌

图 3 为纤维的 SEM 表面形貌图。图 3 可以看出,硅树脂共混涤纶纤维与纯涤纶纤维的表面形貌接近,原因是共混的硅树脂具有一定的流动性,对涤纶的纺丝性能影响较小。

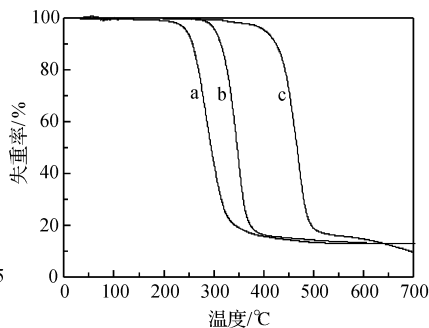


(a) 硅树脂熔融指数与反应时间和引发剂用量之间的关系 (反应温度45℃)



(b) 硅树脂熔融指数与聚合温度之间的关系 (反应时间2 h, 引发剂用量0.8%)

图 1 不同反应条件硅树脂的流动曲线

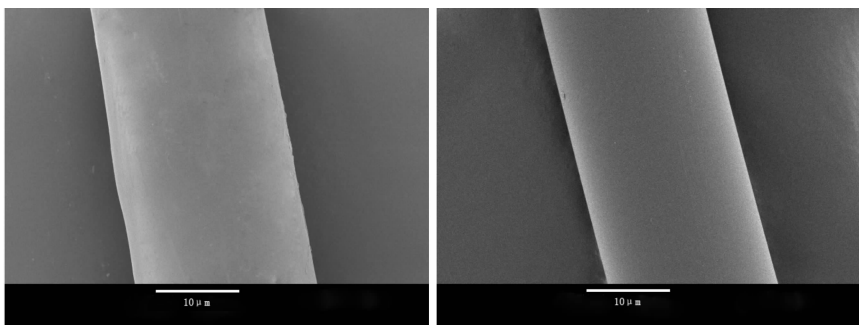


a. 0.5 h; b. 1 h; c. 1.5 h

图 2 不同聚合时间下得到硅树脂的热失重曲线

2.2.2 纤维热学性能

图 4 为涤纶纤维和共混纤维的 DSC 曲线,表 2 为分析数据。从表 2 可以看出,由于共混了少量的硅树脂,硅树脂共混纤维比纯涤纶纤维的熔点低,原因可能是共混硅树脂之后,阻碍了 PET 大分子链的排列,硅树脂共混涤纶纤维的结晶完善程度下降,因此熔点降低。



(a) 硅树脂共混涤纶纤维

(b) 纯涤纶纤维

图 3 纤维的 SEM 图

表 2 两种纤维的 DSC 数据

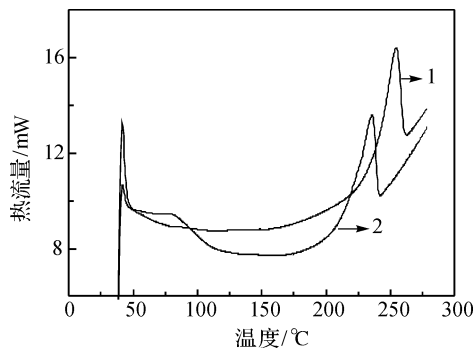
样品	$T_m/^\circ\text{C}$	峰面积/mJ	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
纯涤纶纤维	252.821	140.133	56.014
硅树脂共混涤纶纤维	240.117	136.259	40.632

2.2.3 纤维力学性能

图 5 为相同纺丝速率(3 500 m/min)下,纯涤纶纤维、硅树脂共混涤纶纤维以及抗熔滴涤纶纤维的应力-应变曲线;表 3 为纤维的力学性能。可以看出,随着硅树脂含量的增多,纤维的断裂强度下降,从 178 MPa 下降到 140 MPa,但是纤维的断裂伸长率增加。抗熔滴涤纶纤维与硅树脂共混涤纶纤维比较,发现后处理之后纤维的断裂强度也下降,但是断裂伸长率增加,这样就能保证抗熔滴涤纶纤维有更大的倍数拉伸,满足纤维后续加工的需要。

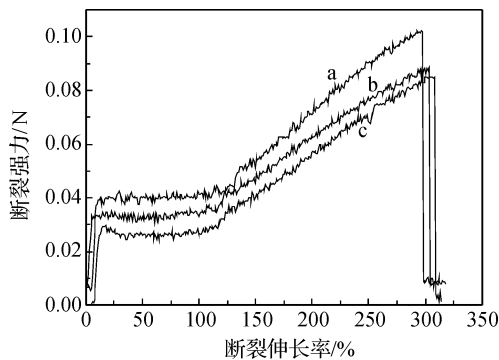
表 3 纤维的力学性能

样品	纤维半径/ μm	强度/MPa	断裂伸长率/%
纯涤纶纤维(a)	14	178.84	300.27
硅树脂共混涤纶纤维(b)	15	140.33	308.46
抗熔滴涤纶纤维(c)	13	129.45	320.62



1. PET 纤维; 2. 硅树脂共混涤纶纤维

图 4 纤维的 DSC 分析



a. 纯涤纶纤维; b. 硅树脂共混涤纶纤维; c. 抗熔滴涤纶纤维

图 5 纤维的应力-应变曲线(纺丝速率 3 500 m/min)

2.3 纤维抗熔滴性能及机理分析

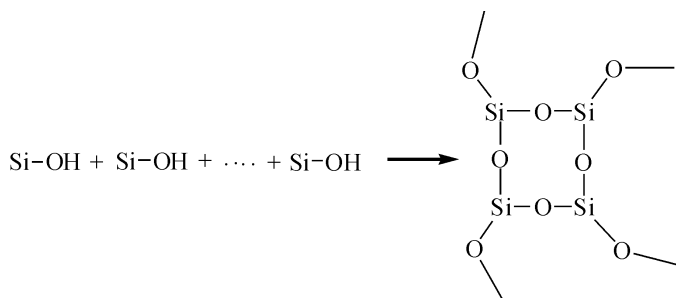
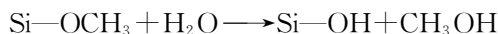
采用 PET/硅树脂共混纺丝制成纤维, 然后再把纤维与常温水在一定的条件下反应, 得到纤维熔滴数量随处理时间变化关系, 如表 4 所示。

(纯涤纶纤维的熔滴数量为 24)

从表 4 中可以看出, 随着处理时间的增加纤维的熔滴数量逐渐减小, 当处理时间超过 26 h 之后, 纤维完全无熔滴现象发生。

图 6 为硅树脂和水处理后的 FTIR 曲线。从图 6(a) 可以看出, $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 处为硅树脂中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰, $1\ 149\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 191\ \text{cm}^{-1}$ 处为 MMA 的 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, $1\ 090\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 的吸收峰, $981\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ 的吸收峰, 同时 $\text{C}=\text{C}$ 双键 ($1\ 650\ \text{cm}^{-1}$) 吸收峰消失, 表明 MMA 和 KH570 发生了共聚反应。

对比曲线 (a) 和 (b), $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ 吸收峰 ($981\ \text{cm}^{-1}$) 降低, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰 ($1\ 090\ \text{cm}^{-1}$) 明显增强, 表明硅树脂经过水处理后, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ 交联成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 。反应如下:



硅树脂水解交联形成三维网状结构的热固性树脂, 硅树脂的水解交联程度随着时间的增大而增大, 因此表现为随着时间的增大, 抗熔滴效果越来越显著。由于此三维网状结构树脂贯穿于纤维内部, 当纤维燃烧时, 该树脂对聚酯熔滴起到包覆的作用, 从而防止熔滴的形成, 达到加速碳化的效果。

3 结 论

a) MMA 和 KH570 可发生共聚反应。从作为涤纶切片添加物和流动性的角度考虑, 硅树脂的最佳反应条件为: 0.8% AIBN 为引发剂, 聚合温度 45°C , 时间 1.5 h。

b) 合成的硅树脂由于存在 MMA 链段具有一定的流动性, 可与涤纶切片混和纺丝。共混纤维经过水处理后, 硅树脂中的硅氧基团交联赋予涤纶纤维抗熔滴性能, 最佳水处理时间为 26 h。

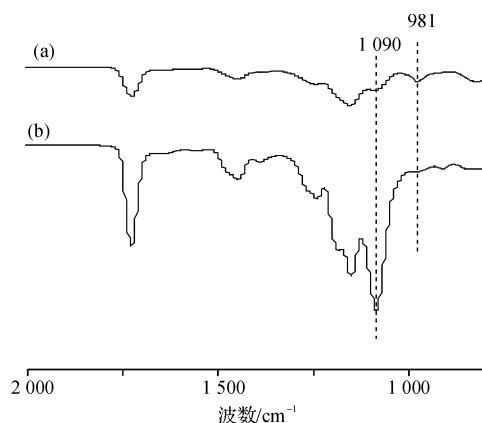
c) 由于添加了部分硅树脂, 抗熔滴涤纶纤维的熔点和力学性能较常规涤纶低。

参考文献:

- [1] 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004: 258.
- [2] 王忠卫, 张荣科, 高 军, 等. 羟甲基苯基次膦酸阻燃共聚酯的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 24-27.
- [3] 冯 莉, 刘炯天, 宋所讲, 等. 原位聚合制备不饱和聚酯树脂/高岭土纳米复合材料及性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 78-81.
- [4] 夏延致, 王秀臻, 孔庆山, 等. 新型含磷阻燃共聚酯热降解动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 88-90.
- [5] 高新方. 阻燃纤维新发展[J]. 新纺织, 2003(11): 21-23.
- [6] 刘 渊, 王 琪. 三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙 6 的抗熔滴燃烧性研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(11): 48-50.

表 4 抗熔滴纤维的熔滴性能

水处理时间/h	0.5	2	8	14	20	26	32	38	48
熔滴数量/(滴/min)	24	20	16	10	3	0	0	0	0



a. 硅树脂; b. 水解交联后硅树脂

图 6 硅树脂的红外光谱图

- [7] 张 强, 黄年华. 新型有机磷酸酯对涤纶织物的阻燃和抗熔滴研究[J]. 武汉科技学院学报, 2007(2): 29-32.
- [8] Qian Lijun, Zhi Junge, Tong Bin, et al. Synthesis and characterization of main-chain liquid crystalline copolyesters containing phosphaphenanthrene side-groups[J]. Polymer, 2009, 50: 4813-4820.

Studies on the Preparation and Properties of Anti-Dripping Polyester Fiber

ZHANG Le-wei¹, GUO Yu-hai¹, WU Hang²

- (1. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China;
2. Armored Force Engineering Institute, Beijing 100072, China)

Abstract: A new idea regarding improvement of anti-dripping property of PET fiber through adding the copolymer of MMA and KH570 to PET resin and then spinning is put forward. The MMA chain segment endows the fluidity of the copolymer and the cross linking siloxane endows the anti-dripping property of PET fiber. The experimental results show that the copolymer fluidity is adaptive to PET spinning when copolymer was obtained at 45°C, 1.5 h, and the melting drop of PET fiber are not found after water treating 26 h.

Key words: polyester fiber; anti-dripping; siloxane; hydrolysis and cross-linking

(责任编辑: 张祖尧)