

有机磷水性聚氨酯阻燃涤纶织物的热降解研究

尹东旭^a, 胡毅^{a,b}, 刘今强^{a,b}, 陈艳丽^a, 沈桢^a

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 为研究制备的新型有机磷水性聚氨酯对涤纶织物进行阻燃整理后的阻燃性能及热降解过程,采用垂直燃烧法测试其阻燃效果,利用热失重法分析阻燃前后涤纶织物在氮气气氛中的热失重行为,及在不同升温速率下织物的热降解动力学行为。采用 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法两种动力学模型研究涤纶织物的热降解动力学参数,并对织物的热稳定性进行了探讨。结果发现:阻燃后的织物阻燃性能较好,能达到国家 B1 级水平;初始降解温度提前,分解温度范围变大,最大分解速率下降 23.1%;降解阶段的表现活化能高于未处理织物,显示出较好的热稳定性。

关键词: 水性聚氨酯; 涤纶织物; 热降解动力学; 阻燃; Kissinger 法; Flynn-Wall-Ozawa 法

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

0 引言

涤纶纤维自从 1953 年工业化以来,因其具有高强度、高模量及弹性、保型性和耐热性好等优点而发展很快,成为合成纤维中产量最大、用途最广的纤维品种^[1]。但是涤纶纤维属于熔融性可燃纤维,由可燃性纤维制成的纺织品引起的火灾逐年增加,世界各国的研究部门都在竞相开发纤维纺织品的阻燃产品,作为合成纤维之首的聚酯纤维阻燃化研究更成为一个非常活跃的领域^[2-6]。

在阻燃聚合物的研究中,常在惰性气体保护下利用 TG 研究阻燃剂或阻燃材料试样热降解行为,揭示阻燃聚合物材料的规律,指导阻燃材料的研究与开发^[7]。

有机磷系阻燃剂是目前研究较广泛的一类阻燃剂,因为其具有阻燃性能优异,无卤、低烟、无毒和无甲醛等环保优点。本文采用一种新型有机磷阻燃中间体 10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)制备环保型水性聚氨酯阻燃涂层剂,对涤纶织物涂层整理,并对阻燃前后织物的

阻燃性能及热稳定性的变化进行研究。另外,在不同的升温速率下,用 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法探究织物的热降解动力学参数。

1 试验

1.1 实验材料

材料:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,浙江传化股份有限公司;聚醚多元醇 N210,工业品,浙江传化股份有限公司;10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ),工业品,广东盛世达科贸股份有限公司;2,2-双(羟甲基)丙酸(DMPA),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;三乙胺(TEA),分析纯,上海晶纯试剂有限公司;丙烯酸羟乙酯(HEA),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;丙酮,分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司;阻燃剂 SPEC688,工业品,浙江传化股份有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 有机磷水性聚氨酯乳液的制备

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的四口烧

收稿日期: 2014-09-24

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY12E03005);浙江省科技创新团队项目(1101318-E);嘉兴市高新技术成果转化项目(2013BY31001);浙江理工大学优秀青年人才培养基金项目(ZYG2011004)

作者简介: 尹东旭(1991-),男,安徽宿州人,硕士研究生,主要从事环保型纺化助剂制备与应用方面的研究。

通信作者: 胡毅, E-mail: huyi-v@zstu.edu.cn

瓶中加入 22.29 g 的 IPDI、7.68 g 的 DOPO-HQ 和 18.45 g 的 N210,在 N₂ 保护下置于 40℃ 的水浴锅内,然后升温至 70℃,预反应 10 min,加入 1 滴 (30 μL) 催化剂 DBT,反应 3 h 至异氰酸酯基团 (—NCO) 含量达到理论值(用二正丁胺法测定剩余—NCO 含量),然后水浴锅降温至 40℃,加入 2.65 g 亲水性扩链剂 DMPA,升温至 70℃,同时加入 4 滴催化剂 DBTDL,反应 4 h 直至—NCO 含量达到理论值,再加入 2.41 g 封端剂 HEA,反应至—NCO 含量基本为 0,降温至 40℃ 以下,加入 1.90 g 成盐剂 TEA 中和反应 10 min,最后加 124.61 g 去离子水高速乳化 20 min,得到固含量约为 30% 的水性聚氨酯乳液。

1.2.2 后整理工艺

采用单面涂覆方法将调好粘度的有机磷水性聚氨酯对涤纶基布进行涂层(织物增重率约 15 g/m²),90℃ 预烘 3 min,然后 170℃ 焙烘 1 min。

1.2.3 垂直燃烧性能测试

取 5 块样品,裁剪成尺寸为 30 cm×8 cm,根据标准《GB/T 5455—1997 纺织品燃烧性能试验 垂直法》进行测试,在垂直燃烧仪上测试样品的续燃时间、阴燃时间和损毁长度,做 5 次试验,取其平均值。

《GB/T 5455—1997 纺织品燃烧性能试验 垂直法》标准规定:B1 级为损毁长度≤15 cm,续燃时间≤5 s,阴燃时间≤5 s;B2 级为损毁长度≤20 cm,续燃时间≤10 s,阴燃时间≤10 s。

1.2.4 热重分析(TGA)

热重分析采用 Pyris1 型热重分析仪(美国),氮气气氛,氮气流速为 20 mL/mL,升温速率 20℃/min,温度范围 30~650℃;热降解动力学测试采用升温速率为 5、10、20、40℃/min,试样质量约为 5 mg。

1.2.5 热降解动力学研究方法

1.2.5.1 Kissinger 法

Kissinger 法利用不同升温速率下,热失重一次微分曲线的峰值所对应的温度来计算活化能^[8]。Kissinger 法^[9]的基本经验方程为:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (1)$$

其中:β 为升温速率,单位:℃/min;T_m 为最大热失重速率时的热力学温度,单位:K;E 为活化能,单位:kJ/mol;R 为气体常数;A 为指前因子。以 ln(β/T_m²)-1/T_m 作图,根据拟合曲线的斜率和截距就可计算出 E 值和 A 值。

1.2.5.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa 法利用一定的转化率下,不同升温速率的热失重 TG 曲线中所得到的温度来计算活化能 E^[10]。其经验方程为:

$$\lg F(\alpha) = \lg \frac{AE}{R} - \lg \beta - 0.4567 \frac{E}{RT} - 2.315 \quad (2)$$

其中:α 为转化率;F(α) 为转化率函数;以 lgβ-1/T 作图,根据拟合曲线的斜率即可得到 E 值。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能分析

织物经过有机磷水性聚氨酯涂层剂及阻燃剂 SPEC-688 阻燃前后的垂直燃烧性能测试结果如表 1。

表 1 阻燃前后织物的垂直燃烧数据

样品	续燃时间/s	阴燃时间/s	损毁长度/cm
1	16.0	0	30.0
2	0	0	4.5
3	0	0	6.3

注:1 为未阻燃织物;2 为阻燃水性聚氨酯整理织物;3 为阻燃剂 SPEC688 整理织物。

从表 1 可以看出,未阻燃整理的涤纶织物在引燃后,完全燃烧。而经过有机磷水性聚氨酯涂层整理后的涤纶织物续燃时间为 0,损毁长度为 4.5 cm,阻燃效果较好,能够达到国家 B1 级水平。市场上的阻燃剂 SPEC688 整理后的织物,损毁长度为 6.3 cm,较阻燃水性聚氨酯涂层整理的织物效果较差。因此,从与阻燃剂 SPEC688 的阻燃效果比较得出,经过有机磷阻燃水性聚氨酯涂层整理的涤纶织物阻燃效果较好。

2.2 热重分析

热失重是表征聚合物热稳定性的一个重要方法^[11]。对未阻燃整理和经过有机磷水性聚氨酯阻燃整理的涤纶织物进行热失重测试,得到的曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看到,未阻燃整理涤纶织物的热分解只有一个阶段,其初始降解温度为 299℃,最大分解速率时的温度为 438℃,到 500℃ 时基本分解完毕。而经过阻燃整理的织物热分解明显分为两个阶段,第一阶段初始分解温度为 200℃,与未阻燃织物相比,起始分解温度提前了 99℃,最大分解速率时温度为 340℃;第二阶段为主要分解阶段,起始分解温度为 353℃,最大分解速率时温度为 433℃,到 600℃ 基本分解完毕。在 600℃ 时,与未阻燃织物的残炭率 13.8% 相比,阻燃整理的织物残炭率为 12.6%,下降 0.7%。

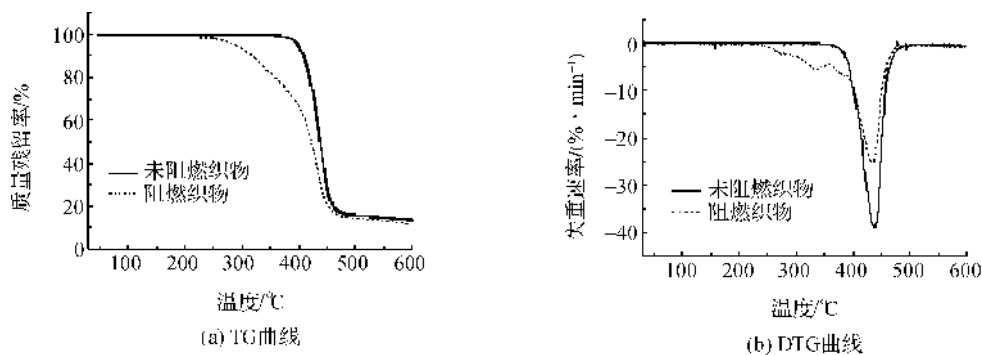


图1 涤纶织物阻燃前后在氮气中的 TG(a)和 DTG(b)曲线

阻燃整理织物在受热的条件下,除织物自身热分解外,还有阻燃 WPU 成分的分解。200~353℃时, WPU 主链上氨基甲酸酯分解成多元醇与异氰酸酯,然后进一步分解为烯烃、胺类和 CO_2 。而阻燃剂在受热情况于 145~350℃发生 P—C 键断裂。因此热重

曲线上出现新的缓慢热解阶段,使织物快速热降解阶段缩短,最大分解速率降低,表现良好的阻燃性能。

2.3 热降解活化能研究

在不同的加热速率(5、10、20、40℃/min)下,阻燃前后涤纶织物的 TG 及 DTG 曲线如图 2 和图 3。

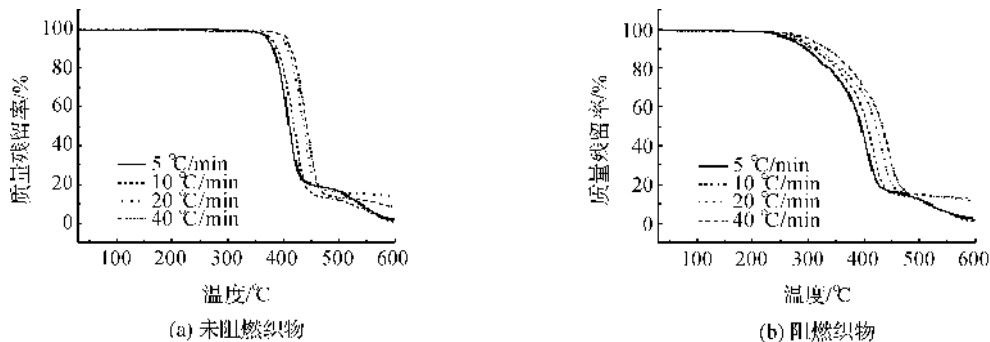


图2 涤纶织物阻燃前后在不同升温速率下的 TG 曲线

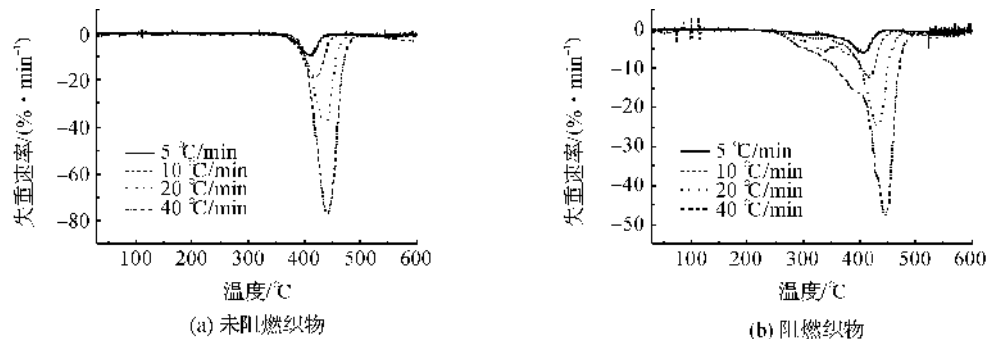
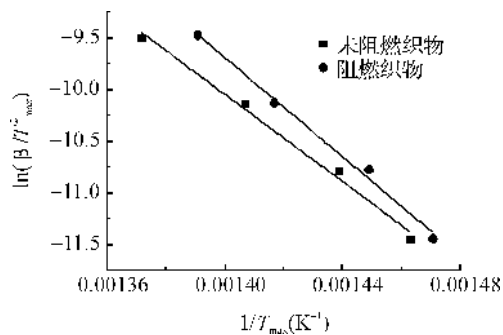


图3 涤纶织物阻燃前后在不同升温速率下的 DTG 曲线

图 2 和图 3 是涤纶织物阻燃前后在 4 个升温速率下的 TG 和 DTG 曲线,从曲线中可以找出最大分解速率时的温度 T_{max} 及在不同转化率下的分解温度 T 等。根据这些数据并结合 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法的经验方程式(1)(2)画出它们的曲线图,然后比较阻燃前后织物的表观活化能,分析其降解过程。

2.3.1 Kissinger 法

采用 Kissinger 法对阻燃前后涤纶织物的 TG 数据进行分析,以 $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2) - 1/T_{\text{max}}$ 作图,并对曲线线性拟合得到图 4。从图 4 中通过直线斜率和截

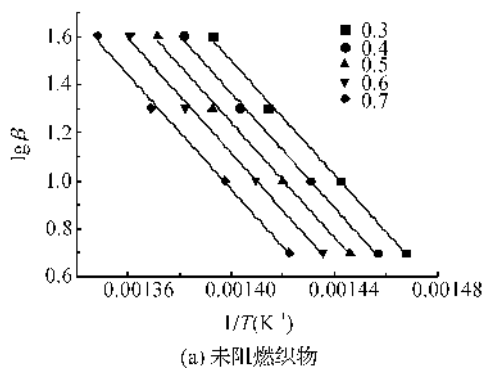
图4 阻燃整理前后涤纶织物的 $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2) - 1/T_{\text{max}}$ 曲线图

距计算得到阻燃前后涤纶织物的活化能 E 和指前因子 A , 结果如表 2。

表 2 由 Kissinger 法得到的涤纶织物阻燃前后的动力学参数

样品	$E/(\text{kJ/mol})$	指前因子 A	线性系数 r
未阻燃织物	175.52	6.27×10^{12}	0.996 3
阻燃织物	199.26	5.52×10^{14}	0.997 2

由图 4 和表 2 可知,经 Kissinger 法拟合得到的直线线性相关系数均在 0.99 以上,线性相关较好,说明该方法较好地模拟了涤纶织物阻燃前后的动力学参数。未阻燃涤纶织物的表观活化能为 175.52



kJ/mol,经水性聚氨酯阻燃整理后的涤纶织物其表观活化能有明显提高,达到 199.26 kJ/mol,活化能提高了 13.7%。这说明相对于未阻燃涤纶织物,阻燃后的涤纶织物在主要降解阶段不易发生降解,织物在高温区的热稳定性提高,能有效减缓织物燃烧时火焰的传播速率,从而提高织物的阻燃性能。

2.3.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa 法以 $\log\beta-1/T$ 作图,得到未处理涤纶织物和阻燃处理涤纶织物拟合的直线分别如图 5 所示,根据公式计算得到的活化能如表 3。

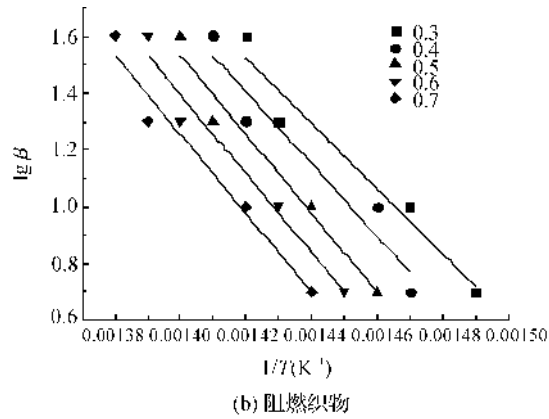


图 5 涤纶织物阻燃前后的 Flynn-Wall-Ozawa 曲线

表 3 由 Flynn-Wall-Ozawa 计算得到的阻燃前后织物活化能

α	未阻燃织物		阻燃织物	
	$E/(\text{kJ/mol})$	r	$E/(\text{kJ/mol})$	r
0.3	215.53	0.998 3	216.55	0.976 8
0.4	217.11	0.998 6	231.86	0.964 8
0.5	217.70	0.998 7	252.95	0.984 5
0.6	217.28	0.998 8	252.95	0.984 5
0.7	217.13	0.998 4	252.95	0.984 5

由表 3 可知,经 Flynn-Wall-Ozawa 法得到的数据的相关性好,未处理涤纶织物的相关性系数在 0.99 以上,阻燃处理涤纶织物的相关系数达到了 0.96 以上,说明该方法较好地模拟了阻燃前后涤纶织物的动力学参数。未阻燃织物的表观活化能平均值为 216.95 kJ/mol,而经阻燃整理后的涤纶织物表观活化能平均值为 241.45 kJ/mol, E 值与 Kissinger 法计算的结果较接近。结果表明了阻燃后的涤纶织物具有较好的热稳定性。

3 结 论

采用阻燃中间体 DOPO-HQ 对水性聚氨酯改性,对涤纶织物阻燃整理后,织物垂直燃烧测试的阻

燃效果能达到国标 B1 级水平,热重分析发现阻燃后的涤纶织物初始降解温度较未阻燃织物提前了,快速热降解阶段缩短,最大分解速率降低 23.1%;热降解动力学分析表明阻燃后的涤纶织物其在降解阶段的表观活化能 E 高于未阻燃织物,显示出了较好的热稳定性。

参考文献:

[1] 牛明军,曹国华,王雅静,等. 阻燃 PET 的热降解动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 174-177.
[2] Chen L, Wang Y Z. Aryl polyphosphonates: usefull halogen-free flame retardants for polymers[J]. Materials, 2010, 3 (10): 4746-4760.
[3] Didane N, Giraud S, Devaux E, et al. Development of fire resistant PET fibrous structures based on phosphinate-POSS blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(6): 879-885.
[4] Well E D, Levchik S V. Flame retardants in commercial use or development for textiles [J]. Journal of Fire Sciences, 2008, 26(3): 243-281.
[5] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 213-220.
[6] 李 芬, 罗运军, 李晓萌, 等. 磷-氮改性水性聚氨酯在

- 涤纶织物上的阻燃研究[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(4): 716-720.
- [7] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 34(10): 1068-1133.
- [8] 黄年华, 张 强, 李治华. 侧基含磷共聚酯的热降解动力学及热稳定性[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(2): 105-108.
- [9] 姚 亮, 丁 军, 瞿保钧, 等. 丙烯酸化环状磷腈/环氧丙烯酸酯 UV 固化体系热降解动力学研究[J]. 化学学报, 2005, 63(19): 1834-1840.
- [10] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2008: 54-59.
- [11] Zhang X, Zhang L P, Wu Q, et al. The influence of synergistic effects of hexakis (4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene and POE-g-MA on anti-dripping and flame retardancy of PET [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(3): 993-999.

Study on Thermal Degradation of Organic Phosphorus Waterborne Polyurethane for Inflaming Retarding of Polyester Fabric

YIN Dong-xu^a, HU Yi^{a,b}, LIU Jin-qiang^{a,b}, CHEN Yan-li^a, SHEN Zhen^a

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To study flame retardant property and thermal degradation of new waterborne polyurethane on polyester fabric after flame-proof treatment, vertical combustion method was used to test the flame retardant efficiency. Thermogravimetry method was applied to analyze thermal weight loss behavior of polyester fabric in nitrogen before and after inflaming retarding, and thermal degradation kinetics behavior of fabric under different heating rates. Two kinetic models of Kissinger method and Flynn-Wall-Ozawa method were used to research thermal degradation kinetics parameters and thermal stability of the fabric of polyester fabric. It is found that compared with untreated polyester fabric, flame retardant property of fabrics after inflaming retarding is good enough to reach the national B1 level; the initial thermal decomposition temperature is ahead of time, decomposition temperature range becomes larger, the maximum decomposition speed decreases by 23.1%; the activation energy of treated polyester fabric rises in degradation stage, and it shows better thermal stability.

Key words: waterborne polyurethane; polyester fabric; thermal degradation kinetics; flame retarding; Kissinger method; Flynn-Wall-Ozawa method

(责任编辑: 许惠儿)