

接枝阻燃改性羊毛织物的性能测试

杨晓琴¹ 顾欣² 邓桦³

(1. 天津市针织技术研究所,天津 300193;

2. 江苏苏美达集团有限公司,南京 210018;

3. 天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘要:采用化学接枝聚合技术对客舱用羊毛织物进行阻燃接枝改性,分别利用傅里叶变换红外光谱仪、X射线仪、极限氧指数测定仪、热分析仪等对接枝羊毛织物的结构和性能进行分析测试。结果表明:经阻燃接枝处理后,羊毛织物的燃烧性能大大提高,极限氧指数可以达到32%;通过红外光谱和X射线能谱分析可知,乙烯基单体接枝在纤维表面;通过扫描电子显微镜和原子力显微镜也可看出,单体与羊毛织物发生了反应;通过接枝前后羊毛织物的热重分析可知,经阻燃整理后羊毛织物的最大分解处温度降低了近25℃,而且裂解结束时接枝羊毛织物的残渣量远远高于未处理织物。

关键词:羊毛织物 接枝共聚 阻燃 烯丙基磷酸二乙酯

中图分类号:TS195.5

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2015)04-0039-05

接枝共聚是指在大分子链上通过化学键结合适当的支链或功能性侧基的一种反应。这种反应首先要形成活性接枝点,一般使用引发剂或催化剂为接枝共聚提供活性种,然后产生接枝点,聚合后便形成了接枝共聚物。引发的方法有很多,引发剂的种类也较多,主要分为物理引发和化学引发,这都是为了使大分子链上产生活性自由基,从而促使单体接枝反应的进行^[1-3]。

采用接枝共聚法对羊毛进行改性是一种可行且有效的方法。本试验将合成出的目标单体烯丙基磷酸二乙酯(DEAP)通过自由基共聚方法应用于客舱用羊毛织物,从而提高其阻燃性能,并探讨了阻燃整理前后羊毛织物的各项性能指标^[4]。采用的引发手段为化学法。

1 试验部分

1.1 材料

原料:羊毛织物(客舱用),厚度0.677 cm,

经密372根/10 cm,纬密298根/10 cm。

药品:烯丙基磷酸二乙酯(DEAP)(实验室自制)。

1.2 试验方法

1.2.1 预乳化方法

由于DEAP不溶于水,接枝前先将其进行乳化处理。在烧杯中加入所需水、DEAP和乳化剂,在高速乳化机上以转速10 000 r/min搅拌5 min,然后测试预乳化液的稳定性能,选取最优乳化工艺。

1.2.2 接枝试验方法

配制不同的整理液,将羊毛织物浸渍于不同质量分数(相对于羊毛织物)的DEAP分散体系中。调整好浴比,调整到所需pH值;将反应体系密闭,置于恒温水浴锅中;升温到所需温度,升温速度为2℃/min,在所需温度下保持一定时间。然后将羊毛织物取出,用温水洗2次,再用冷水冲淋,挤掉部分水分,最后烘干。

1.3 接枝织物性能测定

1.3.1 接枝率

处理后羊毛织物的增重率 W 用百分率表示,其计算方法如下:

$$W = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中: W_0 ——接枝前织物质量(g);

收稿日期:2013-11-21

作者简介:杨晓琴,女,1988年生,在读硕士研究生。研究方向为羊毛织物后整理。

通信作者:邓桦, E-mail: dengh2@126.com

W_g ——接枝后织物质量(g)。

1.3.2 极限氧指数和损毁长度

采用 HC-2C 型极限氧指数测定仪和 CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪分别测定接枝前后羊毛织物的极限氧指数(LOI)与损毁长度。

1.3.3 红外光谱分析

采用德国布鲁克公司的 TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱仪分析接枝样品的化学结构。

1.3.4 能谱分析

采用日本日立公司的 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜自带的 X 射线能谱测量仪,通过能量色散分析法测定接枝前后羊毛织物上的相对元素含量。

1.3.5 表面形貌表征

采用捷克 FEI 公司的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜来表征接枝前后羊毛织物的表面形貌,加速电压为 10 kV。

1.3.6 羊毛鳞片层厚度

采用 CSPM 5500 型原子力显微镜(AFM) 扫描纤维表面,测量羊毛鳞片层厚度及损毁情况。

1.3.7 热重分析

采用 NETZSCH STA 409 PC/PG 型热重分析仪分析接枝阻燃改性前后羊毛织物的热学性能。

1.3.8 阻燃耐久性

测试接枝阻燃整理后织物水洗 10 次和 30 次后的阻燃性能(浴比 1:50、50℃、20 min→冷水洗→烘干)。

2 结果与讨论

2.1 接枝率

在接枝共聚反应中引发剂起着关键性作用,其受热分解成自由基引发烯类单体自由基聚合,主导反应进行。引发剂的种类很多,本试验主要使用过氧化物引发剂,分别为无机过氧化物引发剂[过硫酸钾(KPS)、高锰酸钾(PP)]和有机过氧化物引发剂[过氧化二苯甲酰(BPO)]。

试验条件:引发剂质量分数 1% (按羊毛织物的质量计),pH 值 3,单体质量分数 100% (按羊毛织物的质量计),浴比 1:30,温度 100℃,时间 60 min。引发剂种类对接枝的影响结果见表 1。

表 1 引发剂种类对接枝的影响

引发剂	接枝率/%	LOI/%	备注
KPS	3.40	31.0	织物泛黄
PP	4.83	32.5	泛黄严重
BPO	4.37	32.0	基本无影响

注:未整理羊毛织物的 LOI 为 25%。

由表 1 可知,无机过氧化物引发剂对织物表面损伤较大,而有机过氧化物引发剂 BPO 几乎不影响织物表面色光。这可能是因为有机过氧化物引发剂易溶于水,相较于有机过氧化物有更强的氧化性能,与织物表面反应更加剧烈^[5-6]。同时 BPO 引发的接枝羊毛织物的接枝率也较高,LOI 达到 32%。所以选用 BPO 为本试验自由基引发剂。

2.2 极限氧指数和损毁长度

接枝后羊毛织物的阻燃性能见表 2。接枝后织物的 LOI 增大,损毁长度减小。

表 2 接枝前后羊毛织物的阻燃性能

样品	LOI/%	损毁长度/mm
接枝前	25.0	烧穿
接枝后	32.0	78

2.3 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对接枝前后羊毛织物的化学结构进行表征,结果如图 1 所示。

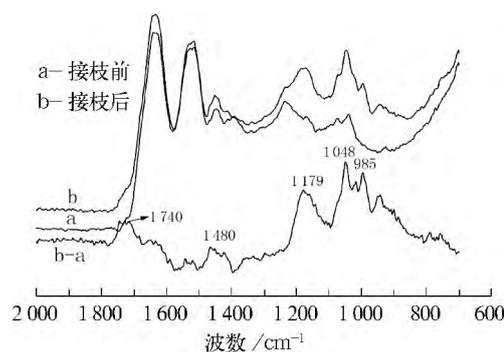


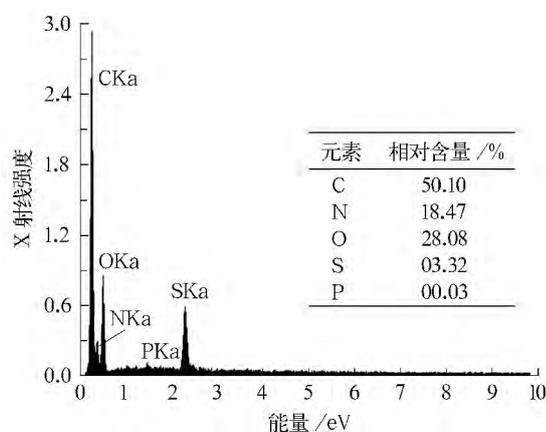
图 1 接枝前后羊毛织物的红外谱图

由图 1 可以看出,在 1700 和 1500 cm^{-1} 处接枝前织物与接枝后织物有共同的吸收峰,这是纤维中 N—H 键弯曲振动吸收峰。接枝后织物相对于接枝前织物在 1179 cm^{-1} 处有强吸收峰,这是接枝于羊毛织物上的阻燃单体 DEAP 中 P=O 键的伸缩振动引起的,在 1048 和 985 cm^{-1} 处吸收峰为接枝单体 P—O 键的伸缩振动吸收^[7]。因此,可以表

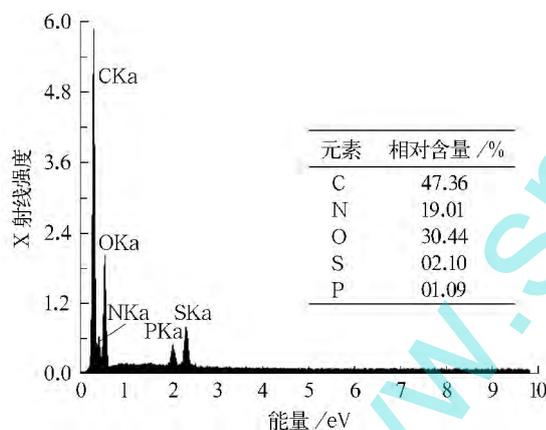
明 DEAP 阻燃单体接枝到羊毛织物的表面,从而使羊毛具备阻燃效果。

2.4 能谱分析

图2为通过能量色散分析测得的接枝前后羊毛织物的X射线能谱图。图中表示了接枝前后羊毛织物的元素相对含量。



(a) 接枝前



(b) 接枝后

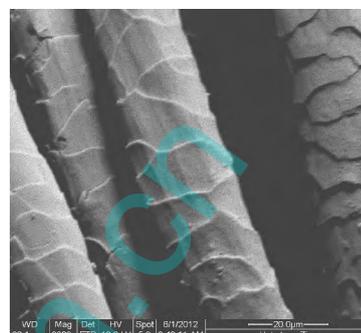
图2 接枝前后羊毛织物的元素相对含量

由图2可知,羊毛织物上主要含有C、N、O、S四种元素,接枝前羊毛织物上几乎不含P,而经DEAP单体接枝后羊毛织物的含P量明显上升,其相对元素含量为1.09%。使用这种技术测得的P含量为相对值,并不能精确反映出织物上的真正P含量,但是可以反映出织物表面的大概元素分布。

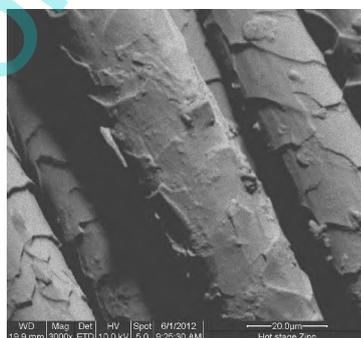
2.5 表面形貌表征

阻燃接枝前后羊毛织物纤维的表面形貌如图3所示。从图中可清楚地看出,接枝前羊毛织物的纤维表面为鳞片状且具有完整的表面形态结构,

接枝后纤维的表面形态明显受到破坏,鳞片层分解,这可能是因为整理浴温度过高和单体接枝反应导致毛纤维鳞片层破坏。同时在纤维鳞片层上局部附着有一层化合物,可能为乙烯基阻燃单体或其聚合物。



(a) 接枝前



(b) 接枝后

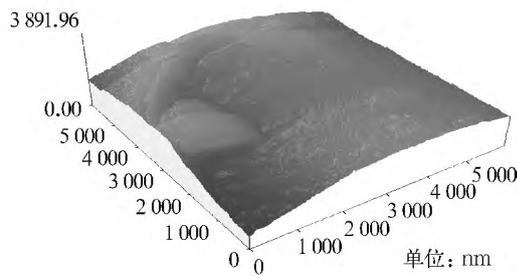
图3 接枝前后羊毛织物纤维的SEM图

2.6 羊毛鳞片层厚度

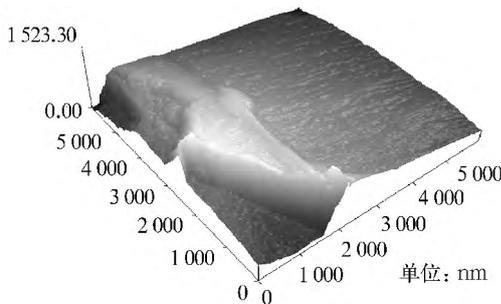
图4和图5为接枝前后羊毛纤维表面的3D微观模型。通过内置程序可计算出鳞片层厚度,接枝前羊毛纤维的鳞片层厚度约为660 nm,而接枝后纤维的鳞片层厚度约为520 nm,鳞片层受到腐蚀而变薄。此外,仔细观察可以发现鳞片层表面出现细小沟槽,深度约为20 nm,不像接枝前的鳞片层表面那么光滑。图4(b)中接枝后羊毛纤维鳞片的衔接处有一个很大的厚度落差,达到900 nm,并且与其相接的鳞片处出现一个表面平滑的高度差,与羊毛鳞片层形状不同,因此推断可能是少量单体聚合物附着于鳞片层缝隙中,致使其看起来像是鳞片层增大。

2.7 热重分析

分别对接枝前后羊毛织物进行热重分析,得到



(a) 接枝前



(b) 接枝后

图 4 接枝前后羊毛纤维表面微观形貌图

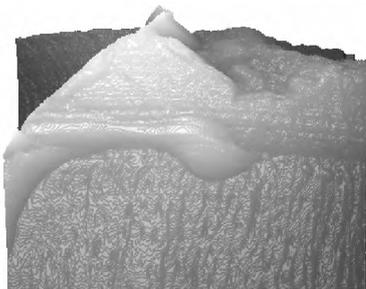


图 5 接枝后羊毛纤维鳞片层局部微观形貌图

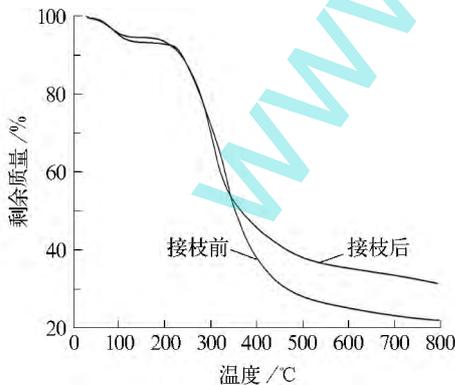


图 6 接枝前后羊毛织物的 TG 分析图

TG 和 DTG 曲线,见图 6、图 7,热重分析数据见表 2。

由图 6 和图 7 可以看出,接枝前后羊毛织物的

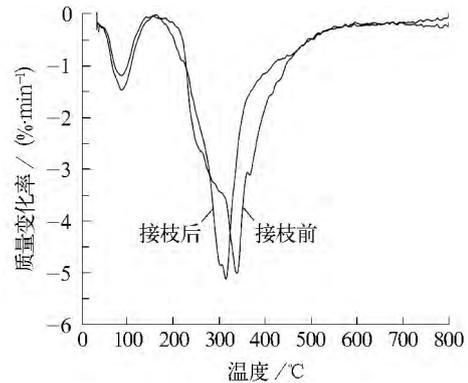


图 7 接枝前后羊毛织物的 DTG 分析图

表 2 接枝前后羊毛织物热重分析数据

样品	t_i / °C	t_{max} / °C	成炭量/ %	失重温度范围/ °C	失重率/ %
接枝前织物	253.5	338.1	21.80	33~150	6.91
				150~372	48.56
				372~800	22.73
接枝后织物	250.9	314.2	31.26	33~145	5.62
				145~354	41.70
				354~800	21.42

注: t_i 为起始分解温度; t_{max} 为最大分解处温度。

燃烧过程都具有三个重要失重阶段: ①脱水阶段,即羊毛脱去其吸附的水分。②热解阶段(150~372 °C),羊毛的自身热解。由 DTG 图可以看出,接枝后织物的最大分解处温度和起始分解温度都低于接枝前织物,且质量损失率也较低。这可能是因为相对低分解温度的含磷阻燃单体接枝到纤维上,使接枝后羊毛织物的分解温度降低,质量损失率减小。③成炭阶段(372~800 °C),此阶段为羊毛热解后成炭过程。由图 6 可明显看出,接枝后织物的成炭量(31.26%)要远大于接枝前织物的成炭量(21.80%),这是由于温度的升高,含磷阻燃单体受热分解生成非燃性液态膜的磷酸,磷酸又进一步脱水生成偏磷酸,最后生成玻璃态的聚偏磷酸。而磷酸液态膜起到隔绝氧气的作用,聚偏磷酸同时也是强脱水剂,使聚合物脱水炭化,从而形成石墨状炭素包覆膜,所以织物受热后残渣剩余量增加。

2.8 阻燃耐水洗性

由表 3 可以看出,接枝后羊毛织物水洗 10 次和 30 次后其阻燃性能良好。洗涤 30 次后,其极限氧指数仍在 27% 以上,即接枝阻燃整理后羊毛织物的阻燃耐久性很好。

表3 织物阻燃整理后的耐水洗性

样 品	LOI/%		
	未水洗	水洗 10 次	水洗 30 次
未接枝羊毛织物	25.0	25.0	25.0
接枝羊毛织物(接枝率 6%)	32.0	30.5	29.0

3 结语

(1) 阻燃接枝处理后,羊毛织物的燃烧性能大大改善,织物的 LOI 较未处理羊毛织物大幅提高。LOI 可达到 32%, 损毁长度为 78 mm, 具有较好的阻燃性能。并且织物洗涤 30 次后,其 LOI 仍在 27% 以上,遇火燃烧后仍可自熄,阻燃性能良好。

(2) 通过对接枝前后羊毛织物的红外光谱分析可知,阻燃接枝后羊毛织物上有明显的单体分子的吸收;通过 X 射线能谱测得接枝后纤维表面磷含量大大增加,说明阻燃单体接枝于纤维表面;通过扫描电镜对接枝前后羊毛织物表面形态的观察可看出,接枝后羊毛表面鳞片层部分分解,纤维局部附着有一层阻燃单体和共聚物,这都表明单体与羊毛织物发生了相互作用;通过原子力纤维镜观察阻燃整理前后羊毛纤维的表面细微形态,可以看出处理后羊毛纤维的鳞片层变薄,表面出现沟槽,并

且还有部分化合物附着于纤维上,从另一方面说明阻燃单体接枝于羊毛纤维上。通过对阻燃整理前后羊毛织物进行热重分析可知,接枝后羊毛织物的最大分解处温度降低了近 25 °C,且在 800 °C 裂解结束时,接枝羊毛织物的残渣量远远高于未处理织物。这符合磷系阻燃剂凝聚相的阻燃机理,即使织物燃烧也可减少可燃性气体的产生,并使织物脱水成炭,增大残渣炭含量。

参 考 文 献

- [1] 陈文,陈维国.羊毛的丙烯酰胺接枝增重及其性能研究[J].毛纺科技,2011(11):5-10.
- [2] 孟祥英.烯类单体与羊毛纤维的接枝共聚改性研究[J].纺织学报,2003,24(5):423-425.
- [3] 郑庆康.氧化还原体系引发 MMA 在羊毛上接枝的探讨[J].纺织学报,1990,11(4):155-157.
- [4] 吕亚非.自由基接枝聚合反应动力学分析[J].北京化工学院学报,1988,15(3):30-37.
- [5] 傅和青,黄洪,陈焕钦,等.引发剂及其对乳液聚合的影响[J].合成材料老化与应用,2004,3(3):39-42.
- [6] 刘勇,黄志宇,陆屹.自由基聚合引发剂研究进展[J].化工时刊,2005(3):35-39.
- [7] 盛季陶.金属配合物对毛织物阻燃整理的探讨[J].上海工程技术大学学报,2001,15(1):67-71.

The performance testing of wool fabrics modified by grafting

Yang Xiaoqin¹, Gu Xin², Deng Hua³

(1. Tianjin Research Institute of Knitting Technology; 2. Jiangsu Sumec Group Co., Ltd;
3. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University)

Abstract: In this experiment, a vinyl phosphorus-based monomer diethyl allylphosphonate (DEAP) was applied onto wool fabrics by graft copolymerization technique. The structures and properties of the wool treated with vinyl phosphate were characterized by IR spectroscopy, X-ray, limited oxygen index and thermogravimetric. The results show that the flame retardancy of wool is greatly improved, and the LOI can reach 32%. The infrared spectrum analysis and X-ray energy spectrum analysis show that the vinyl monomer connects with the wool fabric. Through scanning electron microscope and atomic force microscope, it is shown that monomer and wool fabric had interaction. Thermal gravimetric analysis shows that after treated with vinyl monomer, the maximum decomposition temperature is reduced by 25 °C compared with the untreated wool fabric. In the end of decomposition, the char residue of grafted fabric is much more than that of untreated wool.

Keywords: wool fabric, graft copolymerization, flame retardancy, diethyl allylphosphonate