

阻燃粘胶纤维研究进展

李振辉¹, 李 霞², 于捍江³, 谢 龙^{1,3*}

(1. 中北大学 化学工程与技术学院, 太原 030051; 2. 中北大学 理学院, 太原 030051;

3. 唐山三友兴达化纤有限公司 研发中心, 唐山 063300)

摘要:简述了阻燃粘胶纤维的生产工艺和应用领域。阐述了粘胶纤维用阻燃剂的阻燃机理, 详细介绍了各类阻燃剂的发展状况, 并客观评价了各种阻燃剂的优缺点及未来发展趋势。在此基础上, 通过分析相关文献, 得出了不同阻燃工艺各自的技术特点和优势, 指出目前三种阻燃工艺仍然存在的问题, 并针对存在的问题采用多技术协同创新思维进行了阻燃工艺的设计, 最后对阻燃粘胶纤维的发展前景和其未来可能的发展方向进行了精炼概述。

关键词:阻燃粘胶纤维; 阻燃剂; 阻燃机理; 阻燃工艺; 发展前景

随着经济的发展, 人们对用于穿着和装饰品方面的化纤制品的性能和需求量不断提高。粘胶纤维的原材料为天然纤维素, 具有可再生、生物相容性好和绿色环保的特点, 且粘胶纤维作为纺织品具有吸湿性好、易染色、抗静电以及易于纺织等优势。粘胶纤维与其它大多数纺织品类类似具有易燃的缺陷, 其极限氧指数(LOI)只有 19%^[1], 这一缺陷对生命和财产带来较大的威胁。我国在纤维及其制品的燃烧性能出台了相应的标准和法规, 赋予粘胶纤维良好的阻燃性势在必行。

1 阻燃粘胶纤维概述

1.1 阻燃粘胶纤维的生产工艺

阻燃粘胶纤维的制备工艺主要有两种: 一种是在普通粘胶纤维纺丝工序之前将阻燃剂共混或键合到纤维素中, 然后通过纺丝工序制备获得; 另外一种是在纺丝工序结束后, 将阻燃剂通过物理或化学方法附着在粘胶纤维中。熟悉粘胶纤维的生产工艺对制备性能优良的阻燃粘胶纤维以及解决目前生产工艺存在的问题具有重要的理论指导意义。粘胶纤维的制备是以天然纤维素为原料, 先通过碱处理破坏大量的分子内和分子间氢键, 再通过与 CS₂ 反应生成纤维素磺酸酯, 之后经过混合、过滤、脱泡和熟化等一系列工序获得可纺性较高的纺丝粘胶; 纺丝过程是将粘胶在酸浴条件下通过纺丝机制得粘胶纤维; 再将其经过水洗、脱硫、漂白、酸洗和烘干等处理步骤, 即可制的品质良好的粘胶纤维。

1.2 阻燃粘胶纤维的应用领域

(1) 阻燃粘胶纤维由于具有吸湿性好、易染色、抗静电以及易于纺织等特点, 被广泛应用于特种防护领域。阻燃防护服是特种生产环境、消防、军队必不可少的服装制品, 在与火花短时间接触或有火险时, 能快速起到保护作用。

(2) 阻燃粘胶纤维与羊毛、锦纶、芳纶等其它高性能纤维混纺可制备兼具多种纤维优良性能的制品, 阻燃粘胶纤维的优良吸湿性和穿着舒适性、柔软滑爽的手感、明亮的色彩和良好的阻燃性能得以体现, 因而在高档内衣、家居装饰品领域具有较好的市场前景。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.04.005

收稿: 2018-07-25; 修回: 2018-12-19;

基金项目: 国家青年科学基金资助项目(21605133), 河北省博士后科研项目(B2016003028);

作者简介: 李振辉, 硕士, 从事阻燃粘胶纤维方面的研究。Tel: 18613580899, E-mail: 545257376@qq.com;

* 通讯联系人: 谢龙, 副教授, 研究方向为高分子材料的制备与应用。Tel: 13834515428, E-mail: xielong@nuc.edu.cn.

2 阻燃粘胶纤维的研究现状

2.1 阻燃粘胶纤维的阻燃机理

粘胶纤维燃烧的本质是纤维素裂解,普遍认为纤维素的裂解存在两个反应^[2]:脱水炭化过程和解聚过程。解聚过程中会生成不挥发的液体左旋葡萄糖,左旋葡萄糖继续裂解产生大量易燃的低分子量物质,再次形成焦炭。在有氧条件下,当温度达到或超过燃烧温度时,裂解产物发生氧化,燃烧放出大量热量,这些热量又引起更多的纤维素发生裂解,加速燃烧。

阻燃剂对高分子材料发挥阻燃作用主要是通过一系列切断燃烧路径的物理或化学变化来实现。对其阻燃机理的研究已经较为成熟并达成共识,概括起来主要存在以下四种阻燃途径,即减少热量作用、隔绝作用、抑制链反应作用和凝聚相阻燃作用^[3]。粘胶纤维与其它高分子材料在阻燃机理上存在一定的相似之处,然而对粘胶纤维的有效阻燃应针对纤维素的燃烧过程进行设计,理想的阻燃机理是在较低温度下阻燃剂分解产物促进如下两个过程:一是左旋葡萄糖裂解为低分子易燃物,使其提前溢出体系可降低易燃物浓度,减少热量释放;二是促进粘胶纤维脱水炭化,形成积碳保护层,阻止进一步燃烧。

2.2 粘胶纤维用阻燃剂研究进展

制备阻燃粘胶纤维的阻燃剂要根据纤维的使用环境和具体的生产工艺来决定。对于目前工业普遍采用的共混工艺,要求阻燃剂具有疏水性,防止阻燃剂在纺丝和使用过程中被水洗去;对于键合法工艺要求阻燃剂含有可反应官能团(能直接或借助中间体间接与纤维素的羟基反应),将阻燃剂通过化学键连接到纤维素大分子上。后处理工艺要求阻燃剂能够溶于渗透性较强的溶剂或以较小的颗粒分散在悬浮液中,通过渗透作用和物理吸附作用进入粘胶纤维内部或表面。随着科学技术的发展和环保意识的提高,阻燃剂的发展从单纯追求阻燃性向注重阻燃性并兼顾环保过渡,关于合成环保型阻燃剂和探索天然或生物材料应用于粘胶纤维的报道一直是方兴未艾,具有明显的时代特征。

最初,卤素化合物由于阻燃性能良好被广泛应用于粘胶纤维阻燃领域,如三-(2,3-二溴丙基)磷酸酯(TRIS)是一种高效的添加型阻燃剂。然而,这些含卤化合物在燃烧过程中会产生致癌物质,极大地限制了工业化应用^[4]。为了克服含卤阻燃剂的缺点,研究人员一直在积极探索适用于粘胶纤维的无卤阻燃剂。其中以含磷、氮为主的阻燃剂展现出良好的阻燃效率并已实现工业化应用^[5](如焦磷酸阻燃粘胶纤维已工业化)。其原因在于,含磷化合物可以经过脱水炭化形成保护层,从而阻止粘胶纤维进一步燃烧。含氮阻燃剂能吸收热量,产生不燃性气体,稀释纤维素分解过程中可燃气体的浓度。虽然含氮阻燃剂比含磷阻燃剂阻燃效率低,但含氮阻燃剂在燃烧过程中更环保,只释放少量的烟雾颗粒和有毒气体^[6],磷系阻燃剂潜在的问题是会造成一定程度的水体富营养化现象^[7]。磷、氮元素的协同阻燃作用可大大提升阻燃效率,从而减少阻燃剂添加量^[8]。

为了满足时代发展需求,研究者对其它阻燃剂进行了深入研究,发现硅系阻燃剂的有效成分 SiO_2 在燃烧后会在材料表面形成无定形硅保护层,从而隔绝氧气和热量传递。为了提高硅系阻燃剂与纤维材料的相容性,通常将阻燃剂颗粒纳米化来解决分散均匀性问题,但纳米颗粒易团聚增加了阻燃剂制备的难度和成本^[9]。

相对于卤素和含磷阻燃剂,天然矿物类纳米粒子和生物材料(如水滑石、动物蛋白和植物盐等)不会造成环境污染,易降解且与粘胶纤维相容性好。Zhang 等^[10]将海藻酸盐混入粘胶原液中纺丝制备阻燃粘胶纤维,相比于未经处理的普通粘胶纤维,其阴燃时间和损毁长度大大降低。Zhao 等^[11]将蛋白质溶液和六苯氧基环三磷腈加入粘胶原液中混纺,制备出一种新型阻燃蛋白粘胶纤维。六苯氧基环三磷腈的引入降低了粘胶纤维分解的初始温度,蛋白质的加入则提高了纤维的阻燃性,但这种阻燃粘胶纤维的吸湿能力较差。Jenny 等^[12]研究了不同 DNA 添加量对粘胶纤维阻燃性能的影响,实验发现,当 DNA 添加量为 10% 时,所制粘胶纤维便能够自熄,当添加量为 19% 时,纤维的阻燃性能最好,离开火焰会立即自

熄。这是由于 DNA 可吸收纤维燃烧所产生的热量并诱导纤维分解成碳,在分解过程中还能产生惰性气体抑制燃烧进程。

3 阻燃粘胶纤维的阻燃技术

目前制备阻燃粘胶的阻燃技术可归纳为如下三大类:物理共混法、化学键合法和后处理法。由于目前工业化采用的共混阻燃技术存在的问题是阻燃剂用量大(约为 20%)且与纤维素的相容性差,导致纺丝溶液的粘度和纤维材料的力学性能下降,纺丝难度加大。为此,开发设计工艺简单、阻燃剂用量少、环境友好的高效阻燃技术吸引了越来越多的关注。

3.1 物理共混法

共混阻燃改性是将添加型阻燃剂与粘胶原液均匀混合,经纺丝凝固成形制得阻燃粘胶纤维。物理共混法工艺简单且纤维制品的手感柔和,目前工业应用广泛且工艺成熟。但该法生产的纤维阻燃耐久性差,经长时间磨损或随着洗涤次数的增多,阻燃剂很容易流失脱落,且物理机械性能随阻燃剂添加量的增加有所下降^[13]。这是由于疏水性阻燃剂与纤维素大分子的相容性差,且二者之间缺乏强的结合力。为此,研究者采用了不同的方法解决这些问题。

(1)采用对纤维素有较强吸附力的阻燃剂

利用滑石粉的片层结构增强对纤维素的结合力(纤维素链段插层到片层结构中),Li 等^[14]将硅酸盐滑石粉加入粘胶纤维原液中纺丝制备阻燃粘胶纤维。当纤维中 SiO_2 负载量达到 20%时,材料 LOI 值最高达到 27%,锥形量热实验显示,放热速率(PHRR)和总放热量(THR)比普通粘胶纤维均降低,SEM 显示,燃烧后的阻燃粘胶纤维产生了致密的碳层。

(2)表面改性处理

在共混粘胶原液中加入适量的表面活性剂可提高阻燃剂与粘胶纤维的相容性。表面活性剂自身带有双亲基团(即亲水亲油基团),而阻燃剂为疏水性的,粘胶原液为碱性水溶液,表面活性剂加入纺丝原液后,提高了阻燃剂在纺丝原液中的相容性,以更小的颗粒分散在纺丝液中,不易堵塞纺丝孔。张瑞文等^[15]将合成的氮硅系复合阻燃剂混入纺丝原液中,并加入 L-3 型表面活性剂进行纺丝制作阻燃粘胶纤维。测试表明,纤维的阻燃性能良好,其纤维强度明显提升,纤维湿强与普通粘胶纤维非常接近。

(3)加入偶联剂

偶联剂自身带有两种活性基团,其中一端和阻燃剂结合,另一端则与粘胶纤维结合。通过偶联剂的桥连作用,阻燃剂和粘胶纤维牢固地结合在一起,提升了粘胶纤维的阻燃耐久性和阻燃效率。Liu 等^[16]为了提高阻燃粘胶纤维的洗涤耐久性,在混有阻燃剂的纺丝原液中加入自制的氨丙啶系列偶联剂。所制阻燃粘胶纤维的阻燃效率明显提高;洗涤 30 次后,LOI 值仍可维持在 27%左右。

3.2 化学键合法

化学键合法是指在纤维素纺丝之前,把含磷、硫和卤素等阻燃元素的可反应型阻燃剂分子作为阻燃结构单元引入到大分子链上,再经纺丝过程制成阻燃粘胶纤维。该工艺由于阻燃剂以化学键的形式键合到粘胶纤维上,具有永久阻燃性。目前化学键合法又可大致分为两种。

(1)直接接枝反应:所用的阻燃剂含有的官能团可以和粘胶纤维上羟基发生化学反应,使纤维获得永久阻燃性能。Wang 等^[17]用 2,2-二甲基-1,3-丙二酰胺甲氧基磷酸酯(DPAMP)接枝反应制得了机械性能良好且耐洗的阻燃粘胶纤维,经过正交实验得出接枝率最高的优化工艺条件,图 1 为其化学反应方程式。Bychkova 等^[18]用磷酸酯化羟甲基三聚氰胺作为阻燃剂与纤维大分子进行自由基接枝聚合,制备的阻燃粘胶纤维燃烧后成炭率增加了 15%到 20%。

(2)间接接枝反应:要引入的阻燃剂上没有可以和纤维素羟基反应的官能团,而是利用中间物质将阻燃剂与粘胶纤维连接起来。Mazeyar 等^[19]使用乙烯基磷酸为交联剂,二苯甲酮作为催化剂,在紫外光照

(2)溶胶-凝胶法(sol-gel):研究者利用 sol-gel 合成纳米级阻燃剂并用其对粘胶纤维进行后处理,相对于浸渍法来说,阻燃剂在粘胶纤维表面有更好的分散性,阻燃效率更高,且阻燃耐久性较强。Jelena 等^[25]使用 sol-gel 法合成了一种含有 P、N、Si 元素的纳米级磷酸盐阻燃剂,并将其涂覆于粘胶纤维表面。对比传统的有机磷酸盐阻燃剂,此法得到的阻燃粘胶纤维燃烧过程中不产生甲醛且材料具有一定的疏水性,其涂层耐热性和热氧化稳定性均强于普通的有机磷酸盐阻燃粘胶纤维。Silvo^[26]用 NaOH 溶液首先对粘胶纤维进行预处理,再通过溶胶-凝胶技术使粘胶纤维生成纳米级 SiO_2 薄层,硅层可以侵入纤维内部且附着牢固,纤维的分解温度较普通浸渍法提前 20°C ,成碳率增加了 19%。

(3)逐层自组装法(LbL)是一种有效的材料改性方法,通过将材料交替浸渍在分别带正负电荷的两种溶液中,使两种溶质在材料表面交替沉积为纳米薄层从而达到材料改性的目的,能够形成多层厚度均匀的纳米级阻燃剂薄膜,可给粘胶纤维中引入两种阻燃剂,起到协同阻燃的作用。Pan 等^[27]通过水热法制备了 $\text{MgAl-NO}_3\text{LDH}$,用甲酰胺将其剥离成带正电荷的纳米片,然后运用 LbL 法将粘胶纤维交替浸入 MgAl-LDH 悬浮液和海藻酸盐溶液中,使两种物质交替沉积在纤维表面形成纳米涂层。垂直燃烧试验显示,负载有 20 个双层的粘胶纤维燃烧后可保留 70% 的纤维结构。阻燃剂负载量为纤维素质量的 3.52% 时,阻燃粘胶纤维的 PHRR 降低了 34.6%,THR 下降了 25.6%,CO 等有毒气体的产生量明显减少。

(4)自组装包结技术:在药物制品上已广泛使用的主客体自组装包结技术也被用于制作阻燃粘胶纤维领域。通过静电力、疏水力或氢键作用使阻燃剂客体进入带有空腔的大环分子内,再用包结物的水溶液去处理粘胶纤维,以此来提高阻燃剂与粘胶纤维的相容性。Okeil 等^[28]在不同的反应时间和磷酸脲(UP)浓度下制备了磷酸脲/ β -环糊精包结物,再将粘胶纤维浸渍在包结物溶液中制备阻燃粘胶纤维。研究发现,添加环氧氯丙烷能够促进包结物生成,若在包结物的水溶液中加入中链甘油三酯(MCT),可加快包结物在粘胶纤维表面的沉积。TGA 结果表明,处理过的织物燃烧质量损失明显低于普通粘胶纤维织物。

(5)多种技术协同作用:Casale 等^[29]将后处理和化学改性结合起来,首先利用 LbL 法使 DNA 和壳聚糖交替沉积在粘胶纤维上,然后再利用紫外线对材料进行固化处理,使大分子永久接枝在粘胶纤维上。锥量实验表明,纤维的 THR 和 PHRR 明显下降,且具有良好的火焰自熄性、抗菌性和洗涤耐久性。多技术协同作用为制备高性能阻燃粘胶纤维提出了可借鉴的设计思路和实践指导。

综上所述,化学键合法得到的粘胶纤维阻燃性能持久稳定。但是,由于纤维素含有大量的羟基,要求化学反应过程中严格控制交联反应的发生,故工艺相对复杂,且交联反应影响产品的柔顺性和力学性能。后处理法中浸渍法工艺简单,但大部分阻燃剂只是附着在纤维表面,且阻燃剂与纤维的结合力弱易脱落,需要使用大量的阻燃剂;通过层层自组装、溶胶-凝胶和化学反应改进后处理法的工艺则相对复杂,目前没有实现工业化应用。相对于化学键合法和后处理法工艺,物理共混工艺简单更容易实现工业化,而提高阻燃剂与纤维素的之间的相容性和结合力是解决物理共混工艺阻燃剂用量大且易脱落问题的关键环节。借鉴本领域的研究结果和启示,这一问题可通过对阻燃剂的设计合成或预处理、对共混阻燃技术的改进加以解决,如合成含有大量羟基并含有阻燃单元的线形高分子阻燃剂。采用后处理工艺使用的自组装包结物技术改进共混工艺,这两种改进技术都能提高阻燃剂与粘胶纤维的结合力且工艺简单。

4 阻燃粘胶纤维的前景及展望

随着高效环保的阻燃剂的研发和应用以及阻燃技术的不断提高,穿着舒适、持久阻燃的粘胶纤维纺织品会受到越来越多的青睐;且随着安全意识和阻燃织物法规的不断提高和完善,阻燃粘胶纤维应用范围 and 市场需求进一步扩大。

从国内外发展趋势来看,未来阻燃粘胶纤维的研制将着重强调这几方面:

(1)根据阻燃工艺对阻燃剂的要求,除具有较高的阻燃性能外还应具有较好的结合力,设计合成纤维素衍生物阻燃剂(与粘胶纤维具有良好的相容性)或线形大分子阻燃剂(通过缠绕提高结合力)。另外,各类天然、生物类阻燃剂在制备和使用过程中不会对环境造成危害,作为阻燃剂具有潜在的应用前景。

(2)将多种阻燃剂进行复配,发挥协同作用。可以是不同类型阻燃剂间的复配,如天然和合成阻燃剂的复配可减少合成阻燃剂的用量;小分子和线性高分子阻燃剂的复配既能起到阻燃作用,还可以增强纤维的力学性能。

(3)制备阻燃粘胶纤维的工艺各有优缺点,不能同时满足阻燃剂和纤维的相容性、结合力、可纺性和工业化低成本的要求。对阻燃工艺的改进优先以共混工艺为基础,引入后处理法和键合法工艺中对阻燃剂的处理技术,如自组装技术处理后的阻燃剂可借助自组装作用力加强阻燃剂与纤维的结合力。

参考文献:

- [1] Xue Z, Zhang W, Yan M. Rsc Adv, 2017, 7 (41): 25253~25264.
- [2] Ebeling H. Finland. EP2110467, 2010.
- [3] 夏郁葱. 纺织学报, 2012, 33 (6): 129~135.
- [4] Hettich B V, 睦伟民. 纺织特品技术, 1985, S1: 3~13.
- [5] 刘方方, 可同欢, 邵志轩, 李海方. 河北科技大学学报, 2011, 32(5): 496~499.
- [6] 赵新颖. 阻燃粘胶纤维生产新工艺研究, 北京, 北京化工大学, 2008.
- [7] Lecoeur E, Vroman I, Bourbigot S. Polym Degrad Stabil, 2001, 74 (3): 487~492.
- [8] Li H W, Ren Y L. J Taiwan Inst Chem E, 2016, 23: 2689~2700.
- [9] Alongi J, Tata J, Carosio F. Polymers-Basel, 2014, 7 (1): 47~68.
- [10] Zhang X S, Xia Y Z, Shi M W. Chinese Chem Lett, 2018, 29 (3): 489~492.
- [11] Zhao Z, Bao W, Di Y. J Ind Text, 2016, 47 (2): 233~251.
- [12] Alongi J, Carletto R A, Di A B. Carbohydr Polym, 2013, 96 (1): 296~304.
- [13] Horrocks A R. Polym Degrad Stabil, 2011, 96 (3): 377~392.
- [14] Li C X, Ji Q, Song C C. Adv Mater Res, 2014, 884~885: 208~211.
- [15] 张瑞文, 崔世忠, 刘承修. 中国阻燃, 2010 (5): 8~11.
- [16] Liu F F, Ke T H. Adv Mater Res, 2011, 287~290: 2598~2601.
- [17] Wang L H, Ren Y L, Wang X L. Cellulose, 2016, 23 (4): 1~12.
- [18] Belyaeva O A, Bychkova E V, Panova L G. Fibre Chem, 2008, 40 (6): 510~512.
- [19] Gashti M P, Almasian A. Compos Part B-Eng, 2013, 45 (1): 282~289.
- [20] Ling X U, Cheng B W, Ren Y L. Front Mater Sci, 2010, 4 (4): 402~406.
- [21] Wang X, Zhang Y, Lv L. Appl Surf Sci, 2016, 363 (24): 189~196.
- [22] Reddy P R S, Agathian G, Kumar A. Radiat Phys Chem, 2005, 72 (4): 511~516.
- [23] Lv W, Li Q, Zhao Z. Integr Ferroelectr, 2014, 151 (1): 193~208.
- [24] Moafi H F, Mostashari S M. J Polym Eng, 2014, 34 (9): 803~812.
- [25] Vasiljević J, Hadžić S, Jerman I. Polym Degrad Stabil, 2013, 98 (12): 2602~2608.
- [26] Hribernik S, Smole M S. Polym Degrad Stabil, 2007, 92 (11): 1957~1965.
- [27] Pan H, Wang W, Shen Q. Rsc Adv, 2016, 6 (113): 111950~111958.
- [28] Abou-Okeil A, El-Shafie A. Carbohydr Polym, 2011, 84 (1): 593~598.
- [29] Annalisa C, Francesca B, Giulio M. Cellulose, 2016, 23 (6): 3963~3984.

Research Progress on Flame Retardant Viscose Fibers

LI Zhen-hui¹, LI Xia², YU Han-jiang³, XIE Long^{1, 3*}

(1. *School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;*

2. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;

3. Research Center, Tangshan Sanyou Group Xingda Chemical Fiber Co., Ltd., Tangshan 063300, China)

Abstract: In order to promote the application and rapid development of flame retardant viscose fiber, the production technology and application field of flame retardant viscose fiber and fire-retardant mechanism of flame retardant are introduced. The development of flame retardants is described in detail and their advantages and disadvantages are evaluated objectively. On this basis, the technical characteristics of the different flame retardant technology are emphatically analyzed, and the existing problems of the three flame-retardant processes are put forward. In view of the existing problems, it is suggested that the idea of multi-technology collaborative innovation should be adopted to design the flame-retardant processes. Finally, the development prospect of flame retardant viscose fiber and the important contents on preparation of flame retardant are summarized.

Key words: Flame-retardant viscose fibers; Flame retardant; Flame retardant mechanism; Flame retardant technology; Development prospect