

阻燃涤纶纤维结晶及染色性能的研究

郑爽 夏延致 纪全 刘瑞刚

(青岛大学)

【摘要】 通过密度梯度,固色率测定等方法,研究了阻燃涤纶纤维的结晶及染色性能,实验结果表明,阻燃剂的加入对涤纶纤维的结晶和染色性能有一定影响,这也从侧面反映了阻燃剂和涤纶纤维的部分相容性。

关键词: 聚酯纤维 阻燃剂 结晶度 固色率 染色性能

中图分类号: TS 190.6

纤维工业的高速发展,各行业对阻燃纤维的需求量越来越大,迫切需要制造出性能和功能都多样化的化纤产品,青岛大学阻燃纤维研究所研制成功的 SF-FR 型含磷高分子阻燃剂,已成功的应用于涤纶纺丝,获得了效果理想的阻燃纤维。对这种国内研制成功的磷系阻燃涤纶纤维的结构、性能、阻燃剂与聚酯的相容性等问题进行较为详细的研究,获得了有实用价值的结果。

一、理论基础

1. 共混体系晶区密度与非晶区密度的计算

对于共混体系的理想状态,即在体系内不存在任何分子间联结时,共混体系的密度遵循下列定律^[1]:

$$1/\rho_B = W_1/\rho_1 + W_2/\rho_2 \quad (1)$$

式中: W_1, W_2 分别为组分 1, 2 的重量分数; ρ_B, ρ_1, ρ_2 分别为共混体组分 1, 2 的密度。

对于部分相容的体系,可以利用下列公式分别计算晶区与非晶区的密度:

$$1/\rho_c = W_1/\rho_{1c} + W_2/\rho_{2c} \quad (2)$$

$$1/\rho_a = W_1/\rho_{1a} + W_2/\rho_{2a} \quad (3)$$

式中: ρ_c, ρ_a 分别为共混体晶区密度与非晶区的密度; ρ_{1c}, ρ_{2c} 分别为组分 1, 2 的晶区密度; ρ_{1a}, ρ_{2a} 分别为组分 1, 2 的非晶区密度。

2. 高聚物结晶的计算

确定结晶高聚物结晶最常用的方法是比容法,依据为:分子在结晶中作有序堆积,使晶区

比容 V_c 低于非晶区的比容 V_a , 且比容具有加和性,即结晶高聚物的比容等于晶区比容和非晶区比容的线性加和,则有:

$$v = av_c + (1 - a)v_a \quad (4)$$

$$a\% = [\rho_c(\rho - \rho_a)/\rho(\rho_c - \rho_a)] \times 100\% \quad (5)$$

式中: $a\%$ 为结晶部分重量百分数; ρ 为实测密度; ρ_c 为晶区密度; ρ_a 为非晶区密度。

二、实验部分

1. 样品

A: PET/SF-FR 棉型短纤维; B: PET 棉型短纤维。两种样品均为济南合成纤维厂提供(样品 A 的生产技术由青岛大学阻燃纤维研究所提供)。

2. 实验

(1) 密度梯度实验^[1]

用 MO-01 型密度测定仪;以正庚烷为轻液,四氯化碳为重液;温度为 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 密度范围: 1.3000~1.4000 g/ml 1.3600~1.4600g/ml;将 A, B 两种纤维样品经脱油,脱泡,干燥后进行测试;SF-FR 颗粒经不同温度下加热测密度。

(2) 不同温度下 SF-FR 密度变化实验

在 $40\sim 140^\circ\text{C}$ 温度范围内,每次升 10°C ,保持一小时,再冷却至 25°C ,在已配好的密度梯度管内测其密度值。

(3) 染色性能的测试

采用分散兰和大红分别对样品进行常温、常压染色后,所得纤维在 110℃烘箱内衡重 1 小时,称取 0.1g 纤维,用二甲基甲酰胺剥色,然后配制,比色,将常温,常压染色后的纤维到 200℃烘箱内烘烤 30 秒,直接进行配制,比色。

三、结果与讨论

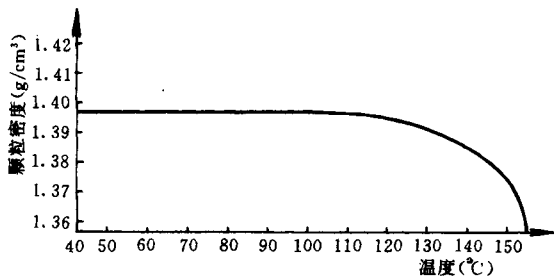
1. SF-FR 的加入对 PET 纤维结晶度的影响

在为计算 PET/SF-FR 的结晶度,我们必须获得 SF-FR 在 PET/SF-FR 中晶区密度和非晶区密度,根据实验(2)我们得知 SF-FR 在 40~110℃温度范围内,密度基本不变,只是在温度超过 120℃后,密度急剧下降,如下图所示。

据经验公式^[2]:

$$T_{\max} = 0.85T_m \quad (6)$$

式中: T_{\max} 为最高结晶温度; T_m 为熔点。



SF-FR 阻燃剂颗粒密度与处理温度的关系曲线图

据式(6)推算 SF-FR 的 T_{\max} 应在 112℃左右,而在该温度附近 SF-FR 密度无明显变化,外观保持透明,说明无结晶产生,由此可知 SF-FR 为非晶物质,25℃下的密度即为其非晶密度,而其在 PET 阻燃纤维中的晶体密度,可据资料^[2]:

$$\rho_c/\rho_a = 1.13 \quad (7)$$

得知 PET 纤维的晶区与非晶区密度可由资料^[1]查知,样品的实测密度由实验(1)测出,将以上各数据对应代入公式(5),可得 A, B 样品的结晶度。各组数据见表 1。

表 1 样品结晶度

| 样品 | SF-FR 含量 (%) | ρ_a (g/ml) | ρ_c (g/ml) | ρ (g/ml) | a (%) |
|----|--------------|-----------------|-----------------|---------------|---------|
| A | 3.2 | 1.3378 | 1.4489 | 1.3628 | 23.92 |
| B | 0 | 1.3360 | 1.4450 | 1.3624 | 25.69 |

由表 1 可知,少量 SF-FR 阻燃剂的加入,使涤纶纤维的结晶度略有下降,这说明 SF-FR 阻燃剂的存在影响了 PET 链段的运动,起到了惰性稀释剂的作用,结果使阻燃纤维中的 PET 分子的浓度下降, PET 分子堆砌的规整性降低,尽管如此, SF-FR 阻燃剂的存在对 PET 的晶体结构仍不产生影响,这在结晶度下降的程度上得到体现。由此可见, SF-FR 阻燃剂与 PET 没有完全大到分子级相容,两者之间是一个部分相容体系^[3]。

2. 染色性能的测试

染色性能的测试结果见表 2 所示。

表 2 分散染料染色性能测试

| 染料种类 | 项目 | 染色后的纤维重 (g) | 剥色后残液浓度 (g/ml) | 纤维中染料含量 (g) | 纤维净重 (g) | 固色率 (%) |
|------|----|-------------|-----------------------|-------------|----------|---------|
| 分散兰 | A | 0.1049 | 1.14×10^{-5} | 0.0018 | 0.1031 | 76.54 |
| | B | 0.0999 | 8.95×10^{-6} | 0.0011 | 0.0988 | 71.33 |
| 分散大红 | A | 0.1052 | 1.08×10^{-5} | 0.0014 | 0.1038 | 73.62 |
| | B | 0.0996 | 1.16×10^{-5} | 0.0014 | 0.0981 | 68.09 |

从表 2 数据我们得知, PET/SF-FR 纤维的固色率高于常规 PET 纤维的固色率,这也与双折射的测试结论相吻合, SF-FR 阻燃剂的加入使 PET 结晶度下降,从而有利于染料分子的进入与结合,使 SF-FR/PET 的固色率升高,这也说明适量阻燃剂的加入不仅能提高 PET 纤维的阻燃性,还可以改善其染色性能。

参 考 资 料

- [1] 陈稀等编:《化学纤维实验教程》,纺织工业出版社,1990。
- [2] 何曼君等编:《高分子物理》,复旦大学出版社,1983, P. 73~74。
- [3] 吴培熊等编:《聚合物共混改性原理及工艺》,复旦大学出版社,1987, P. 120~168。