

DOI:10.13475/j.fzxb.20200202607

超高分子量聚乙烯纤维的无卤阻燃整理

杨雅茹^{1,2}, 沈小军^{1,2}, 唐柏林^{1,2}, 牛梅³

(1. 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江嘉兴 314001; 2. 嘉兴学院浙江省纱线材料成型与复合加工技术研究重点实验室, 浙江嘉兴 314001; 3. 太原理工大学轻纺工程学院, 山西晋中 030600)

摘要 为提高超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维的阻燃性能,采用兼具阻燃和抑烟作用的氢氧化镁包覆碳微球(MH-CMSs)作为阻燃剂,以钛酸四丁酯和亚磷酸三苯酯作为活化剂,依次通过除杂—活化—浸轧—烘焙的方法对UHMWPE纤维进行阻燃改性。测试了纤维的阻燃性能、力学性能以及热稳定性,研究其阻燃作用机制。结果表明:该方法能在不损害UHMWPE纤维力学性能的同时有效提高其阻燃性能;与纯UHMWPE纤维相比,经阻燃整理后得到的FR-UHMWPE纤维的极限氧指数(LOI值)可提高36%以上,峰值热释放速率降低幅度达39.3%,且纤维的发烟和熔滴现象也得到改善,火灾危险性显著降低;FR-UHMWPE纤维表现出凝聚相阻燃机制,阻燃整理促进了UHMWPE热降解成炭,使其在燃烧时形成了致密连续的炭层,该炭层能有效阻止热与质的传递,从而起到阻燃作用。

关键词 高性能纤维; 超高分子量聚乙烯; 阻燃整理; 无卤阻燃; 阻燃机制

中图分类号: TH 145.23; TQ 342.8 **文献标志码**: A

Halogen-free flame retardant finishing of ultra-high molecular weight polyethylene fiber

YANG Yaru^{1,2}, SHEN Xiaojun^{1,2}, TANG Bolin^{1,2}, NIU Mei³

(1. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China; 2. Key Laboratory of Yarn Materials Forming and Composite Processing Technology of Zhejiang Province, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China; 3. College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong, Shanxi 030600, China)

Abstract In order to improve the flame retardant properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fiber, carbon microspheres coated by magnesium hydroxide (MH-CMSs), which have both flame retardant and smoke suppression effect, were used as flame retardants, and tetrabutyl titanate and triphenyl phosphite were used as surfactants. The UHMWPE fibers were modified using the procedure of impurity removal—activation—padding—baking. The flame retardant properties, mechanical properties and thermal stability of these fibers were tested, and the flame retardant mechanism was studied. The research results show that this method is able to improve effectively the flame retardancy of UHMWPE fiber without harming its mechanical properties. Compared with pure UHMWPE fiber, the limited oxygen index of flame retardant UHMWPE (FR-UHMWPE) fiber is increased more than 36%, the peak heat release rate is reduced by up to 39.3%. In addition, smoke and molten droplets of the UHMWPE fibers are suppressed, and the fire risk is significantly reduced. The FR-UHMWPE fiber exhibits condensed phase flame retardant mechanism. The flame retardant finishing promotes the degradation of UHMWPE into carbon, which forms a dense and continuous char layer during the combustion process. This char layer can effectively prevent the transfer of heat and mass, and thus has a flame retardant effect.

Keywords high-performance fiber; ultra-high molecular weight polyethylene; flame retardant finishing; halogen-free flame retardant; flame retardant mechanism

收稿日期:2020-02-13 修回日期:2020-07-11

基金项目:国家建设高水平大学公派研究生项目(201706930007);国家自然科学基金青年科学基金项目(51902135);浙江省纱线材料成型与复合加工技术研究重点实验室开放基金项目(MTC2020-09,MTC2019-12)

第一作者:杨雅茹(1991—),女,讲师,博士。主要研究方向为功能纺织材料及阻燃材料。E-mail:yyr0515@zjxu.edu.cn。

超高分子量聚乙烯(简称 UHMWPE)纤维,是继碳纤维、芳纶之后的第三代特种纤维,也是当今世界上比强度和比模量最高的纤维。UHMWPE 纤维具有“轻薄如纸,坚硬如钢”的优异特性,其密度仅为 0.97 g/cm^3 ,但其结晶度却高达 99%,取向度高达 95%,其弹道防护性能超过了以“Kevlar”为代表的芳族聚酯纤维,是目前制造防弹衣、防弹头盔等防护装备的主要材料^[1-3]。此外,UHMWPE 纤维还具有优良的耐磨性、耐化学腐蚀、绝缘性、射线透过性,因此它在纺织、建筑、军事等诸多领域都得到了广泛的应用^[4]。然而,即便 UHMWPE 纤维具有上述诸多优势,它仍然无法克服聚乙烯本身易燃的缺陷,UHMWPE 纤维的极限氧指数只有 17%,且在燃烧过程中发热量和生烟量较大,还会产生熔滴现象而引发二次灾害^[5]。这极大地限制了其应用,因此,开发具有阻燃功能的 UHMWPE 纤维具有极大的现实意义。

由于 UHMWPE 熔融状态无流动性,且其性质极其稳定,导致其阻燃改性难度较大。目前 UHMWPE 的阻燃改性方法主要有 2 种。一是采用熔融共混法^[6]或冻胶纺丝法^[7]制备具有阻燃性的 UHMWPE 复合材料或纤维,但这些方法中阻燃剂无法在基体中均匀分散,因此会损害纤维本身的物化性能。另一种方法是通过涂层、浸轧等方法对纤维和织物进行阻燃后整理,该方法操作简单、效果显著,是目前 UHMWPE 纤维阻燃改性的主要方法^[8-9]。但由于 UHMWPE 本身是由非极性的亚甲基形成的线性长链,纤维表面化学惰性极高^[10],导致后整理法的阻燃耐久性差,且现有方法中使用的阻燃剂主要是卤系、磷系以及一些无机阻燃剂^[11],需要的阻燃剂用量较大,从而会损害纤维本身的手感和物化性能。由此可见,UHMWPE 纤维的阻燃整理要获得较好的效果,必须要解决两大问题:一是必须通过有效的表面预处理对纤维进行表面活化,从而提高阻燃耐久性;二是必须寻求合适的阻燃剂,以满足环保、低添加且不损害纤维本身物化性能的要求。

针对上述问题,本文采用兼具阻燃和抑烟效果的氢氧化镁包覆碳微球(MH-CMSs)作为阻燃剂,采用钛酸四丁酯和亚磷酸三苯酯对 UHMWPE 纤维进行活化处理,不仅能有效提高 UHMWPE 纤维的表面活性和粘附性,还能利用亚磷酸三苯酯中的阻燃磷元素和无机阻燃剂形成协同作用,提升阻燃效率。通过浸轧-烘焙法,使阻燃剂牢牢黏附在 UHMWPE 纤维表面,研究了其阻燃效果和阻燃作用机制。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

纤维:超高分子量聚乙烯纤维长丝(Dyneema,线密度为 111 tex),由东莞市索维特特殊线带有限公司提供。

试剂:无水乙醇,分析纯,购于天津市恒兴化学试剂制造有限公司;钛酸四丁酯,分析纯,购于无锡市亚太联合化工有限公司;亚磷酸三苯酯,分析纯,购于济宁恒泰化工有限公司;聚乙二醇 400,分析纯,购于天津市致远化学试剂有限公司;氢氧化镁包覆碳微球(MH-CMSs)阻燃剂,自制^[12]。

仪器和设备: CXF-1 型高温高压反应釜,大连润昌石化设备有限公司; DSA200-GL1 型超声波振荡仪,杭州畅烽机电有限公司; ZNCL-TS 型智能数显磁力电热套,重庆东悦仪器有限公司; 30 型手动轧车,绍兴市元茂机电设备有限公司; 101-2A 型真空恒温烘箱,泸南电炉烘箱有限公司。

1.2 实验方法

1) 纤维表面除杂:将 UHMWPE 纤维浸泡在无水乙醇中,在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下超声处理 $0.5 \sim 1 \text{ h}$,之后自然晾干。

2) 活化预处理:将除杂后的 UHMWPE 纤维浸泡在预先配制好的活化液中(活化液为钛酸四丁酯和亚磷酸三苯酯的均匀混合溶液。其中:钛酸四丁酯的质量分数为 UHMWPE 纤维质量的 $3\% \sim 5\%$;亚磷酸三苯酯的用量以刚好浸没纤维为佳),将该反应体系先在常温下机械搅拌 3 h ,搅拌转速为 150 r/min ,搅拌完后再继续浸泡 3 h ,之后取出纤维,沥干纤维上的液体待用。

3) 阻燃液的配制:将 MH-CMSs 阻燃剂均匀分散于适量聚乙二醇 400 中(为考察阻燃剂浓度的影响,分别配制了 3 种不同浓度的阻燃液,其中阻燃剂 MH-CMSs 占聚乙二醇 400 的质量分数依次为 2% , 4% , 6% ,对应的纤维依次标记为 1[#]、2[#]和 3[#]),再加入适量钛酸四丁酯(钛酸四丁酯的用量为阻燃剂质量的 $0.5\% \sim 1\%$),常温下搅拌 0.5 h ,搅拌转速为 300 r/min ,所得的黑色悬浊液即为阻燃液。

4) FR-UHMWPE 纤维的制备:将活化后的 UHMWPE 纤维浸泡在阻燃液中,采用三浸三轧的方法对纤维进行处理(3 次浸泡时间分别为 12 、 2 和 1 h ,3 次轧辊压力均为 0.1 MPa),最后将浸轧过的纤维于 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘 72 h ,即得 FR-UHMWPE 纤维(1[#]、2[#]和 3[#])。

1.3 测试与表征

1.3.1 阻燃剂的表征

用 JEM-1400/1011 型透射电子显微镜 (TEM) 表征阻燃剂 MH-CMSs 的形貌。

用 FTIR-1730 型傅里叶变换红外-拉曼光谱仪 (FTIR), 采用溴化钾压片法测定 MH-CMSs 的表面性质和化学结构, 扫描范围为 $4\ 000\sim 300\ \text{cm}^{-1}$ 。

用 Perkin-Elmer TGA 4000 热重分析仪 (TG) 测试 MH-CMSs 的热分解行为。程序设置为: N_2 气氛, 气体流速 $20\ \text{mL}/\text{min}$, $30\ ^\circ\text{C}$ 恒温 $1\ \text{min}$ 后以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $900\ ^\circ\text{C}$, 在 $900\ ^\circ\text{C}$ 恒温 $1\ \text{min}$ 。

1.3.2 纤维的形貌结构表征

用 MIRA-3 型场发射扫描电镜 (SEM) 表征 FR-UHMWPE 纤维的形貌。

用 FTIR-1730 型傅里叶变换红外-拉曼光谱仪采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱法 (ATR-FTIR) 测定 FR-UHMWPE 纤维的表面性质和化学结构, 扫描范围为 $4\ 000\sim 650\ \text{cm}^{-1}$ 。

1.3.3 纤维的燃烧性能测试

根据 GB/T 5454-1997《纺织品燃烧性能测定氧指数测定法》用 TM606 数显氧指数测试仪测定纤维的极限氧指数 (LOI)。

将 UHMWPE 纤维 (质量控制为 $(0.5\pm 0.01)\ \text{g}$) 放置在铁丝网上, 用火焰外焰加热纤维, 火焰高度控制在 $4\ \text{cm}$ 左右, 记录纤维的续燃时间及燃烧时的熔滴情况。

用 C-1087 型锥形量热仪, 按照 ISO5660-1:2002《火灾反应试验——放热、产烟和质量损失率》测试纤维的燃烧热释放 (HRR) 等参数, 样品尺寸为 $100\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}\times 1.5\ \text{mm}$, 辐射照度为 $50\ \text{kW}/\text{m}^2$ 。

1.3.4 纤维的力学性能测试

用 YG061 型电子纤维强力仪, 根据 GB/T 14344-2008《化学纤维长丝拉伸性能试验方法》测试纤维的断裂强度和断裂伸长率等参数。测定条件: 夹距为 $250\ \text{mm}$, 拉伸速度为 $200\ \text{mm}/\text{min}$ 。

1.3.5 纤维的热稳定性测试

用 Perkin-Elmer TGA 4000 热重分析仪 (TG) 测试纤维的热分解行为。程序设置为: N_2 气氛, 气体流速 $20\ \text{mL}/\text{min}$, $100\ ^\circ\text{C}$ 恒温 $1\ \text{min}$ 后以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $800\ ^\circ\text{C}$, 在 $800\ ^\circ\text{C}$ 恒温 $1\ \text{min}$ 。

1.3.6 纤维燃烧后的炭层形貌表征

用 MIRA-3 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察纤维在锥形量热仪测试后生成的炭层的微观

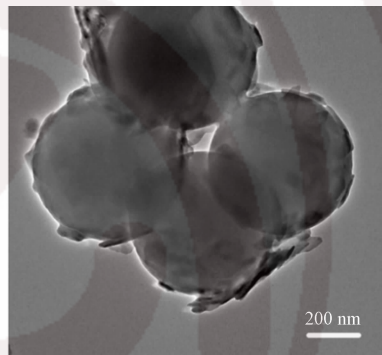
形貌。

2 结果与讨论

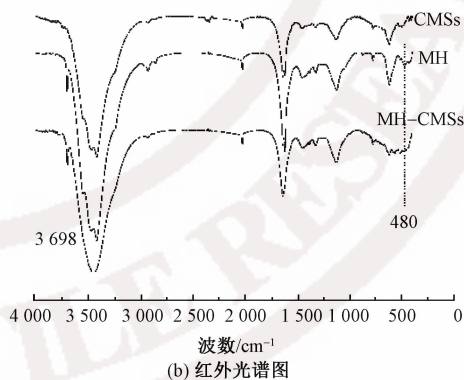
2.1 MH-CMSs 阻燃剂的结构

2.1.1 形貌结构

图 1(a) 示出 MH-CMSs 阻燃剂的透射电镜照片。可见, MH-CMSs 阻燃剂为核壳结构的球状颗粒, 表面粗糙, 粒径约为 $700\ \text{nm}$ 。图 1(b) 为 MH-CMSs 阻燃剂的红外光谱图。可知, MH-CMSs 的红外光谱上同时体现了碳微球 (CMSs) 和氢氧化镁 (MH) 的特征峰, 与纯 CMSs 相比, MH-CMSs 在 $3\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 处新增的特征峰是 MH 晶体结构中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, $480\ \text{cm}^{-1}$ 处新增的特征峰对应 $\text{Mg}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 由此说明 MH-CMSs 阻燃剂是由 MH 包裹在 CMSs 表面形成的。



(a) 透射电镜照片



(b) 红外光谱图

图 1 MH-CMSs 阻燃剂的透射电镜照片和红外光谱图

Fig. 1 TEM image (a) and FT-IR spectra (b) of MH-CMSs flame retardant

2.1.2 热稳定性分析

图 2 示出 MH-CMSs 阻燃剂的热重 (TG) 曲线。由图可知, MH-CMSs 阻燃剂的初始分解温度 (T_{onset}) 为 $321\ ^\circ\text{C}$, 其热分解过程主要分 2 步进行: 第 1 步对应阻燃剂壳层 MH 的受热分解, 第 2 步对应阻燃剂核心 CMSs 的受热分解以及阻燃剂分解产

物的再分解。结合 TG 曲线上的质量损失情况及 900 °C 的残余质量分析可知,在 MH-CMSs 阻燃剂中,MH 和 CMSs 的质量比约为 1:4。

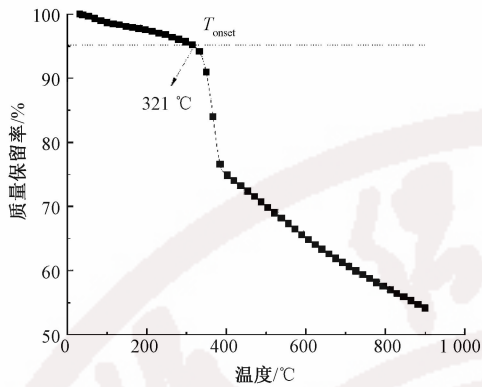


图 2 MH-CMSs 阻燃剂的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of MH-CMSs flame retardant

2.2 UHMWPE 纤维的形貌分析

图 3 示出阻燃处理前后 UHMWPE 纤维的 SEM 照片。可以看出,未处理的纯 UHMWPE 纤维表面光滑平整,而经阻燃整理后得到的 FR-UHMWPE 纤维表面粗糙,阻燃液在纤维表面呈现膜状附着,附着膜中明显可见许多球状小颗粒,这些球状小颗粒就是 MH-CMSs 阻燃剂。随着阻燃液中 MH-CMSs 含量的增加,纤维表面粗糙程度增加,与此同时,MH-CMSs 阻燃剂的团聚现象也变得严重。

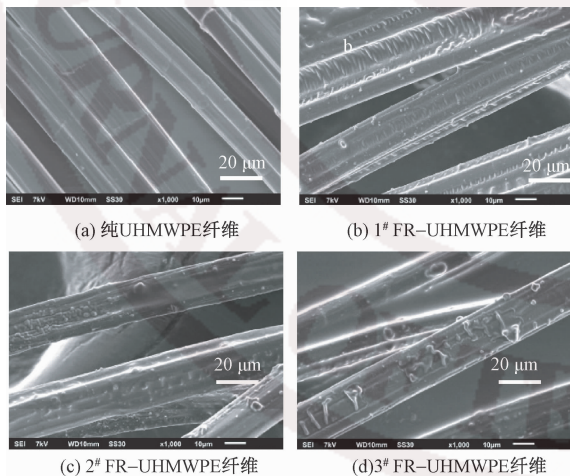


图 3 阻燃处理前后 UHMWPE 纤维的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of UHMWPE fibers before and after flame retardant treatment. (a) Pure UHMWPE fiber; (b) 1[#] FR-UHMWPE fiber; (c) 2[#] FR-UHMWPE fiber; (d) 3[#] FR-UHMWPE fiber

2.3 UHMWPE 纤维的化学结构分析

图 4 示出阻燃处理前后 UHMWPE 纤维的红外光谱。由图可知,与纯 UHMWPE 纤维相比,阻燃处

理后 FR-UHMWPE 纤维(3[#])的红外光谱在 1 633、1 296 cm^{-1} 处出现了钛酸酯的特征峰,1 100、826 cm^{-1} 处出现了亚磷酸三苯酯的特征峰,3 500 cm^{-1} 处的特征峰为羟基形成氢键的缔合峰,说明钛酸四丁酯和亚磷酸三苯酯活化液作为纤维和阻燃剂间的桥梁,使阻燃剂成功黏附在了 UHMWPE 纤维表面。

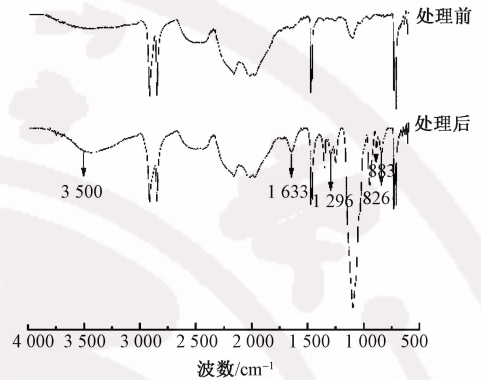


图 4 阻燃处理前后 UHMWPE 纤维的红外光谱
Fig. 4 Infrared spectra of UHMWPE fibers before and after flame retardant treatment

2.4 FR-UHMWPE 纤维的燃烧性能

表 1 示出 FR-UHMWPE 纤维的燃烧性能测试结果。由表可知:纯 UHMWPE 纤维的 LOI 值仅为 17.5%,属于易燃纤维;经阻燃整理后,FR-UHMWPE 纤维的阻燃性得到了显著提高。与纯 UHMWPE 纤维相比,1[#] FR-UHMWPE 纤维的 LOI 值提高到 23.8%,提高幅度高达 36%。当阻燃剂用量提高时,2[#] FR-UHMWPE 纤维的 LOI 值继续提高至 24.6%,但 3[#] FR-UHMWPE 纤维的 LOI 值与 2[#] FR-UHMWPE 纤维相比略有降低,这可能是高含量下阻燃剂的团聚造成的。除此之外,与纯 UHMWPE 纤维相比,FR-UHMWPE 纤维的续燃时间显著缩短,融滴情况也得到了改善。

表 1 FR-UHMWPE 纤维的燃烧性能

Tab. 1 Burning performance of FR-UHMWPE fibers

样品	质量增加率/%	LOI 值/%	续燃时间/s	融滴数
纯 UHMWPE 纤维	—	17.5	燃尽	16
1 [#] FR-UHMWPE 纤维	9.5	23.8	10	12
2 [#] FR-UHMWPE 纤维	15.6	24.6	6	5
3 [#] FR-UHMWPE 纤维	21.4	24.1	5	3

锥形量热仪测试具有参数测定值全面,与大型火灾相关性好等优点^[13],是目前用于评价材料阻燃性的重要手段^[14-16]。为进一步研究 FR-UHMWPE 纤维的燃烧性能,对其做了锥型量热仪测试。

热释放速率(HRR)又称为火强度,是表征材料

火行为最重要的参数之一^[17]。图 5 示出 FR-UHMWPE 纤维的 HRR 曲线。由图可知:纯 UHMWPE 纤维着火后热释放速率急剧增大,在着火后 120 s 达到峰值,峰值热释放速率(pk-HRR)为 169.7 kW/m²;经阻燃整理后,FR-UHMWPE 纤维的热释放速率随着阻燃剂用量的增加而降低,其中,3[#] FR-UHMWPE 纤维的 HRR 降低最明显,其 HRR 曲线在着火后 160 s 才达到峰值, pk-HRR 为 102.9 kW/m²,较纯 UHMWPE 纤维降低了 39.3%,这将极大地降低火灾危险性。值得注意的是,纯 UHMWPE 纤维的 HRR 曲线呈尖峰状,意味着燃烧的剧烈发展;而 3[#] FR-UHMWPE 纤维的 HRR 曲线低而平缓,其 HRR 曲线是在 150~200 s 时基本维持不变,这意味着在燃烧进行到一定程度时,3[#] FR-UHMWPE 纤维生成的炭层能持久而有效地发挥隔离和保护作用,从而阻隔热量传递和可燃物质的释放^[18]。

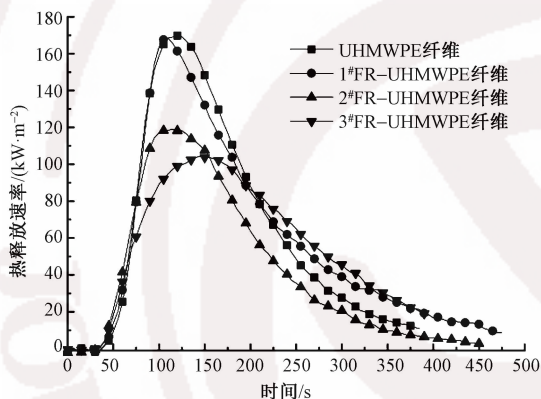


图 5 FR-UHMWPE 纤维的热释放速率曲线

Fig. 5 Heat release rate curves of FR-UHMWPE fibers

表 2 对比了纯 UHMWPE 纤维和 FR-UHMWPE 纤维的重要燃烧参数。由表可知,与纯 UHMWPE 纤维相比,FR-UHMWPE 纤维的 pk-HRR 和总热释放量(THR)均有不同程度的降低,这证明了 FR-UHMWPE 纤维较好的阻燃性。除此之外,FR-UHMWPE 纤维点燃时间(TTI)也有所延长,这说明阻燃整理提高了 UHMWPE 纤维的难燃性。在实际火灾中,除了由火焰和热造成的伤害,烟窒息也是造成死亡的重要原因之一^[19]。由表 2 可知,FR-UHMWPE 纤维的总烟释放量(TSR)与纯 UHMWPE 纤维相比也得到不同程度的降低,说明 FR-UHMWPE 纤维在具备阻燃性能的同时,还具有一定的抑烟作用。TTI/pk-HRR 是表征潜在轰燃性能及火灾危险性的参数^[20],该指标从纯 UHMWPE 纤维的 0.018 m²·s/kW 增加到了 3[#] FR-UHMWPE 纤维的 0.146 m²·s/kW,增幅超过 7 倍,这将十分有助于降低火灾危险性,为火场中的人员逃生和救援提供

宝贵的时间。

表 2 FR-UHMWPE 纤维的锥形量热仪测试数据

Tab. 2 Cone calorimeter test data of FR-UHMWPE fibers

样品	TTI/s	pk-HRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	TSR/ m ³	TTI/ pk-HRR
纯 UHMWPE 纤维	3	169.7	24.9	204.1	0.018
1 [#] FR-UHMWPE 纤维	13	168.3	23.2	110.8	0.077
2 [#] FR-UHMWPE 纤维	17	119.1	17.7	99.1	0.143
3 [#] FR-UHMWPE 纤维	15	102.9	19.4	127.4	0.146

注:TTI/pk-HRR 的单位为 m²·s/kW。

2.5 FR-UHMWPE 纤维的力学性能

表 3 示出 FR-UHMWPE 纤维的力学性能测试结果。由表可知,阻燃整理并没有对 UHMWPE 纤维的力学性能造成破坏,随着阻燃剂用量的增大,FR-UHMWPE 纤维的断裂强度和断裂强力逐渐提高,断裂伸长率逐渐降低。这是由于随着纤维表面阻燃液附着量的增加,会在纤维表面和纤维之间形成膜状附着,在拉伸过程中,附着膜会承担一部分载荷,从而导致纤维拉伸强度提高^[8,21],但大量阻燃液的存在也会限制 UHMWPE 纤维分子的链段运动,从而导致断裂伸长率降低。

表 3 FR-UHMWPE 纤维的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of FR-UHMWPE fibers

样品	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂强力/ N	断裂伸长率/ %
纯 UHMWPE 纤维	33.0	350	3.0
1 [#] FR-UHMWPE 纤维	34.1	355	2.5
2 [#] FR-UHMWPE 纤维	35.8	370	2.2
3 [#] FR-UHMWPE 纤维	38.5	383	2.1

2.6 FR-UHMWPE 纤维的热稳定性

图 6 示出 UHMWPE 纤维和 FR-UHMWPE 纤维(3[#])的 TG 曲线对比。由图可知,UHMWPE 纤维的热分解主要分为 2 个阶段。第 1 阶段发生在 270~475 °C 之间,该阶段对应纤维主体分解,即 UHMWPE 分子链断裂生成低聚物、炭层、以及 CO 和 CO₂ 等小分子气体;第 2 阶段发生在 475 °C 之后,对应第 1 阶段生成的低聚物和炭层的进一步分解^[5,22]。而 FR-UHMWPE 纤维的热分解分为 3 个阶段:第 1 阶段发生在 200~300 °C 之间,对应阻燃液以及 UHMWPE 纤维的初级降解;第 2 阶段发生在 300~470 °C 之间,对应纤维主体降解生成低聚物、炭层、以及 CO 和 CO₂ 等小分子气体;第 3 阶段发生在 470 °C 之后,对应第 1 阶段生成的低聚物和炭层的进一步分解。值得注意的是,与 UHMWPE 纤维相比,一方面,FR-UHMWPE 纤维的初始分解

温度较低,因此在受热时阻燃剂能及时参与从而较早发挥阻燃作用;另一方面,UHMWPE 纤维在 800 °C 时的残余质量分数仅为 13.0%,而 FR-UHMWPE 纤维的残余质量分数仍有 17.7%,这说明在热降解过程中,阻燃剂 MH-CMSs 的存在促进了 UHMWPE 成炭,残炭的增加意味着分解生成的可燃性挥发物减少,并且有助于保护炭层的形成^[23]。

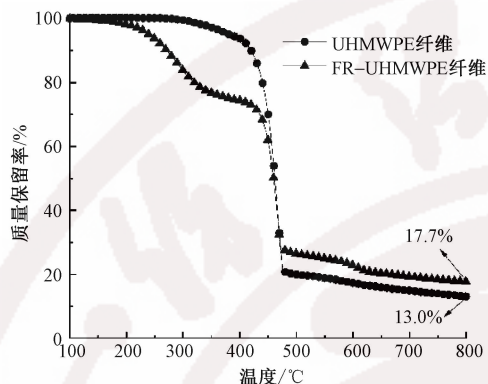


图 6 UHMWPE 纤维和 FR-UHMWPE 纤维的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of UHMWPE fiber and FR-UHMWPE fiber

2.7 FR-UHMWPE 纤维燃烧后炭层分析

纤维燃烧后形成的炭层形貌能直观地说明阻燃机制。图 7 示出 UHMWPE 纤维和 FR-UHMWPE 纤维(3[#]) 在锥形量热仪测试后炭层的 SEM 照片。由图 7(a)可知,纯 UHMWPE 纤维燃烧后的炭层松散而脆弱,且表面分布着大量孔穴,这意味着在燃烧过程中气体和可燃物可以自由出入,因此这种形貌的炭层不能起到有效的阻隔和保护作用。而图 7(b)表明:FR-UHMWPE 纤维燃烧后形成的炭层的致密性和连续性明显改善,孔洞也大幅度减少,这说明阻燃整理促进了 UHMWPE 纤维在热解过程中的成炭反应,从而形成了致密、连续、少孔的炭层。该种炭层具有较高的物理强度和热稳定性,能有效抑制热量和可燃气体的释放^[24],保护内部基体不被燃烧,因而使得 FR-UHMWPE 纤维的热释放速率和生烟量明显降低,该炭层的形成是 FR-UHMWPE 纤维具有良好的阻燃性能的重要原因。

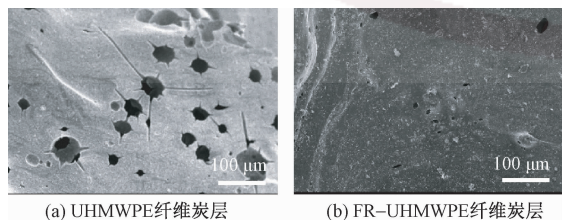


图 7 UHMWPE 纤维和 FR-UHMWPE 纤维炭层的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of char layers of UHMWPE fiber (a) and FR-UHMWPE fiber (b)

3 结 论

1) 采用氢氧化镁包覆碳微球(MH-CMSs)为阻燃剂,钛酸四丁酯和亚磷酸三苯酯为活化剂,依次通过除杂—活化—浸轧—烘焙的方法,可有效提高 UHMWPE 纤维的阻燃性能,同时不会损害其力学性能。经阻燃整理后的 FR-UHMWPE 纤维的极限氧指数(LOI 值)较纯 UHMWPE 纤维提高了 36% 以上,峰值热释放速率降低幅度可达 39.3%,且纤维的点燃时间延长,续燃时间缩短,发烟和熔滴现象也得到抑制。

2) FR-UHMWPE 纤维表现出凝聚相阻燃机制。阻燃整理促进了 UHMWPE 降解成炭,使其在燃烧过程中形成了致密、连续、少孔的炭层,该炭层有效地阻止了燃烧时热与质的传递,从而起到了阻燃作用。

FZXB

参考文献:

- [1] 徐海燕. 捻度对超高分子量聚乙烯纱线可编织性的影响[J]. 纺织学报, 2013, 34(11): 44-48.
XU Haiyan. Effect of twist on the weavability of ultra-high molecular weight polyethylene yarns[J]. Journal of Textile Research, 2013, 34(11): 44-48.
- [2] 王晓春, 张健飞, 张丽平, 等. 高疏水染料结构对超高分子量聚乙烯纤维染色性能的影响[J]. 纺织学报, 2020, 41(3): 78-83.
WANG Xiaochun, ZHANG Jianfei, ZHANG Liping, et al. Effect of highly hydrophobic dye structure on dyeing performance of ultra-high molecular weight polyethylene fibers [J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(3): 78-83.
- [3] 陈晓钢. 纺织基防弹防穿刺材料的研究回顾[J]. 纺织学报, 2019, 40(6): 159-165.
CHEN Xiaogang. Review of research on textile-based bulletproof and puncture-resistant materials[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(6): 159-165.
- [4] 杜哈笑, 郑振荣, 曹森学, 等. 超疏水气凝胶涂层超高分子量聚乙烯织物的制备与表征[J]. 纺织学报, 2018, 39(4): 93-99.
DU Hanxiao, ZHENG Zhenrong, CAO Senxue, et al. Preparation and characterization of ultra-hydrophobic aerogel-coated UHMWPE fabrics[J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(4): 93-99.
- [5] 马文俊. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维/织物表面改性及阻燃性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015: 7-8.
MA Wenjun. Study on surface modification and flame retardancy of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers/fabrics [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015: 7-8.

- [6] QIAO Xiuying, NA Mingyu, GAO Ping, et al. Halloysite nanotubes reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposite films with different filler concentration and modification [J]. *Polymer Testing*, 2017, 57: 133-140.
- [7] 许海霞, 张振雷, 吴喜龙, 等. 一种超高分子量聚乙烯阻燃编织带及其制备方法: 2015105640371 [P]. 2015-12-09.
- XU Haixia, ZHANG Zhenlei, WU Xilong, et al. Ultra-high molecular weight polyethylene flame-retardant woven tape and preparation method thereof: 2015105640371 [P]. 2015-12-09.
- [8] 马文俊, 邱日祥, 张胜, 等. 超高分子量聚乙烯纤维的浸轧阻燃整理 [J]. *印染*, 2015 (4): 37-44.
- MA Wenjun, QIU Rixiang, ZHANG Sheng, et al. Padded flame retardant finishing of ultra-high molecular weight polyethylene fibers [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2015 (4): 37-44.
- [9] 郑振荣, 杜晗笑, 赵晓明, 等. 一种阻燃超高分子量聚乙烯织物及其制备方法: 2016106384644 [P]. 2016-11-09
- ZHENG Zhenrong, DU Hanxiao, ZHAO Xiaoming, et al. A flame-retardant ultra-high molecular weight polyethylene fabric and its preparation method: 2016106384644 [P]. 2016-11-09
- [10] 杜晗笑, 郑振荣, 曹森学, 等. 超疏水气凝胶涂层超高分子量聚乙烯织物的制备与表征 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(4): 93-99.
- DU Hanxiao, ZHENG Zhenrong, CAO Senxue, et al. Preparation and characterization of ultra-hydrophobic aerogel coated ultra-high molecular weight polyethylene fabrics [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(4): 93-99.
- [11] 杜晗笑, 曹森学, 陈逢亮, 等. 超高分子量聚乙烯纤维阻燃性能的研究现状 [J]. *天津纺织科技*, 2016(3): 37-39.
- DU Hanxiao, CAO Senxue, CHEN Fengliang, et al. Research status of flame retardant properties of UHMWPE fibers [J]. *Tianjin Textile Science and Technology*, 2016(3): 37-39.
- [12] YANG Y, NIU M, LI J, et al. Preparation of carbon microspheres coated magnesium hydroxide and its application in polyethylene terephthalate as flame retardant [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 134: 1-9.
- [13] 徐晓楠. 新一代评估方法: 锥形量热仪 (CONE) 法在材料阻燃研究中的应用 [J]. *中国安全科学学报*, 2003, 13(1): 19-22.
- XU Xiaonan. Application of a new generation of evaluation method-cone calorimeter (CONE) method in flame retardancy of materials [J]. *Chinese Journal of Safety Science*, 2003, 13 (1): 19-22.
- [14] WANG Zhi, NING Xiaoyao, ZHU Kang, et al. Evaluating the thermal failure risk of large-format lithium-ion batteries using a cone calorimeter [J]. *Journal of Fire Sciences*, 2019, 37(1): 81-95.
- [15] ZHANG Xianshen, YAN Xiong, SHI Meiwu. The flame retardancy and pyrolysis mechanism of polyimide fibers investigated by cone calorimeter and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2018, 48(2): 465-481.
- [16] WEI Ruichao, HUANG Shenshi, HUANG Que, et al. Experimental study on the fire characteristics of typical nitrocellulose mixtures using a cone calorimeter [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 134: 1471-1480.
- [17] SHI Long, CHEW Michael, YIT Lin. Fire behaviors of polymers under autoignition conditions in a cone calorimeter [J]. *Fire Safety Journal*, 2013, 61: 243-253.
- [18] SHEN Ruiqing, HATANAKA Logan C, AHMED Lubna, et al. Cone calorimeter analysis of flame retardant poly (methyl methacrylate) -silica nanocomposites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(3): 1443-1451.
- [19] 黄锐, 杨立中, 方伟峰, 等. 火灾烟气危害性研究及其进展 [J]. *中国工程科学*, 2002, 4(7): 80-85.
- HUANG Rui, YANG Lizhong, FANG Weifeng, et al. Research and progress of fire smoke hazards [J]. *Chinese Engineering Science*, 2002, 4 (7): 80-85.
- [20] LI Xin, OU Yuxiang, SHI Yanshan. Combustion behavior and thermal degradation properties of epoxy resins with a curing agent containing a caged bicyclic phosphate [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(3): 383-390.
- [21] 漆东岳, 于宾, 赵晓明. 浸渍整理对 PAN 预氧化纤维/芳纶复合滤料性能影响研究 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(1): 122-125.
- QI Dongyue, YU Bin, ZHAO Xiaoming. Effect of impregnation finishing on properties of PAN pre-oxidized fiber/aramid composite filter material [J]. *Advanced Chemical Materials*, 2019, 47 (1): 122-125.
- [22] KOROBENICHEV O P, GONCHIKZHAPOV M B, PALETSKY A A, et al. Counterflow flames of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 169: 261-271.
- [23] YU Bin, SHI Yongqian, YUAN Bihe, et al. Enhanced thermal and flame retardant properties of flame-retardant-wrapped graphene/epoxy resin nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 8034-8044.
- [24] CAI Jing, HENG Hhuiming, HU Xiaoping, et al. A facile method for the preparation of novel fire-retardant layered double hydroxide and its application as nanofiller in UP [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 126: 47-57.