

基于热重红外联用法的聚酰亚胺阻燃织物 热解行为研究

付立凡 王 丹 谢春萍* 刘新金 苏旭中

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘 要 为考察聚酰亚胺阻燃织物的耐热稳定性及热解气体成分,利用热重红外联用技术对聚酰亚胺织物的热解特性进行研究,通过热重法对样品进行定量分析,通过傅里叶变换红外光谱对织物热解逸出气体进行定性分析,同时对比了聚酰亚胺织物、阻燃棉织物、阻燃棉和芳纶ⅢA织物的热解性能。结果表明:在热重实验中,聚酰亚胺阻燃织物在 550℃左右才开始热解,热解温度远高于阻燃棉和芳纶ⅢA织物,其最大热解速率稍低于芳纶ⅢA织物。通过观察傅里叶变换红外光谱发现,聚酰亚胺阻燃织物热解后逸出气体成分相对最少且基本为 CO₂ 和 CO 气体,芳纶ⅢA 织物热解后逸出气体成分较为复杂,阻燃棉织物热解后伴有有毒气体逸出,聚酰亚胺阻燃织物可作为消防防护服外层织物使用。

关键词 聚酰亚胺阻燃织物,热重红外联用,热解性能,气体成分

Study on pyrolysis behavior of polyimide flame retardant fabric based on TG-FTIR method

Fu Lifan Wang Dan Xie Chunping Liu Xinjin Su Xuzhong

(Key Laboratory of Eco-Textile Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract In order to investigate the heat stability and pyrolysis gas composition of polyimide flame retardant fabrics, the pyrolysis characteristics of polyimide fabrics were studied by TG-FTIR spectroscopy, the samples were quantitatively analyzed by thermogravimetry, the qualitative analysis was carried out by infrared analysis of the evolved gas. At the same time, the pyrolysis performance of polyimide fabric, flame retardant cotton fabric, and aramid ⅢA fabric were compared. The results shown in the thermogravimetric experiment, the polyimide fabrics started to crack at around 550℃, it was much higher than the flame retardant cotton and aramid ⅢA fabrics, and its maximum pyrolysis rate was slightly lower than that of the aramid ⅢA fabric. In the infrared spectroscopy experiment, it was found that the gas composition of the polyimide fabric after pyrolysis was relatively minimal and the composition was basically CO₂ and CO gas. The gas composition of the aramid ⅢA fabric was more complicated, and the flame retardant cotton fabric was accompanied by toxic gas after pyrolysis. The polyimide retardant fabric can be used as an outer fabric of fire protection clothing.

Key words polyimide retardant fabric, TG-FTIR, pyrolysis performance, gas composition

聚酰亚胺纤维大分子链上含有酰亚胺基团一类的芳杂环高分子聚合物,其具有优异的耐热性能、耐低温性能和力学性能^[1],被广泛应用于航天航空、过滤、阻燃等领域^[2]。聚酰亚胺纤维因耐热性较好,多用作防火服外层织物材料,但目前对聚酰亚胺热解

行为的研究多集中在纤维方面,而对聚酰亚胺织物热解行为研究的相对较少,并且对聚酰亚胺织物的热学性能研究也仅限于垂直燃烧法、热防护等较为简单的实验。Aik 等^[3]对聚酰亚胺等温和非等温动力学模型进行了研究。根据动力学参数和动力学预

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发〔2014〕37号);江苏省自然科学基金(BK20170169);纺织服装产业河南省协同创新项目(hnfx14002);中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51731B)

作者简介:付立凡(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为纺织新材料产品开发。

联系人:谢春萍(1960-),女,教授,从事新型纺纱技术研究工作。

测,该课题组研究了反应机理拟合、分析模型拟合、等转换方法与动力学参数的相关性。等转化方法表明,表观活化能取决于转化的程度,但不提供有关反应顺序和指数前因子的信息。尹朝清等^[4]对聚酰亚胺纤维及其阻燃特性进行了研究。研究表明,与其他阻燃纤维相比,聚酰亚胺纤维在高温防护、高温过滤等领域具有明显的优势,可作为高温阻燃材料使用。

热重分析是指在程序控制的温度下测量样品质量随温度变化的一种热分析技术^[5]。傅里叶变换红外光谱是将计算机技术与红外光谱相结合的分析鉴定方法,可以检定未知物的功能团,测定化学结构,观察化学反应历程,区别同分异构体,分析物质的纯度等^[6-7]。将热重分析与傅里叶变换红外光谱联用,可以弥补热重分析无法确定挥发气体成分的不足。与纤维相比,织物有着更加规整的结构和稳定性,所以有必要对聚酰亚胺织物进行定量和定性研究。

本研究利用热重红外联用技术对聚酰亚胺阻燃织物、阻燃棉和芳纶ⅢA这3种织物进行分析,探讨聚酰亚胺阻燃织物热解过程中的耐热性能以及织物热解后逸出气体的成分,从微观上评价聚酰亚胺阻燃织物的热学性能以及对消防防护工作的影响,为聚酰亚胺阻燃织物在消防防护服装材料中的应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

阻燃棉织物(斜纹组织,面密度为 $240\text{g}/\text{m}^2$,经纬纱线密度为 $29.2\times 36.4\text{tex}$),友通纺织公司提供;芳纶ⅢA织物(斜纹组织,面密度为 $200\text{g}/\text{m}^2$,经纬纱线密度为 $29.5\times 29.5\text{tex}$),友通纺织公司提供;聚酰亚胺阻燃织物(类方平组织,面密度为 $192.43\text{g}/\text{m}^2$,经纬纱线密度为 $14.8\times 2\times 14.8\times 2\text{tex}$),实验室自制。

热重分析仪(TG),法国赛特拉姆公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IRTracer-100型),日本岛津公司。

1.2 分析与测试

取聚酰亚胺阻燃织物样品、阻燃棉和芳纶ⅢA织物样品各 10g ,利用热重分析仪和傅里叶变换红外光谱仪对样品的热稳定性和热解过程逸出气体进行分析。实验用热重分析仪的可调节温度可以达到 1750°C ,加热速率范围为 $0.01\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$,最大容量为 100g 。热重分析测试条件:辐射功率

$50\text{kW}/\text{m}^2$,升温速率 $20\text{K}/\text{min}$,最高温度 700°C 。

傅里叶变换红外光谱测试条件:初始测试温度为 180°C ,样品测试温度 $200\sim 600^\circ\text{C}$,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 热解过程分析

图1为 N_2 氛围中3种织物样品的TG曲线图。从图可以看出,3种织物样品在热失重过程中具有不同的温度分解点,且样品热解过程大致可以分为4个阶段,即脱水阶段、过渡阶段、热降解阶段和碳化阶段。以聚酰亚胺阻燃织物样品为例,初始温度为 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 时,该样品质量明显减少,这是聚酰亚胺中的自由水和结合水蒸发造成的,该阶段为脱水阶段;温度为 $100\sim 550^\circ\text{C}$ 时,TG曲线较为平缓,样品质量没有明显的变化,这一阶段为过渡阶段;温度为 $550\sim 660^\circ\text{C}$ 时,样品发生较剧烈热裂解,在热解阶段TG曲线急剧下滑,样品热裂解速率快,质量迅速减小;温度超过 660°C 以后,TG曲线逐渐趋于平缓,表明样品热裂解完全,基本碳化,该阶段为碳化阶段。

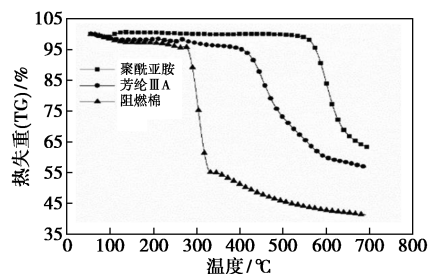


图1 N_2 氛围中3种织物样品的TG曲线图

从图1还可以看出,3种织物样品热解阶段的初始温度相差较大,阻燃棉织物样品热解阶段初始温度在 250°C 左右,芳纶ⅢA织物样品、聚酰亚胺阻燃织物样品热解阶段初始温度分别为 420°C 左右、 550°C 左右,由此可以推断3种织物中聚酰亚胺耐热性能最优。碳化阶段,阻燃棉织物样品的质量分数只有 40% 左右,芳纶ⅢA织物样品质量分数为 55% 左右,而聚酰亚胺阻燃织物样品剩余质量分数高达 60% ,可以看出3种织物中聚酰亚胺耐热性能最好。用聚酰亚胺纤维可以生产满足行业标准的消防服^[8],在实际救援工作中,消防服可以更好地发挥防护作用,提高救援成功率。

图2为 N_2 氛围中3种织物样品的热失重速率(DTG)曲线图。由图可以看出:阻燃棉织物、芳纶ⅢA织物、聚酰亚胺阻燃织物样品最大失重速率对

应的热解温度分别为 305℃、460℃和 600℃;阻燃棉织物样品的热裂解速率最大,其次为聚酰亚胺织物样品,芳纶ⅢA 织物样品的热裂解速率最小。织物热裂解速率大会在短时间内生成较多的热量,危害救援人员的生命安全,因此芳纶ⅢA 织物样品表现最好;从 3 种织物样品达到最大热裂解速率所需的温度来看,聚酰亚胺阻燃织物样品明显高于芳纶ⅢA 织物和阻燃棉织物样品,说明聚酰亚胺阻燃织物耐热稳定性最好,在其他 2 种织物基本裂解完全时,聚酰亚胺阻燃织物仍保持一定的抗裂解性能,能够在救援工作中表现出优异的防护性能。

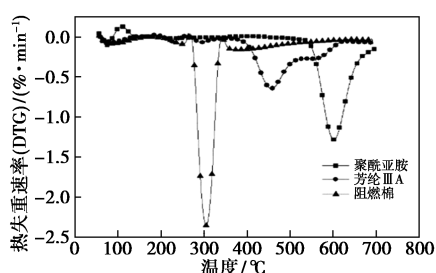


图2 N₂ 氛围中 3 种织物样品的 DTG 曲线图

2.2 FT-IR 分析

2.2.1 聚酰亚胺阻燃织物热解气体产物 FT-IR 分析

图 3 为不同温度条件下聚酰亚胺阻燃织物热解气体产物的 FT-IR 谱图。由图可知:温度为 200℃ 和 300℃ 时,在 2357cm⁻¹ 和 673cm⁻¹ 处出现了明显的 CO₂ 特征吸收峰,吸光度较大;温度为 600℃ 时,除存在 CO₂ 特征吸收峰外,在 2106cm⁻¹ 和 2179cm⁻¹ 处还出现 2 个较为明显的 CO 特征吸收峰;在 3400cm⁻¹、1640cm⁻¹ 处出现微弱的特征吸收峰,结合 646cm⁻¹ 处出现的特征吸收峰,表明聚酰亚胺阻燃织物热解后生成了含量较少的 H₂O。由此可以断定,聚酰亚胺阻燃织物受热分解,一些化合物裂解成烃类,生成 CO、CO₂ 气体逸出^[9]。

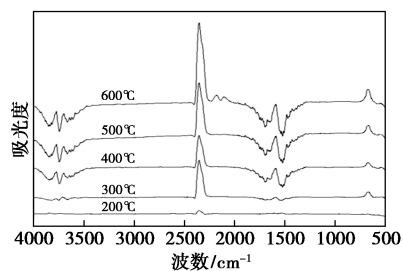


图3 不同温度条件下聚酰亚胺阻燃织物热解气体产物的 FT-IR 谱图

2.2.2 阻燃棉织物热解气体产物 FT-IR 分析

图 4 为不同温度条件下阻燃棉织物热解气体产

物的 FT-IR 谱图。由图可以看出:温度为 300℃ 时,在 2349cm⁻¹ 和 667cm⁻¹ 处出现了明显的 CO₂ 特征吸收峰;在 2100cm⁻¹ 和 2170cm⁻¹ 处出现 2 个较为明显的 CO 吸收峰;在 3500~4000cm⁻¹ 之间出现很多毛刺状吸收峰;在 1400~1800cm⁻¹ 之间出现了较强的特征吸收峰,表明阻燃棉织物热解后生成了大量的 H₂O。温度为 400℃ 时,在 3000cm⁻¹ 附近出现了较强的甲烷特征吸收峰。这是因为阻燃棉织物含有甲醛成分,热解后生成了部分毒性气体。

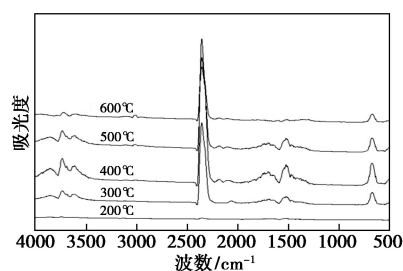


图4 不同温度条件下阻燃棉织物热解气体产物的 FT-IR 谱图

2.2.3 芳纶ⅢA 织物热解气体产物 FT-IR 分析

图 5 为不同温度条件下芳纶ⅢA 织物热解气体产物的 FT-IR 谱图。由图可以看出:温度为 200℃ 和 300℃ 时,芳纶ⅢA 织物在 2355cm⁻¹ 和 660cm⁻¹ 处出现明显的 CO₂ 特征吸收峰;温度为 600℃ 时,除了依旧存在较为明显的 CO₂ 特征吸收峰外,还出现了新的特征吸收峰;在 2106cm⁻¹ 和 2179cm⁻¹ 处出现 2 个较为明显的 CO 特征吸收峰;在 3400cm⁻¹、1640cm⁻¹ 处出现微弱的特征吸收峰,结合 660cm⁻¹ 处明显的特征吸收峰,表明芳纶ⅢA 织物热解后生成了含量较低的 H₂O。由图还可以看出,2900~3000cm⁻¹ 之间的特征吸收峰越来越强,之后峰强度下降,此处应为含芳杂环基团气体的特征吸收峰,随着温度升高,芳杂环继续热解生成 CO₂。此外,1060cm⁻¹ 处的特征吸收峰也愈发明显,吸光度越来越大,推测可能存在含碳氧键的醚类气体。通过查阅相关文献,了解到由于存在酰胺键,芳纶ⅢA 织物

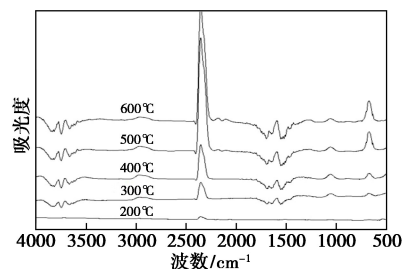


图5 不同温度条件下芳纶ⅢA 织物热解气体产物的 FT-IR 谱图

在氮气中热解会生成氰化氢(HCN)气体,特征峰位于 $615 \sim 815 \text{ cm}^{-1}$ 之间^[10],在红外光谱图中容易受到 H_2O 、 CO_2 和 N_2 的干扰。综合来看,芳纶ⅢA 织物同聚酰亚胺阻燃织物相似,受热分解后一些化合物裂解成烃类,生成 CO 、 CO_2 气体逸出。此外,织物热解后还生成 HCN 有毒气体。

2.2.4 温度相同条件下织物热解气体产物 FT-IR 分析

在 600°C 条件下 3 种织物热解气体产物的 FT-IR 谱图见图 6。由图可以看出:3 种织物均为 10g 时,芳纶ⅢA 织物对 CO_2 的吸光度最大,聚酰亚胺阻燃织物的吸光度最小;阻燃棉织物中 H_2O 的特征吸收峰最明显,聚酰亚胺阻燃织物中 H_2O 的特征吸收峰最弱。通过对比还可以发现,3 种织物中芳纶ⅢA 织物热解气体产物的特征峰最多,气体成分较复杂,而聚酰亚胺阻燃织物除去因测试背景造成的蜂刺状波谷外,其他波段都非常平稳,说明热解气体成分基本为 CO_2 和 CO ,相比之下,聚酰亚胺阻燃织物热解后逸出气体对人体危害最小。为进一步考察聚酰亚胺阻燃织物热解后逸出气体的具体成分,后续将进行热重-质谱(TG-MS)分析进行验证。结合 3 种织物的 TG 曲线图可知,聚酰亚胺阻燃织物耐热性能最优,织物热解后逸出气体最少,有毒气体含量最低,可以用作灭火消防服外层织物。

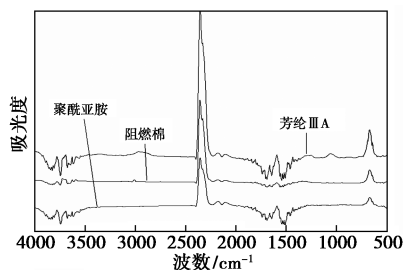


图 6 温度 600°C 时 3 种织物热解气体产物的 FT-IR 谱图

对织物热解后逸出气体成分进行分析,结果表明:3 种织物热解后基本都生成了 CO_2 和 CO ,芳纶ⅢA 织物与阻燃棉织物热解后逸出气体中含有的 H_2O 分子较多,阻燃棉织物中 H_2O 分子最多,聚酰亚胺阻燃织物中 H_2O 分子较少;聚酰亚胺与芳纶ⅢA 分子结构式相似,都含有大量的苯环结构,织物热解后的 FT-IR 谱图基本相似,受热分解作用一些化合物裂解成烃类,生成 CO 、 CO_2 气体逸出;棉作为纤维素纤维,热解后本身不具有毒性,只含有大量的 H_2O 和 CO_2 ,但阻燃棉织物中添加了处理剂,其热

解后会生成毒性气体,对消防救援工作不利;与聚酰亚胺阻燃织物相比,芳纶ⅢA 织物热解气体的特征峰种类更多,且大量文献报道芳纶ⅢA 织物热解后逸出气体含有毒成分。

3 结论

(1)TG 分析表明,聚酰亚胺阻燃织物热解温度最高,耐热性最优;与芳纶ⅢA 织物相比,聚酰亚胺阻燃织物热解速率偏大,但比阻燃棉织物热解速率小。

(2)FT-IR 表征结果表明:聚酰亚胺阻燃织物热解后逸出气体成分较为单一,初步观察无明显有毒气体成分,后续需要进一步通过 TG-MS 实验进行验证;阻燃棉织物热解后逸出气体含有毒成分,芳纶ⅢA 织物热解后逸出气体成分种类最多且含部分有毒成分。

(3)通过热重红外联用实验,发现 3 种织物中聚酰亚胺阻燃织物耐热性能最佳,织物热解后逸出气体的种类少,且基本为 CO_2 和 CO ,对人体无害,可用作灭火消防服外层织物。

参考文献

- [1] 蒋大伟,姜其斌,刘跃军,等.聚酰亚胺的研究及应用进展[J].绝缘材料,2009(2):33-35;41.
- [2] 向红兵,陈蕾,胡祖明.聚酰亚胺纤维及其纺丝工艺研究进展[J].高分子通报,2011(1):40-50.
- [3] Aik Chong Lua, Jincai Su. Isothermal and non-isothermal pyrolysis kinetics of Kapton® polyimide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 144-153.
- [4] 尹朝清,徐园,张清华,等.聚酰亚胺纤维及其阻燃特性[J].纺织学报,2012,33(6):116-120.
- [5] 余巧玲,王万卷,潘永红,等.热重-红外联用法研究液晶聚合物的热解行为及其逸出气体组成[J].塑料科技,2017,45(12):104-106.
- [6] 刘钦甫,崔晓南,徐占杰,等.煤热解气体主产物及热解动力学分析[J].煤田地质与勘探,2016,44(6):27-32;37.
- [7] 陈玲红,陈祥,吴建,等.基于热重-红外-质谱联用技术定量分析燃煤气态产物[J].浙江大学学报:工学版,2016,50(5):961-969.
- [8] 崔琳琳.国内外灭火消防服发展现状及趋势[J].天津纺织科技,2016(2):3-5.
- [9] 杨莉,张艳艳,杨稳,等.服用聚酰亚胺纤维织物的热学性能[J].纺织学报,2017,38(8):62-67.
- [10] 杨锐.含氮杂环的芳香族聚酰胺耐热性能研究[D].上海:东华大学,2014.

收稿日期:2018-09-06

修稿日期:2019-10-28