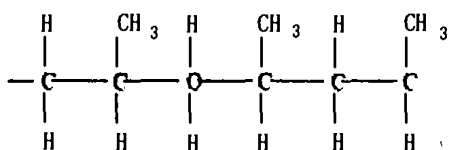


聚丙烯纤维的发展

李雪莲 东华大学材料学院

聚丙烯纤维(丙纶)是五十年代末发展起来的一种新型高分子合成纤维。由于其原料来源广泛、价格低廉,并且具有优良的性能,因此,发展速度很快。已成为四大合成纤维品种之一。



1 聚丙烯纤维辐射接枝进展

聚丙烯(PP)纤维由于原料丰富,合成工艺简单,综合性能十分优越,故倍受重视。但由于聚丙烯纤维的染色性、粘接性、抗静电性、亲水性以及阻燃性等都很差,限制了它的进一步推广。为了克服这些缺点,辐射接枝法是一种非常有效的方法^[1]。

1.1 聚丙烯纤维辐射接枝的方法、特征和机理

辐射是指原子过程和原子核过程产生的辐射,包括光、X射线、 γ 射线、快速电子、重带电粒子(如 α 粒子、质子)、重离子、中子等。它们中的大多数都能够直接或间接引起原子或分子的电离,故称为电离辐射;而红外光、可见光及紫外光等,因其能量低(几个 eV)不足以引起电离,故称为非电离辐射^[2]。本文讨论 γ 射线和快速电子引起的电离辐射。按照不同的工艺条件,辐射接枝过程可分为自由基机理和离子机理两种类型^[3]。

1.1.1 自由基型辐射接枝过程

绝大多数 PP 纤维的辐射接枝是按自由基机理进行的^[1,4]。根据辐照过程和接枝过程的特点,可以分为 4 种实施技术。

共辐照法是将 PP 纤维与乙烯基单体保持直接接触的情况下进行辐照。辐照结果同时在 PP 纤维和乙烯基单体中生成活性粒子,从而发生接枝共聚反应。该法自由基利用率高、可防

止 PP 纤维的辐射降解,但易生成均聚物。

预辐照法是将 PP 纤维在除氧情况下进行辐照,产生比较稳定的捕获自由基,然后在辐射场外与脱除空气的单体在加温下进行接枝反应。该法的特点是极少产生均聚物,场外接枝可在较低温度下进行,但所需剂量较高。

过氧化法是将 PP 纤维在空气或氧气中辐照生成双过氧化物或氢过氧化物后,与单体 B (或单体溶液)接触而在空气或真空条件下加温进行反应。用此法保持 PP 纤维自由基很方便,产生均聚物较少,但不适于辐射降解型聚合物。

后辐照法是指 PP 纤维接枝聚合体系在辐射场内聚合过程中形成的长链自由基有较长的寿命和活性,体系离开辐射场后还会继续聚合。该法可以避免所生成接枝物的裂解或交联。

1.1.2 离子型辐射接枝过程

有些单体(如苯乙烯、丙烯腈、 α -甲基苯乙烯等)在极干燥的条件下,按照离子型聚合机理被接枝到 PP 纤维等聚合物基体上。极端干燥的体系保证了接枝率的大幅度上升,如果体系中有水份,根本就测不出接枝率。

辐射实施技术与自由基型辐射接枝相同,一般情况下辐射接枝过程中既有自由基接枝机理的贡献,又有离子型接枝机理的贡献,相对贡献的大小依赖于辐照剂量率和阻聚剂(例如水)的含量。

离子型的辐射接枝条件很苛刻,要求极端干燥的体系、高度的真空、有时需低温操作,但与自由基型辐射接枝相比,具有反应速率高、所用总辐射剂量低、可制得有奇特性能接枝物的优点。

1.2 聚丙烯纤维的辐射接枝研究进展

自 60 年代以来,人们对 PP 纤维的辐射接

枝聚合进行大量的研究工作,已将许多乙烯基单体成功地接枝在 PP 纤维上。

1.2.1 甲基丙烯酸或其烷基酯的接枝

Mukherji 等^[4]采用共辐照法将甲基丙烯酸接枝在 PP 纤维上,发现在较低的辐射剂量率和适当的单体浓度下接枝率较高。接枝速率与剂量率和单体浓度的关系式为: $R_g = K [I]^{0.7} [M]^{1.71}$ 。在他们的研究中发现 γ 辐射接枝 MMA 于 PP 纤维上时, MMA 分子不断地扩散至纤维基质中。他们也用 TGA/DTC、DSC 和极限氧指数测定估算了 PP-g-聚(甲基丙烯酸)纤维的热行为,发现它的热性能显著地改善了。这是由于加热过程中 PMMA 接枝链上出现的夺氢反应,或者由于 PMMA 部分环化反应而形成聚甲基丙烯酸酐环。还观察到随着接枝率的增加吸湿性和染色性增加了,这归因于接枝物中极性羧酸基团赋予 PP 纤维的吸湿性。

Kawase 等^[5]采用两种不同的技术(例如 PP 纤维被浸渍在液态单体中的液相接枝和被悬浮在单体蒸汽上的气相接枝)将甲基丙烯酸烷基酯接枝在 PP 纤维上,在气相接枝时发现接枝速率随着单体蒸汽压线性变化。在给定的单体蒸汽压下液体浸渍的接枝速率比蒸汽暴露的要高,这是由于在液相中溶胀的影响。

Gawish 等^[6]采用过氧化法接枝甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯于 PP 纤维上。研究了接枝率与不同变化条件如贮存时间、单体浓度(10%~40%)、反应时间和温度(50、70、100℃)的关系。他们^[7]也通过预辐照法将甲基丙烯酸 2N-吗啉代乙酯接枝在 PP 纤维上,影响接枝率的主要因素是单体浓度、辐照剂量、反应温度和反应时间。动力学研究表明接枝速率与单体浓度的 1.1 次方成正比,并且计算了总活化能约为 59.35kJ/mol。随着接枝率的增加,它的吸湿性和染色性增加。

1.2.2 丙烯腈的接枝

采用⁶⁰Co源的 γ 射线作为引发剂,通过预辐照法对丙烯腈在 PP 纤维上的接枝共聚进行

了研究^[8]。发现溶剂对接枝速率的加速影响如下:水(最大)>本体 \geq 二烷>甲醇(最小)。可以认为溶剂对接枝共聚的影响由以下因素决定:(a)预辐射过的纤维的溶胀有利于单体的接近和扩散至活性部位;(b)溶剂可能参与 PP-OH 氢键的形成;(c)溶剂可以作为链转移剂。醇对接枝的加速影响以下列顺序减小:正戊醇>正丁醇>叔丁醇>正丙醇>乙醇>异丙醇。有较高分子量的醇似乎更容易与疏水性的 iPP 相互作用。

通过把 PP 纤维浸渍在水中,接着在 75℃ 下暴露在丙烯腈蒸汽中,丙烯腈与预辐照过的 PP 纤维的接枝物的性能得到了改善^[9]。

1.2.3 氯乙烯的接枝

气态氯乙烯或 1,1-二氯乙烯对预辐照过的 PP 纤维接枝共聚在 -78℃ 空气^[10]中进行,反应性的过氧化物自由基在室温下也是活性的。图 1 显示了观察到的接枝率与反应时间对数的关系曲线。开始阶段的线性偏离可能是由于单体的不完全吸附引起的,两种单体-聚合物混合反应大体上是相似的。然而,由于在给定温度下氯乙烯的蒸汽压较低,氯乙烯的接枝被限制在较窄的温度范围内。

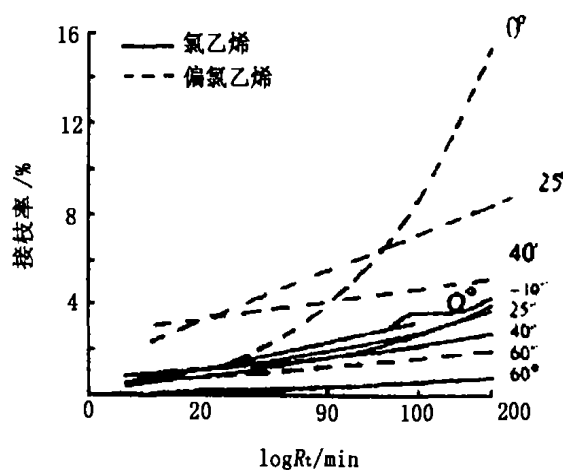


图 1 氯乙烯和 1,1-二氯乙烯在 PP 上的接枝率与反应时间对数的关系曲线

用 γ 射线共辐照法进行了气态单体(1,1-二氯乙烯和氯乙烯)在 PP 纤维上的接枝,其接枝速率与两种单体的蒸汽压成正比^[11]。

1.2.4 其它单体的接枝

Pilyugin 和他的合作者[1]研究了乙烯基单体在 PP 纤维上的气相接枝聚合,对甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯腈、乙烯基乙酸酯、1,1-二氯乙烯和苯乙烯在 PP 纤维上的后辐射接枝的扩散系数、亨利系数、吸着热、速率和热数据进行了确定和比较。

PP 纤维被浸渍在氯甲基苯乙烯中,在 60℃使其高度膨胀,接着在氮气环境中用 γ 射线辐照而使整个纤维均匀接枝,结果不仅改善了它的染色性能,也改善了粘着温度、吸湿性和抗电性[12]。

1.2.5 混合单体的接枝

通过 γ 辐射表面接枝甲基丙烯酸和丙烯酰胺的混合物,PP 纤维的染色性、耐光性和拉伸强度得到了改善。

PP 纤维在丙烯酸和 2-或 4-乙烯基吡啶的混合单体存在下用不同剂量的电子束辐照得到的接枝纤维改善了韧性和染色性,但降低了结晶度[13]。

用后辐射法将乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸接枝在 PP 纤维上,正丁醇的存在提高了接枝物的包含和聚合率[14]。

1.3 PP 纤维接枝物的表征

采用辐射接枝法制得的 PP 纤维接枝物,可用多种方法对其进行定性和定量分析。用索氏提取法分离接枝物;用红外光谱分析仪可定性、定量地分析接枝物;用 X 射线衍射仪可分析接枝程度与材料结晶度的变化;用小角 X 射线衍射仪可了解接枝区和非接枝区相分离形态;用 X 射线光电子能谱可分析接枝物的表面结构[15];用扫描电镜也可观察接枝物的形态[16]。此外还可以用紫外分析法、X 光荧光技术、核磁共振技术等分析接枝物。

Gawish 等[17]接枝甲基丙烯酸 2-吗啉代乙酯于 PP 纤维上,用 DSC 分析了接枝纤维的熔点、结晶性和分解温度,同时测定了动态机械热性能。Ei-Salmawi 等[18]用共辐射引发接枝丙烯酸和苯乙烯混合单体于 PP 膜上,元素分

析法表明随着共单体溶液中丙烯酸含量的增加、接枝物中聚丙烯酸部分相对减少了,红外光谱分析得到同样的结果。Dogué 等[19]辐射接枝丙烯酸于 PP 膜上,AFM 和吸湿性的分析说明聚丙烯酸在膜的表面分布不均匀。Odor[20]用 X 射线衍射证明在单体浓度达到 50%时,乙烯基单体在 PP 纤维上的接枝过程发生在无定型相中;而当单体浓度大于 75%时,晶体结构遭到了破坏。Mukherji 等[4]用 TGA/DTA、DSC 和极限氧指数估算了聚丙烯-g-聚(甲基丙烯酸)纤维的热性能。通过 ESR 谱证明 MMA 在 γ 射线辐照过的 iPP 纤维上的接枝过程中得到固定的 PMMA 大分子自由基。iPP 纤维辐照首先产生的自由基中心能够完全到达 MMA,表明当引发接枝开始时,自由基从 iPP 的晶相到无定型相、再到表面上[21]。Hama 等[22]也用 ESR 谱研究了苯乙烯在辐照过的 PP 上的气相接枝,证明接枝引发不是在捕获的过氧游离基上,而是在捕获的碳游离基上。

2 改性聚丙烯纤维染色技术进展[23]

聚丙烯结晶度很高,结构紧密,疏水性强,在其分子中没有极性基团或反应性基团存在,缺乏染色位置。因此,聚丙烯纤维染色困难,是合成纤维中最难染色的品种之一。目前主要采用色母粒法生产有色纤维。色母粒法生产有色聚丙烯纤维具有成本低、环境污染小等优点,但只适宜大批量生产,存在色泽不鲜艳、换色麻烦等缺点,难以适应服装等色彩变化需求迅速的行业。

为了改进聚丙烯纤维的染色性能,更好地满足印染要求,各国都大力开展了聚丙烯纤维的改性工作及其染色研究,有的品种已见诸于工业化生产。这里对国内外聚丙烯纤维的改性方法及染色技术的进展作一综述,以供生产和研究时参考。

一、表面改性处理

聚丙烯纤维的表面形态与染料的扩散性以及纤维的染色性能之间关系密切。因此,采用适当的方法对聚丙烯纤维进行表面处理,可改

变其表面性质,提高它对染料的吸附能力,改善其染色性能。

聚丙烯纤维表面处理可分为物理方法和化学方法两大类。对聚丙烯纤维用等离子体、电晕放电、溶剂浸渍涂层等物理方法进行处理。可消除聚丙烯纤维表面的弱边界层,赋予其可染基团,改善其染色性能。例如 Szilvova 等在空气中采用低温等离子体对聚丙烯纤维进行处理,再用 Ostalan 棕 BLSupra 和 AlizarineChrome 红 G 染色,不但可染性高,而且具有高的机械摩擦牢度和水洗牢度。浸渍法是通过浸渍,使化学试剂渗透到聚丙烯纤维中,作为染料接收体。用环氧氯丙烷与长碳链脂肪烷基或烯烃基的胺化物反应得到的阳离子季铵盐对聚丙烯纤维进行处理后,可用活性染料染色,着色强度有明显提高,着色量也比未改性聚丙烯纤维大大提高。

聚丙烯纤维化学改性是通过化学反应,在聚丙烯大分子主链或侧链上引入可染基团。主要是通过卤化(氧化、溴化、碘化)、磺化、氯磺化、硝化、磷化、胺化、磺胺化等,使聚丙烯获得可染着基团。方柏容等于酸性条件下在光的作用下用次氯酸钠对聚丙烯纤维进行氯化处理 5~10 分钟,改善了纤维的染色性,得到常压下阳离子染料和部分分散染料可染的改性聚丙烯纤维。

表面处理法简单易行,但存在许多缺点,如使纤维物性降低。增加了加工工序,所需时间长,成本提高,污染问题大,且染色牢度不好,所以国内外极少使用这一方法,工业化价值不大。

二、嵌段共聚及接枝聚合

嵌段共聚是将含可染性基团的分子链段交替地嵌入聚丙烯大分子主链中;接枝聚合是将含有可染性基团的分子链段作为支链接在聚丙烯大分子的叔碳原子上。二者都是通过化学反应引入可染性基团。

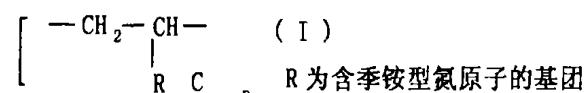
嵌段共聚聚丙烯制成的纤维易上染,但嵌段共聚物的制备存在很多困难。主要是共聚单体会使齐格勒-纳塔催化剂的催化效率大幅度

降低,而且共聚会使聚丙烯的结晶度下降,降低了熔点,对聚丙烯纤维的物性产生不良影响,因此,这种方法难以工业化生产。

采用接枝方法可改善聚丙烯纤维的染色性,所用的单体主要有如下几类:

- (1) 乙烯类单体:苯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯吡啶;
- (2) 丙烯酸酯类:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯类;
- (3) 酰胺类化合物;
- (4) 含磺酸基团的乙烯类单体;
- (5) 不饱和的过氧化物。

莫斯科纺织学院曾用 45~5% 的高分子季铵盐(结构通式如 I)对聚丙烯进行接枝聚合,经熔融纺丝制取聚丙烯纤维。该纤维具有较好的可染性,可用酸性染料和分散染料染色。Montcatini 公司曾进行过接枝聚丙烯纤维的试生产。



Mukherjee 等用甲基丙烯酸对聚丙烯进行接枝,然后用分散染料(分散红 11)染色。结果表明:随着接枝水平的提高,染色速度提高,吸附量增大(如图 2 和图 3 所示)。

Mehta 等采用 γ -射线辐射诱导接枝聚合法将丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)单体接枝到聚丙烯纤维上,讨论了各种反应参数对接枝效果的影响。并用下述的初步机理解释了结晶紫对接枝聚合物的染色行为(图 4)。

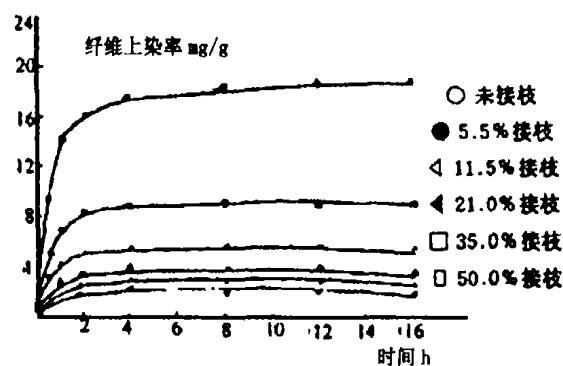


图 2 未接枝和接枝聚丙烯纤维的染色行为

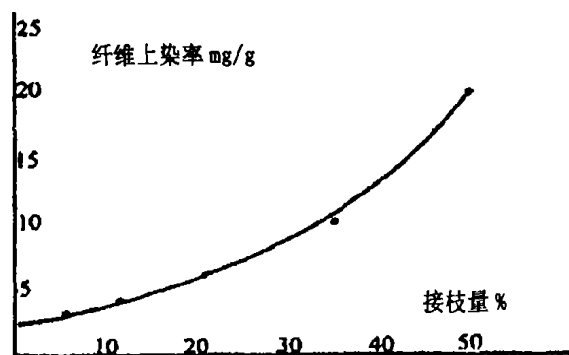


图3 接枝率对平衡上染率的影响

尽管接枝聚合法比嵌段共聚法具有吸引力,但同样由于存在成本高、对纤维物性有所损伤等缺点,至今未能大规模生产应用。聚合染料(即高分子染料)是接枝聚合改性的一个变种,近年来国内外研究得非常活跃,有希望在聚丙烯纤维的着色中起一定作用。

三、添加剂法

添加剂法是在纺前将低分子添加剂或高聚

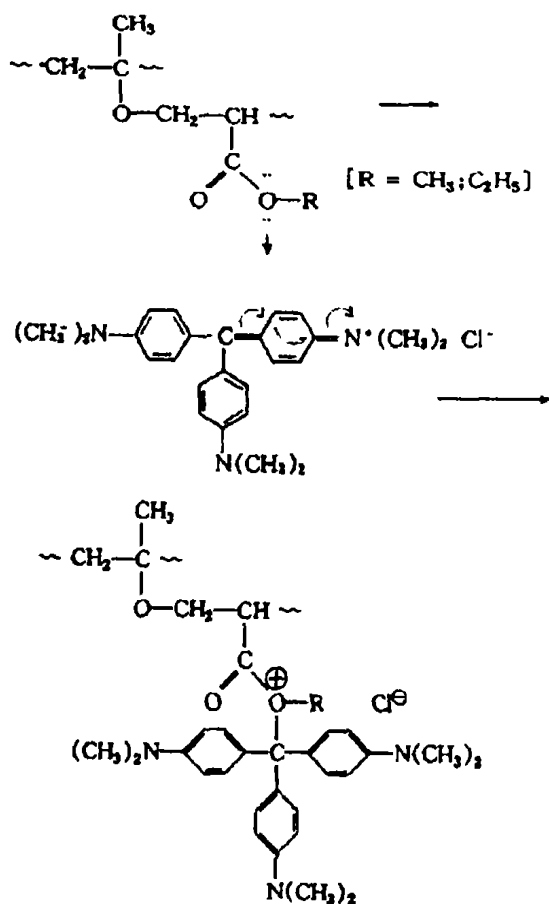
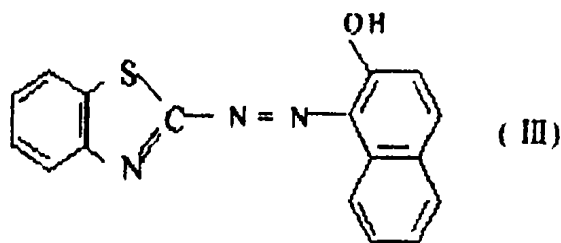


图4 结晶紫对接枝聚丙烯纤维的染色机理

物等与聚丙烯树脂物理混合、然后经挤出机熔融纺丝得到可染聚丙烯纤维。从国内外文献可以看出,所添加的添加剂主要有三类:(1)低分子有机物和无机物;(2)金属化合物;(3)高聚物。低分子无机物对纤维的物性影响较大;低分子有机物可以赋予聚丙烯纤维以染色性,但在织物后处理及使用、洗涤过程中会向外析出,颜色容易脱落、实际使用意义不大。后两种方法被广泛采用。

1. 添加金属化合物作为助染剂

该法是将聚丙烯纤维获得可染性最早实现工业化的方法。是将能接收染料的某些金属化合物加入到聚丙烯树脂中,然后经混合、造粒、熔融纺丝生产可染聚丙烯纤维。所添加的金属化合物主要是多价金属盐,最为常用的有铝、镍、锌等的有机盐,如硬脂酸镍、硬脂酸锌等,添加量一般为1~5%。捷克染色工作者用2-氨基苯并噻唑作为重氮组分,2-萘酚为偶合组分制成的单偶氮染料(Ⅲ)染镍改性聚丙烯纤维为蓝色。



该法有两个较大的缺点,一是染料与聚丙烯纤维内的金属形成金属螯合染料,通常色光较暗,难以得到鲜艳色泽;其次,染料-金属的螯合物一旦形成就无法迁移,因此,难于实现均匀染色。同时,成本高也是限制其广泛应用的因素之一。尽管如此,由于此法制得的纤维可用分散媒介染料或分散染料进行染色,染色速度快,各项色牢度较好,可以满足一般使用要求。因此,美国的 Hercules、Vectra、Phillips、Escon 等公司及日本的一些公司仍在进行工业化生产。

2. 高聚物共混

此法是将异相高聚物均匀混合于聚丙烯树脂

脂中,经挤出纺丝制成可染聚丙烯纤维。制得的聚丙烯纤维由于异相高聚物与聚丙烯之间相容性的差别而使原本紧密的结构变得疏松,从而为染料提供扩散渗透的孔道或吸收染料的可染基团,可用分散染料或酸性染料染色。

此法添加的高聚物主要有两大类:

(1) 聚酯类和聚烯烃类

主要有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯、聚乙烯、聚碳酸酯等。Suminoe 纺织采用 100 份 PP、15 份 PET 共混熔融纺丝,制成的聚丙烯纤维用 Resolin 蓝于 100℃ 染 25 分钟,各项牢度良好。三菱石油化学公司将 PP 和 20% 的丙烯共聚物混合熔融纺丝,制成物用 3% (对纤维重)的 Xylene 坚牢红 P 于 90℃ 染 1 小时,得色量、耐晒、水洗牢度、干洗牢度均为 5 级,而与此相比,未改性聚丙烯纤维则均为 1 级。北京服装学院用 PS、EVA、PET 等分别与 PP 共混制成分散染料可染聚丙烯纤维。山东合纤所、吉林化纤所、岳阳石油化纤总厂研究院等也都开发出了这类可染聚丙烯纤维。

(2) 含氮聚合物

主要有聚酰胺类(PA6、PA66 等)、聚乙烯吡啶、乙烯吡啶-苯乙烯共聚物等。大和纺织添加 PA6 得到性能优良的聚丙烯纤维。美国橡胶公司等研制的分散染料可染聚丙烯纤维达到了半工业化生产规模。日本旭化成公司也开发了性能优异的分散染料可染聚丙烯纤维。中科院化学所用 PA6、PA66、PA1010 等与聚丙烯共混,也制出了分散染料可染聚丙烯纤维。

共混法制得的可染聚丙烯纤维可以用已有的普通染料进行染色,色谱齐全,色牢度也比较令人满意,因此,国外多家公司生产这类可染聚丙烯纤维,我国也达到半工业化生产规模。但由于两相混溶性差,对聚丙烯纤维的物性影响较大。添加量大时,纺丝困难,甚至无法正常生产。为了克服这个缺点,高桥哲也等采用第三组分,即采用相溶剂的方法,用马来酸酐改性聚丙烯(马来酸酐含量为 0.3wt%)作为 PP/PA 的

相溶剂,得到机械性能优良、加工性能良好的酸性染料可染的改性聚丙烯纤维。杨庆等采用 5% 的与聚丙烯树脂相容性好的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)熔融纺丝后,再经过皂化处理制得阳离子染料染色性能较好的改性聚丙烯纤维,皂化对共混纤维上染率的影响如图 5 所示。

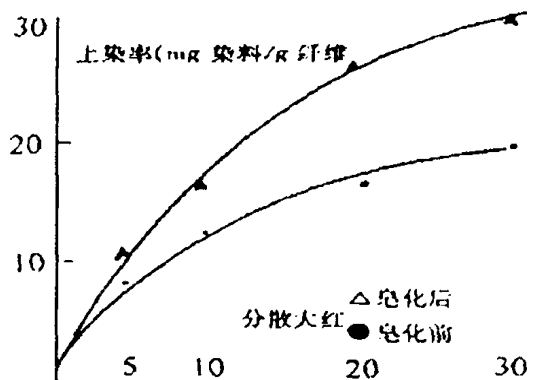


图 5 皂化对纤维分散染料上染率的影响

韩国学者制备了如图 6 所示的三种含氮共聚物,研究了添加量为 15~30% 范围的共混物的染色行为,得到分散及酸性染料可染聚丙烯纤维。

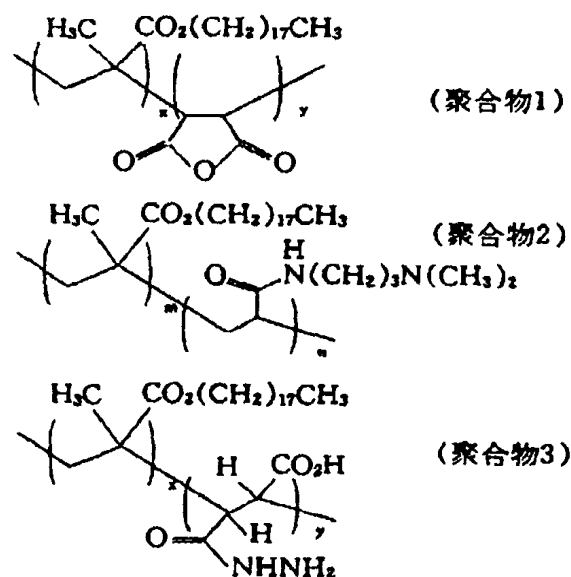
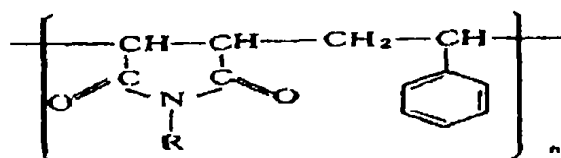


图 6 3 种含氮共聚物的结构

Akrann 等将苯乙烯-马来酸酐共聚物用 3-二甲基氨基丙胺及十八胺进行亚胺化,得到碱性聚合物(图 7 所示)。然后与聚丙烯共混纺丝,得到酸性染料可染聚丙烯纤维。染料分子

的扩散系数达 $10-11\text{m}^2/\text{s}$,染料附着量在碱性共聚物的玻璃化温度以上的 70°C 时急剧增大。他们还详细研究了染色动力学和热力学参数,并提出了离子交换机理。



聚合物 A: R 4:1 摩尔的 $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

及 $-\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_{16}\text{NC}_2\text{H}_5$ 的混合物

聚合物 B: R $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

聚合物 M: R 4:1 摩尔的 $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
及 $-\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_{16}\text{NC}_2\text{H}_5$ 的混合物

图 7 添加的碱性聚合物的结构

随着科学技术的发展和人民生活水平的不断提高,各领域对聚丙烯纤维的数量和质量的要求将越来越高,聚丙烯纤维不易上染的缺点已成为阻碍其进一步发展、限制其在更多方面应用的主要原因,克服各种染色改性方法的不足将是推动聚丙烯纤维在更高档次上应用的动力。从实际效果、经济效益和环境保护等各方面来分析,今后较长一段时间里色母粒法仍将占据一定地位,聚合物共混法在不断解决物性下降和成本高的缺陷的过程中将逐渐占有越来越大的比例,高分子染料将具有较好的应用前景。与聚丙烯具有良好相容性的聚丙烯纤维专用染料及聚丙烯纤维色母粒专用染料的研究开发将实现产品高档化,具有重大的理论意义和实际应用价值。

3 聚丙烯纤维阻燃技术的开发与应用^[24]

近年来,随着社会的进步,高层建筑林立,公共设施增多,交通工具增加,各类民用和产业用纺织品的消费量迅速增长,尤其是各种装饰、铺饰织物,如窗帘、墙布、地毯、家具布和床上用

品。除上述纺织品外,国防军工和各种防火作业服、劳动防护服,如作战服、消防服、焊接服、飞行服、森林服,以及某些产业用织物,也需要大量的阻燃织物。这些巨大的需求促进了纺织品阻燃技术的发展,各国的纺织和化学工业部门都在竞相开发研究各类阻燃纺织品。

聚丙烯大多使用卤素阻燃剂,其研究也取得了一定的进展。但是,以卤素阻燃剂为主的阻燃织物在生产使用过程中对设备、人员和环境的影响已明显不适当前的客观需要。因此,各国都在寻求无毒、无味、无腐蚀的新型阻燃剂。

3.1 国内情况

我国阻燃纤维及织物的研究起步较晚,其主要方法和阻燃技术几乎都来自于塑料的阻燃改性。下面就国内阻燃聚丙烯纤维研究和开发概况分述如下:

山东合成纤维研究所在 80 年代中期,在聚丙烯中加入溴化物、三氧化二锑及磷酸三苯酯,研究出可染阻燃聚丙烯纤维,LOI 大于 27%。

江苏省纺织研究所、南京化工设计研究所、天津合成材料研究所联合开发了阻燃聚丙烯纤维,织成了装饰织物,如窗帘、沙发布、地毯等,于 1987 年 12 月在无锡通过了中试鉴定。所用的阻燃剂为八溴醚及三氧化二锑,LOI 大于 27%,阻燃聚丙烯母粒含溴大于 24%,含锑为 11%~14%。并开发了 77dtex/18f, 154dtex/36f, 165dtex/36f 等多种规格和各种色调的阻燃纤维,这些阻燃纤维在针织圆型纬编机及衬纬经编机上采用新工艺并经特殊的整理工艺制成了新型阻燃聚丙烯纤维沙发面料及阻燃聚丙烯纤维薄型窗纱。还生产了提花毛圈提花(双胖)等织物,可替代进口阻燃织物。

盐城东闸化工厂于 1989 年建成 50t/a 的纤维级阻燃聚丙烯母粒生产线,阻燃剂以八溴醚为主。滨海聚丙烯纤维厂、常州合纤厂、无锡塑料四厂均已生产出阻燃 BCF 聚丙烯纤维、细旦丝及阻燃电缆填充料等产品。

北京化纤研究所利用阻燃剂六溴环十二烷

研制的 BJ-1 型阻燃聚丙烯纤维母粒被列为国家级重点新产品。并配以正辛基锡作为稳定剂使六溴环十二烷的热分解点由 220℃ 提高到 250~260℃,能应用纺长丝、短丝、扁丝及膜裂纤维,其 LOI 大于 27%,其余物理性能均与普通的聚丙烯纤维基本相同。

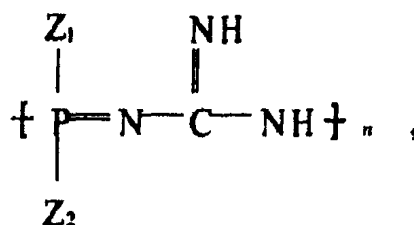
上海合成纤维研究所的“抗静电阻燃聚丙烯纤维”于 1993 年通过了市级鉴定,LOI 大于 27%。此外中国纺织大学将聚丙烯纤维用光氯化法进行改性,制成了氯化聚丙烯纤维,该纤维具有阻燃和可染性。广东化纤所采用溴系阻燃剂制成了阻燃聚丙烯纤维。另外,中山大学和广州创业公司利用共聚接枝的方法将卤化苯乙烯在丙烯聚合时参与反应,从而达到阻燃的目的;佛山市东方色母厂有限公司引进日本最新复配技术和高效阻燃剂试制了阻燃聚丙烯纤维浓缩母粒。上述研究工作始终未离开卤素。由于卤素化合物在高温下对聚丙烯有降解作用,使高聚物的热稳定性下降,更重要的是这些阻燃剂本身热稳定性差,在纺丝过程中放出卤化氢,腐蚀设备,污染环境。因而我国的阻燃聚丙烯纤维一直得不到推广。

3.2 国外情况

国外聚丙烯纤维及织物的阻燃也同样是以卤素阻燃剂的共混改性和后整理改性居多。近年来开始出现了新的改性方法和新的阻燃剂,如氮系阻燃剂、膨胀型阻燃剂。美国最先研究和报道了膨胀型阻燃剂,它是一种很有开发前途的新型阻燃剂。据介绍,这种阻燃剂是在同一化合物或阻燃体系中,同时具有碳源或成核剂、酸源、发泡源,通过相互配合作用,遇火时使聚合物熔滴发生膨胀,形成碳质泡沫层,不仅隔绝了氧气,而且阻挡外部热源对聚合物的影响。通常用作碳源的有多碳的多元醇,如季戊四醇、乙二醇等;酸源是指无机酸或能在燃烧时原位生成的盐,如磷酸、硫酸、磷酸酯等;发泡源一般为含氮的多碳化合物,如尿素、双氰胺等。由于磷与氮合用能显示出较好的协效阻燃作用,且磷酸酯是一种低粘的增塑剂,因此磷酸酯类阻

燃剂发展很快。有人预计这类磷酸酯已占阻燃剂份量的 25%~30%。

国外用于聚丙烯阻燃的、性能优良的阻燃剂主要有两大部分:a. 氮磷复合阻燃剂:一般式为



它是用三氯化磷与盐酸胍反应再与丙醇钠等化合物反应所得,此类化合物与高聚物相容性很好,热稳定性高,阻燃效果明显,其 LOI 可达 29% 以上。但工艺流程长,还需回收溶剂,产品的后处理过程较长。

b. IFR 膨胀型阻燃剂:目前已商品化的有 Hoechst 公司生产的商品名为 Exolit, Monsanto 公司的 Spinflam, Mentedison 公司的 MF-80; GreatLake 公司的 CN-329 及 CN-11。该类阻燃剂的特点是燃烧时无烟、无毒、无腐蚀和无滴落现象,对长时间或重复暴露于火焰中有较好的抵抗力,阻燃性能好。

3.3 阻燃方法及阻燃剂

3.3.1 阻燃方法

纤维及织物的阻燃方法按生产过程和阻燃剂引入的方法一般可分为原丝阻燃改性和织物阻燃整理两大类。纤维的阻燃包括:共混、共聚和接枝改性。织物的阻燃包括:浸轧熔烘、浸渍烘燥、涂布等方法。

a. 共混法:此法工艺简单,对纤维原有性能影响小,阻燃持久性好,但要求阻燃剂颗粒细小、可熔或与聚合物相容性好。在聚丙烯纤维的生产中,常把阻燃剂、添加剂、载体混合混炼造粒制成阻燃母粒。

b. 共聚法:在成纤高聚物的合成过程中,把含磷、卤、硫等阻燃元素的化合物作为共聚单体,引入大分子链中,然后再把这种阻燃性成纤高聚物通过熔融纺丝制成阻燃纤维。c. 后整理

法:一般采用含有 C=C 双键或羟甲基之类的反应性基团的阻燃剂与含有相似反应性基团的多官能度化合物,与织物共聚形成聚合物而固着在织物上。后整理法阻燃剂用量多,增重大,织物手感差,应用有一定的局限性,只能用于美观要求不高的篷帆布/地毯之类的织物。

3.3.2 阻燃剂的选择

阻燃剂的种类很多,最常用的阻燃剂是以元素周期表中的第三族、第五、六、七族等阻燃元素为基础的化合物,此外还有镁、钡、锌、锡等化合物也有所应用,而大多数有机阻燃剂是以磷和溴为中心阻燃元素的化合物以及近年来出现的以氮为中心阻燃元素的阻燃剂。

一个新的阻燃剂要能在纺织工业上获得实际应用,通常要满足下列条件:a.低毒、高效、持久,能使纺织品达到法定阻燃标准;b.发烟量小,烟气毒性低;c.稳定性好,熔点适中,分散性佳。能适合纤维的制造、加工的要求;d.基本不降低纤维或纺织品的主要服用性能,如强度、弹性、手感和外观等;e.能有其它复合功能,如抗静电、防污、防霉、拒水和抑菌等;f.经济上合理。

事实上,一种阻燃剂不可能同时满足上述条件,应根据聚合物的结构和产品用途综合考虑,利用协同作用,选择和设计复配型阻燃剂。

利用协同作用,可减少阻燃剂的用量,提高阻燃效果,降低成本,避免纤维物理机械性能的恶化。目前人们研究的协同作用主要有:

磷氮协同作用:在氮原子存在下,有利于磷系阻燃剂分解聚磷酸,它形成的粘流层有绝热、隔离空气的效果;含氮组分与磷酸结合,在火焰中有吹胀作用,可使纤维膨化形成碳焦:氮与磷形成磷酸胺,生成 PN 键,抑制了易燃物的形成。

磷卤协同作用:磷在凝聚相抑制了裂解反应,卤素在气相抑制了燃烧,两者并用,提高了阻燃效果;另外,磷卤并用,卤分解成卤化氢与磷化物反应生成 PX 和 POX,这些化合物挥发性比卤化氢小,密度大。

卤锑协同作用:锑的氧化物是卤素阻燃剂的优良协同剂,因为三卤化锑的生成是强烈的吸热反应;三卤化锑沸点高,蒸汽比重大,在气相中的液态和固态的三氧化二锑微粒可降低燃烧温度,抑制燃烧链反应。如果在卤锑体系中再加入齐聚物 PSA,其协同作用更明显。

对于聚丙烯纤维阻燃,必须着重考虑:无毒、高效、低熔点和较高分解点,良好的相容性。如能赋予防臭、防霉、杀菌功能,将进一步扩大其应用领域。

3.4 典型的聚丙烯阻燃剂(母粒)及阻燃聚丙烯纤维

(1) TBS-2EO-H 是日华化学公司专用于纤维和织物阻燃的一种高效阻燃剂,适应于聚丙烯阻燃,其外观为白色粉末,熔点 235~237℃,化学名为双砒(3,5-二溴,4-氢氧基金属苯酸),既可用于共聚合,也可用于共混。阻燃效果见表 1。

表 1 不同添加方式对 LOI 的影响

添加方式	TBS, %	LOI, %
聚合	3.5	27
共混	0	19
	5	32.5

(2) M-850 是日本公司生产,外观为乳白色、热切式扁圆状颗粒,与磷酸酯一类增塑剂混合挤出的阻燃母粒。含 90%~95%有效组分、熔点 65℃,有效组分加入量 2%左右,LOI 可达 30%以上。

(3) Sandoflam5070, 5071 阻燃母粒 Sandoflam5070 外观是一种白色的圆柱状粒子。65%的活性组分载于聚乙烯的载体中,活性组分由脂肪族-芳香族溴化物、亚磷酸酯和有机锡组成。其中溴、磷、锡的含量分别为 32%, 1%和 1.5%,溴磷锡 3 种组分会产生一种良好的阻燃协同作用。阻燃母粒的热稳定性较好,适应于纺前加入。当纤维中的活性组分为 1%时,已能使纤维获得自熄的效果;当活性组分达到 4%时,LOI 值逐渐平坦,可达 26%。

(待续)