

无卤阻燃、抗滴落丙纶试验研究

朱 丹, 贵大勇, 刘吉平

(北京理工大学 阻燃材料研究国家专业实验室, 北京 100081)

摘 要:采用一种无卤阻燃剂和自制抗滴落剂对丙纶进行改性试验研究。结果表明,阻燃剂的添加量为 0.2% 时,改性织物的极限氧指数(LOI)即由改性前的 17.0% 提高到 26.2% 以上;当阻燃剂和抗滴落剂的添加量分别为 0.7% 和 2% 时改性效果最佳,改性丙纶的极限氧指数可达到 27.6%,且无熔滴现象,同时具有良好的可纺性及物理性能。

关键词:丙纶; 无卤阻燃; 抗滴落

中图分类号:TQ342.62

文献标识码:A

文章编号:1003-3467(2005)03-0016-02

Research on Halogen - Free Flame Retardant and Anti - Dripping Melt Polypropylene Fiber

ZHU Dan , GUI Da - yong , LIU Ji - ping

(National Laboratory of Flame Retardant Materials , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)

Abstract: Experimental research on modification of polypropylene fiber by using a kind of halogen - free retardant agent (NOP) and anti - dripping melt additives (MMP) as modifiers is carried out. The results show that, the limited oxygen index (LOI) of PP fiber can be raised from 17.0% to more than 26.2% when only 0.2% flame retardant agent is added. The optimal amount of addition of flame retardant and anti - dripping melt additives are 0.7% and 2% respectively and the LOI of the modified PP fiber can reach 27.6% with no occurrence of dripping melt, meantime the modified products have good mechanical properties and fit for spinning.

Key words: polypropylene fiber ; halogen - free retardant ; anti - dripping melt

聚丙烯纤维(丙纶)具有材料来源丰富、原料生产和纺丝过程简单、综合能耗低、无污染和应用广泛等优点,自工业化以来得到了较大的发展。但丙纶最大的缺点是易燃,受热不但分解燃烧,而且熔融滴落,熔滴的温度很高,用作服装时使人易受烫伤,同时也限制了其在装饰布等领域的应用。

丙纶的阻燃改性,要求加入阻燃剂后,丙纶不仅能够自熄灭,而且能够改善纤维的熔融滴落性能。因此,寻找无毒、无味、无腐蚀、抗熔滴效果显著的新型阻燃剂对丙纶的发展具有极其重要的意义。目前,在众多阻燃体系中,卤素锑类阻燃体系对丙纶进行阻燃改性的效果最为显著,但是由于它对聚合物阻燃的同时会释放出有腐蚀性的卤化氢气体,且燃烧过程中产生的少量卤化物和氧化芡,也对环境造成污染,因此采用无卤阻燃体系对丙纶进行改性研

究已是当今丙纶阻燃改性的重点。前人在这方面做过一些研究工作,但效果不太显著,尤其是对丙纶熔融滴落问题的解决尚未见报道。为解决丙纶易燃、易熔滴的问题,作者采用一种高效无卤阻燃剂和抗滴落剂,以共混的方式对丙纶进行改性研究。

1 试验

1.1 原料

丙纶,中国科学院化学研究所;阻燃剂 NOP,瑞士汽巴化学品公司;抗滴落剂 MMP,自制。

1.2 设备

SHR-10A 实验混合机,SLG-30 纺丝机,Stanton Redcroft FTA 氧指数仪。

1.3 试验方法

聚丙烯大分子链中缺乏反应性活性基团,阻燃剂分子难以通过常规的扩散方法进入纤维中或难以

与纤维材料发生化学反应而结合,因此丙纶的阻燃改性主要通过共混改性和阻燃后整理进行^[1-2]。

我们在适当的加工工艺条件下,采用阻燃剂和抗滴落剂对丙纶进行改性。先采用共混法分别制备阻燃、抗滴落母粒,再将此两种母粒与纤维级聚丙烯以四种配比混合,分别将其注入纺丝机纺丝。将所纺纤维织布后制成测试所需样条。试验中发现,当MMP的添加量过高时,纤维的可纺性下降很大;过小则抗滴落性能不明显。MMP的添加量经过多次试验,定为2%。添加剂配比见表1,流程如图1所示。

表1 添加剂配比 %

试样	ZPR-0	ZPR-1	ZPR-2	ZPR-3	ZPR-4
NOP含量	0	0.2	0.5	0.7	1.0
MMP含量	0	2	2	2	2

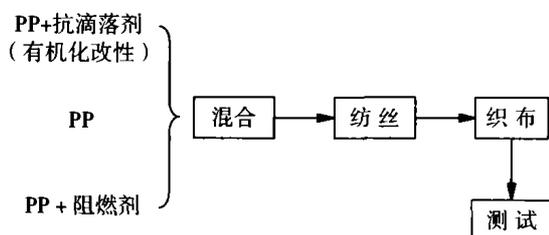


图1 阻燃、抗滴落丙纶制备工艺流程

2 结果与讨论

2.1 可纺性

在整个纺丝过程中,4种试样的成纤性、可拉伸性以及可纺性均与纯聚丙烯相当,较为优良,具体特征如表2所示。

表2 阻燃体系的纺丝和牵伸特性

样品	ZPR-0	ZPR-1	ZPR-2	ZPR-3	ZPR-4
纺丝环境	无异味	无异味	无异味	无异味	无异味
毛丝	无	无	无	无	无
纺丝卷绕性	好	好	好	好	较好
断头	无	无	无	无	无
牵伸比	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3

由于阻燃剂添加量很小,而且所加入的抗滴落剂已经过有机化改性,长链有机阳离子可嵌入到分子内部通过离子交换,使其由亲水性转变为亲油性,有机阳离子带有某些官能团,能与聚合物反应或缠结提高无机物和有机高分子之间的粘结性,增加了与聚合物大分子的兼容性^[3],从而使改性丙纶的纺织性能未受影响。

2.2 物理性能

所纺纤维二次牵伸后测量其物理性能,结果见表3。

表3 纤维物理性能测试结果

样品	纤度 tex/f	强度 cN/tex	断裂伸长率 %
ZPR-0	1.76	1.66	44.01
ZPR-1	1.75	1.64	43.40
ZPR-2	1.74	1.60	43.36
ZPR-3	1.73	1.61	38.99
ZPR-4	1.68	1.60	38.20

由表3可知,阻燃丙纶的纤度可纺至1.7 tex/f,而且其拉伸强度和断裂伸长率降低均很小,因此添加剂的加入对丙纶的加工性能基本不会产生影响。

2.3 阻燃性能

极限氧指数是反映织物阻燃性能的主要标准,本研究中根据GB/T5454-1997纺织品燃烧性能试验氧指数法对丙纶进行极限氧指数(LOI)测试,结果如表4。

表4 丙纶的阻燃性能测试结果

样品	ZPR-0	ZPR-1	ZPR-2	ZPR-3	ZPR-4
LOI/%	17.0	26.2	27.2	27.6	27.5

样条尺寸:150 mm × 50 mm。

由表4可以看出,阻燃剂(NOP)含量仅为0.2%时,织物的极限氧指数即由17.0%提高到26.2%以上,表明添加极少量的该阻燃剂就能大幅度改善丙纶的阻燃性能。当阻燃剂的添加量为0.7%时,阻燃丙纶的LOI值达到最高。NOP对丙纶表现出如此高的阻燃效果,主要是由于该阻燃剂燃烧分解出一种高效自由基捕捉剂^[4],可以截获并有效地分解聚丙烯燃烧时产生的活化自由基(此自由基是丙纶高温热裂解时分子链中化学键合较弱的C-H键容易与吸附在表面的氧分子反应生成的,可与高分子发生一系列化学反应使燃烧持续进行^[5-6]),转化为相对稳定的醇、酮化合物,使聚合物稳定,起到了气相阻燃作用。

2.4 抗滴落性能

上述阻燃、抗滴落丙纶样品制作成样条,分别在相同试验条件下,进行抗熔滴性能测试。测试方法:在相同的氧浓度、点燃方法,相同时间内,记下纯丙纶及改性丙纶燃烧熔滴情况,即丙纶样条燃烧时的滴落次数,结果如表5所示。

表5 试样的熔融滴落数

样品	ZPR-0	ZPR-1	ZPR-2	ZPR-3	ZPR-4
滴落数	14~16	6~8	2~4	无	无

由表5数据可以看出,加入MMP后,试样的熔融滴落显著减少,甚至不发生熔滴现象,且抗滴落效

浓馥香兰素的合成研究

李 红, 李英春

(青岛科技大学 化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘 要:浓馥香兰素的合成由乙基化和脱甲基两步完成。本文就反应条件进行了研究,在乙基化时用硫酸二乙酯加适量的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 催化剂,使反应温度降到 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,产品收率达到 85.5%;在脱甲基的反应中选用 LiI 作为脱甲基试剂,提高了反应的选择性,使得反应更易进行。

关键词:浓馥香兰素;丁香酚;乙基化;脱甲基

中图分类号:TQ651.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-3467(2005)03-0018-02

Study on the Synthesis of Vanitrope

LI Hong, LI Ying-chun

(College of Chemistry & Molecular Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract:The synthesis of vanitrope from eugenol is carried out by two steps of reaction, ethylation and demethylation and the reaction conditions are studied. In the process of ethylation, diethyl sulfate is used and certain amount of $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ is added as catalyst and the reaction temperature is reduced to $160\text{ }^\circ\text{C}$. The yield of the product reaches 85.5%. In demethylation process, LiI is used as reagent, the selectivity of the reaction is raised and the reaction is promoted.

Key words: vanitrope; eugenol; ethylation; demethylation

浓馥香兰素化学名称为 2-乙氧基-5-丙基苯酚,是一种白色片状结晶体,具有强烈而持久的丁香和香荚兰香气,其香气强度为香兰素的 16~25 倍,作为香料可用于饮料、糖果等食品香精配方中,也可用于化妆品及香皂等日用化学品中;并可作为

增效剂和抗氧化剂。到目前为止,国内外有许多合成浓馥香兰素的报道,但都存在着反应温度高、后处理困难等问题^[1]。本文以丁香酚为原料合成浓馥香兰素,采取先异构化再乙基化,简化了反应进程,并对反应条件进行优化,使得反应在低温下进行,同

果随 NOP 阻燃剂含量增加而提高。结果表明抗滴落剂 MMP 对聚丙烯的熔融滴落的抑制效果显著,且 MMP 和 NOP 之间存在一定协同效应。这种抗熔滴效果可能是由于 MMP 受热分解生成的硅酸铝聚集在高聚物表面构成焦炭层,起到了保护层的作用,抑制可燃物外泄^[5],从而减少了熔滴。

3 结论

无卤阻燃剂 NOP 和自制的抗滴落剂 MMP 对丙纶阻燃改性效果显著。NOP 的添加量仅为 0.2% 时,改性丙纶的极限氧指数(LOI)即由改性前的 17.0% 提高到 26.2% 以上;NOP 和 MMP 的添加量分别为 0.7% 和 2% 时,丙纶阻燃、抗滴落性能达到最佳,其 LOI 值为 27.6%,且无熔融滴落物,能够满足纺织品对高性能纤维阻燃要求;经 NOP 和 MMP 改性的丙纶可纺性及物理性能良好,完全符合纺丝

要求。

参考文献:

- [1] 邢立华,刘越.共混改性聚丙烯纤维的研究进展[J].合成技术及应用,2000,15(4):18-21.
- [2] 欧育湘.阻燃高分子材料[M].北京:国防工业出版社,2001.
- [3] 包丽萍,杨廷钊,邵华.高聚物/黏土纳米复合材料阻燃性能的研究[J].化工进展,2003,22(6):597-600.
- [4] Klemchuk P. Progress on research and development situation of hindered amine as light stabilizer[J]. Polym. Deg. Stab., 1988, 22(3):241-274.
- [5] 王永强.阻燃材料及应用技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [6] 关肇基.聚丙烯树脂的加工与应用[M].北京:中国石化出版社,1998.