

聚丙烯纤维共混阻燃改性的研究

郭国铭 梅千芳*

(华南理工大学)

摘 要

本文研究了采用国产含卤素阻燃剂粉末直接与聚丙烯切片混合纺丝制取阻燃丙纶的可行性。研究表明, FR 6 与 Sb_2O_3 复合阻燃剂对聚丙烯纤维有良好的阻燃作用, 当添加量 3% (对聚丙烯重,下同) 时, 能与切片较好混合, 顺利纺丝; 复合阻燃剂能较均匀分散于纤维内部, 使纤维的 LOI 值大于 27%, 达到自熄材料要求, 又不会使纤维强伸度劣化, 但纤维的耐热性有所降低; 加入阻燃剂后, 纺丝温度可大幅度降低。

前 言

聚丙烯纤维(丙纶、PP)质地轻, 保暖性好, 吸湿少, 绝缘性好, 耐磨, 耐酸, 耐碱, 在服用、装饰用、产业用都有较好前景。然而, PP 的引火点和发火点低(分别为 242℃ 和 420℃), 易于燃烧(极限氧指数 LOI 仅为 17.5~18%), 易燃性居常规合成纤维中的首位, 因而不能适应对纺织品阻燃性能的要求, 限制了它在许多方面的用途。近年, 各国都加速对阻燃丙纶的研究和开发, 但在工艺技术上和制造成本上还未被广泛的接受和应用。

本研究采用国产含卤素阻燃剂粉末, 与 PP 切片直接混合纺丝, 制成具有较好性能的阻燃丙纶, 避免了全造粒法或阻燃母粒法中 PP 要经受二次加热降解的缺陷, 也缩短了生产过程, 降低生产成本, 对开发我国阻燃丙纶有实际使用意义。

一、实 验

1、原料及药品

(1) 聚丙烯切片

纤维级, 美国 Himont Profax PC967, 熔点: 170.3℃, MI: 35g/min.

(2) 阻燃剂

见表 1 示。

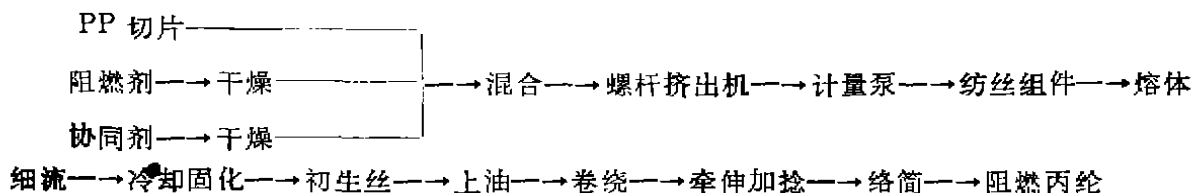
表 1 研究用的阻燃剂

编号	代号	属性	熔点 °C	分解点 °C	外观及规格	水溶性
1	FR ₆	脂肪族、含卤素	199.4	232	白色结晶粉末	不溶
2	FR ₃	脂肪族、含卤素	85~105	275	白至淡黄色粉末	不溶
3	FR ₁₀	芳香族、含卤素	309.8	320	白至淡黄色粉末	不溶
4	Sb_2O_3	锑氧化物	655		白色粉末, 粒度 < 1 μm	不溶

* 黄兹国、梁东涛、陈晓凡、夏华等同志参加了部份研究工作

2、纤维纺丝及后加工

(1) 纺丝及后加工流程



(2) 纺丝设备

纺丝螺杆: $D=20\text{mm}$; $L/D=20$; 喷丝板为 $\phi 0.5\text{mm} \times 20$ 孔。

(3) 牵伸加捻和络筒机

型号分别为: VC-441型牵伸加捻机和VC-601型络筒机。

3、测试

(1) PP 熔融流动指数测定

用XYZ-190型熔融指数仪; 温度: 230°C ; 荷重: 1960g 。

(2) 纤维燃烧性能测定

用HC-2型氧指数仪, 按K-7201-1976标准方法测定纤维的LOI值。

(3) 纤维物理—机械性能测定

按常规法在标准状态下测定。

(4) 纤维热性能测定

用CF-I型精密差热分析仪(DTA); 纤维样品重 30mg ; 测温范围 $28\sim 400^\circ\text{C}$; 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 静态空气气氛; 参比物: Al_2O_3 。

(4) 纤维宏形态观察

用XSS-2型生物显微镜观察并照相。

二、结果与讨论

1、阻燃剂种类、用量及加入方式

本研究试验了三种国产卤系阻燃剂 (FR_0 、 FR_1 和 FR_{10}) 及协同阻燃剂 Sb_2O_3 的阻燃效果。研究认为, 虽然 FR_0 对聚烯烃有较好的阻燃效果^[2,3], 但它的熔点 ($85\sim 105^\circ\text{C}$) 低, 以粉末状态与PP切片混合, 在纺丝时容易在螺杆进料口处粘连, 难以顺利纺丝。而 FR_1 和 FR_{10} 则不存在这一问题, 因而不能使用 FR_0 。

单独加入 FR_1 或 FR_{10} 或 Sb_2O_3 时, 纤维的燃烧性能列于表2、表3和表4。

表2 FR₀添加量与纤维 LOI关系

样品	FR ₀ 添加量, %	LOI, %	纤维燃烧现象
普通丙纶	0	18	液滴多, 无异味
B ₁ -1	1	20.16	液滴呈白色, 无异味
B ₁ -2	2	26.13	液滴呈白色, 无异味
B ₁ -3	3	26.33	液滴多而呈黑色
B ₁ -4	4	26.40	烟雾多, 有刺激气味
B ₁ -5	5	26.53	烟雾多, 有刺激气味
B ₁ -6	6	26.77	烟雾多, 有刺激气味

表3 FR₁₀添加量与纤维 LOI关系

样品	FR ₁₀ 添加量, %	LOI, %	纤维燃烧现象
普通丙纶	0	18	液滴多, 无异味
A ₁ -1	2	21	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₁ -2	4	22.33	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₁ -3	6	24.53	液滴多, 有刺激性气味
A ₁ -4	8	24.27	液滴多, 有刺激性气味
A ₁ -5	10	24.55	液滴多, 有刺激性气味
A ₁ -6	12	24.90	液滴多, 有刺激性气味
A ₁ -7	14	25.10	液滴多, 有刺激性气味
A ₁ -8	18	25.17	液滴多, 有刺激性气味

表4 Sb₂O₃添加量与纤维 LOI关系

样品	Sb ₂ O ₃ 添加量, %	LOI, %	纤维燃烧现象
普通丙纶	0	18	液滴多, 无异味
A ₃ -1	3	20.23	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₃ -2	5	19.83	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₃ -3	7	19.47	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₃ -4	12	19.47	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₃ -5	15	19.53	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₃ -6	20	19.83	液滴多, 呈白色, 无异滴

FR₀、FR₁₀分别与Sb₂O₃复合的协同阻燃效果列于表5、表6。

表5 FR_6 与 Sb_2O_3 协同的阻燃效果

样品	添加量, %			LOI, %	纤维燃烧现象
	FR_6	Sb_2O_3	总量		
普通丙纶	0	0	0	18	液滴多, 无异味
B ₂ -1	1	0.5	1.5	25.5	液滴多, 无异味
B ₂ -2	2	1	3	29.9	液滴多, 有刺激性烟雾
B ₂ -3	3	1.5	4.5	30.3	多滴液, 有刺激性烟雾
B ₂ -4	4	2	6	31.6	多滴液, 有刺激性烟雾
B ₂ -5	5	2.5	7.5	32.6	多滴液, 有刺激性烟雾

表6 FR_{10} 与 Sb_2O_3 协同的阻燃效果

样品	添加量, %			LOI, %	纤维燃烧现象
	FR_{10}	Sb_2O_3	总量		
普通丙纶	0	0	0	18	液滴多, 无异味
A ₄ -1	3.2	0.8	4	24.57	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₄ -2	6.4	1.6	8	25.03	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₄ -3	8	2	10	25.7	液滴多, 呈白色, 无异味
A ₄ -4	9.6	2.4	12	25.37	液滴多, 有刺激性气味
A ₄ -5	11.2	2.8	14	25.77	液滴多, 有刺激性气味
A ₄ -6	12.8	3.2	16	28.27	液滴多, 有刺激性气味

表2~6的数据标于图1。上述结果表明, 各阻燃剂单独使用时, 随着添加量增加, 纤维的LOI都有不同程度的提高, 图中各曲线向上, 其中曲线2 (FR_6)比4 (FR_{10})和5 (Sb_2O_3)有更大的斜率。当LOI达某一范围, 添加量再增加, 纤维的LOI亦不显著增大。说明在一定条件下, 每种阻燃剂对PP的阻燃能力都有个相对的最大值(即LOI_{max}), 在本试验范围内, FR_6 、 FR_{10} 和 Sb_2O_3 的LOI_{max}分别为6~27%、24~25%和19~20%, 相应的添加量分别为1.5~2%、6~7%和3~4%。显然, FR_6 对PP的阻燃能力大于 FR_{10} , 远大于 Sb_2O_3 。

聚丙烯为碳链高聚物, 燃烧时不易炭化, 几乎全部分解生产可燃性气体。可燃气体燃烧又放出大量热量, 促使燃烧反应迅速蔓延。因此, PP的阻燃机理应以抑制气相的燃烧为主。 FR_6 为脂肪族卤化物, 对抑制气相燃烧反应能力大于芳香族卤化物 FR_{10} , 这一结果与文献^[6,8]相符。

Sb_2O_3 单独加入, 对PP的阻燃作用极小, 但它对 FR_6 或 FR_{10} 的阻燃能力有显著的增效作用。2%的 FR_6 , 辅以0.5~1% Sb_2O_3 , 则共混纤维的LOI大于29%, 超过了单独添加

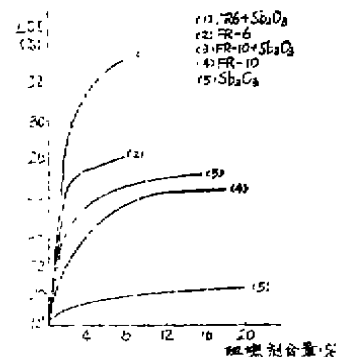
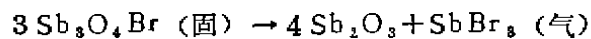
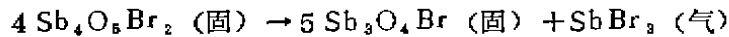
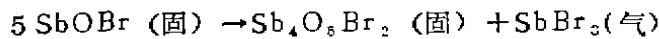
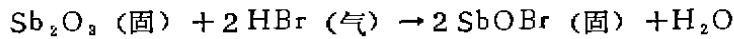


图1 阻燃剂添加量与LOI值的关系

FR₀时的LOI max值(26~27%)。Sb₂O₃与FR₀的阻燃协同作用,是通过生成SbBr₃的形式实现的^[6],其反应历程如下:



反应生成的SbBr₃的密度较大,能长时间停留在燃烧区内,既稀释了可燃气体浓度,又将空气氧隔离;SbBr₃又是燃烧气相区中的活性自由基·OH和H·的捕捉剂,使PP燃烧的链锁反应终止,故能增进FR₀的阻燃作用。

有关报告^[7]表明,FR₀对人体基本无毒,对皮肤、眼睛无刺激作用和无致癌作用,是一种有实用价值的阻燃剂。

2、阻燃剂对纺丝温度的影响

试验结果表明,加入阻燃剂FR₀和Sb₂O₃后,纺丝温度需相应降低才能使PP纺丝正常(表7);随着添加量增大,纺丝温度开始下降快,随后变得缓慢,最后变化不明显,接近一定值(表8、图2)。

低分子物阻燃剂影响了PP熔体的流变性。一方面它起到增塑剂作用,破坏了大分子链之间的缠结点,使大分子间作用力减弱,使熔体的切粘度降低;另一方面,随着纺丝熔体中粒子填充剂体积分数的增加,熔体的切粘度又有所增大,且增大的程度与切变速率有关。阻燃剂添加量少(3%以下)时,以增塑作用为主,使纺丝温度陡然下降;随着阻燃剂增多,占体积分数逐渐增大,使切粘度增大的作用越来越显著,因而纺丝温度下降放缓。同时,纺丝温度亦受PP的熔点及纤维的质量所制约,不能无限制地降低,最终出现一个极限值。

试验说明,纺丝温度高于FR₀的分解温度(约230~232℃)、则导致FR₀分解,纤维色相变黄、发暗,并产生刺激性气味,恶化纺丝间环境。在本试验条件下,纺丝温度控制在225~230℃,比PP的熔点(170℃)高55~60℃,而比PP的常规纺丝温度(260~265℃)低30~35℃。

在较低温下纺丝,一方面可减少阻燃剂和助剂的分解、流失,减少污染;另一方面亦减少了PP分子的热分解,因为PP大分子上的叔碳原子在空气存在下对热十分敏感,容易氧化产生自由基,并使分子链断裂^[8]。

3、阻燃纤维的牵伸性能

阻燃剂(FR₀+Sb₂O₃)添加量为0~8%时,共混纤维初生丝的牵伸情况列于表9。

表7 FR₀对纺丝温度的影响

样品	FR ₀ 添加量, %	纺丝螺杆温度, °C				纺丝情况
		一区	二区	三区	四区	
B ₁ -2	2	190	217	212	207	纺丝正常, 丝色白, 无异味
B ₁ -2	2	188	213	209	220	纺丝正常, 丝色白, 无异味
B ₁ -2	2	192	236	236	241	纺丝正常, 丝色黄, 有刺激气味

表 8 阻燃剂 $FR_0 + Sb_2O_3$ 对纺丝温度的影响

样品	阻燃剂*含量, %	纺丝螺杆温度, °C				纺丝情况
		一区	二区	三区	四区	
A ₁ -0	0	228	262	162	264	纺丝正常, 丝色透明
B ₂ -1	1.5	192	218	212	218	纺丝正常, 丝色白, 无异味
B ₂ -2	3	191	218	214	216	纺丝正常, 丝色白, 无异味
B ₂ -3	4.5	191	218	213	211	纺丝正常, 丝色白, 无异味
B ₂ -4	6	181	218	206	204	纺丝正常, 丝色白, 无异味
B ₂ -5	7.5	180	217	204	201	纺丝正常, 丝色白, 无异味

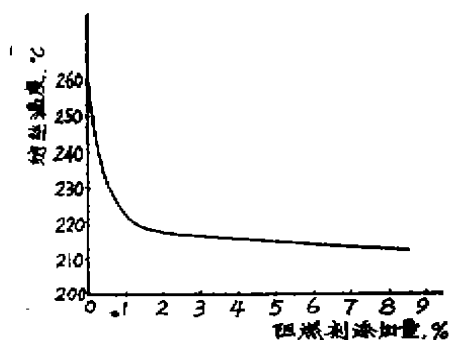
* 阻燃剂: $FR_0 : Sb_2O_3 = 2 : 1$ 

图 2 纺丝温度与阻燃剂添加量的关系

表 9 阻燃剂对 PP 长丝拉伸性能的影响

样品	阻燃剂量, %	纤维牵伸情况
A ₁ -0	0	断头少, 牵伸性好
B ₂ -3	4.5	断头少, 牵伸性较好
B ₂ -4	6	断头多, 牵伸性较好
B ₂ -5	7.5	断头多, 牵伸困难
B ₂ -1	7	断头多, 牵伸困难
B ₂ -2	9	断头多, 缠辊严重
B ₂ -3	8	断头多, 缠辊严重

• 牵伸倍数 3; 牵伸速度 100m/min; 加热温度: °C。

阻燃剂添加量少时, 纤维的后加工性能不受影响。FR₀和Sb₂O₃这类低分子物使 PP 大分子间的间距增大, 降低了大分子的松弛活化能, 有类似的增塑作用, 也说明加入的阻燃剂

在纤维中的分布较均匀。但是, Sb_2O_3 微粒的表面能很大, 在 PP 熔体中有自动凝聚成较大粒子以降低表面能的趋势, 当由喷丝孔挤出时, Sb_2O_3 微粒又起到晶核作用, 使凝固过程中的 PP 纤维结晶速度加快, 初生丝的拉伸屈服应力比常规纤维的高; 再者, Sb_2O_3 微晶体的锐边切割作用亦有可能损害纤维。因此, 当阻燃剂添加量过大, 则导致初生纤维的可拉伸性能下降。

4、阻燃丙纶的热性能

比较阻燃剂及纤维的 DTA 谱图 (图 3) 可知, 在测定的温度范围内, 各阻燃纤维 (曲线 3、4、) 与常规 PP 纤维 (曲线 2) 相似, 在 55~73℃ 间出现一个弱放热峰, 可能是 PP 的结晶化温度区; 在 150~169℃ 间出现强吸热峰, 是 PP 的熔融峰。但与常规丙纶相比, 阻燃纤维的两个峰的峰温均向下移, 且随着阻燃剂含量的增加, 峰温下降的幅度增大。这是由于低分子物的加入, 降低了纤维大分子的序态, 大分子链活动性增加, 因而纤维耐热性下降^[9,10]。

曲线 3、4 与曲线 5 比较说明, 阻燃纤维曲线没有出现明显的 FR₀ 的熔融吸热峰 (199℃) 和分解吸热峰 (258℃), 说明在本添加量范围内, 阻燃剂 FR₀ 与 PP 的相容性较好, 分散得较均匀。

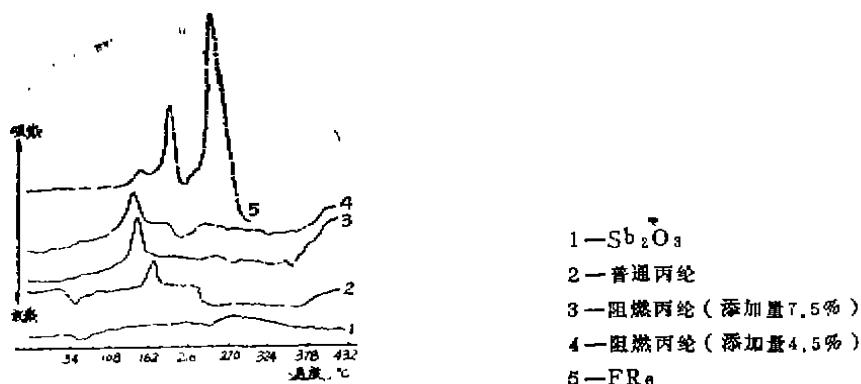


图3 纤维及阻燃剂的DTA谱图

5、阻燃丙纶的宏形态结构

阻燃丙纶的外观 (图 4) 与常规丙纶 (图 5) 相似, 但其表面比较粗糙, 相信是少量阻燃剂微粒沾附在表面之故。阻燃纤维横截面 (图 6) 也与常规丙纶 (图 7) 相近, 比较圆, 但可观察到微细的阻燃剂粒子均匀分散于其中。



图4 阻燃丙纶外形照片

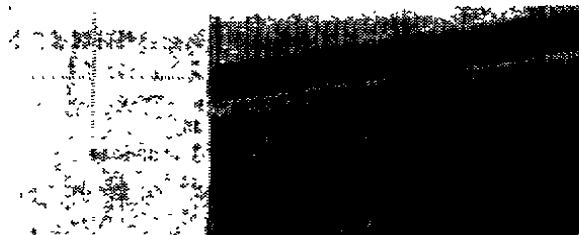


图5 常规丙纶外形照片



图6 阻燃丙纶横截面照片



图7 常规丙纶横截面照片

6、阻燃丙纶的物理机械性能

研究表明(表10),在本研究添加量范围内,阻燃剂不会使纤维的强、伸度下降。由于少量低分子阻燃剂的加入,降低了纤维大分子的活化能,纤维的延伸度反而有所提高。

表10 纤维的物理—机械性能

样品号	阻燃剂量, %	纤度, dtex	干强, cN/dtex	延伸度, %
常规丙纶	0	82.3	3.43	20.9
B ₂ -3	4.5	77	3.62	36.1
B ₂ -6	7.5	71.5	3.81	31.2

三、结论

a、含卤素的阻燃剂FR₀与Sb₂O₃协同(复合),对聚丙烯有良好的阻燃作用。当复合阻燃剂添加总量达3%时,PP纤维的LOI值大于27%,达自熄材料要求。

b、复合阻燃剂的加入,可以相应降低纺丝螺杆温度,在本研究范围内,通常降低30~35℃。

c、在试验的条件下,复合阻燃剂的加入,不会使PP初生丝的牵伸性能劣化,也不会使成品纤维的强、伸度等性能指标下降,但会使纤维的耐热性降低。

d、复合阻燃剂与PP有较好的相容性,阻燃剂微粒较均匀分散于纤维内。

e、采用阻燃剂粉末直接与切片混合,通过共混熔体纺丝,制取阻燃丙纶,无需造粒和改变常规丙纶的纺丝设备,成本低,具有进一步研究和应用价值。

参考文献

- [1] 南京市化工设计研究所,《阻燃纤维级聚丙烯粒料研制报告》,南京,1989
- [2] 邵国栋等,《合成纤维工业》,1991,〔1〕,29~34
- [3] 邵国栋等,《广东化纤》,1989,〔3〕,1~14
- [4] 肖为雄,《合成纤维》,1986,〔5〕,46
- [5] 葛宇光,《合成纤维工业》,1987,〔5〕,35~39
- [6] 程小彬,《北京化纤》,1987,〔4〕,54
- [7] 梅千芳等,《广东化纤》1991,〔1〕,14
- [8] B.V.Falkai,《合成纤维》上册,北京,纺织工业出版社,1987,381~382
- [9] Fitger E, Muller, Carbon, 1972,〔10〕,59~60
- [10] 澳鉴元,《高分子物理》,广州,广东科技出版社,1986,88~102