

丙纶阻燃母粒的研制

何其强

(南京市化工设计研究所)

摘 要

丙纶阻燃母粒的配方由载体、阻燃体系和稳定体系三大部分组成。经过试验筛选,选用高效含溴有机化合物和氧化铈组成二元阻燃体系;以有机锡为主组成的三元热稳定体系和以紫外线吸收剂作为光稳定剂;采用聚烯烃树脂作载体。此外,对丙纶阻燃母粒制造的工艺路线和性能、应用也作了简单介绍。

一 序 言

随着航空,航海和旅游事业的发展,以及城市高层建筑的增加,解决了聚丙烯纤维的阻燃问题就可以扩大丙纶织物的应用领域。

聚丙烯纤维的阻燃,通常可采用共混法即将阻燃剂加入纺丝熔体或溶液中纺制阻燃纤维的方法而制得。将阻燃剂加入熔体或溶液的方法有两种:①全造粒法。即将聚丙烯、阻燃剂、稳定体系等助剂进行共混,然后挤出造粒。用这种粒料进行纺丝就可制得阻燃丙纶。②母粒法。将阻燃剂,载体和稳定体系等和助剂进行共混,造粒。制出含阻燃剂浓度很高的粒料,这种粒料就称为母粒。在纺丝时,将母粒按一定比例加入聚丙烯白切片中混合均匀后进行纺丝,就可制得阻燃丙纶。

南京市化工设计研究所研制的丙纶阻燃母粒,经多次纺丝试验,已制成地毯、挂毯、沙发布、窗帘布、床罩等织物。当母粒加入量为6Pbr时(100份白切片中加6份母粒),纺丝后制得织物的限氧指数 $LOI > 26\%$,达到了阻燃要求。用这种母粒纺丝,对聚丙烯白切片无特殊要求,纺丝适应性强;纺丝时气味小、毛丝少、易拉伸,对丝的强力影响甚小;

纺丝组件换板周期,在纺100dT/18F长丝时,可长达48小时。鉴于母粒价格适中,成本费用增加不大,各项性能指标又达到要求,故已于1987年12月通过纺织工业部组织的中试鉴定。

二 母粒配方

丙纶阻燃母粒需由载体、阻燃体系和稳定体系三大部分组成。

丙纶阻燃母粒的配方既要考虑到阻燃性,又要考虑到生产的可行性,我们认为应从以下五个方面给予综合考虑:①能满足纤维的阻燃要求和工业化纺丝的要求;②组份尽量少;③成型工艺简单,易于工业化生产;④母粒的价格合理,生产企业能接受;⑤无毒,生产及使用安全。

1. 阻燃体系

聚丙烯纤维可选用的阻燃剂有卤素系列和磷氮系列等。要满足阻燃要求,必须考虑使用加入量较少而阻燃效果好的高效阻燃剂。

通常认为,聚丙烯燃烧过程中,大量生成的游离基促进气相燃烧反应,如果能设法捕捉并消灭这些游离基,就可以控制燃烧,进而达到阻燃的目的。含溴有机物在接触发火源时,受热分解放出溴化氢气体,可以捕

捉游离基，抑制燃烧的继续进行。

一定比例的氧化铈与含溴阻燃剂并用具有协同效应，由于生成的多溴化铈和氧化铈的比重大，将表面覆盖而使其隔绝空气，能捕捉游离基而生成水，故降低了燃烧温度，从而达到阻燃效果。经过试验筛选，丙纶阻燃母粒选用了一种高效含溴有机化合物和氧化铈组成的二元阻燃体系。

2. 稳定体系

稳定体系主要包括热稳定体系和光稳定体系等。

纯阻燃剂的热分解温度为315℃，由于氧化铈等金属氧化物的存在，初始热分解温度大大降低。在阻燃丙纶纺丝温度(240~270℃)时，阻燃剂将分解释放出HBr，不仅腐蚀纺丝组件而且会影响丝的色泽等。为了防止阻燃剂在纺丝温度下分解，在母粒的配方中要考虑加入热稳定体系。

热稳定体系的作用主要是防止阻燃剂受热分解并捕捉产生的溴化氢及游离基，使阻燃剂受热分解的链锁反应不再继续下去。

有机锡对卤素化合物具有突出的热稳定效果，是目前国内外通用的热稳定剂，可作为主要热稳定剂。

考虑到不同类型的热稳定剂间的协合作用能提高热稳定体系的效果，选用了另外两种热稳定剂作为辅助热稳定剂，组成了三元热稳定体系。

使用三元热稳定体系，根据差热分析可明显看出母粒热分解起始温度由265℃提高到278℃以上，满足了纺丝的要求。

由于丙纶白切片本身含有足够的光稳定剂，母粒的加入量又少，因此，只要母粒自身的光稳定性能够满足要求就行了。丙纶阻燃母粒研制过程中添加了适量的紫外线吸收剂作为光稳定剂。

3. 载体的选择

母粒的研制过程中，载体的选择是研制工作成败的关键之一。

经实验证明，作为载体的材料要满足下列三点要求：①与(聚丙烯)熔体和阻燃体系具有良好的相容性。②软化点与熔点低于聚丙烯，从而能提高载体和阻燃体系的分散性。③熔点与阻燃体系相接近，便于成型。

经过筛选，我们选用的载体是无味、无嗅、无毒且具有线性结构的聚烯烃树脂。该载体与聚丙烯和阻燃体系都具有良好的相容性，在成型加工过程中不发生降解，分散效果也好。纺丝可调温度范围宽(240~270℃)，便于卷绕拉伸，具有良好的可纺性。

4. 配方的确定

从阻燃体系、热光稳定体系和载体选择三方面因素考虑，通过多次造粒成型和纺丝试验，现确定的配方为：阻燃体系占49.5%，载体占47.6%；稳定体系占2.9%。

三 母粒制造的工艺路线

在母粒的组成中，氧化铈占一定比例，它是造成喷丝板组件堵塞的一个重要原因。除了严格控制该品的细度，使其均匀分散也是一个关键。研制工作选择了三次分散的挤出造粒工艺路线。从而保证了母粒的质量，大大改善了喷丝板组件堵塞的状况。具体母粒制造的工艺流程如下：

氧化铈、助剂、阻燃剂→高速混合(一次分散)→高温捏和(二次分散)→粉碎→挤出(三次分散)→水冷→切粒→干燥→包装

四 母粒的性能与应用

1. 阻燃性能

丙纶阻燃母粒具有良好的阻燃性能，它在聚丙烯白切片中的用量可随织物对阻燃要求不同而选择不同的用量。为了确定它在白切片中的添加量，按国家标准GB—2406—80测定样条的限氧指数LOI，根据测定结果，绘制成图(见图1)。

阻燃织物限氧指数要求达到26以上，在

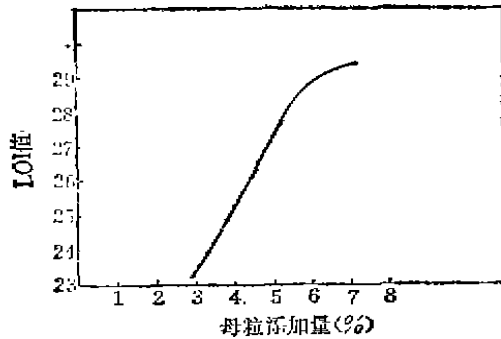


图1 母粒添加量和阻燃性能的关系

生产阻燃丙纶时，母粒添加量以 5.67~7.0% 为宜。

由于织物的厚薄对限氧指数有一定的影响，在生产时也要给予考虑。如当加入量为 5.67% 时，地毯的限氧指数可达 28。

2. 可纺性

纺丝时可纺性能的好坏是鉴别丙纶阻燃母粒研制的成败与否的关键。

在进行小试时，纺 100dT/18f (90d/18f) 长丝，纺丝板组件更换周期长达 57.5 小时以上(因无料停机)，丝的强力达 3.64cN/dT，平均伸长 45%。

在中试生产时，纺 100dT/18f 长丝，当色母粒加入量高达 3% 时，纺丝喷丝板组件更换周期长达 53 小时以上；生产性更换周期长达 48 小时以上。试验证明，丙纶阻燃母粒对纺丝影响小，喷丝板组件更换周期长，对丝的强力影响甚小，具有良好的可纺性。

3. 理化性能

丙纶阻燃母粒是乳白色圆柱型颗粒，熔点 $\geq 130^{\circ}\text{C}$ ，10 目筛筛过率 95% 以上，溴含量 $\geq 24\%$ ；热分解初始温度 $\geq 280^{\circ}\text{C}$ (6% 母粒与 94% 聚丙烯白切片混合造粒的热分解温度)，热分解温度大大高于纺丝温度 240°C ，具有良好的热稳定性。这种母粒无毒、无味，具有良好的机械强度，因此有良好的贮藏运输性能。

4. 毒性及其它

通过急性 D50，动物皮肤涂抹刺激，眼结膜和致突变试验，长期毒性试验都合格，证明丙纶阻燃母粒无毒。

(1) 腐蚀性

通过腐蚀率的测定，当用量为 6 份时腐蚀率为 0.124，瑞士 Sandoz 公司 Sando Flam 5071 腐蚀率为 0.134。其腐蚀率小于瑞士 Sando Flam 5071，阻燃母粒。

(2) 消烟性(添加 6 份母粒，纺丝后织物测定透光率)。当透光率达 75% 时，时间超过 5 分钟，说明母粒具有良好的消烟性。

5. 母粒的应用

丙纶阻燃母粒在纺丝时，可按适当的比例加进聚丙烯白切片中，拌和均匀后就可放入料斗进行纺丝。母粒的加入量可随织物对阻燃性能的要求不同而变化。当织物限氧指数要求在 26 时，母粒的加入量选择在 5.67~7.0% 为适宜。

丙纶阻燃母粒已批量生产过阻燃丙纶长丝、短丝以及其它类型阻燃丙纶。纺出的丝已织造成袜子、床罩、窗帘布、沙发布、挂毯、地毯等阻燃产品，得到了航海和旅游部门的认可。

母粒可用于 BCF 变形丝的生产。

母粒还可用于聚丙烯单丝、绳索、薄膜的阻燃，也可用于聚丙烯塑料的阻燃。

使用本母粒时，纺丝温度可下降 40°C 左右，能节省一定的能源。

五 和国外同类产品比较

八十年代中期，瑞士 Sandoz 公司推出 Sando Flam 5071 丙纶阻燃母粒，在世界上是具有代表性的产品。现将我所研制的丙纶阻燃母粒与 Sando Flam 5071 母粒进行比较，具体情况见表 1。

六 结束语

南京市化工设计研究所研制的丙纶阻燃母粒，原料基本上立足于国内，阻燃性和纺

表1 自制母粒和国外同类产品比较

项目	Sando Flam 5071	自制母粒
外观	粉红色颗粒	白色圆柱状颗粒
气味	酸性气味	无味
有效成份	55.3%	52.4%
加入量	6%	6%
LOI	24.5	27.5
热稳定性	良好	良好
对白切片要求	专用	无
纺丝气味	恶臭	基本无味
组件更换周期	12小时	53小时
生产更换周期	10小时	48小时
可纺性	尚可	好
贮藏性能	好	好
毒性	无	无

丝效果好，制造工艺简单，可靠；在热稳定体系，分散方法和载体选择上均有一定的特色，已具备一定的生产能力。和国外具有代表性产品——瑞士Sando Flam 5071相比，在阻燃性、适应性、纺丝气味、可纺性、喷丝板换板周期，特别是价格方面，均有明显的优势，具有良好的社会效益和经济效益。在鉴定会上，有关专家、教授认为，南京市化工设计研究所研制的丙纶阻燃母粒达到了八十年代中期国外同类产品的先进水平。

阻燃丙纶母粒的诞生，为我国聚丙烯纤维阻燃工作提供了有效的途径，开拓了阻燃工作新的工艺领域。

THE PREPARATION OF POLYPROPYLENE FLAME RETARDANT MASTER BATCH

He Qiqiang

(The Chemical Engineering Designing Institute of Nanjing)

Abstract

The PP flame retardant master batch is made up of carrier, flame retardant agents and stabilizers, after trials and sifting the author selects high efficient binary system of Br-containing organic compound and Sb_2O_3 as the flame retardant agent, the mainly organic Sn containing trinal system as heat stabilizer and the UV-absorbent as the light stabilizer, polyolefin is used as carrier, furthermore a brief introduction has been made to the properties and applications of PP flame retardant master batch and its production technology.

(上接第32页)

WASTE TREATMENT IN POLYESTER FIBER PLANT BY BIOLOGICAL CONTACT OXIDATION PROCESS

Cai Zecheng Zhou Fenfen

(Research Institute of Environmental Protection, Shanghai Petrochemical Complex)

Abstract

The biological contact oxidation process for treatment of waste from PET fiber production and its running condition in a pilot test with the stress on the choice of fillings are introduced, the results show: (1) the use of soft fiber fillings for treatment of high concentrated organic waste from polyester fiber production is possible and efficient, the waste retention period and volumetric load of COD_{Cr} are longer and higher than active sludge process. (2) the title process has the advantages of less space needed, high volumetric load, resistant to impact, easy to manage and no reflux of sludge which can completely replace the active sludge process in chemical fiber production. (3) the adoption of biological oxidation-active sludge combination process is most economic and reasonable.