

95(2)  
①

阻燃母粒, 配方, 聚丙烯纤维, 阻燃剂

1995\34497X\000\002

# 丙纶阻燃母粒工业化研究

高景晨 杜险峰 黄丽娟 王力军

(北京化学纤维研究所)

TQ342.6



Research on the master batch of PP fiber for industrialization

Gao Jing chen Du Xianfen Huang Lijuan Wan Lijun

(Beijing Chemical Fibers Research Institute)

1-4

1-4

## 摘要

本文讨论了丙纶阻燃母粒配方及加工工艺、母粒纺丝工艺及纤维阻燃性能和其它物理性能; 与国内外其它类似产品进行了对比, 证明该母粒用量少, 效果高, 居领先地位; 本文也指出了该母粒的不足之处和使用要求; 分析了经济效益和市场现状及前景。本课题1990年获国家专利; 1992年国家科委列为国家级重点新产品。

## 一、绪 言

本课题是在完成阻燃丙纶小试、中试基础上, 为实现阻燃丙纶工业化提出来的。国家科委以[92]国科发计字596号文下达, 列入92年度国家级重点新产品试制鉴定计划。

阻燃丙纶课题于1981年立为纺织部项目, 1982年通过小试鉴定。1985年立为北京市纺织局中试项目, 1987年完成中试鉴定。因为当时课题重点是搞出阻燃丙纶, 阻燃母粒配方及成形工艺尚不成熟, 不能形成生产能力, 因此专门立项, 研究阻燃母粒生产中一系列技术工艺问题, 使之尽快实现工业化生产, 是十分必要的。

艺, 设备也已定型。共生产6 t, 并已全部售出。分别在山东某厂、北方某厂及北京化纤研究所生产长短丝, 均获得满意结果。山东、北方两厂分别于1992年、1993年完成新产品鉴定。

该母粒采用溴—铋阻燃系列, 关于它们的阻燃机理及应用效果, 已分别发表在《合成纤维》<sup>[1]</sup>、《北京化纤》<sup>[2]</sup>、1987年全国首届阻燃学会、1990年全国首届非金属材料阻燃防静电学术会议、1987年11月北京第二届国际化纤会议以及1987年阻燃丙纶中试鉴定报告中, 此文不再重述。

## 二、阻燃母粒配方及加工工艺

1. 阻燃母粒配方体系: 阻燃剂为含溴有机化合物, 并配以三氧化二铋、协效剂、

本课题1992—1993年经过数次批量生产, 已摸索出比较成熟的母粒配方及加工工

**作者简介:** 高景晨, 59岁, 北京化纤研究所教授级高工, 1966年毕业于中国科技大学高分子物理专业, 曾获国家发明奖及多项部市级科技进步奖, 获两项国家专利。多年来与程小彬等合作完成六溴环十二烷阻燃剂合成、丙纶阻燃、涤纶阻燃后整理、聚丙烯塑料阻燃及阻燃防静电双功能母粒研究及产品开发。

稳定剂、分散剂及载体等。

## 2. 工艺流程

部分原

料破碎 → 高搅混合 → 熔融挤出 → 切粒 → 包装  
及筛分 → 筛分 → 破碎

## 3. 设备选型

药物破碎机

200 L 高搅混合机

直径60双螺杆挤出机、切粒机

## 4. 产量及制成率

直径60双螺杆挤出机生产能力：70—80 kg/hr，总产量6 t，制成率为94.27%

## 三、阻燃母粒纺丝结果

该母粒在国产 VC 204 纺丝机上试纺长丝，在引进意大利 Nouva、Modern 短程纺丝设备上试纺短丝，均取得良好效果。

1. 1992—1993 年在北京化学纤维研究所 VC 204 纺丝机上纺各色阻燃丙纶共约 10 t，切片 PP3701、MI 12、100 份 PP 中加降温母粒 2 份、阻燃母粒 6 份，分别纺出本白、黑灰、棕、浅驼、宝石兰等颜色长丝。

物性指标举例：

	强度 (CN/dtex)	伸长 (%)	纤度 (dtex)
本白色长丝	3.80	44.90	165.40
	3.80	35.00	166.70
	3.90	37.00	165.70
浅驼长丝	3.80	23.40	171.60

消耗：浅驼色 1035 kg/t

阻燃性能：浅驼氧指数 32.00

浅灰氧指数 32.50—33.00

均满足垂直燃烧法标准。

2. 1992—1993 年北方某厂采用意大利 Nouva 短程短丝纺丝机产量 450 kg/hr，切片 S 600，MI 15—17，100 份 PP 中加阻燃母粒 6 份，分别为浅灰、浅驼等。

物性指标举例：

强度 (CN/dtex)	伸长 (%)	纤度 (dtex)	卷曲数 (个/cm)
3.70	80.00	9—10	7

阻燃性能：氧指数 30.50，满足垂直燃烧法标准。

## 3. 山东某厂

意大利 Modern 短程短丝纺丝机，产量 500 kg/hr，切片 3702，MI 12—14，阻燃母粒 6 份。

产品物性举例：

强度 (CN/dtex)	伸长 (%)	纤度 (dtex)	长度 (mm)
3.30	90.00	5.50	75.00

## 四、该母粒技术水平分析

据介绍瑞士 Sandoz 公司生产的丙纶阻燃母粒是世界上著名阻燃剂。纺织部曾于 1986 年左右进口 3 t，10 万元/t，国内不少单位试纺过。国内某三家研究所合作开发的阻燃母粒，已在某地投产。从下述对比数据可以看出，我们的阻燃母粒在几项主要指标上均具明显优势。

## 五、阻燃母粒质量标准及使用要求

### 1. 质量标准及规格

表一 阻燃母粒的各项对比数据

生产单位	用量 (PP:母粒)	氧指数	纺丝周期 (在国产设备上)	烟雾量	售价 (万元/T)
Sandoz <sup>[1]</sup> (5071)	100:4—5	28.30	短	相对多	10
三家研究所 <sup>[2]</sup>	90:10	27—27.5	24hr	相对多	3.8
北京化纤所	100:6	30.5—32	45—72hr	相对少	5.2

白色圆柱状颗粒	2—3 × 3 mm
密度	1.11 g/cm <sup>3</sup>
熔融指数	83 g/10min (按pp熔 融指数测定方法测定)

## 2. 使用要求

用量: 100份PP切片中加入6份母粒。

对原料切片的选择性: 该母粒具有较强降温作用, 一般设备可降30—40℃。但切片规格不同, 纺丝温度也不同。该母粒要求熔体温度200—210℃, 因此希望切片熔融指数要高一些, 最好为18—20, 或更高。熔融指数12—14的挤出条件好的, 也可以正常纺丝, 但必要时加入少量降温母粒, 不易采用塑料级切片。

## 六、经济效益分析及市场前景

1. 阻燃纤维生产经济效益: 1993年阻燃母粒售价5.2万元/t, 加入6份, 每吨阻燃丙纶增加成本0.31万元, 短丝厂阻燃丝售价比普通丝增加0.6—0.7万元/t, 增加附加价值0.3万元/t, 长丝厂阻燃丝售价比普通丝增加0.7—0.8万元/t, 每吨可增加附加价值0.4万元。

2. 织物加工厂经济效益: 1993年阻燃短丝售价1.8万元/t, 可加工装饰呢3300平方米/吨, 装饰呢售价14元/平方米; 阻燃长丝售价2.2万元/t, 可加工装饰布3300—4000 m<sup>2</sup>/t, 装饰布售价16元/平方米, 两种产品利税均为2万元/t。因此, 北方某厂1992—1993年靠有限的阻燃产品, 已扭转亏损局面。

3. 阻燃丙纶市场现状及前景: 两年来山东某厂纺短丝近10 t, 北方某厂纺短丝近50 t, 北京化纤所纺长丝近10 t。分别制成装饰呢及装饰布, 用于室内及汽车内部装饰, 市场销售甚好, 有些季节阻燃产品还很抢手。此外, 今年以来杭州、广东、河北也分别提出订货要求。我们准备今冬生产50 t阻燃母粒, 以满足市场要求。此外, 纺织部纺科院

今年四月采用该母粒在广东试纺高强丙纶, 强度达6.5 g/d。

在1994年4月底全国阻燃学术会议上, 公安部的报告, 对装饰用纺织品的阻燃要求很严格很具体。因此本课题研究成功, 在短期内即可见到明显的经济效益和社会效益。

## 七、讨 论

1. 本母粒采用的阻燃剂, 热稳定性偏低, TGA热分析指出, 热失重1%时, 温度为243℃, 这是本体系的一个弱点。我们采用复合稳定剂, 有效地提高了热稳定性, 较好地解决了这一问题。为安全起见, 我们采用高熔融指数切片, 尽量降低纺丝温度。

2. 关于可纺性和纺丝周期: 纺阻燃丙纶, 影响可纺性主要有两个因素, 一是阻燃剂分解形成炭渣堵喷丝板, 二是组分中三氧化二锑粒度过大堵喷丝板。1992年以来, 我们多次在几家工厂不同型号设备上纺长短丝, 经验证明, 只要设备状态好, 温控准确, 采用高熔融指数切片, 低温纺丝, 影响可纺性的第一个因素可以避免, 特别是进口设备, 温控灵敏, 实际温度与设定温度基本一致, 这样就不会出现阻燃剂分解现象。

本所在国产204纺丝机上为北方某厂分数次纺阻燃丙纶近10吨, 我们会同车间主任、纺丝工认真考察了纺丝周期。因为造成换板的因素很多, 真正因为阻燃剂的原因换板情况不多, 基本结论是与普通丙纶差不多或稍偏低, 只是要仔细掌握纺丝工艺。也曾出现试纺失败, 比如南方某厂, 在进口plantex上纺BCF很顺利, 但在该厂所属乡镇企业国产设备上纺长丝, 开车几小时内一切正常, 但很快丝条变灰变黄, 为观察这一现象, 笔者从下午一直当班至次日清晨, 发现两个温控玻璃温度计5分钟内波动10—15℃, 这当然是造成阻燃剂分解的主要原因。加上设备陈旧, 螺杆间隙可能过大, 阻燃剂在螺杆中长

期积存,也会分解。

关于三氧化二锑粒度,我们采用超微级,最大粒度 $0.2\mu$ ,一般长丝纺丝组件加几层200目过滤网,200目的孔径为 $76\mu$ ,两者相差两个数量级,一般情况不会堵板。我们曾拍摄电镜照片,可以清楚观察纤维中的固体颗粒,其粒径与原料粒径相同,此外,进口设备都有可以连续切换的预过滤器,这个因素更好排除。当然,可以想像 $\mu$ 级的超微粒子在加工、储存过程中,粒子之间彼此凝聚是不可避免的,因此,三氧化二锑肯定影响纺丝周期,只是影响大小而已。

3. 纺丝岗位烟雾及设备腐蚀问题:纺丝岗位确实有一定烟雾,但排放量不大,上述试纺长丝失败的南方某厂,也曾试过 sandoz 阻燃母粒及国内某三家研究所阻燃母粒,他们比较下来,认为我们的烟雾量最低。1994年夏季遵化强力丝厂采用 PPS 300 切片,熔融指数30,用国产406纺丝机,纺长丝,纺丝岗位基本无烟雾,连续生产两天,共6t,工艺正常。但在短丝生产中,因设备产量500kg/hr,与长丝产量相比大得多,因此在相同时间内排放的烟雾也要多,东北某厂一次冬季纺丝,车间门窗紧闭,排风条件差,纺丝岗位工人确有反映。

这些烟雾不是阻燃剂分解所致,而是保护剂挥发引起的。我们所用保护剂也是食品袋的保护剂,是无毒的。

设备未发现腐蚀现象,一家工厂后纺卷曲、切断部分的导丝辊,曾发现一次颜色发黑,不影响使用。

4. 总之,从目前推广应用看,这条路线是可行的,只是对 PP 原料及工艺要求较严格,工厂使用起来比较麻烦。含溴阻燃剂除上述缺点外,更致命的问题是在真正火灾情况下,释放出可以引起窒息的烟雾,所以人们一直在寻找代用品,比如磷系及多种无机阻燃剂,但目前哪一种也代替不了它的高效

和低用量,尤其用于化纤和丙纶。国际阻燃学术界认为溴系阻燃剂“我们不喜(欢)它,但我们需要它”。认为至少在可以预见的若干年内,我们还离不开它。目前世界含溴阻燃剂产量仍居首位。我们也期待着非卤高效阻燃剂用于丙纶,希望它尽善尽美。

### 参 考 文 献

- [1] 《合成纤维》杂志 1983年第一期、第二期
- [2] 《北京化纤》杂志 1984年 阻燃专辑  
1987年 阻燃专辑
- [3] 《纺织特品技术》 1988年
- [4] 江苏常熟丙纶厂鉴定资料 1989年

### 新型阻燃电缆

ABB control 公司最近研制出能耐 $1100^{\circ}\text{C}$ 达1h的近海上用电缆——Flex-Flax HCF 系列阻燃电缆。该产品规格齐全,应用面广,包括从250V的仪器设备、无线电通讯到10kV电力输送等所有水上钻井用电缆。

1993年9月,该电缆首次在挪威埃索公司的一家炼油厂通过了一系列严格的试验。在坑里装有石脑油的熊熊大火中,电缆被灼烧1h后仍能继续工作。

第二次试验是模拟近海钻井平台着火现场进行的。电缆在同时遭受油井着火、喷火、以及用高压海水喷射灭火的环境下,耐燃时间为22min,超过了埃索公司电缆在烃类大火中耐燃15min的标准。

虽然新型阻燃电缆的成本高于普通阻燃电缆,但它却可避免增加额外(诸如石棉、电缆管道等保护措施)的费用,以及受标准电缆线路类似电阻的限制。