

聚丙烯纤维阻燃技术的开发与应用

陈铁楼 郭德凡 曹红霞

(岳阳石油化工总厂研究院, 414014)

介绍了适用于聚丙烯树脂及纤维的阻燃剂、阻燃技术,概括了国内外阻燃聚丙烯树脂及纤维生产开发现状,提出了发展和推广阻燃聚丙烯纤维的有关建议。

关键词: 聚丙烯纤维 阻燃 综述

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、劳动保护服,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应当前的客观需要。因此,各国都在寻求无毒、无味、无腐蚀的新型阻燃剂。

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%。



作者简介:

陈铁楼,33岁,工程师,毕业于成都科技大学。发表论文11篇,申请专利2项。现在佛山市东方色母厂有限公司工作。

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77 dtex/18 f,154 dtex/36 f,165 dtex/36 f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50 t/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℃,能适应纺长丝、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

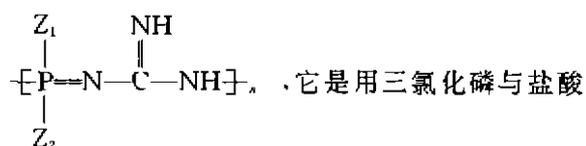
进行改性,制成了氯化聚丙烯纤维,该纤维具有阻燃和可染性。广东化纤所采用溴系阻燃剂制成了阻燃聚丙烯纤维。另外,中山大学和广州创业公司利用共聚接枝的方法将卤化苯乙烯在丙烯聚合时参与反应,从而达到阻燃的目的;佛山市东方色母厂有限公司引进日本最新复配技术和高效阻燃剂试制了阻燃聚丙烯纤维浓缩母粒。上述研究工作始终未离开卤素。由于卤素化合物在高温下对聚丙烯有降解作用,使高聚物的热稳定性下降,更重要的是这些阻燃剂本身热稳定性差,在纺丝过程中放出卤化氢,腐蚀设备,污染环境。因而我国的阻燃聚丙烯纤维一直得不到推广。

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



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

Hochest公司生产的商品名为Exolit, Monsanto公司的Spinflam, Mentedison公司的MF-80; Great Lake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 阻燃方法及阻燃剂

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、可溶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。

3.2 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,利用协效作用,选择和设计复配型阻燃剂。

利用协效作用,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。目前人们研究的协效作用主要有:

磷氮协效作用: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;氮与磷形成磷酰胺,生成PN键,抑制了易燃物的形成。

磷卤协效作用: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。

卤锑协效作用:锑的氧化物是卤素阻燃剂的优良协效剂,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,其协效作用更明显。

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。

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℃,化学名为双砷(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) Sandoflam 5070, 5071

阻燃母粒 Sandoflam 5070 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效作用。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%。

Sandoflam 5071 阻燃母粒是瑞士 Sandoz 公司推出的阻燃聚丙烯母粒,外观为红色扁平切片,有酸味,内含活性组分 55%,其中含溴 29%,含锡 13.5%,载体为低密度聚乙烯,不含氧化锑。是一种高效的阻燃剂,当加入量 1.5% 时,纤维离火自熄;当加入量为 2%~4% 时,LOI 可达 26%~27%。最突出的一点是阻燃聚丙烯纤维的机械物理性能与普通聚丙烯纤维相差不多。

(4) 国产阻燃母粒

市场上现有的国产阻燃母粒也是一种以卤素为主的复配型阻燃剂。它是由北京化纤研究所 80 年代开发的。其中一种外观为白色圆柱状,无味,熔点大于 130℃,活性组分含量为 52%,溴含量大于 24%,纺丝时加入 6%,LOI 可达 26%;另一种是以六溴环十二烷为主阻燃剂,齐聚物和氧化锑为协效剂,聚烯烃为载体的复配阻燃剂。纺丝温度要求不超过 225℃,当加入量为 3%~4% 时,其阻燃性可达要求。

FR-10 阻燃剂是天津市合成材料研究所研制的一种新型溴系添加型阻燃剂,具有热稳定性好,加入量小、阻燃效果好,无腐蚀、毒性小,对环境无污染等特点。主要组分为十溴联苯醚。

(5) 阻燃聚丙烯/聚酯共混纤维

阻燃聚丙烯/聚酯共混纤维是运用纺前添加共混加工技术而纺制成的以聚丙烯为连续相,聚酯和共聚酯、复合阻燃剂为分散相的丙涤共混阻燃纤维。这种采用聚丙烯与聚酯及阻燃剂共混纺制的纤维,除保持聚丙烯纤维的各项优良性能外,还具有阻燃、分散染料可染性,并能改善织物的悬垂性、手感和静电等性能。

(6) 阻燃聚丙烯纤维的应用

阻燃聚丙烯纤维主要用于室内铺饰织物,如地毯、壁毯、沙发布、窗帘和床上用品等。在工业用途方面,可用于加工成阻燃性过滤布、滤油毡、绳索等。

阻燃聚丙烯长丝适合变形加工,加弹丝在针织机上织造性能良好,在纬编大圆机及经编机上可加工成针织沙发面料、外层窗帘布等产品,这些产品具有弹性好、透气、花型立体感强的特点。针织物的燃烧性能见表2。

表2 阻燃聚丙烯纤维针织铺饰织物的燃烧性能

织物	燃烧方式	续燃时间	阻燃时间	碳化长度
提花毛圈织物	12s 水平燃烧	0	0	8
	12s 垂直燃烧	0	0	10
薄型窗帘布	12s 垂直燃烧	0	0	15

阻燃聚丙烯短纤维主要用于非织造布针刺地毯。其燃烧性能见表3。

表3 阻燃聚丙烯纤维针刺地毯的燃烧性能

施加火焰时间/s	火焰熄灭时间	燃烧长度/cm	滴落物
12	0	8	无
12	0	9	无
12	0	10	无

阻燃聚丙烯纤维的铺饰织物,除具有阻燃性能外,还有良好的手感,其力学性能和耐老化性能接近普通聚丙烯纤维,因此,这是一种很有开发前途的阻燃纤维。

5 结语

阻燃聚丙烯纤维的改性方法很多,所能选用的阻燃剂更多,但均以卤素阻燃剂复配改性为主。近年来,在磷-氮、氮-卤协效阻燃方面取得了一定的进展,而新型的膨胀型阻燃剂的研究还未应用于聚丙烯纤维的阻燃。因此目前开发阻燃聚丙烯纤维宜优先采用复配技术,优化氮磷-卤协效阻燃的最佳用量,逐步淘汰卤素阻燃剂,同时可以对新型膨胀型阻燃剂存在的问题和缺陷进行攻关。

参 考 文 献

- 1 圭伟民,黄象安,陈佩兰. 阻燃纤维及织物. 北京:纺织工业出版社,1990:187~198
- 2 约翰逊 R W 等编. 工业脂肪酸及其应用陆用海主译. 北京:中国轻工业出版社,1992,468~525,589~669
- 3 吴宏仁,赵华山. 聚丙烯纤维科学与工程. 北京:纺织工业出版社,1990,10~16
- 4 陈稀等. 聚丙烯纤维. 北京:纺织工业出版社,1986,176
- 5 Huggard M T. New Intumescent Phosphorus Fire Retardant Systems, New Orleans, La 9th~13th, 1993, 2:1 753~6 012
- 6 Huggard M T. Plast Engng, 1993, 49(11): 29~31
- 7 高景晨等. 聚丙烯纤维阻燃配方新体系. 专利申请号: 86102260
- 8 蒋幼生等. 塑料科技, 1989, (3): 11~15
- 9 江苏省纺织研究所. 阻燃聚丙烯纤维长丝变形丝及产品开发. 见:中国实用成果数据库,项目年度编号:89216400
- 10 山东省合成纤维研究所. 丙涤共混阻燃纤维. 见:全国科技成果交易数据库,分类号:TQ346.26
- 11 江苏省纺织研究所. 阻燃聚丙烯纤维. 见:全国科技成果交易数据库,分类号:TQ346.26

THE FIRE-RETARDATION TECHNOLOGY DEVELOPMENT AND APPLICATION TO POLYPROPYLENE FIBER

Chen Tielou, Guo Defan and Zhen Hongxia

(Research Institute of Yueyang General Petrochemical Works)

ABSTRACT

Flame-retardant for PP fiber and fire-retardation technology were introduced. The production development of fire retardation PP fiber was analyzed. The suggestion of development and extent of fire-retardation PP was made.

Key Words: polypropylene fiber; fire-retardation; flame-retardant