

# 阻燃聚丙烯纤维的研制

陆书朋 葛宇光 丁可 李建兴  
(江苏省纺织研究所)

## 摘要

本文系统地阐述了阻燃聚丙烯纤维的研制。着重分析了聚丙烯的燃烧机理和阻燃机理,对阻燃的方法、配方的选择、复配、纺丝等实施方案的选用也作了完整的论述。

## 前言

聚丙烯纤维是实现工业化生产最晚的纤维,但在化学纤维行列中发展速度却很快。近年来其年增长率超过其它纤维,1974年世界丙纶产量为50万吨左右,目前丙纶年产量已超过100万吨,并有继续大幅度增长的趋势。同时,随着科学技术的发展和人们对聚丙烯纤维优良特性的进一步了解,其应用的领域也愈来愈广泛。但它的最大缺点之一是不耐燃,限氧指数(LOI)只有17~18.5%。这样,用聚丙烯纤维制做的纺织品就不可避免成为火灾的最初着火物,造成巨大的经济损失和人身事故;就不能适应目前城市人口日趋密集,高层建筑林立,交通运输发展,工业用和家庭用纺织品数量迅速增长的形势。因此,对聚丙烯纤维阻燃的研究,并使其早日投入工业化生产是一项非常迫切和重要任务。

### 一 聚丙烯的分子结构和燃烧机理

聚丙烯的分子结构是由碳原子为主链的大分子所组成,在大分子链上不含有极性基团。在氧化反应中,其叔碳原子极易分裂,

故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。

聚丙烯在25~100℃的低温下热氧化裂解速率很慢,而燃烧时,当其表面的温度在280~300℃或更高时,会发生强烈的氧化降解,使分子量下降为初始分子量的1/3~1/4,并释放大量的燃烧热。燃烧所包含的过程为:预热→分解→着火→燃烧和蔓延。聚丙烯在氧化过程中,首先在聚合链上生成氢过氧化物,并立刻分解成HO·游离基,形成的HO·游离基能引发聚丙烯碳碳键断裂的连锁反应。通过氧化裂解的引发、增长、终止,从而使成纤高聚物热分解。这些热分解产物大多是可燃的,可燃性气体与空气中的氧气进行燃烧反应,实质上是H·、HO·、O·和CH<sub>3</sub>·等游离基之间的化学反应。由燃烧产生的热能,使之连续不断地产生可燃性气体,这些可燃性气体与氧气再混合,并扩散到已点燃的部份,进而使燃烧部分蔓延到可燃气体与氧气的混合区域中。如此不断循环,形成燃烧的扩大蔓延,直至全部烧光。

### 二 聚丙烯的阻燃方法和阻燃机理

#### 1. 阻燃方法

化学纤维的阻燃方法常用的有共聚、共混、表面处理三种。共聚法改性的阻燃性耐久,方法比较简便,主要适用于加聚型和缩聚型的聚酯、聚丙烯腈,因其分子链上有极性基团,阻燃三单体可以顺利接上去。表面处理法是织物在后整理过程中使用阻燃剂进行物理吸附或化学性结合,物理吸附易引起吸湿、毒性等问题,化学性结合会引起织物强力下降、手感变硬及风格恶化等缺陷,且阻燃耐久性差,存在环境污染弊病等。等规聚丙烯的分子链不带极性基团,且属定向聚合,不宜共聚改性,否则会影响纤维固有特性。

目前国内外对聚丙烯阻燃绝大多数采用共混法,即在聚丙烯粉料中加入阻燃剂,经共混造粒后进行纺丝。实践表明是适用的,其前提要阻燃添加剂与聚丙烯相容性好,能经受纺丝的高温,对可纺性及后加工织造影响不大。

## 2. 阻燃机理

用共混法制取阻燃丙烯纶,通常在纺丝时加入含阻燃元素的化合物。我们通过实践,认为卤族元素中,溴的阻燃效果约是氯的1.5~2倍,并且燃烧时发烟性比氯低。因此,只要选用高效溴系阻燃剂,并同氧化锑相匹配。当选择Sb:Br=1:2时,就基本能满足阻燃要求。其阻燃机理为:含溴阻燃剂在高温下会分解产生溴化氢(HBr),HBr能把燃烧过程中生成的高能量HO·自由基捕获转变成低能量的Br·自由基和水,Br·自由基与烃反应又再生成HBr。如此循环下去,就能将HO·自由基的连锁反应中断,同时溴化氢本身又是惰性气体,可起到稀释氧气的作用。

## 三 阻燃聚丙烯母粒的试制

优选好阻燃剂后,确定实施方案就是关键。其中主要是选择工艺路线,是生产阻燃全造粒切片还是生产阻燃母粒?通常认为全

造粒路线的阻燃剂分散均匀,效果好。但带来的副作用是聚丙烯载体经过二次造粒热降解,导致纺丝用的阻燃切片的分子量分布较宽,形成纺丝温度范围变窄,以致在纺丝过程中,经常出现纺丝温度稍高一点,丝就发脆、发飘;温度略低时,出现松圈丝、毛丝,很难找到合适稳定的工艺温度,从而使整个生产不稳定而严重影响产品质量。按照文献资料推论:二次造粒会增加金属锑盐原生颗粒表面彼此吸附而成凝聚体或由原生颗粒与凝聚体疏松组合而成的团聚体,从而影响喷丝板调换周期等可纺性能。阻燃母粒路线可使上述矛盾得以缓和,但必需强调载体树脂的流动性远高于常规聚丙烯切片(MI=20~50),且与聚丙烯熔体有良好的相容性。从分散均匀的前提出发,尽可能使用聚丙烯生产厂的中间体一无添加剂的纤维级聚丙烯粉末。由于粉末状树脂具有较大的比表面积,在混合过程中容易靠金属锑颗粒和树脂的混和和吸附来完成金属锑盐的分散。对可纺性、质量的影响大大低于全造粒阻燃切片的影响。热稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧剂等可与阻燃剂一起微量添加至载体中,因此阻燃母粒路线应该是发展的方向。有条件生产厂则更可以简化为阻燃粉末路线,以利于缓和纺丝难度,稳定纺丝质量。下面就母粒的可纺性、分散性、阻燃性提出一些看法。

### 1. 金属锑盐的研磨

金属锑盐属副阻燃剂,当它与溴系主阻燃剂并合使用后,阻燃效果较好。由于它始终以固态微粒状作为填料分散在熔体中,因此其颗粒大小必须严格控制。粒度偏大,很容易在纺丝过程中堵塞喷丝孔眼,影响可纺性和分散性,最终导致阻燃性能的下降。粒度过细,微粒比表面积大、微粒表面自由能迅速下降,当颗粒之间距很小时,其静电排斥势能小于范德华相互吸引势能而出现凝聚。一般要求平均粒度达0.2~0.4 $\mu\text{m}$ ,为可见光波长的1/2。尽管喷丝组件多层过滤网的

孔径为  $18\mu\text{m}$ , 喷丝板微孔直径  $>0.4\text{mm}$ , 但添加阻燃剂的聚丙烯熔体在高温时会生成一些絮状的松散型交联网络团聚体或凝胶粒子。再加上聚丙烯本身以及其他助剂的灰份, 这些杂质堆积在过滤网上, 它们对于以后通过的熔体, 也可以当作滤层, 所以实际能够滤去杂质的大小, 比过滤网或过滤层本身的孔径小得多。因此组件升压速率增大, 当压力接近极限值时, 纺丝过程就会出现飘丝、断丝、细丝。一旦压力超过极限值, 就会造成漏料。根据实践经验表明: 在控制粒度时, 不仅要考虑平均粒度, 更重要的要兼顾粒度的分布, 要严格控制母粒中最大粒度超过  $2\mu\text{m}$  的百分率, 以低于  $20\%$  较为恰当。总之金属铈盐的研磨质量应控制在下列指标范围内: 平均粒度  $<0.5\mu\text{m}$ , 其中  $1\mu\text{m}$  以下颗粒占  $95\%$ 。

## 2. 阻燃剂的分散均匀

阻燃剂在聚丙烯熔体中分散均匀是复配中的关键。选择合理的分散剂能有效地起到金属铈盐微粒的隔离作用或表面处理的披复膜作用, 一般都选用金属盐和低分子聚合物。加工工艺有凝聚法、冲洗法、捏合法, 其中冲洗法的效果最好。它是利用金属铈盐亲油特点, 通过加入转相助剂, 经过搅拌和捏合, 在一定条件下, 使铈盐从水相完全转入油相中, 油性分散剂包复铈盐而使其分散稳定, 防止絮凝。冲洗法的流程为:

铈盐超细研磨  $\xrightarrow{\text{油性载体}}$  铈盐转相  $\xrightarrow{\text{聚丙烯树脂}}$  混合  $\rightarrow$  挤出造粒  $\rightarrow$  阻燃母粒

如果采用阻燃粉末路线, 则以捏合法最简单。阻燃母粒的分散性可用金属铈盐的粒径分布、过滤性来加以评价。通常分析粒径和粒径分布, 采用简单的压片办法, 然后用显微镜观察平均粒径及粒径  $\leq 1\mu\text{m}$  所占有的百分率。要求平均粒径  $<1\mu\text{m}$ ;  $1\mu\text{m}$  以下占  $75\%$ , 消灭  $\geq 10\mu\text{m}$  的微粒。

评价过滤性, 可以参考西德 WOP 公司推荐测定压力过滤值  $DF$  的方法。用含定

量阻燃剂的母粒进行挤压, 当压力升至  $120 \times 10^5\text{Pa}$  后, 按下式计算  $DF$  值。

$$DF = \frac{(P_{\max} - P_0) \cdot F \cdot 100}{t \cdot K \cdot G} \quad (\text{Pa} \cdot \text{cm}^2/\text{g})$$

式中,  $P_{\max}$  为最后压力 (Pa);  $P_0$  为常规树脂的压力 (Pa);  $F$  为过滤网面积 ( $\text{cm}^2$ );  $K$  为阻燃剂含量;  $G$  为挤出速度 ( $\text{g}/\text{min}$ );  $t$  为挤压时间 (分)。

阻燃母粒的  $DF$  值越低越好, 一般  $DF \leq 2.5 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ , 国内目前评价阻燃母粒过滤性的粗略概念以“换板周期”为衡量依据, 这只能是一个参考性指标。通常可以采用以计量泵后压力升至定值的连续纺丝生产时间为基准, 结合出现细丝、拉伸毛丝突然增加、组件内漏、翻浆等因素进行综合性的考核。现我所阻燃丙纶纺丝换板周期  $>40$  小时。

## 3. 阻燃丙纶母粒的性能

### (1) 热性能用 DTA 差热分析法

仪器: 上海天平分析仪器厂 CDR-1 差动热分析仪。

试样: 将阻燃丙纶母粒和常规丙纶 (P C966) 切片共混后造粒, 将粒子剪成小块, 与参比物  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  分别置于小铝池, 加盖压紧之。

试验条件: 试验用量  $7 \sim 7.25\text{mg}$ , 程序升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 记录纸前进速度  $2.5\text{mm}/\text{min}$ , 试验在氮气中进行。

DSC 图谱表明, 常规聚丙烯的主熔峰低, 熔点为  $162.7^\circ\text{C}$ , 含有阻燃剂的聚丙烯熔点稍有升高, 为  $163.5^\circ\text{C}$ , 且无论是常规 PP 还是加阻燃剂的 PP 都有一较为平坦的温度区域。但常规 PP 的起始失重温度为  $280^\circ\text{C}$ , 而含阻燃剂的 PP 则为  $268^\circ\text{C}$ , 这是因为阻燃剂对 PP 的降解作用而使低分子 PP 易于流失。连续升温到失重  $5\%$  时的热分解温度, 差距可缩小至  $3^\circ$  左右, 据此可认为: 添加阻燃母粒后, 纺丝温度仍可在较大温度范围内选择。我们在小试、中试中发现: 含有阻燃剂的 PP, 其成

纤温度可大幅度下降,通常比常规PP纺丝温度下降40~60°C,这样不仅可节约能源,叔丁基过氧化物可不用或少用,阻燃剂也不易挥发流失,且可保证阻燃丙纶的质量和性能。

#### (2) 阻燃性能

在阻燃剂用量相同的情况下,母粒路线的阻燃效果略差于全造粒切片,限氧指数相差0.5~1.0(全造粒限氧指数为27.5,母粒法限氧指数为26.5~27)。但从综合效果、使用方便考虑,阻燃母粒路线仍是今后发展的方向。

## 四 阻燃丙纶纺丝的工艺和设备

### 1. 纺丝原料

常规丙纶切片:进口料PC966;燕山料3702;辽化料5028S2(质量指标见表1)。

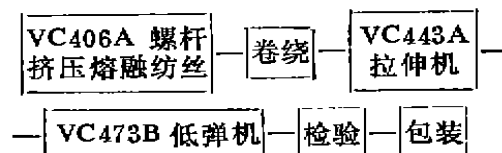
表1 PC966、3702、5028S2 质量指标

	PC966	3702	5028S2
催化体系	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ — $\text{K}_2\text{TiF}_6$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ — $\text{TiCl}_3$ — $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ $\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ — $\text{TiCl}_3$ — 甘醇二甲醚
干燥方式	气流干燥塔	气流干燥塔 沸腾床二次	气流干燥塔
添加助剂	1010+DLTP +CaSt+531	1010+264+ 531+CaSt	1076+DSTP +531+CaSt
MI(克/10分)	22.19	13.85	13.70
熔点(°C)	162.9	160.5	160.3
结晶温度(°C)	111.5	112.5	112.5
分子量	17.5万	20.7万	20.3万
凝胶个数 ( $\phi 0.8$ )	0	0	0
凝胶个数 ( $\phi 0.3\sim 0.8$ )	0~2	0~10	0~15
凝胶个数 ( $\phi 0.16\sim 0.3$ )	13~20	10~33	15~37
灰份(ppm)	40	100	166

阻燃丙纶母粒:

外观白色  $\phi 2\sim 4\text{mm} \times 3\sim 5\text{mm}$ ; 熔点160.5°C; 熔融指数 MI=13~19克/10分; 溴含量>24%; 锡含量11~14%

### 2. 纺丝工艺流程



### 3. 纺丝工艺参数

纤度 110dT/24f; 泵规格 1.2CC×2/r; 泵供量 29.2g/min; 喷丝板规格  $\phi 0.5 \times 24\text{f}$ ; 喷丝孔长径比1.67/1; 组件滤网 50目×250目; 加过滤砂140g; 熔体压力7.35MPa。

纺丝温度 240~250°C; 卷绕速度 750 m/min; 拉伸倍数 3.7 倍; 拉伸出丝速度 760m/min; 热盘温度 75~80°C; 热板温度 145~150°C。

### 4. 试验结果讨论

(1) 纺丝熔体温度需控制在一定的范围内,超过这一温度,阻燃剂易分解、挥发,这不仅影响阻燃效果,且挥发物——HBr易腐蚀设备。虽然阻燃剂配方中有的组份起到了调节分子量的作用,因此纺丝熔体温度可低于常规纺丝,但安全系数较低。为此,需根据不同熔融指数的常规切片补充添加不等量的有机过氧化物,这样,一方面可以有效地降低纺丝温度,保证阻燃剂不挥发或少挥发。另一方面适当降低熔体粘度,有利于小分子扩散,使粘度趋向均匀,更便于阻燃剂均匀地分散到聚丙烯熔体中。一般添加量通过试验确定,要求纺丝温度不超过阻燃剂起始分解温度,同时保证熔体熔透和流动性好。

(2) 添加阻燃剂后,初生纤维的双折射和密度值有所提高。纺丝工艺条件不同,其影响程度并不一致。通常要测定初生纤维的S-S曲线和取向因子(双折射) $\Delta f$ 。藉此求得初始拉伸应力 $\sigma_{初}$ 、自然拉伸比和最大拉伸比。通常要求 $\sigma_{初}$ 偏低,最大拉伸比偏高。

(3) 从降低初生纤维双折射和密度出发,应偏低控制纺丝卷绕速度与喷丝头拉伸倍数,从而使成品丝的物理指标向同规格的常规丝靠拢。现在我们批量生产的阻燃丙纶物

理指标为：纤度 100~110dT；强度 3.18~3.53cN/dT；伸长率 30~36%。

(4) 调整和控制好纺丝温度，是纺好阻燃丙纶的关键。上述曾提到纺丝温度不能超过阻燃剂的起始分解温度，但并不是各区的温度都要遵循这项原则。螺杆 1~3 区的温度偏高，后面的温度偏低。由于螺杆温度高便于聚丙烯熔体的分子量降低，提高流动性，即使超过阻燃剂分解温度，由于在螺杆区熔体停留时间最短，影响较小，同时紧接着降温或保温，这就能使熔体温度控制在要求范围内。实践表明经过这样调整后并不影响成品丝和织物的阻燃性能。同时丝仓内的气味也不大，松圈丝还可大幅度减少。

(5) 锻烧法清洗喷丝组件锻烧温度高达 450°C，远远高于溴系阻燃剂经热稳定处理后的分解温度，形成 HBr 气体会腐蚀喷丝组件。改进方法宜采用两步法，第一步改用流化床清洁法，处理时要适当加大排风量，使 HBr 及时排清。第二步，研究一种化学清洁与锻烧相结合的新颖方法，藉此提高喷丝板的使用寿命。

### 5. 对纺丝机的要求

阻燃丙纶纺丝过程中，突出需解决的是可纺性。可纺性主要反应在：① 纺丝可纺温度范围宽，容易控制；② 重点解决阻燃剂的分散性和熔体过滤性。因此，沿用国内 VC403、VC404、VC406 纺丝机纺阻燃丙纶，需要环绕上述的要求进行改造。

(1) 在螺杆喂料口添置进口的电脑控制定量注射器，确保阻燃母粒喂料比例均匀稳定。同时相应地添置切片混和装置，强化混和作用。

(2) 螺杆的长径比需适当加大，通常国产设备采用 24/1 尚嫌偏小，应加大至  $L/D=30/1$ ，这是强化分散、混和效果的重要手段，且纺丝温度可以相应地下降，对缓和阻燃剂的分解极为有利。

(3) 合理选择喷丝板的微孔直径及其长

径比，是能否纺好阻燃丙纶的重要手段。丙纶熔体的分子量比涤纶高得多，且分子量分布宽，纺丝过程中熔体出喷丝板的膨化度高，必然形成丝与丝之间的内应力差异大。我们在实践中体会到，喷丝板微孔直径宜选用  $\phi 0.4\text{mm}$ ，长径比选用 2:1，可有利于降低膨化度与提高质量。

(4) 添加型阻燃丙纶母粒中含有金属盐类，虽经过研磨颗粒度较小，但不能避免团聚、凝聚现象。因此对这一类纺丝机需设置强化过滤装置如可供切换的预过滤器和连续过滤器等。只有这样，才能使喷丝板调换周期延长，减少消耗，提高生产效率，同时也有利于加强混和效果。

(5) 为进一步提高分散、混和效果，可在螺杆出口处设置销钉或其他类型的动态混和器，也可在弯头处配备静态混和器。

(6) 添置和完善喷丝组件的压力显示装置，及预过滤器前后的压力显示和报警装置。以便更好的判断和决定滤器切换和换喷丝板周期，从而提高阻燃丙纶的质量。

## 五 产品应用开发

聚丙烯纤维的主要特点是：质轻比重小，吸湿性小而导湿性好，导热性差而保温性好，弹性模量较高，成本低。适合于做地毯、装饰织物、卫生用品、运动服、家用织物、工业用布等。阻燃聚丙烯纤维，除具备以上特点外，还具备难燃防火的功能，因此使用价值还要高。根据国外的消防法规定以及我国今后的发展方向，对于高层宾馆、飞机、巨轮、剧院等公共场所的帷幕、地毯、壁毯、床罩、席梦思垫罩布、台布、贴墙布、沙发布等都应该使用阻燃纺织品。我们现在的重点开发放在装饰织物方面，如地毯、壁毯、床罩、沙发布、窗帘布等，在工业用途方面，可以适应难燃领域中作为工业用过滤布、滤油毡、绳索和缆绳等用。当前已经试制和正在试制

的有:

### 1. 窗帘布

经纬向都用阻燃丙纶喷气变形丝试制。

其织物规格为:

织物组织: 1/3斜纹

经纱支数: 12.9Nm喷气变形丝

纬纱支数: 7Nm喷气变形丝

经密×纬密: 128.8根/10厘米×105.2根/10厘米

织物门幅: 1.40米

主要用作巨轮上的窗帘布,并强调遮光效果。白天供海员睡觉遮光,晚上遮住船上灯光,避免驾驶的视线受到干扰。

在织造中主要解决经丝的毛羽外露而影响织造过程中开口不清、造成断头较多的问题。喷气变形丝上浆困难,经过反复试验,最后在分条整经机上添置上油槽使经纱通过油槽涂上抗静电剂才使织造基本正常。

### 2. 针织沙发布

属针织纬编织物,阻燃丙纶长丝的规格为 166dT/18f 低弹丝,织物的风格与色泽都比较理想。但丙纶拉伸丝加弹难度大,就是可以加弹,其生产效率低、质量不保证,以致无法进行工业化生产。现正在转产机织沙发布,经纱采用并捻路线,效果较好。

### 3. 衬纬经编的外窗帘

由于该产品可以直接用拉伸丝织造,工

序较简单,现正在扩大批量生产中,织物风格较好。

### 4. 机织床罩

采用阻燃丙纶长丝和阻燃丙纶高弹丝交织。由于丙纶加高弹比较方便,质量基本过关,也便于工业化生产,织物风格较好。

### 5. 簇绒地毯

用 1665dT/100f 两步法变形丝做簇绒地毯,效果较好。唯簇绒地毯具有两层底布和背胶,都需要分别满足阻燃的要求,以致生产成本大幅度增长。

## 六 结束语

1. 阻燃丙纶的研制通过阻燃剂合成、研磨、复配、捏和、挤压造粒、然后添加在常规切片中纺丝而成。所研制的阻燃丙纶母粒,纺丝性能良好,最终试制织物的限氧指数 $\geq 26.5$ ,炭化长度 $< 13$ 厘米,且阻燃耐久性好。

2. 纺丝温度尽可能控制在下偏差,必要时添加 DTBP,这样有利于阻燃剂在聚丙烯大分子链中均匀扩散,避免阻燃剂提前分解。

3. 加工阻燃丝的纺丝机必须进行适当的改造,且有些装置要具有便于拆装的条件,这样,可使纺丝机的适用面广。

4. 开发阻燃产品重点在装饰织物,因此纺丝应该向中、粗旦的方向发展。

# THE PREPARATION OF FLAME RETARDED POLYPROPYLENE FIBER

Lu Shupeng Ge Yuguang Ding Ke Li Jianxing  
(Textile Research Institute of Jiangsu Province)

## Abstract

The development of flame retarded PP fiber is illustrated systematically with the stress on the analysis of combustion and retardation mechanism, furthermore, the method of retardation, the selection and compositeness of flame retardants and the fiber spinning process are also described