

阻燃性聚丙烯纤维

付强 贾文学

(纺织工业非织造布技术开发中心·沈阳·110015)

【内容提要】 本文着重分析聚丙烯的燃烧机理和阻燃机理,阐述阻燃方法的选择以及阻燃聚丙烯纤维的应用。

【关键词】 聚丙烯 阻燃 纤维, 防火整理, 应用

一、前言

聚丙烯纤维(丙纶)是合成纤维中重要品种之一,虽然起步较晚,但发展很快。目前世界丙纶产量超过100万吨,占世界合纤比例的6%。专家估测,世界合纤平均增长率为2%,而丙纶平均增长率为3.6~4.0%,足见其发展速度。

在我国,1991年丙纶生产能力为18.3万吨,而实际产量为10.8万吨。预计到2000年,丙纶产量将达到20万吨,占合纤300万吨总量的6.7%,平均增长率为9.5%,而合纤平均增长率仅为6.5%。

随着丙纶愈来愈广泛的应用,人们除了对它优良性能的了解之外,也指出了它最明显的缺点之一,即不耐燃。丙纶本可广泛应用于室内装饰、工业、服装等很多领域,然而在现今不少领域中,尤其车、船、飞机、室内装饰及一些工业用途中,对材料要求必须具备耐火阻燃性能,这就限制了丙纶的应用范围。因而研究阻燃性丙纶,并使其早日投入工业化生产是一项非常迫切和重要的任务,也是我们科研人员的重要课题之一。

一、聚丙烯燃烧机理

聚丙烯分子结构是由碳原子为主链的大分子所组成,大分子链上不含有极性基团,受热时极易发生热氧化作用,其叔碳原子极易分裂,容易氧化产生自由基,使分子链断裂。

聚丙烯燃烧过程按如下方式进行:

(1)预热。聚丙烯在25℃~100℃的低温下,氧化裂解比较缓慢。

(2)在加热到230℃时,因空气中氧气的影响,使聚丙烯发生氧化降解,被氧化成低分子量烯烃、醛、氢氧自由基。氢氧自由基使CO变成CO₂,并放出热量,随着大多数化学链的破坏而发生降解,最终导致形成气体和聚合物碎片。

(3)燃烧。在聚丙烯表面温度达到280~300℃或更高时,裂解产生的气体,如乙烯、丙烯、甲醛、丁烷、戊烷及CO等,都是可燃的。

当材料的一部分燃烧时,燃烧热使另一部分发生氧化降解,促使燃烧蔓延。

二、阻燃方法的选择及阻燃机理

1. 阻燃方法的选择

概括起来可用下述三种方法来改善聚丙烯的阻燃性。

(1)纤维表面的阻燃剂整理。

它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,使阻燃剂附着于纤维上而达到阻燃目的的方法。但物理吸附易引起吸湿、毒性等问题,化学吸附则会引起织物强力下降,手感变硬及风格恶化等缺陷。而且这种阻燃方法的处理范围有限,有赖于后整理工厂的技能,处理效果不稳定,耐久性差。这种方法一般用于天然纤维织物及其与合成纤维混纺织物的阻燃加工,也可用于纯聚酯、聚丙烯腈等织物的处理,但应用并不普

遍。

(2)共聚法

将阻燃元素引入纤维高聚物分子链中,以提高难燃性。用这种方法改性的聚合物,其阻燃性耐久。这种方法主要用于加聚型(聚丙烯腈)和缩聚型(聚酯、聚酰胺)。由于等规聚丙烯分子链不含有极性基团,且属于定向聚合,因此不易共聚改性。

(3)共混法

将阻燃剂加入纺丝熔体或溶液中,以纺制出阻燃纤维。加入阻燃剂的方法有两种:①全造粒法:将聚丙烯、阻燃剂、稳定剂进行共混,然后挤出造粒。用这种料粒进行纺丝,就可制得具有阻燃性能的聚丙烯纤维。通常认为,采用全造粒路线,阻燃剂分散均匀,效果好,但带来的副作用是聚丙烯载体通过二次造粒发生热降解,导致纺丝用阻燃切片的分子量分布较宽、纺丝范围变窄、纺丝温度升高、丝条发脆、发飘等。温度略低时,出现松圈、毛丝,工艺温度很难找到合适范围,从而影响产品质量。②母粒法:将阻燃剂、载体、稳定剂等进行共混造粒,这种料粒即母粒。纺丝时,将母粒按一定比例加入聚丙烯切片中混合均匀,然后纺丝制得具有阻燃性的聚丙烯纤维。这种方法采用较普遍,降低了纺丝温度,改善了丙纶的可纺性,对丝的强力、伸长等品质影响很小。

2. 阻燃机理

阻燃一般通过减少热分解可燃性气体的组成,阻碍气相燃烧过程反应的连续进行,吸收燃烧区域的热量,释放和隔离空气中的氧气来实现。从聚丙烯的燃烧机理来看,应以气相阻燃为主,适当辅以凝聚相阻燃和固相阻燃。

工业上通常选用共混母粒法制取丙纶阻燃纤维,阻燃剂一般采用含卤素阻燃剂,卤素的阻燃顺序依次为 $I > Br > Cl < F$ 。我们以选择高效溴系阻燃剂与氧化锑匹配为例。含溴的阻燃剂在高温下分解产生 HBr, HBr 能把

燃烧过程中生成的高能量 $HO \cdot$ 自由基捕获,并转变成低能量的 $Br \cdot$ 自由基和水, $Br \cdot$ 自由基与烃反应又再生成 HBr,如此循环下去,就能将 $HO \cdot$ 自由基的连锁反应中断,同时 HBr 本身又是惰性气体,可起到稀释氧气的作用。为了满足阻燃要求,必须加大阻燃剂添加量才能达到理想效果,但添加过量就会影响聚合物的可纺性和纤维质量。所以通常添加一种阻燃剂增效剂 Sb_2O_3 来增加阻燃效果,减少阻燃剂用量。 Sb_2O_3 本身并不显示阻燃效果,但与卤素一起使用,就会获得明显的阻燃效果。形成的 $SbBr_3$ 沸点很高,并长期停留在燃烧区。 $SbBr_3$ 比重较大,覆盖在聚合物材料表面,可以隔断空气和热量。在纺丝过程中要求锑盐平均粒度为 $0.2-0.4\mu m$ 。粒度过大,很容易在纺丝过程中堵塞喷丝孔,影响可纺性和分散性,最终导致阻燃性下降,纺丝喷丝板更换周期缩短。粒度过细,微粒比表面积大,表面自由能迅速下降,当颗粒之间间距很小时,其静电排斥热能就会小于范德华相互吸引势能,从而出现凝聚。另外,为了防止阻燃剂受热分解,还要加入一种热稳定剂,一般用有机锡类,它是国内外通用的一种稳定剂。

用以上阻燃剂、辅助阻燃剂和热稳定剂制造出阻燃母粒,然后将其加入到聚丙烯切片中,通过熔融纺丝,生产出阻燃性聚丙烯纤维。国际上通用限氧指数 LOI 来表示阻燃性能,LOI 值越高,阻燃效果越好。常规丙纶限氧指数 LOI 一般为 18.6%,属易燃纤维。当加入阻燃母粒后,可达到国家标准 LOI 值 $\geq 27\%$,即属阻燃纤维。

三、阻燃聚丙烯纤维的应用及产品开发方向

阻燃丙纶除了具有原来丙纶的质轻比重小、吸湿性小而导湿性好、导热性差而保温性好、弹性模量高、成本低等特点外,还具有了阻燃性,因此提高了它的使用价值。根据国外的消防法规定以及我国今后发展方向,对于

高层宾馆、飞机、轮船、火车、剧院、医院等公共场所的装饰用品,如帷幕、地毯、壁毯、床罩、席梦思垫布、台布、贴墙布、沙发布等一切铺、挂、垫等用品都要使用阻燃纺织品,在工业用途方面作为工业用过滤布、绳索和涂层织物等也都需要适应难燃的要求。

长期以来,人们已经认识到由于纺织材料的可燃性所引起的重大人身事故和经济损失。在美国和欧洲,特别重视室内装饰材料和儿童、老人服装的现行可燃性试验。在日本,

火车上所用的一切装饰材料都必须是阻燃的。近年来在各国都相继建立了消防法规,不久的将来,不仅在欧洲、日本,而且在我国,无疑会需要更好、更多的阻燃材料来适应目前城市人口日趋密集、高层建筑林立、交通运输发达和工业用、家庭用纺织品数量的迅速增长。因此,阻燃丙纶的研制和大量生产应用对我国经济的飞速发展起着相当大的作用。

(来稿日期:1995年3月)

阻燃丙纶装饰用短纤维产品通过鉴定

丹阳合成纤维厂开发的阻燃丙纶装饰用短纤维产品,经江苏省纺织产品测试中心实验室测定:纤维符合 Q/32118/BH006-95 标准要求,其织物达到和超过中国公安部、内贸部、纺织总会三部联合颁布的统一阻燃装饰织物考核标准 B₁ 级水平;通过国家消防装备监督检验中心对织物的试验,符合 DB31/65 阻燃 1 级规定,并且超过了美国联邦航空条例第 25 部 FAR25 标准的要求。该项目于 1995 年 10 月 6 日在丹阳通过省级产品鉴定。鉴定会的专家一致认为:丹阳合成纤维厂利用引进德国巴马格公司制造的短程纺设备来开发生产阻燃丙纶装饰用短纤维产品,具有工艺流程短、生产效率高、产品质量好等特

点;成功地优选了阻燃剂、阻燃剂的添加量、以及纺丝温度、冷却条件、热辊牵伸温度、纺丝速度、牵伸倍数等关键技术工艺参数,技术成熟、先进、质量稳定。

阻燃丙纶装饰用短纤维产品的开发,给企业带来显著的经济效益和社会效益,能有效地减少用户在使用过程中的火灾发生率,经用户使用,反映效果良好。经环境保护部门审查,在生产过程中基本无“三废”排放,符合环境保护要求。与会专家一致评价:产品的阻燃性能达到当代国际水平,在国内首先批量生产,满足了无纺地毯、壁毯等装饰产品的后加工,建议企业不断扩大生产,进一步开拓市场。
(丹阳合成纤维厂 张玉庆供稿)

