

阻燃丙纶母粒的研制

11-18

毛志华 吴云章 常玉轩 崔辉仙 顾杰琳

TG 342.62

(北京燕化公司树脂所,北京,102500)

前言

国外对纺织品的阻燃要求制定了法律规定,装饰用品及地毯用织物都必须达到一定的阻燃要求。美国早在 1953 年就制订了“易燃性织物法(Flammable Fabrics Act)”,1967 年正式诞生了织物阻燃法规。英国、德国、西欧等国家也相继制定了阻燃法规。我国于 1986 年开始试行《高层民用建筑设计防火规范》,规定是高层建筑的高级宾馆、饭店、医院等室内装修均应采用不燃或难燃材料,轻工、纺织系统 1984 年规定,合成纤维地毯,装饰用品、服装(钢铁厂和化工厂)及产业用品必须达到缓燃级阻燃要求。

国内不少科研单位都在努力研究 PP 纤维的阻燃化,但目前都处于研究阶段,没有进行大规模生产。阻燃丙纶纤维在纺丝过程中,堵网是最大的难题之一,另外,纺丝温度高,引起助剂分解,产生大量的烟雾与气味,也是本课题解决的难点。通过对基础树脂、阻燃剂、阻燃体系、分散剂的研究筛选,以及造粒工艺的研究,筛选出最佳的配方和造粒工艺。研制开发出的阻燃丙纶母粒,其特点是阻燃效果好,耐老化、

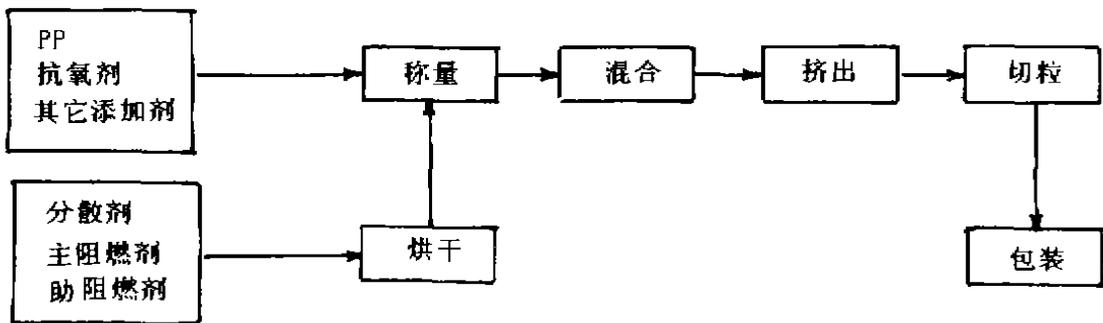
纺丝温度较低,热稳定性好。聚丙烯加入阻燃母粒纺丝后,纤维达到了所规定的技术指标,纺的丝洁白,而且纺丝时没有产生烟雾,无气味,纺丝组件周期达到 72h 以上,LOI 达到 26 以上,加入阻燃丙纶母粒的丝质量完全合格,可纺性能超过了国外 Sondonflam5071 丙纶阻燃同类产品的水平。

1 试验

1.1 树脂与助剂

树脂	PP	粉料	燕化化工二厂
	PP	粒料	燕化化工二厂
阻燃剂			进口、国产
助阻燃剂			国产
抗氧化剂			国产
分散剂			自备
紫外线吸收剂			国产
降解剂			自备
卤素吸收剂			进口

1.2 试验过程



1.3 加工设备

高速混合器	GH-10DQ
双螺杆挤出机	ZSK-30 长径比 25:1

1.4 试验项目、标准及主要设备

1.4.1 阻燃 PP 纤维的力学性能、氧指数、测定方法和测定仪器见表 1。

表 1 阻燃 PP 纤维的力学性能、氧指数、方法和仪器

测试项目	测试方法	测试仪器
熔体流动速率	ASTM-1238	中国吉林 MFR 测试仪
屈服强度	ASTM-638	
断裂强度	ASTM-638	
氧指数	GB2406-80	中国江宁 HC-1 型 OI 测定仪

1.4.2 阻燃性能测试 垂直燃烧标准 UL-94

1.4.3 热分析试验是在 TG-9000 热分析仪(美国杜邦公司)进行的,试验用量 5-10mg。

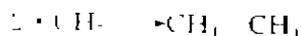
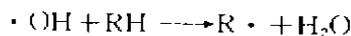
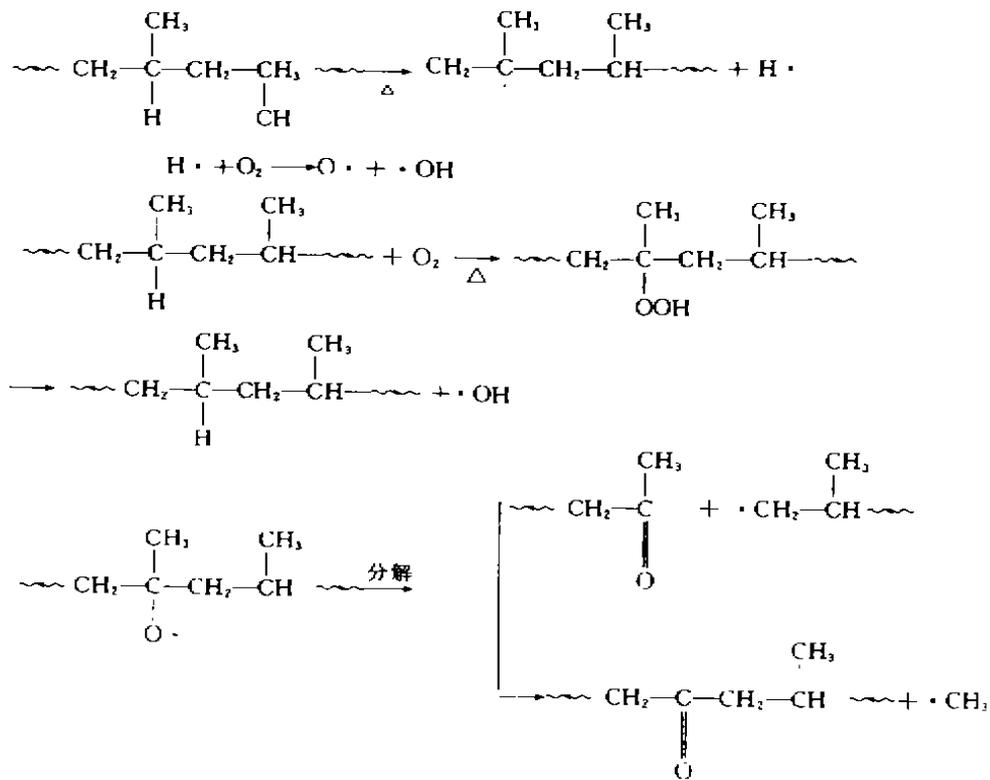
升温速度为 10g/min。

1.4.4 扫描电镜 SEM 照片是在 S-2150(日本日立公司)上进行的,试样表面镀金膜。

2 阻燃 PP 纤维的反应机理

2.1 降解机理

由于本试验中加入了降解剂(有机过氧化物),过氧化物热分解生成活泼的羟基自由基,再进一步反应,终将使大分子链断裂,生成分子量大小不等的复杂的分解产物。聚丙烯(PP)的分解反应。

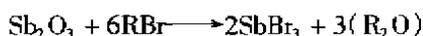
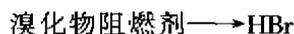


从上述可知,若在高聚合物中加入自由基捕捉剂将可收到很好的阻燃效果。

2.2 阻燃机理

芳香族溴化物的阻燃机理:一般认为是抑

制气相燃烧,属蒸气相机理^[1]、溴系阻燃剂受热分解出溴化氢不仅能稀释和遮蔽可燃性混合气,而且捕获继续燃烧所必须的高能量 HO·,本身转变为低能级的 Br·,Br·夺取有机物中的氢,再生成 HBr,使 HO·浓度降低,燃烧速度减慢直至火焰熄灭。



三氧化二锑与含溴的有机物接触,受热反应生成三溴化锑。三溴化锑是沸点较高的挥发性物质,比重大,因而能较长时间留在燃烧区域中,在气相中捕获 HO·自由基,从而阻止燃烧。

3 结果与讨论

3.1 基础树脂的选择

阻燃丙纶母粒基料的选择是极其重要的,直接关系和影响产品的性质以及可纺性,在试制中,筛选基料 PP 的原则如下:

(1) 筛选容易制得窄分子量分布的 PP。因为 PP 分子量分布宽,说明此 PP 树脂分子链上大分子,小分子悬殊,纺丝过程易断头,超大分子量缠绕团形成凝胶粒子,使纺丝过程出现堵塞网,缩短纺丝周期,使纺丝过程中难以控制纺丝温度,难以进行牵伸,难以正常纺丝,所以一定选用容易制得窄的分子量分布的 PP。

(2) 选用容易降解的 PP 树脂。因 PP 大分子链更容易断链、降解,使降解后的分子量分布有利于进一步变窄,所以应选用分子量较大,熔体流动速率较低的 PP 树脂。

(3) 选用粉料 PP。这有利于 PP 与添加的各种粉料助剂及阻燃剂均匀混合,使生产的阻

燃丙纶专用料具有良好的可纺性能。

3.2 添加剂的选择

3.2.1 抗氧剂的选择

选用抗氧剂 B,抗氧剂 B 是抗氧剂 A 的混合体系之一。与其他抗氧剂并用,有很好的协同效应,能给聚合物额外的长效保护,获得最佳的抗热、抗氧化效果,具有突出的加工稳定性,可有效地抑制聚合物的热氧化降解。

3.2.2 卤素吸收剂的选择

不同生产厂家的硬脂酸钙,由于粒度大小不同,灰份杂质不同,对丙纶的质量和可纺性能影响也有不同。通过试验选用进口的硬脂酸钙。

3.2.3 阻燃剂的选择

用共混法制造阻燃丙纶对阻燃剂要求十分严格。

(1) 首先要求所用的阻燃剂的热稳定性必须与 PP 相匹配。聚丙烯纺丝中,阻燃剂稳定不分解,即阻燃剂的起始分解温度高于聚丙烯的加工和纺丝温度。

(2) 对于加工过程中难于熔融的阻燃剂,应具有较细的粒度,一般要求平均粒径小于 0.5 μm ,大于 1 μm 的粒子不超过 10%。

(3) 阻燃剂在聚丙烯的熔体中,要有良好的分散性和相容性,以保持 PP 基料的物理特性。

(4) 阻燃剂应基本无毒,无味。

由于丙纶纺丝温度一般在 260 $^{\circ}\text{C}$,共混制得的阻燃 PP 中阻燃剂必须要经受这样的高温熔融不分解、不升华,其起始温度要大于 260 $^{\circ}\text{C}$,最好在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上,并且还要均匀地分散到聚丙烯熔体中,对熔体的粘度和流动性无不良影响。

3.2.3.1 主阻燃剂的选择

表 2 阻燃剂的(TG)分析

阻燃剂	A	B	C	D	E	F
起始失重温度	270.6	290.5	200.7	343.1	305.4	400
分解 5% 对应温度 $^{\circ}\text{C}$	289.6	301.5	206.7	356.1	329.2	411.4
分解 10% 对应温度 $^{\circ}\text{C}$	298.7	307.1	210.4	370.9	342.8	428.4
分解 20% 对应温度 $^{\circ}\text{C}$	308.8	313.5	221.1	387.7		
分解 30% 对应温度 $^{\circ}\text{C}$	316.2	317.5	231.0	398.6	368.5	455.5
分解 40% 对应温度 $^{\circ}\text{C}$	326.9	326.2	243.2	414.1	382.4	496.3

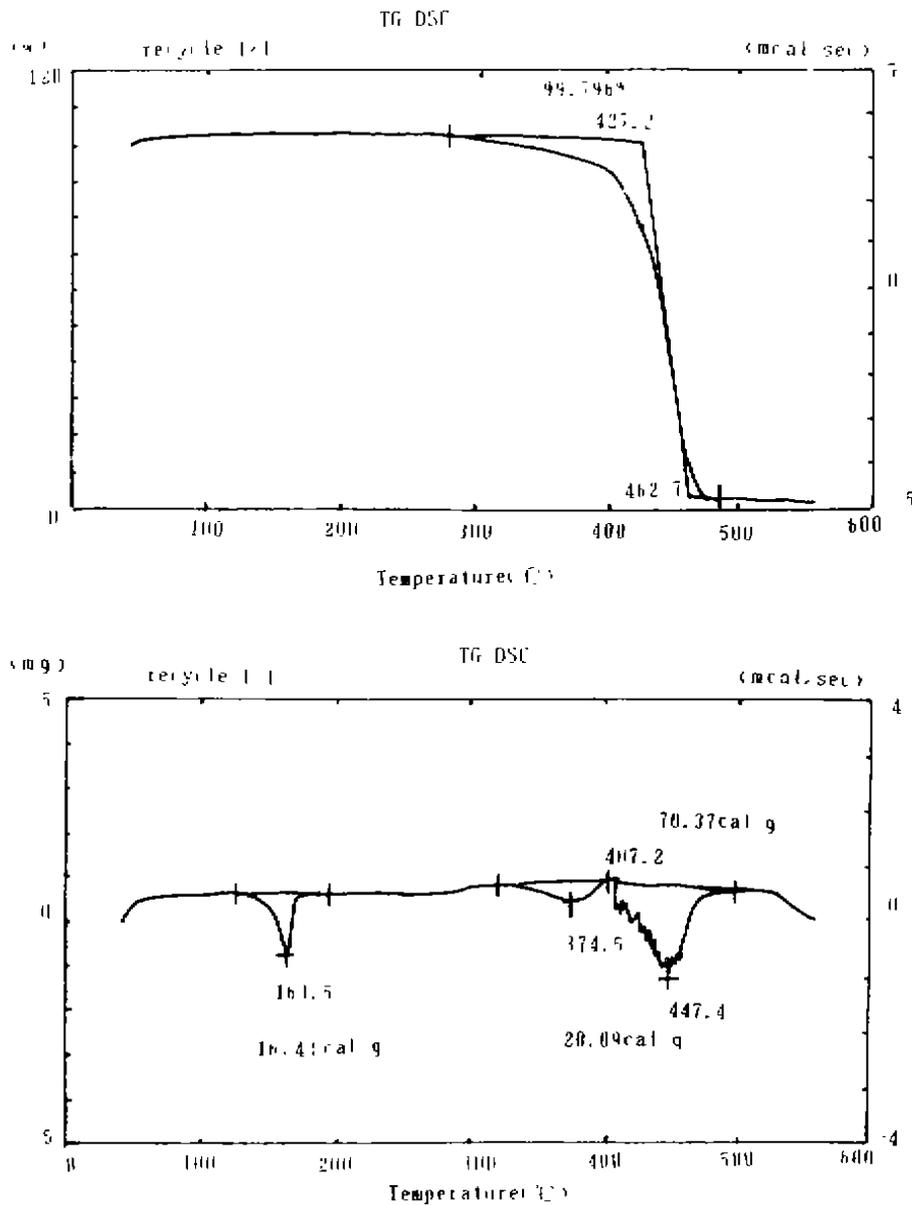


图 1 含阻燃剂 B 7% 的阻燃样品的 TG-DSC 曲线

(1) TG 热失重分析

在十几种阻燃剂中,经过反复试验,确定了溴系阻燃剂四种,磷系阻燃剂二种。我们将六种阻燃剂进行了热失重分析研究,六种阻燃剂的热失重分析数据见表 2。

从表 2 可以看出,六种阻燃剂中有五种阻燃剂起始分解温度高于 260°C,这保证了与 PP 熔体共混时不分解,从而确保了阻燃效果的发挥。挤出结果表明五种阻燃剂在挤出及注射样

条时均无起排皮,喷霜等情况。样品在空气中放置数月后,未发生阻燃剂向基材表面迁移的现象,这说明五种阻燃剂同聚丙烯在添加浓度范围内有较好的相容性。试验证明:D 助剂的热稳定性最好。

(2) 样品的阻燃性能评价。

样品的阻燃性能见表 3

从表 3 可以看出,样条 D 不但阻燃效果好,而且造粒时不产生气味,造的粒洁白。这说明

表3 样条的阻燃性能

样品	燃烧情况	达到标准
A	样条白,光滑,离火自熄,有气味	V-0级
B	样条白,光滑,有气味	V-0级
C	样条发黄,有严重的气味	V-0级
D	样条白,光滑,无气味	V-0级
E	样条发黄,气味浓	燃烧
F	样条发黄,有气味	燃烧

了D样品助剂的加工稳定性好,因此选择D作

为阻燃丙纶的主阻燃剂。

3.2.3.2 辅助阻燃剂的确定

众所周知,在阻燃剂技术中,通常人们设计燃烧配方,常用两种或多种阻燃剂复配,以增加阻燃效果。试验证明当含卤阻燃剂与三氧化二锑复合使用时,可以产生协同效应,大大减少阻燃剂的用量,有效地提高阻燃丙纶母粒的阻燃性能。笔者将溴系阻燃剂和三氧化二锑按一定

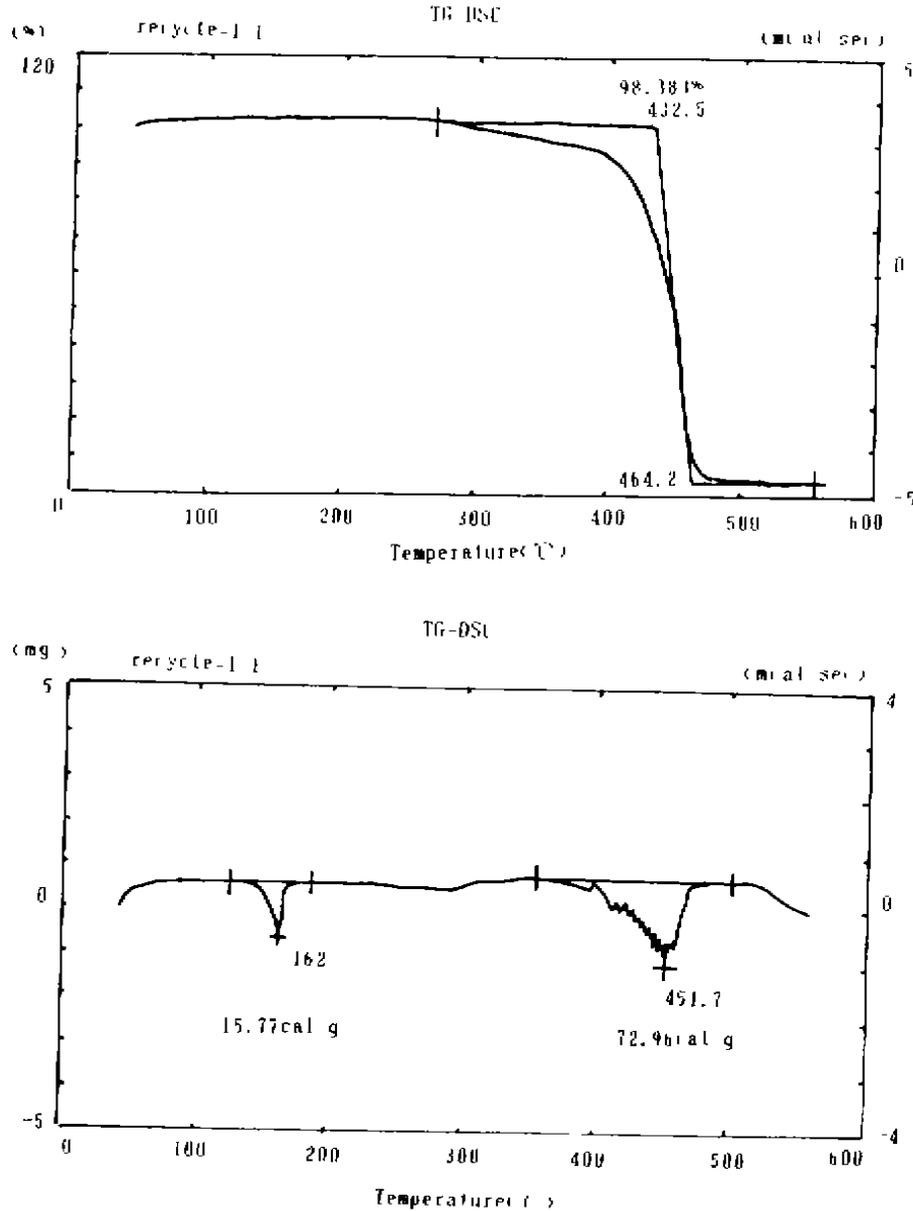


图2 含阻燃剂D 7%阻燃样品的TG-DSC曲线

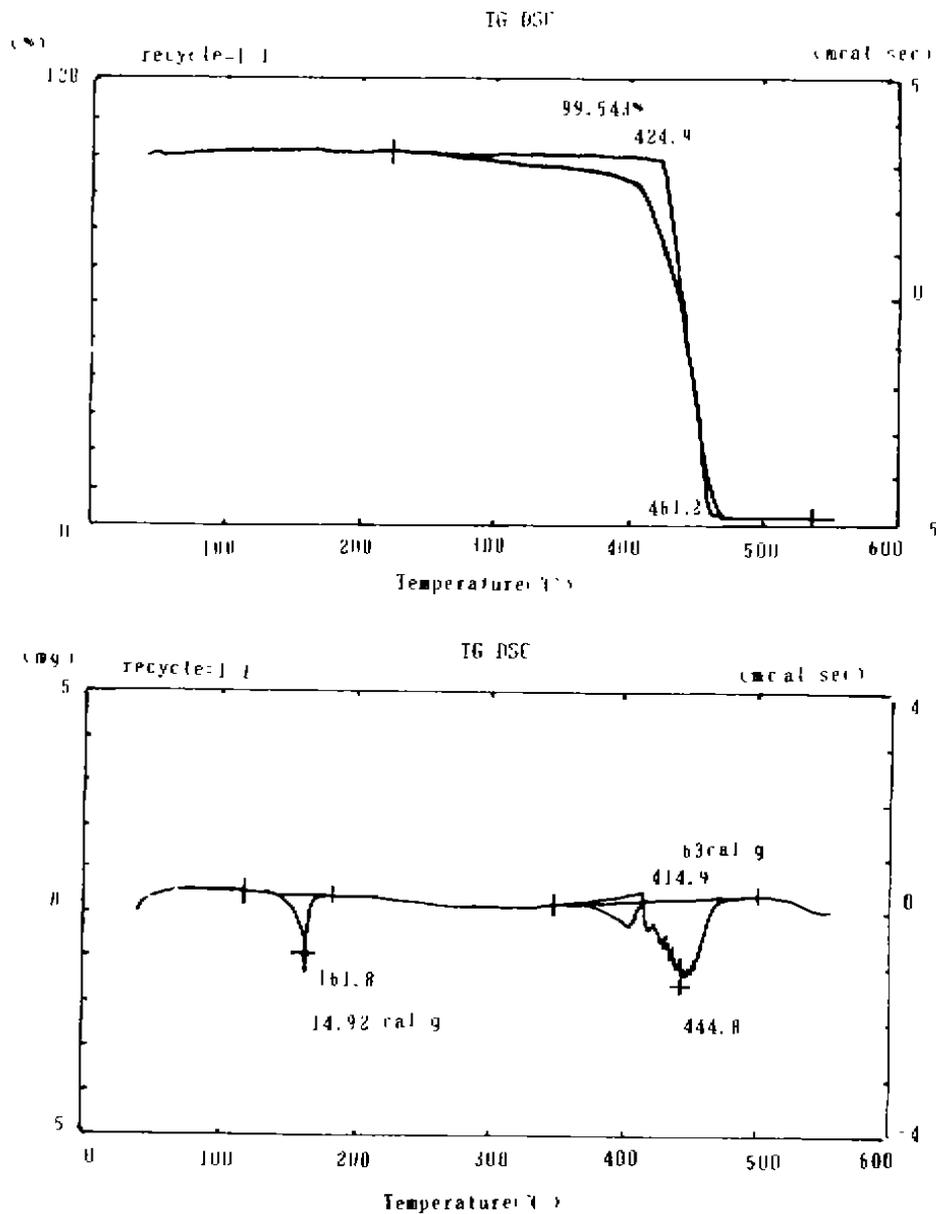


图3 含阻燃剂C 7%的阻燃样品的TG-DSC曲线

比例加入到PP中,通过测试,热分解温度为395-445.9°C,通过试验说明由它们形成的PP阻燃复合体系阻燃效果很好。因此选用了三氧化二锑为助阻燃剂。试验结果见图1,图2,图3。

3.3 阻燃丙纶母粒的制备

不同高聚物或填料与高聚物共混时,必须经过由固态到粘弹态,然后进一步到粘流态的

混合过程。在这种情况下,如果两种共混物相差很大,那么在流动过程中,必然使流动分级现象突出、不易混合均匀,因此在共混过程中,应尽可能使两种共混物的粘度相近为好。这就是共混的流变原则——“等粘性原则”^[2]。但有时两种高聚物或高聚物与填料间的粘度相差很大,在这种情况下,较好的方法是先将一部分高粘度高聚物和较大量低粘度填料预先共混成母

粒,然后再稀释到高浓度的聚合物中,这样可以减少聚合物与填料粘度的悬殊差别,使填料在聚合物中分散更加均匀。

在制造阻燃 PP 时,由于阻燃剂粘度较低,与 PP 粘度相差较大,不易混合均匀,根据“等粘性”原则,先把较大量的阻燃剂与树脂共混制成阻燃母粒,然后再将阻燃母粒加入到纯的 PP 树脂中一起熔融纺丝。

3.3.1 阻燃母粒中阻燃剂含量的确定

从对最终纺丝性能影响和经济成本的角度考虑,总希望母粒中阻燃剂含量尽可能高,因为聚丙烯经过一次加工后会产生热降解和机械降解,母粒阻燃剂含量高,聚丙烯含量小,纺丝时母粒的添加量减少,带入的降解聚丙烯量就低。但实际进行阻燃母粒加工过程时,太高的阻燃剂添加量是难以实现的,对于本试验所用的溴系阻燃剂及阻燃剂复配体系,当阻燃剂加入量为 40% 时,挤出过程很顺利,阻燃剂达到 60% 时成条发生困难,由于阻燃剂的比重大,容易沉积在加料斗底部,使得在某一时间挤出的几乎全部是阻燃剂,造成断条。综合考虑各方面因素及阻燃实际效果,可以认为阻燃母粒中的阻燃剂的添加量为总重量 40% - 50% 适宜,并按母粒:PP = 1:6 配成最终产品。

3.3.2 阻燃丙纶母粒制备过程中的工艺控制

除阻燃剂添加量外,在阻燃母粒制备过程中,挤出温度和螺杆转速也是影响母粒能否顺利制备的重要因素,需要严格控制。由于加入分子量调节剂后,使得造粒温度降低,母粒中阻燃剂含量比较大,熔体粘度随剪切速率增大,料条变细、变脆,挤出螺杆转速也应适当降低。通过试验摸索,确定出最佳的造粒工艺条件为:温度,180℃ - 200℃,转速 230rpm。

3.3.3 阻燃丙纶母粒的技术性能指标

母粒的主要技术指标见表 4。

3.3.4 阻燃丙纶母粒的分散性能

母粒的分散性能是指在成型加工温度下与聚丙烯均匀混合程度。由于母粒是一个多元共混体系,要使它具有良好的分散性,除载体选择外,阻燃剂三氧化二锑及各种助剂与高聚物的

相容性差,使用过程中的无机物易发生凝聚,在纺丝中应用就达不到对过滤时间的要求。为此在研制的过程中采用多道分散工艺,并且需要对三氧化二锑进行研磨处理,要求三氧化二锑在 0.2μm 左右,在共混时使三氧化二锑颗粒间的凝聚现象减少,满足纺丝工艺的要求,试验结果见扫描电镜照片图 4,图 5。

表 4 阻燃丙纶母粒的技术指标

序号	测试项目	单位	实测值
1	外观	mm	2-4
2	熔体流动速率	g/10min	30-40
3	分子量分布		3.5-4.5
4	LOI	%	>26
5	水份	%	<0.2
6	熔点	℃	160

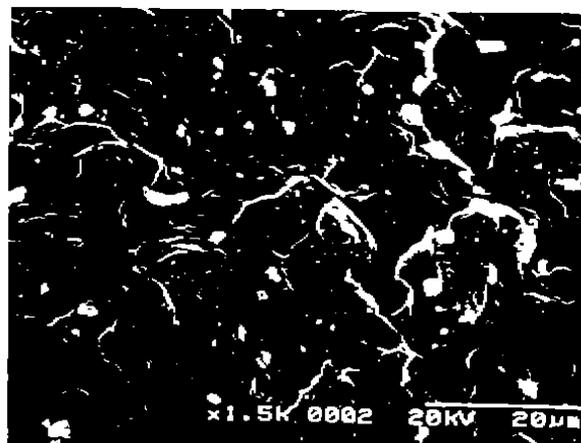


图 4 阻燃丙纶样品的照片

从图 4、图 5 可以看出阻燃剂在阻燃样品体系中分散效果良好。

3.3.5 与国外同类产品的性能比较

80 年代瑞士山道公司推出 Sandonhflam5071 聚丙烯阻燃母粒是世界上具有代表性的产品,它与我所研制的聚丙烯纤维阻燃母粒比较见表 5。

3.3.6 阻燃母粒纺丝试验

将阻燃母粒和纯 PP 配成纺丝料进行纺丝,结果表明采用 PP 与四种配比不同的纺丝料可以顺利纺丝,都具有较好的可纺性。

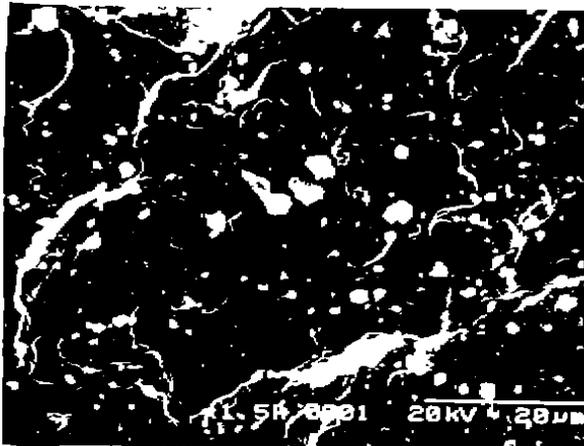


图 5 阻燃两纶母粒的照片

3.3.6.1 试验设备

FMS400 型单部试验纺丝机

螺杆直径:425mm,长径比:24

喷丝板外径:52mm,纺丝计量泵:0.6cc/r

a. 聚丙烯

b. 阻燃母粒 聚丙烯:母粒 6:1

表 5 我所阻燃丙纶母粒与 Sandonflam5701 性能比较

序号	项目	Sandonflam5701	本所阻燃母粒
1	外观	粉红色颗粒	白色
2	气味	有明显的酸味	无味
3	加 5% 时 LOI 值	24.5%	26.5%
4	热稳定性	良好	良好
5	每吨价格	13 万元外汇折 对值	5 万元

3.3.6.2 工艺参数

a. 纺丝工艺参数

挤出机各段温度℃

一区 二区 三区 四区

220 240 240 240

转速:800rpm

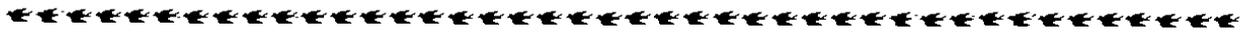
卷绕速度:1400rpm

b. 牵伸工艺参数

热板温度:120℃ 热盘温度:60℃

牵伸辊转速:第一辊 60rpm

第二辊 180rpm



(下接 36 页)

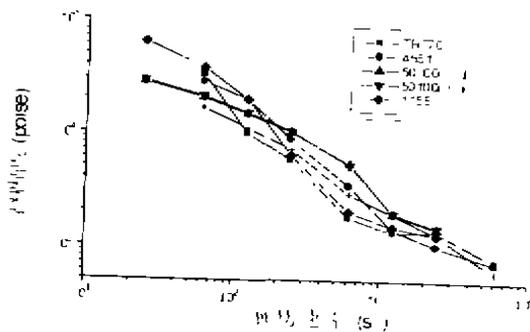


图 5.5 各种温度下的曲线 (230°C)

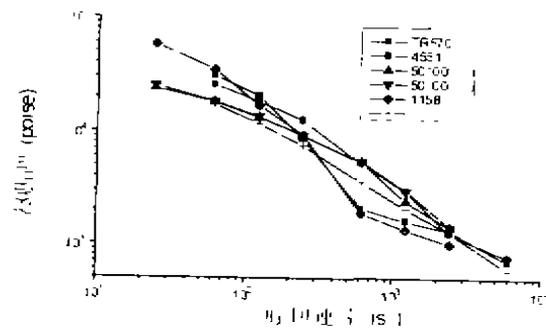


图 5.6 各种温度下的曲线 (230°C)