

阻燃丙纶 BCF 的研制及工业化生产

毛志华 王兴军 陈青葵 赵红竹

(燕山石油化工股份有限公司树脂应用研究所,北京,102500)

采用溴系阻燃剂,通过对基础树脂、阻燃剂、阻燃体系和分散剂的研究筛选以及造粒工艺的研究确定了最佳的配方。实验结果表明,阻燃丙纶 BCF 专用料的氧指数大于 29%, 纺丝组件周期达到 72 小时以上。

关键词 阻燃 丙纶 溴系阻燃剂

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的研究 pp 纤维的阻燃化。但是据我们查阅的资料与调研中,都处于研究阶段,没有进行大规模生产。而且阻燃丙纶纤维在纺丝过程中,堵网是阻燃丙纶纤维最大的难题之一,另外在纺丝中,纺丝温度高,引起助剂分解,产生大量的烟雾与味道会

引起纺丝工人的强烈反应,也是本课题解决的难点。我们通过对基础树脂的筛选,阻燃剂、阻燃体系、分散剂的研究筛选,以及在造粒工艺的研究。经过大量的配方探索,小试验、最后制造出最佳的配方和造粒工艺。研制开发出的阻燃丙纶 BCF,其特点是阻燃效果好,耐老化、降低纺丝温度,热稳定性好,聚丙烯加入阻燃剂经过纺丝后,纤维达到了所规定的技术指标,而且纺丝时没有产生烟雾,味道非常小,纺丝组件周期达到 72 小时以上,LOI 达到 29% 以上,加入阻燃剂经过纺的丝质量完全合格,可纺性能超过了国外 Sondflam5071 丙纶阻燃同类产品的水平。而且织物达到了国家 GB5002 - 1995《建筑内部装修设计防火规范》标准。

1 试验

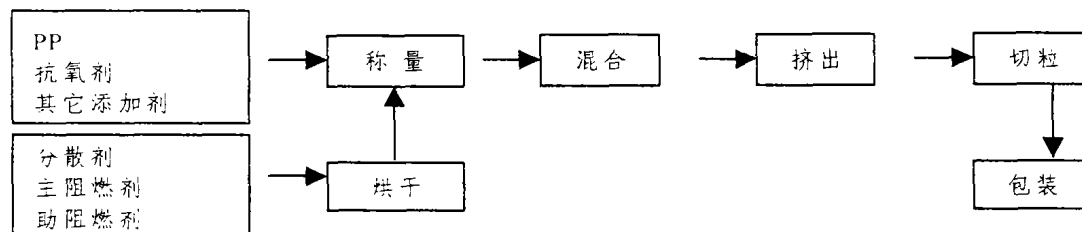
1.1 树脂与助剂

树脂	PP2401	粉料
	PPs1318	粒料
阻燃剂	十溴联苯醚	
	八溴醚 PE - 68	
	FR - 930	
	六溴环十二烷	
	二溴醚	
	ZR - BPP	
	磷酸酯	
	Sb2O3	

产地	燕化化工二厂
	燕化化工二厂
	美国大湖公司
	美国乙基公司
	浙江瑞安阻燃剂厂
	福建福州阻燃剂厂
	安徽化工研究所
	山东滕州阻燃剂厂
	湖南锡矿山 中科院化学所

PDBS - 80	山西化工研究所
抗氧化剂	B215 北京化工三厂
分散剂	自备
紫外线吸收剂	944 工业产品
降解剂	PP10 自备
卤素吸收剂	G 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

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

2 结果与讨论

2.1 基础树脂的选择

对于阻燃丙纶 BCF 基料的选择工作是极其重要的工作,直接关系和影响着产品的性质,以及可纺性,在试制中,我们筛选了基料 PP 的原则如下:

第一,首先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,使纺丝过程堵塞滤网,缩短纺丝周期,是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分子量分布的 PP。

第二,选用容易降解的 PP 树脂,因 PP 分子量大的分子结构的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,熔体流动速度较低的 PP 树脂。

第三,我们选用的是粉料 PP,这样才有利于 PP 与添加各种粉料助剂及阻燃剂能够混合均匀,使生产的阻燃丙纶专用料具有良好的可纺性能。

第四,本着为燕化集团服务的原则,因此我们选用了燕山化工二厂生产的 PP2401 粉料作

为生产阻燃丙纶 BCF 的基料 PP_s1318 作为加入阻燃丙纶 BCF 的纺丝试验料。

2.2 添加剂的选择

2.2.1 抗氧剂的选择

我们选用抗氧剂 B-215, 抗氧剂 B-215 是抗氧剂 168 的混合体系之一。因为 168 与其它抗氧剂并用, 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。

2.2.2 卤素吸收剂的选择

通过多年改性料树脂的研制, 试验、试纺。认为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。通过试验我们选用的进口的硬脂酸钙。

2.2.3 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。

a. 首先要求所用的阻燃剂的热特性必须与 PP 相匹配, 聚丙烯纺丝中, 阻燃剂保持稳定不

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。

b. 对于加工过程中难于熔融的阻燃剂, 应该具有较细的粒度, 一般要求平均粒径应小于 $0.5\mu\text{m}$, 大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子不超过 10%。

c. 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。

d. 阻燃剂应基本无毒, 无味。

由于丙纶纺丝温度一般在 260°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°C , 最好在 300°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。

2.2.3.1 主阻燃剂的选择

a. TG 热失重分析

在十几种的阻燃剂中, 经过反复试验, 我们确定了溴系阻燃剂四种, 磷系阻燃剂二种。(A)FR-930、(B)PE-68、(c)六溴环十二烷、(d)十溴联苯醚、(E)溴化磷酸酯、(F)磷酸酯。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。

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

从表 2 可以看出, 六种阻燃剂的起始分解温度, 有 5 种阻燃剂高于 260°C , 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。另外挤出结果表明五种阻燃剂在挤出及注射样条均无起排皮, 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, 说明了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。B 助剂的热稳定性较好。

b. 样品的阻燃性能评价

样品的阻燃性能见表 3。

表 3 样品的阻燃性能

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

从表 3 可以看出, 样条 B 不但阻燃效果好, 而且

造粒时不产生气味,造的粒洁白。说明了B样品助剂的加工稳定性好,因此我们选择八溴联苯醚作为阻燃丙纶的主阻燃剂。

2.2.3.2 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 BCF 的阻燃性能。我们将溴系阻燃剂和三氧化二锑按一定比例加入到 PP 中,通过测试,热分解温度为 395 ~ 445.9℃ 完全分解,通常纺丝条件 260℃ 完全分解,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。因此我们选用了三氧化二锑为助阻燃剂。

2.3 阻燃丙纶 BCF 专用树脂的制备

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,然后还要进一步过滤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,必须使流动分级现象得突出,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”^[1]。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,我们先把较大量的阻燃剂与树脂共混制成阻燃母粒,然后在将阻燃母粒加入纯的 PP 树脂中一起熔融纺丝。

2.3.1 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 40% 时,挤出过程很顺利,对于阻燃剂达到 60% 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,无法正常生产,而且挤出会受到严重影响,料条变脆,难以成条,综合考虑各方面因素及阻燃实际效果,我们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 配成最终产品即阻燃丙纶纺丝料。

2.3.2 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,使得造粒温度尽量反应充分,而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,我们确定出最佳的造粒温度 180℃ ~ 200℃、扭矩 60% M、转速 230r/min。

2.3.3 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

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	20-40
3	分子量分布		3.5-4.5
4	LOI	%	>29
5	水份	%	<0.2
6	熔点	℃	160

2.3.4 阻燃丙纶母粒的分散性能

母粒的分散性能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的无机物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 $0.2\mu\text{m}$ 左右, 在共混时使三氧化二锑颗粒间的凝聚现象减少, 满足母粒在纤维

中的要求。试验结果见扫描电镜照片图 1, 图 2。

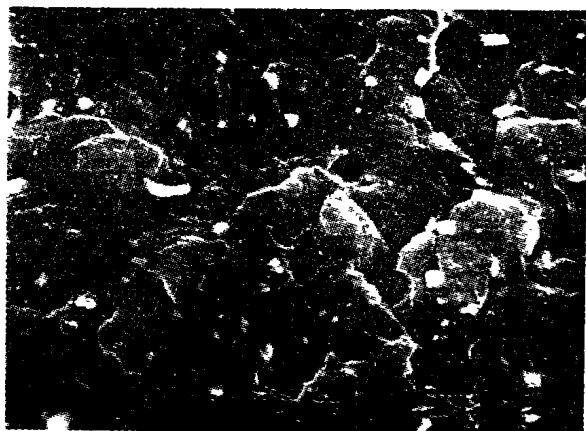


图1 阻燃丙纶样品照片

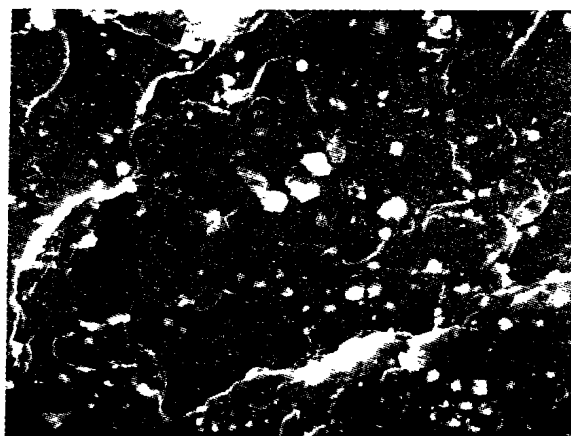


图2 阻燃丙纶母粒的照片

从图 1, 图 2 可以看出, 阻燃剂在阻燃样品体系中分散效果良好。

oflam5071 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)

2.3.5 与国外同类产品的性能比较

八十年代瑞士山道公司推出 Sand-

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	气味非常小
3	加 5% 时 LOI 值	24.5%	29%
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

2.3.6 阻燃丙纶 BCF 专用树脂对着色性能的影响

对所选用的助剂进行配方优化, 选择出最佳配方, 对常用色母粒红、绿两种颜色进行了纺

丝着色性能影响研究。红、绿两种颜色色母粒加入量 2%, 母粒加入量配比 6:1, 聚丙烯 PPs1318, MFR18.5, 实验结果见表 6。

表 6 阻燃丙纶专用树脂对着色性能比较

色母粒	色母加入量%	阻燃 BCF 树脂	色差值
红色	2	14.3	≤ 1.5
绿色	2	14.3	≤ 1.5

实验结果表明, 加入阻燃剂后纺丝对颜色有一定的影响, 但影响不大。

2.3.7 专用树脂的过滤性能

为了比较试产的阻燃丙纶母粒和 Sandonflam5701 树脂过滤性能的差异, 我们采用进口压力升测定仪进行了对比分析。

工艺条件 温度:200℃、222℃~240℃
压力:47MPa
转速:49r/min

挤出量:53g/min
滤网:20/60/100/120/325 目
(实验结果见表7)

表7 阻燃丙纶母粒于 Sandonflam 5701 的过滤性能

树脂牌号	压力升测定值 bar/min	
	P_{60}	P_{mi}
空白料 s1318	0.002	0.002
阻燃母粒 + s1318	0.001	0.002
Sandonflam5701 + s1318	0.005	0.007

从表7的数据看出,我所生产的阻燃丙纶母粒的过滤性能达到或超过了 Sandonflam 5071 的水平。

2.3.8 阻燃丙纶 BCF 地毯织物的阻燃性能

根据我国于1986年开始《高层民用阻燃设计防火规范》规定,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。合成地毯、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。我们根据国家 GB5002 - 1995《建筑内部装修设计防火规范》B1级对地毯防火要求,我们对织物进行了阻燃性能测试,测试结果见表8。

表8 地毯织物的阻燃性能

检验项目	地毯纱织片	
	实测值	B1级指标
燃烧性能		
续燃时间(S)	0.0	≤5
阴燃时间(S)	0.0	≤5
损毁长度(mm)	61	≤150
滴落物	无	/
燃烧特征	熔融	/

2.3.9 阻燃丙纶 BCF 纺丝试验

2.3.9.1 阻燃母粒加入 PPs1318 纺丝试验

本试验在北京服装学院完成。将阻燃母粒和纯 PPs1318 配成纺丝料进行纺丝,结果表明采用 PPs1318 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。

(1) 试验设备

FMS400 型单部试验纺丝机

螺杆直径 42.5mm,长径比 24D

喷丝板外径 52mm,纺丝计量泵 0.6cc/r

a. 聚丙烯 S1318

b. 阻燃母粒 聚丙烯;母粒 = 6:1

(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 60r/min 第二辊 180r/min

(3) 试纺结果

表9 阻燃 PP 样品试验纺丝纤维的性能

样品	纤度 (dtex)	强度 (cn/dtex)	断裂伸长率 (%)
97-26#	190	2.15	70
97-27#	189	3.29	>70
97-28#	200	4.47	>70
97-29#	190	3.56	>70

用户评价:通过对四种样品进行试纺,其中26#、27#为阻燃丙纶纺丝专用料,28#、29#为母粒法,母粒按6:1加入。试纺结果很好,纺的丝洁白,没有产生任何堵网现象,而且纺丝时无味道及烟雾,纺丝温度低于不阻燃聚丙烯纤维30-40℃,纺丝工艺稳定,无断丝现象。利用阻燃丙纶母粒法和阻燃丙纶纺丝专用料可纺性能相近。

2.3.9.2 阻燃丙纶 BCF 专用树脂的纺丝试验

本试验在燕山石化公司地毯厂完成。将阻燃母粒和 PPs1318 混合进行纺丝试验,结果表明在72小时以内纺丝生产正常进行,产品性能稳定,具有实际生产的可行性。

(1) 试验设备

PLANTEX 四色 BCF 生产装置(A线)

螺杆直径 $\Phi 65\text{mm}$,长径比32。

纺丝组件:组件箱体依次放入喷丝板,分配板,通道板及滤网。

喷丝板直径70mm,40mm, Y×1.6

滤网规格:二层直径73mm-60×80×100目

纺丝组件经预热炉(272℃)预热后安装在纺丝箱体下方。

测试仪器:全自动单纱强力机,缕纱测长机,烘箱,索式萃取器,分析天平。

a. 聚丙烯 s1318, MFI = 18 ~ 20 色母粒 MB: 红玫

R02 分别八溴阻燃专用树脂和十溴阻燃母粒

b. 阻燃母粒 聚丙烯:母粒 = 6:1

c. 丙纶 BCF 纺丝油剂 浓度:12% ~ 15%

(2) 工艺参数

纺丝箱体温度(℃):228

螺杆五区加热温度(℃):205、210、220、228、228

过滤器三区加热温度(℃):228、228、228

快慢辊温度(℃):105、95

快慢辊转速(M/m):1285、410

膨化风温度(℃):185

纺丝泵转速(n/m):20,换算为体积流量 $6 \times 2 \times 20 = 240\text{ml/m}$

(3) 试验现象及数据

s1318 聚丙烯与阻燃母粒的混合物外观:PP料无色透明,扁平圆状,粒度均匀,粉末较少,阻燃母粒为纯白柱状颗粒物。

试验现象:现场环境无烟雾及异味,生产操作过程中未发生缠丝及熔融不均匀等现象,断头较少,上油及膨化较好,在测试72小时以内,组件未发生漏料现象,产品外观为红色丝。在试纺过程中八溴阻燃专用树脂有轻微异味。

生产产品规格及性能如下:

生产 线	纤度 (dtex)	断裂强度 (CN/dtex)	断裂强度变异系数 (%)	断裂伸长率 (%)	断裂伸长变异系数 (%)	CEAH (%)	含油量 (%)
A	1748	2.00	4.79	46.40	2.67	16.13	2.82

#CEAH:热后卷曲伸长率

从上述试验现象及数据看出:在正常的纺丝生产工艺条件下,s1318 牌号的聚丙烯与阻燃母粒混和生产 BCF 纱线,没有出现明显环境污染及生产紊乱现象,在要求的时间限制内,组件

无泄露,产品性能稳定,说明在聚丙烯中添加适当比例的该阻燃母粒对纺丝的正常进行没有影响。

(4) 试纺结果

聚丙烯丙纶 BCF 专用树脂,对生产环境无明显影响,能够保证纺丝生产的正常进行及产品性能稳定,纺丝组件在考核时间 72 小时以内不发生泄露,实现了实际进行纺丝生产的可行性。

纺丝组件及喷丝板的燃烧条件

工艺指标名称	工艺条件
喷丝板的燃烧温度(℃)	500
喷丝板的燃烧条件(小时)	≤6
纺丝组件及分配板的燃烧温度(℃)	500
纺丝组件及分配板的燃烧时间(小时)	≤6

3 结论

1) 采用溴系主阻燃剂和超微细三氧化二锑作为助阻燃剂可以产生协同效应。加入到 PP 中产生了明显的阻燃效果,阻燃 PP 的氧指数大

于 29。

2) 阻燃丙纶母粒的阻燃性能及各项力学性能达到或超过了国外 Sandonflam5071 同类产品水平。织物的阻燃性能指标达到 GB50222 - 1995《建筑内部装修设计防火规范》标准要求。

3) 采用阻燃丙纶 BCF 专用树脂经过纺丝后,对着色性能影响不大。没有产生堵网现象,而且纺丝时味小,无烟雾,是理想的阻燃材料。

参考文献

- 1 金日光. 高聚物流变学极其在加工中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1986 年.
- 2 于永忠, 吴启鸿, 葛世成, 等. 阻燃材料手册. 北京: 群众出版社, 1997 年.

日本废弃塑料农膜处理概况

日本每年产生的废弃农膜达到 178,887 t, 其中聚氯乙烯膜占 56%、聚烯烃类膜占 36%、其他材料膜占 8%。通常废塑料的处理方法有回收再生、填埋、焚烧和其他处理方法。

废聚氯乙烯农膜采用回收再生方法处理的比例占 51%、填埋占 26%、焚烧占 8%、其他处理方法占 15%。

废聚乙烯农膜采用回收再生处理的占 17%、填埋占 30%、焚烧占 31%、其他处理方法占 23%。

通常, 废聚乙烯农膜比较脏, 通常带有较多的泥土和水分。聚氯乙烯农膜虽然有专门的回收再生系统, 但是, 再生制品的用途有限, 影响这种处理方法的实施。