

(3)

聚丙烯纤维, 抗静电, 阻燃剂。

抗静电、阻燃丙纶的研究

曹惠椿 史秀珍(上海市合成纤维研究所)

摘 要

TQ342.62

本研究经对抗静电剂、阻燃剂的筛选,并采用了稳定剂T,解决了抗静电剂与阻燃剂之间的干扰,取得了最佳配方。以抗静电、阻燃母粒与聚丙烯粒子共混纺丝拉伸的技术路线,制得具有抗静电、阻燃双功能丙纶。其比电阻小于 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$,极限氧指数大于 27%,且垂直燃烧试验达到中国民航 TY-2500-0009 水平。

丙纶的生产起步虽然较迟,但是近年来发展很快,尤其在装饰织物方面,丙纶占有比重很大,这与丙纶比重小、强度高、耐腐蚀等优点是分不开的。然而丙纶也存在缺点,即就是静电大,易燃,通常不含油剂的纤维其比电阻在 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,对丙纶的后加工和应用会带来很大的困难。另外丙纶的限氧指数(LOI)仅 18%,做装饰织物是不够安全的。有些国家已对室内装饰用品和睡衣等立法禁止使用可燃织物,并对不同的场合,不同用品作出了各种有关阻燃的技术指标。因此解决丙纶的抗静电和阻燃两个问题,对发展丙纶纤维起着很大作用,也是我们化纤行业中一个重要的课题。对于丙纶的抗静电、阻燃的研究起步也是很迟的,目前大多数还是对丙纶织物进行表面整理,以达到阻燃性和抗静电性,但这种方法持久效果不好,尤其丙纶亲水性差,故欲在其表面涂上一层抗静电剂或阻燃剂而不会脱落是很困难的。目前还未见有用此类表面整理方法可制取持久性抗静电或阻燃织物。近几年来国内外都倾向于开发共混型持久性抗静电或阻燃的丙纶产品。如日本三菱公司在 1989 年开发了抗静电丙纶,并已推广应用于无纺布,据报导它的人体带电压仅 1KV 以下。我们研究所也在去年研制成功

永久性抗静电丙纶,并通过了部级鉴定,已在有关生产厂家投产,其产品主要应用在针织色织方面。阻燃丙纶的开发比抗静电丙纶的开发要早些。瑞士“山道士”公司早已有阻燃丙纶母粒 Sando flam5701 生产,我国北京、浙江、江苏、山东等地也都已研制过阻燃丙纶,有的已通过了鉴定。但是将抗静电和阻燃性能合在同一纤维上的研究还未见报导。本研究就丙纶同时具有抗静电、阻燃两种性能做了一些试验,该研究工作分三个阶段进行,首先解决静电问题,然后解决阻燃问题,最后是如何使抗静电和阻燃两个功能合在一起。确定的共混技术路线,是设法把抗静电剂与阻燃剂添加到聚丙烯中去然后再共混抽丝。由于添加的抗静电剂与阻燃剂对聚丙烯的流动性能都有影响,对纤维的物理机械性能也有影响,抗静电剂与阻燃剂之间又有可能相互反应,所以处理好这些问题,合理确定配方和纺丝工艺应是研究的重点。经几年来的工作现已制得具有阻燃和抗静电性能的丙纶,其无油丝比电阻 $\leq 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$,半衰期 $\leq 60\text{s}$,根据 GB2406-80 标准测得限氧指数 $\geq 27\%$ 并达到了 TY-2500-0009 阻燃标准。

一 丙纶的抗静电研究

聚丙烯是个绝缘体,再加上它疏水性好

* 参加本研究工作的还有邵晓敏、王小珍、陈理等

(回潮率几乎为零),因此聚丙烯极易产生静电,产生的静电又不易失散而大量积聚,故在加工和应用过程中产生很大的危害。使丙纶本身具有持久的抗静电性能,则需在聚合体内部有抗静电剂。为此本研究以聚丙烯与抗静电母粒共混抽丝的技术路线来制取具有抗静电性能的丙纶。聚丙烯的纺丝温度很高,即使加入降温母粒但纺丝温度仍在 250°C 左右,且还得考虑降温母粒中过氧化物对抗静电剂的影响,所以作为聚丙烯的内添加抗静电剂其热稳定性及化学性都要好,当然也要求抗静电剂在聚丙烯中分散性和相容性好。另外丙纶织物是作为日常生活用品的,故还要求抗静电剂无毒。在加工或生产丙纶过程中又需防止因抗静电剂的加入而对设备的腐蚀作用,要具有如此完美性能的抗静电剂在国内外都很少见。在我们收集到的抗静电剂中经 DSC 试验和毒性试验后筛选取得八个分解温度在 250°C 以上,毒性试验 $\text{LD}_{50} > 500\text{mg/kg}$ 体重(小白鼠)的抗静电剂。然后又作了对材料的腐蚀性试验,以进一步筛选。其结果如表 1。

表 1 抗静电剂对材料腐蚀性的评价

名称	pH 值	材料反应情况	总 评
抗静电剂 I	7.3	基本无反应	可以用
抗静电剂 II	7	基本无反应	可以用
抗静电剂 III	3.5	反应明显,15 分钟后材料发黑	不可用
抗静电剂 IV	7	反应较明显,15 分钟后材料有蚀斑	不可用
抗静电剂 V	6.9	没有明显反应	小试可用
抗静电剂 VI	4.5	反应明显,15 分钟后材料发黑	不可用
抗静电剂 VII	9	基本无反应	可用
抗静电剂 VIII	6.5	没有明显反应	小试可用

经对材料的腐蚀试验筛选,八个抗静电剂中只有抗静电剂 I、II、VII 可用,而其中抗静电剂 VII 在国内还未形成生产能力,也就不能作为扩试选用对象,故最后我们确定了抗静电剂 I、II 作为研制抗静电阻燃的抗静电添加剂,这两个品种的有关性能如表 2。

T_m 、 T_d 是采用北京光学仪器厂的 4.1 型

示差精密热天平进行测定的, T_d 是在空气中的热分解温度。

表 2 抗静电剂的熔点和热分解温度

名称	形状	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$
抗静电剂 I	白色或米白固体	46.4	260
抗静电剂 II	微黄色的粉体	49.5	278.9

由于纺制丙纶常常添加降温母粒,我们采用燕山石化生产的降温母粒,经实践证明此降温母粒对抗静电剂没有什么影响,抗静电效果未变,纤维的比电阻,都在 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,详见 3。

表 3 降温母粒与抗静电性能的关系

原料配方	降温母粒用量(%)	比电阻 $\Omega \cdot \text{cm}$
抗静电 I + pp	3	6.84×10^7
抗静电 I + pp	0	5.18×10^7
抗静电 II + pp	3	6.89×10^7
抗静电 II + pp	0	9.25×10^7

根据上述各种测试和试验证明了抗静电剂 I 和 II 是适合于在聚丙烯中添加的,其中 II 的热稳定性更好些(见表 2),但价格较贵,为此我们将这两个品种同时进行试验。

经过各种添加抗静电剂方式的试验,我们感到采用母粒的技术路线是切实可行的,而且推广方便。抗静电剂的加入量不同对纤维抗静电性能有一定影响,一般加入量在 0.5% 就见成效,且效果随加入量的增加而增加,但是超过一定量时抗静电效果的增加就趋缓。从图 1、图 2 可见,当加入量为 0.5% 时无论纤维或洗涤 20 次后织物的比电阻都从普通丙纶的 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$;当加入量达 1% 则比电阻 $\leq 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$;但抗静电剂含量超过 2% 后抗静电效果的提高又很平坦了,基本上它们的比电阻在 $10^7 \sim 10^8$ 范围内。因此我们认为抗静电剂的加入量在 1~2% 范围内就可达到良好抗静电效果,再增加抗静电剂的量则对丙纶的抗静电功能的贡献不大,而相反对丙纶的可纺性和物理机械性能会有一定的影响。

至于抗静电剂与聚丙烯的相容问题及分散性的好坏,在宏观上的表现就是纤维的抗

静电效果好且均匀而又持久。我们根据标准洗涤方法分别对含抗静电剂 1% 的丙纶织物进行 5 次、10 次、20 次的洗涤,然后再将各种样品进行静电测试,发现它们的重演性较好,且抗静电效果没有什么变化,具有较好的持久性,其结果见表 4。

表 4 不同洗涤次数的抗静电指标

织物洗涤次数	比电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	感应电压 (mv)	半衰期 (s)	电荷密度 ($\mu\text{C}/\text{m}^2$)
0	2.38×10^8	0.9	<0.5	0.64
5	6.47×10^8	0.8	<0.5	0.82
10	5.7×10^8	0.99	<0.5	0.60
20	1.21×10^8	0.42	<0.5	1.05

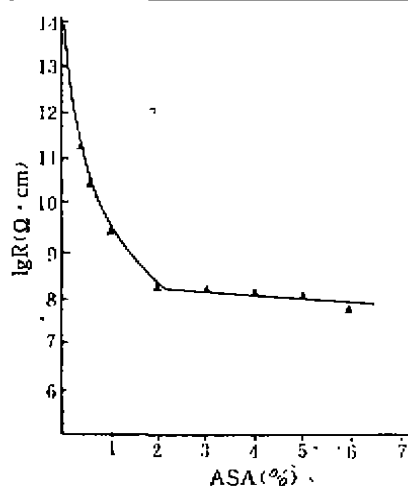


图 1 纤维比电阻与抗静电剂加入量的关系

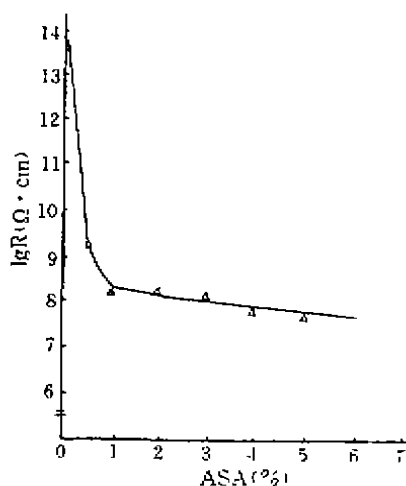


图 2 洗涤 20 次的织物比电阻与加入量关系

本研究采用的静电测试仪器为:

半衰期和感应电压:采用日制—S5108

型静电仪

比电阻:采用上海电表六厂生产的 ZC—36 型 $10^{17}\Omega$ 超高阻 10^{14}A 微电流测试仪。

电荷密度:采用 ZC—2 型静电仪及法拉第筒。

二 丙纶的阻燃研究

解决了丙纶的静电,我们第二步着手解决阻燃问题。通常丙纶的极限氧指数仅 18%,而达到阻燃则要求 $\text{LOI} \geq 27\%$,由于需兼具抗静电及阻燃性能,也就不允许加入大量阻燃剂,选择理想的高效阻燃剂是十分重要的。目前,国内外用于丙纶的内添加阻燃剂以磷系、卤素为多数,尤其溴类阻燃剂更广泛,如六溴环十二烷辅以氧化锑及二异丙苯齐聚物;四溴双酚 A 双(2,3—二溴丙基醚)(又称八溴醚)辅以氧化锑;十溴联苯醚辅以氧化锑等等都是较成熟产品。

对于添加阻燃剂方法常见的有两种:一种是阻燃剂与聚丙烯共混后再二次造粒纺丝;另一种是制成高浓度阻燃母粒再与聚丙烯共混纺丝,相比之下,后者容易推广,其技术路线也成熟。我们选用了 flam5071、南京 1 号、上海 1 号 3 个母粒品种首先作对比试验。以同样的加入量(母粒加入量为 7%),在同样的工艺条件下进行试验,所得产品的限氧指数如表 5 所示。

表 5 不同阻燃母粒的阻燃效果(LOI)

品 种	母粒加入量(%)	LOI(%)
flam5071	7	22.5
上海 1 号	7	28.3
南京 1 号	7	26.5

据资料介绍,上述三个阻燃剂都含溴及 Sb_2O_3 ,其中 flam5071 还含部分磷化合物。但实践证明上海 1 号效果最好。上海 1 号加入量的增加对阻燃效果的关系如图 3 所示。

由图 3 可见,当上海 1 号阻燃母粒加入量达 5% 时其极限氧指数就超过了 26%,研究认为以上海 1 号阻燃母粒作为研究双功能

丙纶的阻燃添加物是可取的。

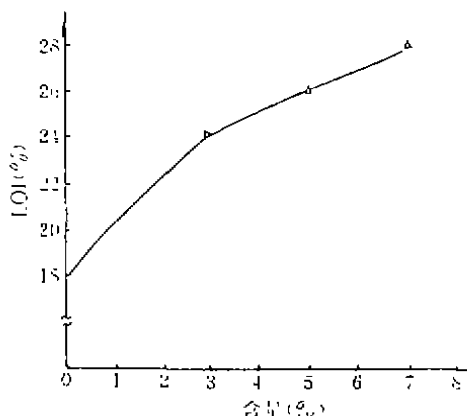


图3 阻燃母粒(上海1号)用量与限氧指数之间关系

上海1号阻燃母粒具体性能如下:外观乳白色;溴含量 $\geq 28\%$;10目筛留量 $\leq 5\%$;熔点 $\geq 130^\circ\text{C}$; Sb_2O_3 颗粒 $\leq 0.5\mu\text{m}$;含水 $\leq 0.2\%$ 。

三 双功能丙纶的研究

至今,还没有一个助剂可同时具备抗静电和阻燃两个性能,因此要使丙纶具备阻燃和抗静电两个功能则必须分别在聚合体中加入抗静电剂和阻燃剂,但是这两种助剂的加入会不会互相干扰或影响熔体的流动性能呢?在试验中我们发现抗静电母粒与阻燃母粒一起加入聚丙烯中,纺丝情况与单独加入抗静电剂和阻燃剂的情况不一样,往往不能成线,熔体不均匀,这表明抗静电剂与阻燃剂之间发生了作用,以至影响到聚丙烯的可纺性。经反复实验表明采用稳定剂T可以减少这种副作用。当稳定剂T加入0.25%时整个熔融体系就可正常进行纺丝,加入量增至0.5%时,不仅可纺性好而且其限氧指数也可提高一些,比电阻还可降低一些。具体结果可见表6(表中抗静电剂含量为1%,阻燃母粒为7%)。

从表6结果也可说明抗静电剂与阻燃剂互相作用结果不仅影响聚丙烯的可纺性,而

且彼此之间又影响到抗静电和阻燃效果。因此必须添加稳定剂。根据前述抗静电试验,固定抗静电剂的含量为1%,变更阻燃母粒的加入量,以观察阻燃效果其各种测度结果如表7。

表6 稳定剂不同加入量对纺丝·阻燃·抗静电效果的影响

稳定剂T含量(%)	纺丝情况	限氧指数(%)	比电阻($\Omega \cdot \text{cm}$)	半衰期(s)
0	熔体不均,成线困难	/	/	/
0.25	可成丝·拉伸	27.8	2.19×10^8	2.9
0.5	可成丝·拉伸	28.3	3.4×10^8	1.15

表7 不同配比对丙纶阻燃性能、抗静电性能的影响

配 方	阻 燃 性 能			抗静电性能 比电阻($\Omega \cdot \text{cm}$)
	移去火焰后 平均燃烧 时间(s)	平均燃烧 长度 (mm)	滴熔物继续 燃烧时间 (s)	
8-04 ATA1% FRAMB3%	径向 5 纬向 3	205 180全烧光	0 0	4.5×10^8
8-05 ATA1% FRAMB5%	径向 0 纬向 0	95.7 95.7	无滴落 无滴落	4.9×10^8
8-06 ATA1% FRAMB7%	径向 0 纬向 0	91.3 93.3	无滴落 无滴落	6.8×10^8
TY 标准	≤ 15	≤ 203	≤ 5	

注:①ATA为抗静电剂、FRMB为阻燃母粒;②上述试验均含稳定剂T0.3%;③TY标准是民航标准。

从表7可以看出,在双功能丙纶中,当阻燃母粒含量在5%时就可以达到TY标准,具有显著阻燃效果,抗静电剂含1%时抗静电效果就能满足要求。

纺丝工艺对纺制双功能丙纶来说也是一个关键,纺丝时既要防止添加剂的分解和挥发,又要保证熔体流变性能好。因此控制好纺丝温度是至关重要的。阻燃剂的加入会促使聚丙烯降解,所以纺制双功能丙纶,我们倾向于低温纺丝,希望在整个纺丝过程中高温区域不能出现太多,或熔体在高温区域里停留时间不能太长(见表8)。

由于双功能丙纶中含有阻燃剂及抗静电剂小分子,它们在聚丙烯中起到了增塑作用,相应减小了聚丙烯大分子间应力,故对拉伸

有利,双功能丙纶即使在远远低于常规的纺

表 8 不同纺丝温度的可纺性

批 号	熔体温度℃	纺丝拉伸情况
1	260	熔体色泽较深且不成线
2	247	可成线但有粗细,熔体不均匀
3	236	可成线但位伸困难,毛丝多
4	230	可正常纺丝

丝温度下纺丝,但仍可参照普通丙纶拉伸条件进行拉伸,一般拉伸倍数在 3.5~4.5 倍之间,拉伸温度:热盘为 80~85℃;热板为 120~135℃。

四 小 结

INVESTIGATIONS ON ANTISTATIC AND FLAME-RETARDANT BIFUNCTIONAL PP FIBER

Cao Huichun and Shi Xiuzhen(Shanghai Synthetic Fiber Research Institute)

Abstract

The mutual interference of the antistatic and flame-retardant agents is eliminated by the selection for components of good compalibility and the addition of stabilizer T,thus forms the optimum prescription. The bifunctional PP fiber which has both the antistatic and flam-retardant properties is spun from the PP chips blended with the antistatic master batch and flame-retardant master batch,it has a resistance $<10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ and L. O. I $>27\%$,the flame-retardant test by vertical method reaches the standard of China Civil Aviation TY-2500-0009.

(上接第 17 页)

STUDY ON PP SPILT FIBER FOR CIGARETTE FILTER TIPS PT. I . THE PRODUCTION TECHNOLOGY

Liu Guojun and Sun Youde

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Xie Ming, Feng Zhouhui and Ren Honghua

(Guangzhou No. 2 Synthetic Fiber Factory)

Huang Rangcheng, Feng Zhongfu and Li Xunwu

(The Cigarette Corp. of Guangdong Province)

Abstract

Factors influencing the fibrillation of PP film are described. The PP film is more easy to cut and split in suitable plasticization condition, as for reducing the mono-filament fineness of split fiber, the increase of needle density is more effective than fibrillation rate.