

CHFR-1 型阻燃整理剂的合成 及其在色织布上的应用

李燮楚 黄金秀 邵云 李世琪 王菊生

(上海市色织研究所)

(中国纺织大学)

【摘要】 本文就国产磷氮系阻燃剂 CHFR-1 型的研制及其在色织纯棉织物上的应用, 从理论及实际测试中论述了该阻燃剂的加工质量和阻燃效果。利用二步合成的方法制备阻燃剂, 对于改善阻燃剂的贮存稳定性和阻燃织物手感有显著的效果。CHFR-1 型阻燃剂具有优良的半耐久性阻燃效果, 在当前全面发展阻燃纺织制品, 尤其是开发阻燃窗帘、沙发套等装饰用布时, 该阻燃剂是值得向大家推荐应用的。

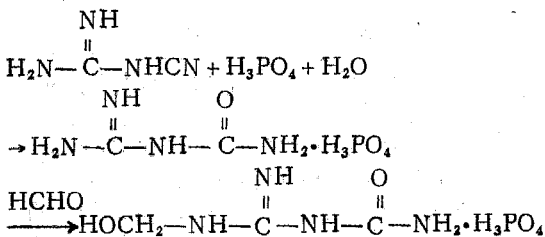
一、CHFR-1 型阻燃整理剂的合成

本文提出了分步合成工艺, 经阻燃整理试验证明, 分步合成的 CHFR-1 型阻燃整理剂既有良好的阻燃性和耐洗性, 又改善了贮存稳定性和整理织物手感。

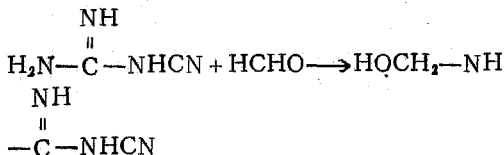
CHFR-1 型阻燃整理剂的分步合成工艺路线如下:

CHFR-1 型阻燃整理剂由 A, B 两种液体组成:

A 液合成路线为:



B 液合成路线为:



A 液的化学组成主要为 N-羟甲基胍基脲磷酸盐, B 液主要为 N-羟甲基双氰胺, 外观均为无色或淡黄色液体, 含固量均为 50%, 可以与水任意混溶。A, B 液分别经上海地区

夏天和冬天的贮存试验表明, 两液分开贮存时一个月内都能保持澄清, 时间更长时可能会出现少量絮状沉淀, 但分别加热后都可溶解且不影响阻燃剂性能。A, B 二液可以任何比例混溶, 混合后仍有一定贮存稳定性, 完全适用于实际生产使用。A, B 液混合后也可任意用水稀释, 不会产生沉淀, 但 A, B 液混合后不能遇高温或加热, 否则生成沉淀后影响使用。

二、CHFR-1 型阻燃整理剂对织物的整理工艺

CHFR-1 型阻燃整理剂的 A, B 液按一定比例混合后, 稀释至一定的含固量即可作为棉或维棉织物的整理液。若稀释倍数过大, 则织物上阻燃剂含量会过低, 不仅影响阻燃性能且不利其耐洗性。

CHFR-1 型阻燃整理剂对织物的整理工艺可采用常规的轧烘焙工艺。以本文的中试生产为例, 用 CHFR-1 型阻燃剂对纯棉色织大提花家俱布进行整理, 家俱布规格为: 坯幅 119.3 cm, 经纬纱支(密度) 18.2 特/2 × 14 特/2 + 97 特(453 × 185 根/10 厘米)。阻燃整理工艺为:

织物浸轧 CHFR-1 型阻燃整理剂(A, B 混合液) → 预烘 → 拉幅 → 焙烘 → 皂洗 → 水洗 → 烘干

整理液配方：(千克)

A液 39.5；B液 32.5；水 28.0。

轧烘焙工艺条件：

浸轧：均匀轧车压力 $14.7 \times 10^4 \text{Pa}$ /厘米²，

要求控制织物轧余率不大于 80%；

预烘：煤气远红外烘燥器 681 导辊式焙烘箱，温度 55~60℃；

高温拉幅：M751 针夹定型拉幅机，150℃，车速 12~13 米/分；

焙烘：681 导辊式焙烘箱 160℃，4 分钟；

皂洗：白猫牌皂粉 1 克/升，M125 染缸 60℃洗 10 道，每道 4 分钟，再在 60℃热水中洗 6 道，冷水 2 道甩卷；

烘干：M751 针夹定型拉幅机热风温度 120℃。

三、性能测试

(一) 阻燃效果的测定

1. 垂直燃烧法测定

按国家标准 GB5455-85 对 CHFR-1 型阻燃剂整理的色织大提花家具布进行垂直燃烧法测试其结果：焙烘后未洗，平均炭长 4.6cm；经卷染机洗，平均炭长 5.0cm；再经洗衣机分别洗 5 次、10 次、15 次后其平均炭长分别是 5.9cm、5.4cm、9.0cm。

洗涤条件：采用家用双缸洗衣机洗涤；洗涤剂为白猫洗衣粉 1 克/升。

洗涤工艺(双向洗涤)：皂洗 8 分钟→脱水 2 分钟→清水漂洗 2 分钟→脱水 2 分钟→清水漂洗 2 分钟→脱水 2 分钟→100℃烘干。(经上述全过程为洗涤一次)。

2. 氧指数(LOI)测定

按国家标准 GB 5454-85 方法对经 CHFR-1 型阻燃剂整理后的色织提花家具布(规格见上文)进行氧指数测定，其结果：未整理原样，氧指数 19.9；焙烘后未洗，氧指数 50.1；经卷染机洗涤，氧指数 45.6；再经洗衣机分别洗 5 次、10 次、15 次后的氧指数分别是 37.8、

35.4、29.7(洗涤条件同上)。

从而可看到经 CHFR-1 型阻燃剂整理后的织物具有良好的阻燃性和半持久的耐洗性。

(二) 物理指标的测定

对 CHFR-1 型阻燃剂整理前后的色织大提花家具布进行物理指标的测定，结果见表 1。

表 1 整理前后色织提花家具布物理指标的变化

	强力 (牛)		撕破强力 (牛)		弹性 (T+W)		重量 (克/ 米 ²)
	经	纬	经	纬	急	缓	
未整理原样	679	847	262	262	182.7	199.3	310
整理后织物	659	734	216	188	206.3	224.3	356
与原样对比 (%)	-3	-13	-18	-28	+12.9	+12.5	+4.8

从表 1 可看出，织物经 CHFR-1 型阻燃剂整理后，弹性略有提高，纬向撕破强力有所下降，但仍保持 70% 以上。与某些磷氮系阻燃剂(如一步法合成的阻燃剂)相比，本文分步合成的 CHFR-1 型阻燃剂整理后织物纬向撕破强力损失较小，表现在织物手感上也有很大改善。

四、实验结果的讨论

(一) 关于磷氮比的选择

为了获得较理想的磷氮合同效应，本文选择了不同磷氮比的阻燃剂对织物进行整理。由于在 A 液中磷氮比是一个定值，因此加入不同量的 B 液(B 液中不含磷)，即可得到不同磷氮比的阻燃剂，然后对纯维纶织物(29 特/2×29 特/2)进行阻燃整理，测得其余燃时间的结果

表 2 不同磷氮比阻燃剂整理维纶织物的余燃时间比较

A 液与 B 液克分子比	余燃时间(秒)		
	未洗	洗 1 次	洗 5 次
1:0.5	<10 秒	>10 秒	>10 秒
1:1.5	<10 秒	<10 秒	<10 秒
1:2.9	<10 秒	>10 秒	>10 秒
1:4.0	<10 秒	>10 秒	>10 秒

比较如表2。

表2可见,磷的含量过低不利于磷氮合同效应;磷的含量比例过高也是不利的。氮的固着主要是与纤维发生直接结合,而大部份在织物上的磷依赖于与氮化合物生成盐式键结合,氮的比例降低将不利于磷的固着。实验结果证实,选用A与B的克分子之比以1:1.5左右为好。

(二) CHFR-1型阻燃整理剂的阻燃机理探索

CHFR-1型阻燃整理剂属于磷氮系阻燃剂,因此根据前人的研究结果^[1],磷氮系阻燃剂主要是使纤维素催化脱水,改变了纤维素纤维的分解温度和分解途径,减少了分解产物中可燃气体及焦油的含量,增加了难燃的炭的含量。

本文将经CHFR-1型阻燃整理剂整理前后的纯棉及纯维纶织物分别进行热重量分析(DTG),结果见图1,2。

看,阻燃整理后的棉织物 $R_{600} = 24.58\%$,比未整理织物的 $R_{600} = 4.97\%$ 有较大提高。同样经阻燃整理后的维纶织物 R_{600} 为 26.3% ,也比未整理的维纶 $R_{600} = 3.91\%$ 有较大提高。因此可以证明经CHFR-1型阻燃整理剂整理后的棉或维纶织物在燃烧时分解途径发生了变化,难燃物残留量增加,从而赋予织物阻燃性能。

(三) 阻燃整理织物耐洗性的化学分析及理论探讨

经CHFR-1型阻燃剂整理的棉或维纶织物,耐洗性可达15次以上。本文采用克氏法^[2]测定织物上氮的含量,用磷钼钒酸盐法测定织物上磷的含量。实验证明,阻燃整理织物经水洗后,织物上磷氮含量逐步下降,织物的阻燃性能也逐步下降。纯棉阻燃整理织物上磷氮含量与水洗次数的关系见表3及图3:

表3 整理后纯棉织物上磷氮含量与水洗次数关系

	未整理原样	焙烘后未洗	卷染机洗后	洗衣机洗5次	洗10次	洗15次
相对织物含氮量%	0	8.81	5.56	5.38		3.38
相对织物含磷量%	0	1.65	0.802	0.764	0.701	0.624
与未洗比氮的残余率%		100	63.1	61.1		37.8
与未洗比磷的残余率%		100	48.6	46.3	42.4	37.8

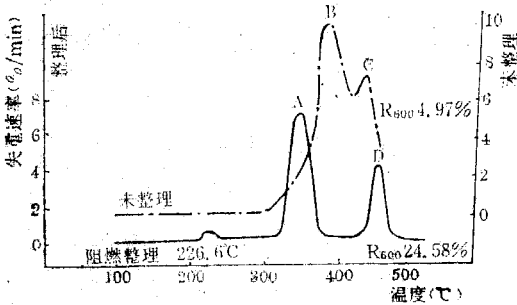


图1 阻燃整理前后纯棉织物 DTG 图

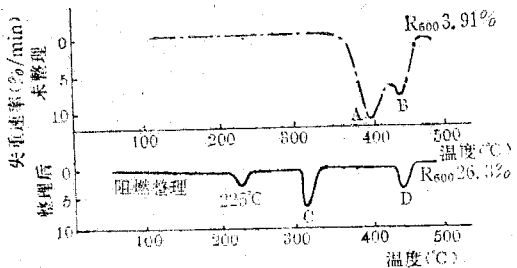


图2 阻燃整理前后维纶织物 DTG 图

从图1、2可看到,棉或维纶经CHFR-1型阻燃整理剂整理后最大分解速率的温度都有明显下降变化。从600℃时分解残留量 R_{600}

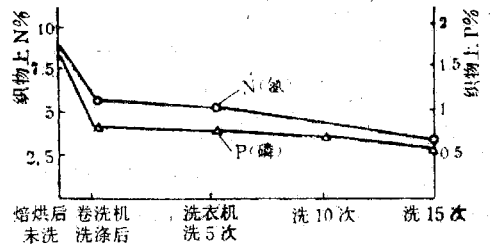
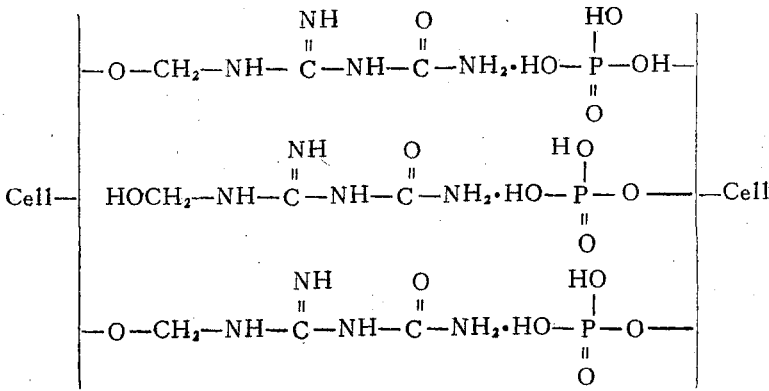


图3 织物上磷氮含量与洗涤次数关系

从表3及图3可看出,阻燃整理后的织物在开始几次的洗涤中,磷洗去的较多,氮洗去较少。随着洗涤次数增加,氮洗去的速率增加,而磷的损失趋于平衡,在经15次洗涤后,磷和氮的含量都比未洗前减少了62%左右。由于CHFR-1型阻燃整理剂从结构上看,不

具备有对纤维较大的亲和力，但能耐洗达15次以上，因而可以认为部分整理剂与纤维素大分子发生了共价键结合。我们推测，其可能的结合为：



此外还可能有氢键使阻燃剂分子纤维素大分子相互结合。但上述结合的方式仅为推测，还需进一步探讨。

五、结 论

1. CHFR-1型阻燃整理剂是属于半耐久型的磷氮系阻燃整理剂。可用于棉，粘胶等纤维素纤维，也可用于维纶及维棉混纺织物或交织物的阻燃整理。

2. CHFR-1型阻燃整理剂采用二步法分步合成。与一步法合成方法相比，具有阻燃剂贮存稳定性好，整理后织物手感有显著改善的特点，符合实际生产的要求。CHFR-1型阻燃整理剂由A液及B液混合组成。

3. CHFR-1型阻燃剂可在常规整理设备上用轧烘焙的方法对织物进行阻燃整理。经后处理皂洗工艺，有利于改善成品手感。

4. 经CHFR-1型阻燃剂整理的织物具有良好的阻燃性能，在皂洗15次后仍能有良好的

阻燃效果。

5. 经CHFR-1型阻燃剂整理的织物在物理性能上与未整理者相比无明显影响，织物回弹性有所提高，织物撕破强力的损失在常规树脂整理允许的范围之内。

6. 从热失重分析表明，CHFR-1型阻燃剂可明显降低整理织物的最大分解速率温度，改变整理织物在燃烧时的分解途径，增加了燃烧残余物的含量，从而赋予织物阻燃性能。阻燃剂分子与纤维素大分子之间存在的共价结合，使阻燃整理织物具有一定的耐洗性。

7. 由于用CHFR-1型阻燃剂整理的织物是半耐久的，因此加工对象最适宜于不频繁洗涤的装饰布、家具布和篷帆布等。

8. 合成CHFR-1型阻燃整理剂所用的原料均为常规易得、价格较低的国产品，其合成工艺简便，成本低廉，故生产效益甚高。

9. 用CHFR-1型阻燃整理剂对有色织物的色泽及色牢度影响较小。

10. 对三废处理无特殊要求，仅与正常树脂整理处理方法相同。

参 考 资 料

[1] W.A. Reeves et.al«Fire Resistant Textile Handbook», Technomic Publishing Co. New Orleans. 1974, p.6~10.
[2] 余仲健:《有机元素定量分析》，高教出版社p.145~148。