

文章编号: 1673-3851 (2012) 06-0817-06

真丝织物低甲醛阻燃整理工艺及机理研究

刘蕊平^{a,b}, 沈志斌^c, 包润妍^c, 余志成^{a,b}

(浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;

c. 材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 选用有机磷环保阻燃剂 HFPO, 配以含氮交联剂 2D 对真丝织物进行阻燃整理, 采用正交试验对阻燃整理工艺进行优化, 并考察了阻燃耐久性和阻燃整理对真丝织物游离甲醛及物理机械性能的影响, 同时对阻燃机理进行了初步研究。研究表明: 整理后真丝织物的炭长 6.1 cm, 极限氧指数高达 37%, 游离甲醛含量 40.02 mg/kg, 白度和拉伸强力保留率分别为 80.91% 和 94.06%。对阻燃试样进行热分析和燃烧炭渣表面形貌观察可知, HFPO/2D 阻燃体系在凝聚相起阻燃作用, 且体系中存在 P-N 协同效应。

关键词: 真丝织物; 低甲醛; 阻燃整理; 机理研究

中图分类号: TS195.17 **文献标识码:** A

0 引言

真丝织物以其独特的性能和优点而被广泛应用在高档服饰和室内装饰材料中^[1], 阻燃防火是其应具备的一重要功能。目前, 真丝阻燃整理普遍存在游离甲醛高等缺点^[2-3], 因此, 开发阻燃效果好、游离甲醛低、耐久且对真丝织物原有风格影响小的阻燃整理技术, 具有较高的现实意义和理论价值。

本实验采用了一种新型反应性有机磷阻燃剂 HFPO 与含氮交联剂 2D 对真丝织物进行整理, 来提高真丝织物的阻燃性能, 分析了阻燃整理耐久性及对真丝织物游离甲醛含量和物理机械性能的影响, 并对阻燃机理进行了研究。

1 实验

1.1 材料及主要试剂

织物: 02 双绉。试剂: 有机磷阻燃剂 HFPO (阿克苏诺贝尔化学公司)、交联剂 2D、催化剂 C、柔软剂 T (浙江日华化学有限公司)、氢氧化钠、乙酰丙酮、乙酸铵、冰乙酸 (均为分析纯)。

1.2 主要仪器与设备

YG815A 型垂直法阻燃性能测试仪 (温州方圆仪器有限公司), HC-2CZ 极限氧指数仪 (南京上元分析仪器有限公司), WSD-3U 型荧光白度仪 (北京康光仪器有限公司), YG065 型电子织物强力仪 (莱州市电子仪器有限公司), YG821L 织物智能风格仪 (绍兴元茂机电设备有限公司), JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司), 热重分析仪 (美国 Perkin Elmer 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 真丝织物阻燃整理工艺流程

整理液配制 (pH 2.7) → 二浸二轧 (轧余率 80%) → 预烘 (80℃, 3 min) → 焙烘 (160℃, 3 min) → 水洗 (50℃, 10 min) → 烘干。

1.3.2 阻燃整理正交试验

采用 4 因素 3 水平正交试验优化真丝织物阻燃整理工艺, 正交试验设计见表 1。

1.3.3 垂直燃烧性能测试

按 GB/T 5455—1997《纺织品 燃烧性能测试 垂直法》标准, 在 YG815A 型织物垂直燃烧仪上进

进行测试。

1.3.4 极限氧指数 LOI 测试

按 GB/T 5454—1997《纺织品 燃烧性能 需氧指数法》标准,在 HC-2CZ 极限氧指数仪进行测试。

表 1 真丝阻燃整理正交试验

水平	因素			
	阻燃剂 HFPO /(g·L ⁻¹)	交联剂 2D /(g·L ⁻¹)	催化剂 C /(g·L ⁻¹)	柔软剂 T /(g·L ⁻¹)
1	250	80	20	15
2	300	90	30	20
3	350	100	40	25

1.3.5 阻燃耐洗性测试

洗涤工艺:皂片 2 g/L,浴比 1:50,30℃洗 12 min,再冷水洗,晾干。按以上工艺分别重复洗涤 15、30、50 次。恒温恒湿放置 8~24 h 后,在垂直燃烧仪上测其炭长。

1.3.6 游离甲醛测试

按 GB/T 2912.1—1998《纺织品 游离水解的甲醛(水萃取法)》标准进行测试。

1.3.7 织物强力测试

按 GB/T 24218.3—2010《纺织品 非织造布试验方法 第 3 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》标准,在 YG065 型电子织物强力仪上进行测试。

1.3.8 织物白度测试

在 WS-III 型白度仪按规定测试,测试时将试样折成 4 层,读取蓝光白度值,测定 3 个不同的部位取平均值。

1.3.9 织物硬挺度测试

将织物裁剪成直径为 11.5 cm 的圆形,称重后在 YG821L 型织物智能风格仪上进行测试。

1.3.10 热分析

在 TG-DTA 热分析仪上进行测试,测试条件:试样剪成粉末状,空气气氛,升温速度为 10℃/min,温度量程为 35~650℃,质量控制在 1.8~2.5 mg 左右。

1.3.11 扫描电镜

取经垂直燃烧后的真丝残渣试样,喷金处理后在 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对残渣局部进行观测。

2 结果与讨论

2.1 阻燃整理正交试验

真丝织物阻燃整理正交试验结果见表 2。

由表 2 中极差大小可知,各因素对真丝织物阻燃效果的影响程度依次为交联剂 2D 用量>阻燃剂 HFPO 用量>柔软剂 T 用量>催化剂 C 用量。

表 2 真丝织物阻燃整理正交试验结果

序号	阻燃剂 HFPO /(g·L ⁻¹)	交联剂 2D /(g·L ⁻¹)	催化剂 C /(g·L ⁻¹)	柔软剂 T /(g·L ⁻¹)	炭长 /cm
1	250	80	20	15	8.5
2	250	90	30	20	7.5
3	250	100	40	25	7.2
4	300	80	30	25	8.1
5	300	90	40	15	6.6
6	300	100	20	20	6.1
7	350	80	40	20	7.7
8	350	90	20	25	7.1
9	350	100	30	15	6.3
<i>k</i> ₁	7.743	8.087	7.233	7.133	
<i>k</i> ₂	6.920	7.067	7.287	7.100	
<i>k</i> ₃	7.033	6.543	7.177	7.463	
<i>R</i>	0.823	1.544	0.110	0.363	

注:焙烘温度 160℃,焙烘时间 3 min,pH 值 2.7

影响阻燃效果最显著的因素是交联剂。随着其用量的增加,炭长逐渐变短,阻燃效果提高,这是因为更多的交联剂 2D 可以和阻燃剂 HFPO 及真丝纤维形成共价交联,提高了真丝织物的阻燃效果。当交联剂用量为 100 g/L 时,炭长最短。此时交联反应已经很充分,即使再增加交联剂 2D 的用量,其阻燃效果也不会有太大提高,所以当交联剂 2D 用量超过 100 g/L 时,阻燃效果增加不明显。

影响阻燃效果的另一主要因素是阻燃剂。阻燃剂用量增加,阻燃性能不断提高,这是因为有更多的阻燃剂分子在催化剂 C 的作用下,借助于交联剂与真丝纤维发生共价交联反应。当阻燃剂用量为 300 g/L 时,阻燃效果已很好,共价交联反应已很充分,继续增加阻燃剂用量,阻燃效果变化不大。

柔软剂 T 用量对真丝阻燃效果也有一定的影响。当柔软剂 T 用量为 15 g/L 或 20 g/L 时,炭长平均值相差不大;当柔软剂 T 用量超过 20 g/L 时,阻燃效果有下降趋势。这是因为柔软剂 T 会导致火焰在织物上的传播速度加快,促使织物燃烧速率提高。但为了改善阻燃真丝织物的手感兼顾阻燃效果,柔软剂 T 用量取 20 g/L 为宜。

催化剂 C 用量对真丝的阻燃效果影响较小。

根据正交试验结果,确定真丝织物阻燃整理的较佳工艺条件为阻燃剂 HFPO 300 g/L、交联剂 2D 100 g/L、柔软剂 T 20 g/L、催化剂 C 40 g/L。采用此工艺条件,测得其垂直燃烧炭长是 6.1 cm。

2.2 阻燃整理真丝织物的耐久性

为了解阻燃整理真丝织物水洗后阻燃性能的变化

化,进行了洗涤试验,结果如图 1 所示。

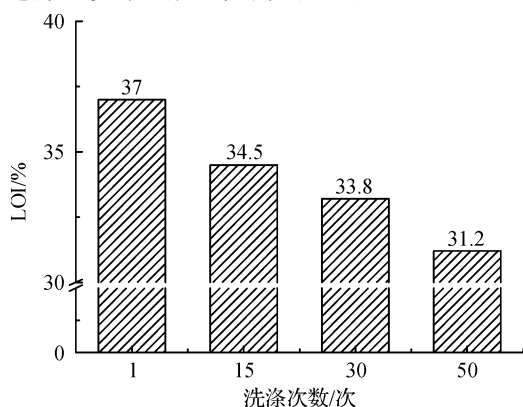


图 1 阻燃整理真丝织物耐久性

注:阻燃后未经水洗真丝织物的极限氧指数为 37.7%,1 次水洗指阻燃工艺中的水洗

由图 1 可知,随着水洗次数的增加,阻燃真丝织物的极限氧指数不断减小,水洗 1 次后其极限氧指数为 37%,50 次水洗后降至 31.2%。这是因为随着水洗次数的增加,真丝织物上磷含量降低,从而使阻燃性能下降。但是该阻燃体系具有活性基团,阻燃剂能够借助交联剂与真丝织物发生共价交联反应,因此耐久性较好^[4-5]。

2.3 阻燃整理对真丝织物游离甲醛及物理机械性能影响

阻燃整理对真丝织物游离甲醛及各项性能的影响结果如表 3 所示。

表 3 阻燃整理前后游离甲醛及各项性能测试结果

样品	游离甲醛含量/(mg/kg)	白度	拉伸强力/N	硬挺度
未阻燃真丝织物	0	77.41	464.93	8.93
阻燃整理真丝织物	40.02	62.64	437.35	9.10

由表 3 可以看出,阻燃整理后的真丝织物游离甲醛只有 40.02 mg/kg,这是由于交联剂 2D 为 N-羟甲

基化合物,它会与阻燃剂 HFPO 及真丝纤维发生共价交联反应,导致 N-羟甲基水解率降低,织物游离甲醛含量较低,达到了 GB18401—2010《国家纺织产品基本安全技术规范》B 类标准^[6]。

由表 3 可知,真丝织物白度从原来的 77.41 下降到 62.64,这可能是由于未和真丝织物发生反应的交联剂 2D 在高温焙烘过程中,部分 N-羟甲基发生水解生成的 NH 会被氧化成有色物质,导致了织物的黄变^[7]。

由表 3 可知,阻燃整理后真丝织物强力也有所下降,原因可能是交联剂 2D 不仅在阻燃剂和真丝纤维之间形成了共价交联,而且也会在纤维与纤维之间形成共价交联,结合式分别如图 2 和图 3 所示,交联限制了各单元之间的移动性^[8],导致了强力下降。但强力下降并不严重,强力保留率仍高达 94.06%。

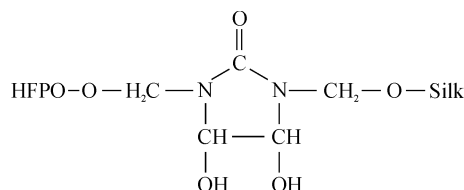


图 2 阻燃剂、交联剂与纤维之间形成的共价交联结构

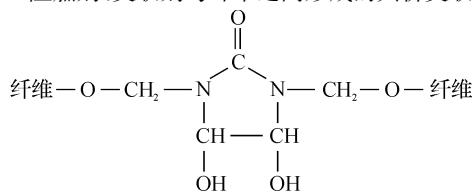


图 3 纤维与纤维之间形成的共价交联结构

同时,阻燃整理后织物手感也受到了一定的影响,硬挺度增加。可能是因为交联剂 2D 与阻燃剂 HFPO 和真丝织物上的基团形成了交联网状结构^[9],结合式如图 4 所示,交联网状结构使得纤维之

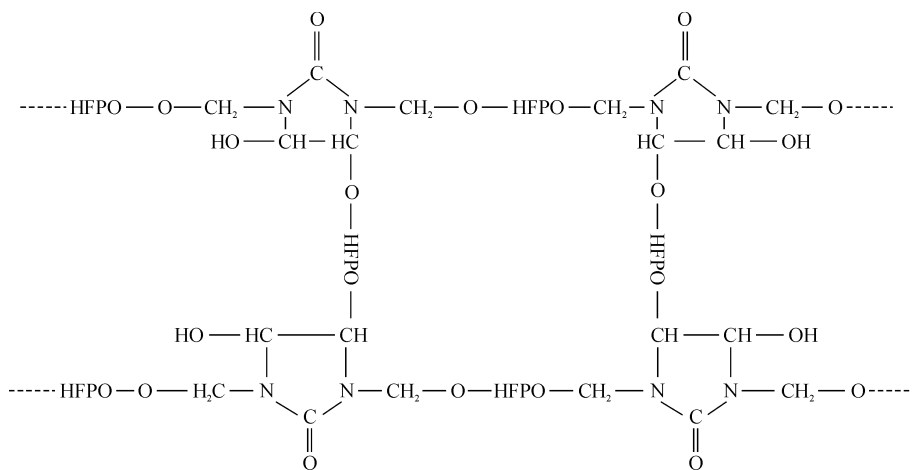


图 4 HFPO/2D 与织物形成的交联网状结构

间不易滑动,从而导致手感略受影响。

整体来说,阻燃整理对真丝织物的物理机械性能影响较小。

2.4 阻燃机理研究

2.4.1 磷-氮协同效应研究

采用4种不同的阻燃工艺对真丝进行阻燃整理,然后测试真丝织物的LOI,以研究磷-氮之间的协同效应,实验结果如图5所示。

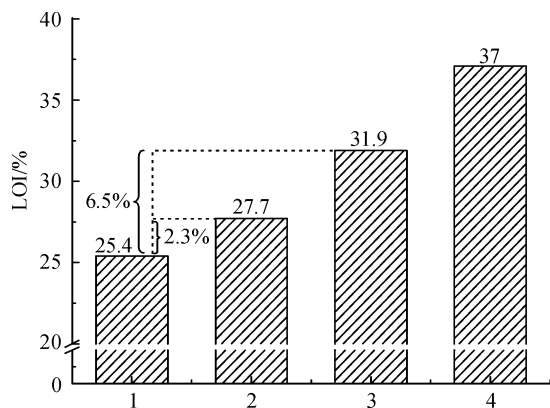


图5 不同条件下阻燃整理真丝织物的LOI

注:整理工艺:1.未阻燃整理;2.交联剂2D 100 g/L,催化剂C 40 g/L,柔软剂T 20 g/L;3.阻燃剂HFPO 300 g/L,催化剂C 40 g/L,柔软剂T 20 g/L;4.阻燃剂HFPO 300 g/L,交联剂2D 100 g/L,催化剂C 40 g/L,柔软剂T 20 g/L

从图5可以看出,交联剂2D整理后的真丝织物与未整理的相比,其极限氧指数提高了2.3%。这是因为含氮交联剂2D中的氮元素起到了阻燃作用。阻燃剂HFPO整理后的真丝织物与未整理的相比,其极限氧指数提高了6.5%,是有机磷阻燃剂HFPO中的磷元素起到了阻燃作用,使阻燃效果提高。而用HFPO/2D阻燃体系整理后的真丝织物与未整理的相比,其极限氧指数提高了11.6%。经HFPO/2D体系阻燃后的织物极限氧指数理论值为 $6.5\% + 2.3\% + 25.4\% = 34.2\%$ 。但是,实际测试的极限氧指数是37%,比理论上的LOI高。

交联剂2D与阻燃剂HFPO配合使用提高了真丝织物的阻燃效果,这一现象说明交联剂2D与阻燃剂HFPO之间存在P-N协同效应。交联剂2D可以作为氮的提供者,为阻燃体系提供氮元素,和阻燃剂HFPO中的磷元素形成P-N协同效应,使得阻燃效果得到很大的提高。

2.4.2 阻燃整理前后真丝热性能分析

为研究HFPO/2D阻燃体系的机理,对真丝阻燃

整理前后的热降解行为进行了分析,结果如图6所示。

由图6可知,阻燃整理后,真丝织物的分解温度从整理前的280℃下降到225℃,600℃时残渣剩余量由整理前的32.6%增加到37%。这是因为阻燃剂HFPO促进了真丝纤维的催化脱水而炭化,降低了热分解温度,改变了热分解历程和分解产物,减少了可燃性气体,增加了难燃性固体炭。且从真丝DTG曲线上可以看出,未阻燃真丝织物分解速率最快的温度为380℃,阻燃后的真丝织物有两个最大分解速率峰值,分别对应两个分解最快时的温度为271℃和380℃,说明阻燃后真丝织物的分解不是一步完成的,体系中至少存在两类主要化学键的断裂,阻燃剂上的C-P键被引入到了真丝织物上,而C-P键的键能比C-C键的键能小,在燃烧时易于破坏而发生断裂,这可能也是阻燃整理后丝织物的初始分解温度提前,热稳定性降低的原因。

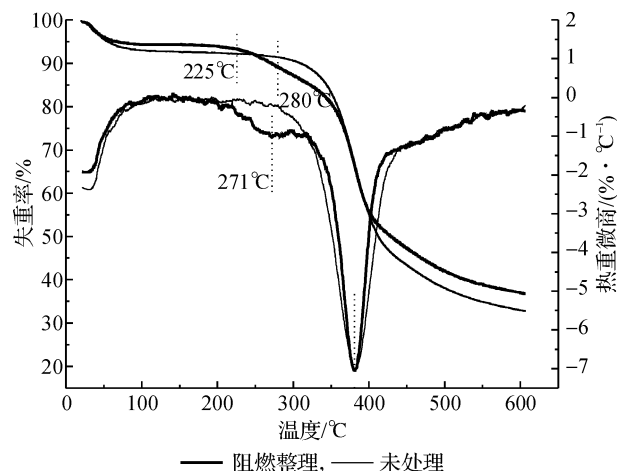
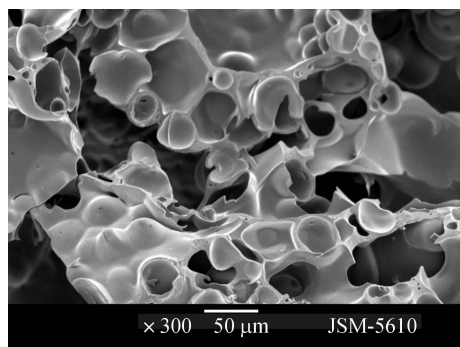


图6 真丝阻燃前后热失重曲线及DTG曲线

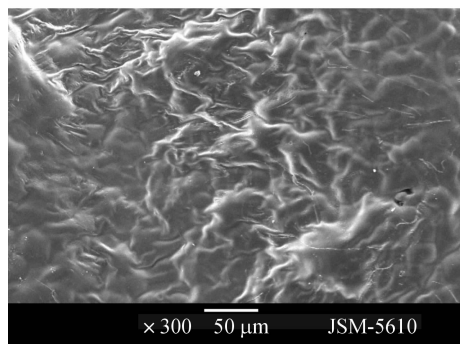
分解温度提前,相应形成更多的炭渣,炭渣本身是难燃物质,可以隔绝热和氧气。有效炭渣的形成,抑制了丝织物的进一步分解。阻燃整理后裂解结束时炭渣的增加,表明该阻燃体系是凝聚相起阻燃作用。

2.4.3 阻燃整理前后真丝炭渣表面形貌

由图7(a)可以看出,未阻燃整理的真丝织物燃烧形成的炭渣较为疏松,存在球状泡孔,且炭层易破碎塌陷。阻燃整理后的真丝织物燃烧形成的炭渣薄而致密、平整连续,且不易塌陷和滴落,能很好地覆盖在基材表面,起到绝缘壁的作用,可有效地阻止热量向基材传播,阻止可燃性气体的扩散和自由基的传递,从而阻止基体的进一步燃烧,表现优良的阻燃效果。



(a) 整理前



(b) 整理后

图 7 整理前后真丝织物灼烧炭渣
电子显微镜照片

3 结 论

a) 真丝织物阻燃整理优化工艺为:阻燃剂 HFPO 300 g/L,交联剂 2D 100 g/L,催化剂 C 40 g/L,柔软剂 T 20 g/L。

b) 阻燃整理后真丝织物具有较好的阻燃效果,垂直燃烧炭长是 6.1 cm,极限氧指数高达 37%,50 次水洗后极限氧指数为 31.2%。游离甲醛含量 < 75 mg/kg,达到了 GB18401—2010《国家纺织产品基本安全技术规范》B 类甲醛标准。

c) 通过阻燃机理分析得知:HFPO/2D 体系是在凝聚相起阻燃作用的,且体系中存在 P-N 协同效应。

参考文献:

- [1] 陈超,于永玲,吕丽华,等. 真丝织物/PE 膜复合材料用于室内墙面装饰的研究[J]. 丝绸, 2011, 48(03): 19-21.
- [2] Guan Jinping, Chen Guoqiang. Flame retardancy finish with an organo-phosphorus retardant on silk fabric[J]. Fire and Materials, 2006, 30(6): 415-424.
- [3] 关晋平. 有机磷化合物对真丝绸的阻燃整理[D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
- [4] Weidong W, Charles Q Yang. Comparison of different reactive organophosphorus flame retardant agents for cotton; part 1. the bonding of the flame retardant agents to cotton[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2541-2548.
- [5] Charles Q Yang. Flame-retardant finishing of cotton fleece fabric; part I. the use of a hydroxy-functional organophosphorus oligomer and dimethyldihydroxyethyleneurea[J]. Fire Mater, 2007, 31: 67-81.
- [6] GB 18401-2001 纺织品: 甲醛含量的限定[S].
- [7] 黄颂军. 预催化醚化 2D 树脂泛黄因素研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [8] 刘宏光. 防皱整理织物强力损失的研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [9] Yang Hui, Charles Q Yang, He Qingliang. The bonding of a hydroxy-functional organophosphorus oligomer to nylon fabric using the formaldehyde derivatives of urea and melamine as the bonding agents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94: 1023-1031.

Technology of Low Formaldehyde Flame Retardant Finishing and Mechanism Research on Silk Fabric

LIU Rui-ping^{a,b}, SHEN Zhi-bin^c, BAO Run-yan^c, YU Zhi-cheng^{a,b}

(Zhejiang Sci-Tech University, a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education; b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, c. School of Materials and Textiles, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, the organophosphorus environmentally friendly flame retardant HFPO and the nitrogenous cross-linking agent 2D are applied to treat the silk fabric. The better condition of flame retardancy finishing is optimized through the orthogonal factor method. The flame retardant durability, free formaldehyde content, and physical and mechanical properties are also investigated and the flame-retardant mechanism is preliminarily examined. According to the research results, the carbon length of silk is 5.7 cm, the limiting oxygen index is 37%, the free formaldehyde content is 40.02 mg/kg, and the sepa-

rate retention rates of whiteness and tensile strength are 80.91% and 94.06%, respectively. The P-N synergistic effect exists in the HFPO/2D system, which works in the condensed phase. They are examined via thermogravimetric analysis and scanning electronic microscopic photos of silk burning residue.

Key words: silk fabric; low formaldehyde; flame retardant finishing; mechanism research

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 798 页)

Characterization of Hydrophilic Polyethylene Film Prepared by Plasma Treatment

ZHANG Xiao-long, ZHENG Li-xia, WANG Tao, CHEN Guang-liang, WANG Sheng

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, an Ar-atmosphere polyethylene film is surface modified via low temperature plasma treatment using acrylic acid as grafting agent, and acquires excellent surface hydrophilicity. The as-prepared polyethylene film is characterized by FT-IR, AFM, and static contact angle. The results show that after surface modification via low-temperature plasma treatment, the contact angle of the polyethylene film decreases to $43.21^{\circ} \pm 3^{\circ}$, which shows instability, and gradually recovered to $70^{\circ} \pm 3^{\circ}$ with time. When acrylic acid is used as grafting agent after surface-modification via low-temperature plasma treatment, the contact angle of the polyethylene film decreases to $19.21^{\circ} \pm 3^{\circ}$, and is maintained at $30^{\circ} \pm 3^{\circ}$, which indicates excellent stability and hydrophilicity with time.

Key words: plasma; polyethylene film; modification; grafting; hydrophilicity

(责任编辑: 张祖尧)