

竹纤维面料的阻燃整理

丁杰^{1,2},冯琳^{1,2},吴艺卉³

(1.江苏商贸职业学院,江苏南通 226011;

2.南通高迈特纺织科技有限公司,江苏南通 226011;

3.南通大学,江苏南通 226019)

摘要:以磷酸氢二铵为酸源,季戊四醇为碳源,制备了膨胀型阻燃剂,并采用轧烘焙的整理工艺对竹纤维织物进行阻燃整理。优化的整理液组成为磷酸氢二铵浓度10%,催化剂氯化钠浓度2 g/L,交联剂柠檬酸-乙二醛浓度15 g/L,季戊四醇浓度3%,硅烷偶联剂KH-570浓度0.1%。整理工艺为二浸二轧,100℃预烘3 min,135℃焙烘3 min。经阻燃整理的竹纤维燃烧后能形成致密的碳层,阻燃效果良好,但耐洗性较差。

关键词:阻燃整理;竹纤维;磷酸氢二铵;季戊四醇

中图分类号:TS195.5

文献标识码:B

文章编号:1673-0356(2018)11-0035-05

竹纤维是以竹浆粕为原料,同时采用普通黏胶纤维的湿法纺丝方法制得而成。与普通黏胶纤维的不同在于竹纤维没有明显的皮芯层结构,在扫描电子显微镜下观察,其截面有大小不一且分布不均的微孔结构,并且还存在着大量的沟槽,呈高度中空状,使得竹纤维具有良好吸湿透气性,穿着舒适凉爽^[1],日益受到人们的喜爱,市场需求量增加,但其容易燃烧和热降解的特点极大地限制了其在生产生活中的应用。

用于纺织品阻燃整理的阻燃剂品种多,发展也相当快,从可溶性的氯化物、硼酸盐、磷酸盐到较耐久的氧化锶-一卤素化合物阻燃体系、氧化锡,再到四羟甲基氯化磷耐久阻燃整理剂,这些成果都是代表阻燃技术的重大发展^[2]。但现有使用的阻燃剂还存在较多问题,如阻燃剂的耐久性、毒性、甲醛释放等问题^[3]。

本课题以磷酸氢二铵为酸源,碳源季戊四醇为碳源,制备了膨胀型阻燃剂IFR,采用轧烘焙法对竹纤维织物进行阻燃整理,优化了整理工艺。该阻燃剂因为具有无卤、低烟、低毒、防熔滴和无腐蚀性气体等优点,符合未来阻燃剂的发展方向,是一种环保的阻燃剂。

1 试验部分

1.1 材料、药品和仪器

试验材料:经前处理的竹纤维贡缎,规格:11.8 tex

×11.8 tex,681根/10 cm×472根/10 cm,由南通金仕达超微阻燃材料有限公司提供。

药品:磷酸氢二铵(分析纯,上海润捷化学试剂有限公司);季戊四醇(化学纯,上海科丰化学试剂有限公司);柠檬酸(分析纯,南京化学试剂有限公司);30%乙二醛水溶液(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);氯化钠(分析纯,西陇化工股份有限公司);KH-570 硅烷偶联剂(分析纯,南京道宁化工有限公司)。

仪器:EL303型电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];PHS-3C型精密pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司);HH-S型恒温水浴锅(浙江省余姚市检测仪表厂);SXJQ-1型数显直流无级调速搅拌机(郑州长城科工贸有限公司);PB1型横式压染机、R-3型自动定型烘干机(厦门瑞比精密机械有限公司);WSB-3A型智能数字白度计(温州大荣纺织仪器有限公司);YG065H/PC型电子织物强力仪(莱州市电子仪器有限公司);TG 209 F3 Tarsus型热重分析仪(德国NETZSCH公司);Hitachi S-3400N型扫描电子显微镜(德国Hitachi公司)。

1.2 阻燃整理工艺

(1) 阻燃液组成

磷酸氢二铵/%	10~30
柠檬酸-乙二醛/(g·L ⁻¹)	15
季戊四醇/%	1~7
氯化钠/(g·L ⁻¹)	2
硅烷偶联剂 KH-570/%	0.1

(2) 柠檬酸-乙二醛复合交联剂的制备^[4]

收稿日期:2018-09-18

基金项目:南通市第五期“226工程”科研项目(2016-11)

作者简介:丁杰(1971-),男,工程师,讲师,主要从事国际贸易教学、纺织助剂应用推广、印染工艺服务,E-mail:davidding218@hotmail.com。

柠檬酸和乙二醛按摩尔比为4:1,在50℃搅拌反应时间为4h。

(3) 阻燃整理液的复配

称取一定量的磷酸氢二铵并与一定量的水混合,在电热恒温水浴锅中搅拌15min,温度控制在50~100℃,得到单一的磷酸氢二铵阻燃液。然后在95℃下,将磷酸氢二铵阻燃液与一定含量的交联剂、催化剂及碳源季戊四醇混合并搅拌1h,得到阻燃整理液。

(4) 整理工艺流程

二浸二轧(轧余率90%)→烘干(100℃,3min)→焙烘(130~150℃,2.5~3.5min)。

1.3 测试方法

1.3.1 白度

参照GB/T 17644-2008《纺织纤维白度色度试验方法》,在WSB-3A智能数字白度计上测试。每块布样测试4次,取平均值。

1.3.2 撕破强力

参照GB/T 3917.2-2009《纺织品 织物撕破性能 第二部分:裤形试样(单缝)撕破强力的测定》,在YG065H/PC电子织物强力仪上进行测试。每种试样经向和纬向分别测3次,各取平均值。

1.3.3 阻燃性能

参照GB/T 5455-2014《纺织品 燃烧性能 垂直方向 损毁长度、阴燃和续燃时间的测定》,以续燃时间、

阴燃时间及损毁长度来评定竹纤维织物的阻燃性能。

1.3.4 织物的耐水洗性能

将整理后的竹纤维织物放在HH-S型恒温水浴锅中用自来水(浴比为1:20)浸渍洗涤30min,为水洗一次,温度控制在35℃。通过测定水洗后织物的阻燃性能来评定织物的耐水洗性能。

1.3.5 织物的热重分析(TG)

将样品裁剪在3~5mg之间并放在TG 209 F3 Tarsus热重分析仪上进行测试,升温速率20K/min,测试温度范围为40~800℃。

1.3.6 扫描电子显微镜(SEM)

将被测样品用Hitachi S-3400N型扫描电子显微镜,观察放大1000倍和2000倍的表面形态。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂组分对阻燃效果的影响

2.1.1 酸源种类的影响

选取磷酸二氢铵和磷酸氢二铵为酸源,用量为阻燃液的20%,催化剂氯化钠的浓度为2g/L,交联剂柠檬酸-乙二醛浓度为15g/L,硅烷偶联剂为0.5%,反应温度为95℃,反应时间为2h。整理工艺:浸轧(二浸二轧,轧余率90%)→烘干(100℃×3min)→焙烘(130℃×3min),考察酸源种类对织物性能的影响,结果见表1。

表1 酸源种类对整理织物性能的影响

酸源种类	增重率/%	白度/%	续燃时间/s		阴燃时间/s		损毁长度/cm		撕破强力/N	
			经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
磷酸二氢铵	21.80	67.9	0	0	3	3	4.05	4.50	8.57	7.59
磷酸氢二铵	13.61	71.7	0	0	2	3	3.10	4.15	8.49	7.56

磷酸氢二铵和磷酸二氢铵均是氮磷系阻燃剂,磷元素起主要的阻燃作用,而氮元素是促进经磷酸脱水的纤维成碳。由表1可以看出,磷酸氢二铵的阻燃效果相对较好,所以确定磷酸氢二铵为酸源。

2.1.2 磷酸氢二铵用量的影响

其他条件不变,分别选取磷酸氢二铵用量为阻燃液的0%、5%、10%、15%、20%、25%,考察磷酸氢二铵用量对织物性能的影响,结果见表2。

由表2数据可以看出,竹纤维织物的阻燃性能随磷酸氢二铵用量增大而增大,但是用量超过10%后损毁长度增大不明显,且用量越大,织物撕破强力越小,织物损伤越大。从经济的角度及织物强力考虑,确定

磷酸氢二铵的最佳用量为10%。

2.1.3 季戊四醇用量的影响

碳源季戊四醇是形成泡沫炭化层的基础,所以又称成碳剂^[5]。固定磷酸氢二铵的用量为阻燃液的10%,其他条件不变,考察碳源季戊四醇的用量对织物性能的影响,结果见表3。

由表3数据可以看出,阻燃体系加入碳源后,阻燃效果明显增强。因为碳源可以促进泡沫炭层变得更致密,有利于隔绝热源和可燃性气体。但用量过大,阻燃效果反而会有所下降,且织物强力下降,故选择季戊四醇用量为3%。

表2 磷酸氢二铵用量对整理织物性能的影响

磷酸氢二铵 用量/%	增重率 /%	白 度 /%	续燃时间/s		阴燃时间/s		损毁长度/cm		撕破强力/N	
			经 向	纬 向	经 向	纬 向	经 向	纬 向	经 向	纬 向
0	0	86.2	—	—	—	—	烧尽	烧尽	8.86	8.70
5	0.41	80.5	23	21	0	0	30.0	30.0	9.28	9.28
10	7.12	67.0	0	0	0	0	4.0	3.8	8.67	8.00
15	9.06	67.4	0	0	0	0	4.2	4.5	8.23	7.38
20	12.47	59.0	0	0	0	0	4.9	4.9	8.33	7.35
25	19.79	62.7	0	0	0	0	3.7	4.1	7.09	5.02

表3 季戊四醇用量对整理织物性能的影响

季戊四醇 用量/%	增重率 /%	白 度 /%	续燃时间/s		阴燃时间/s		损毁长度/cm		撕破强力/N	
			经 向	纬 向	经 向	纬 向	经 向	纬 向	经 向	纬 向
0	3.35	72.2	0	0	0	0	5.7	4.8	9.93	9.62
1	6.33	59.3	0	0	0	0	4.0	4.7	8.47	7.08
3	8.92	71.6	0	0	0	0	4.1	4.1	9.61	7.31
5	9.25	67.1	0	0	0	0	5.1	4.5	7.22	7.20
7	11.33	72.7	0	0	0	0	3.5	4.3	7.90	7.32

2.2 焙烘条件的影响

在磷酸氢二铵的用量为阻燃液的10%，催化剂氯化钠的浓度为2 g/L，交联剂柠檬酸-乙二醛用量为15 g/L，季戊四醇用量为阻燃液的3%的条件下，固定其他整理工艺条件不变，改变焙烘温度，测试焙烘温度对整理织物性能的影响，见表4。

由表4数据可以看出，随着焙烘温度的升高，阻燃效果先增大后降低，在焙烘温度为135℃时，阻燃效果最好，但随着焙烘温度的增加，织物的白度下降，强力损伤增大，且在150℃时纬向撕破强力低至无法测出。为了进一步考察焙烘条件对整理织物性能的影响，选取不同的焙烘温度和时间组合，测试结果见表5。

由表5数据可以看出，在焙烘温度为135℃，焙烘

时间为180 s的条件下，竹纤维织物的阻燃效果最好，且强力损伤也不是很大。

2.3 硅烷偶联剂的影响

其他条件不变，选用硅烷偶联剂KH-570的用量为阻燃液的0.1%，考察硅烷偶联剂的加入对整理织物性能的影响，结果见表6。

由表6可以看出，加入硅烷偶联剂，整理织物的损毁长度明显减小，阻燃效果增强。硅烷偶联剂可以对磷酸氢二铵表面进行偶联改性，提高阻燃织物的耐水洗性。硅烷偶联剂分子中的烷氧基团水解后生成的羟基会与磷酸氢二铵表面的羟基在一定条件下脱水醚化而作用于磷酸氢二铵表面，使得磷酸氢二铵表面裹上一层疏水性有机层，从而降低在水中的溶解度^[6]。

表4 焙烘温度对整理织物性能的影响

焙烘温度 /℃	增重率 /%	白 度 /%	续燃时间/s		阴燃时间/s		损毁长度/cm		撕破强力/N	
			经 向	纬 向	经 向	纬 向	经 向	纬 向	经 向	纬 向
130	5.01	69.4	0	12	0	5	9.0	11.0	8.52	7.26
135	5.60	65.9	0	0	0	0	7.5	8.1	8.33	7.11
140	3.56	63.0	0	0	0	0	10.5	10.0	7.50	6.58
145	7.73	56.5	0	0	0	0	10.3	9.9	7.35	6.03
150	6.82	51.0	0	0	0	0	15.0	10.2	7.14	—

注：表中测试结果均为试样水洗一次后的数据。

表5 焙烘条件对整理织物性能的影响

焙烘条件 /℃×s	增重率 /%	白 度 /%	续燃时间/s		阴燃时间/s		损毁长度/cm		撕破强力/N	
			经 向	纬 向	经 向	纬 向	经 向	纬 向	经 向	纬 向
130×210	6.28	68.5	0	0	0	0	8.9	8.6	7.83	7.43
135×210	7.89	65.3	0	0	0	0	9.6	6.0	7.79	6.82
135×180	5.59	65.9	0	0	0	0	7.5	8.1	8.83	7.11
140×180	3.56	63.0	0	0	0	0	16.5	15.0	7.50	6.58
140×150	10.80	60.3	0	0	0	0	6.9	9.6	7.66	6.43
145×150	9.69	60.2	0	0	0	0	8.45	4.55	7.43	6.45

注：表中测试结果均为试样水洗一次后的数据。

表6 硅烷偶联剂对整理织物性能的影响

试样	增重率/%	白度/%	续燃时间/s		阴燃时间/s		损毁长度/cm		撕破强力/N	
			经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
1	5.59	65.9	0	0	0	0	7.50	8.10	8.83	7.11
2	6.84	70.2	0	0	0	0	4.58	4.95	7.97	6.87

注:表中测试结果均为试样水洗一次后的数据,1为不加硅烷偶联剂,2为加硅烷偶联剂。

2.4 热重分析(TG)

为分析竹纤维织物经阻燃液整理后的阻燃效果,研究竹纤维各裂解阶段的裂解温度、质量损失率及碳残渣量,将未整理的竹纤维织物与整理后的织物放在TG 209 F3 Tarsus热重分析仪上进行TG分析,结果如图1所示。

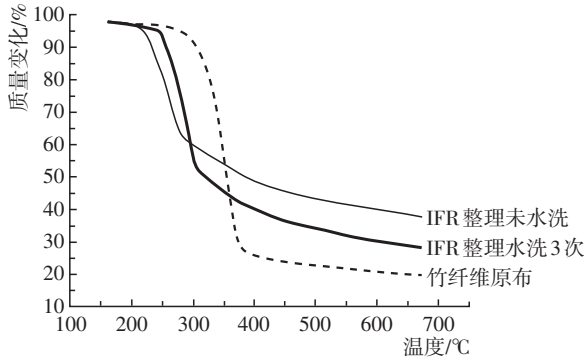


图1 织物TG图谱

纤维素纤维热裂解分初始裂解、主要裂解、残渣裂解3个阶段。从图1织物TG图谱看出:

(1)未经阻燃整理的竹纤维织物初始裂解阶段在150~290℃之间,质量损失率约为8%;经过阻燃整理的竹纤维织物初始裂解阶段在150~250℃之间,质量损失率约为4%。3次水洗后质量损失率约为6%。初始裂解阶段,竹纤维失重速率较慢,竹纤维无定形区发生物理变化,纤维中少量部分发生裂解,所以竹纤维质量损失率较低。

(2)未经阻燃整理的竹纤维织物主要裂解阶段在290~365℃之间,质量损失率约为75%;经过整理的竹纤维织物主要裂解阶段是在240~275℃之间,质量损失率约为43%;水洗3次后的主要裂解阶段是在260~310℃之间,质量损失率约为51%。主要裂解阶段主要发生在竹纤维的结晶区,这一裂解阶段会产生大量裂解产物,所以质量损失率较大且失重速率快,经过阻燃整理后的竹纤维质量损失率明显要比未整理的竹纤维质量损失率低。

(3)未经阻燃整理的竹纤维织物残渣裂解阶段在365~700℃之间,质量损失率约为10%;经过整理的

竹纤维织物残渣裂解阶段是在275~700℃之间,质量损失率约为23%;水洗3次后的残渣裂解阶段是在310~700℃之间,质量损失率约为24%。最后剩的残碳量,未经阻燃整理的竹纤维织物为21%,而经过阻燃整理的竹纤维织物在40%左右,水洗后的在30%左右。残渣裂解阶段主要是纤维的残渣继续脱水,放出水 and CO₂,残碳量的增加可以抑制燃烧的进行,说明阻燃有效果^[7]。

2.5 扫描电镜分析(SEM)

为更好了解整理前后纤维表面形态,以及燃烧后的形态,用扫描电镜对纤维表面进行观察,经IFR整理前后及燃烧后竹纤维表面形态见图2。

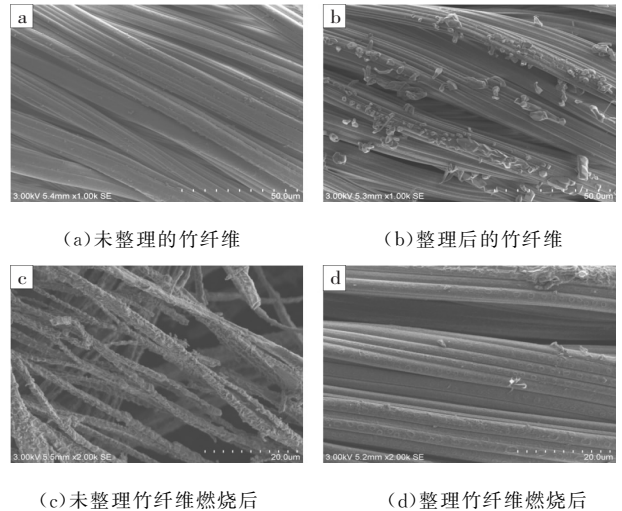


图2 竹纤维的SEM

由图2可以看出,阻燃整理前(a)竹纤维表面较为光滑而且纵向有明显的沟槽,整理后(b)竹纤维表面黏着大量阻燃剂。未整理竹纤维燃烧后(c)变细,纤维燃烧被分解最后呈絮残渣状。而整理后竹纤维燃烧后(d)形态保持较完整,表面有紧致的碳层,纤维被分解的量不多,纤维表面还可以看出明显的沟槽,且纤维上有小气孔,是因为助燃剂中含有氮元素,在竹纤维燃烧过程中有氮气释放。

3 结论

(1)以磷酸氢二铵为酸源、季戊四醇为碳源的膨胀

型阻燃整理剂组成为磷酸氢二铵的浓度 10%，季戊四醇浓度 3%，氯化钠浓度 2 g/L，柠檬酸-乙二醛浓度 15 g/L，硅烷偶联剂 KH-570 浓度 0.1%。反应温度 95 °C，反应时间 60 min。

(2)竹纤维面料的阻燃整理工艺为：二浸二轧(轧余率为 90%)，100 °C 预烘 3 min，135 °C 下焙烘 3 min。

参考文献：

- [1] 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京:中国纺织出版社, 2009:189.
- [2] 朱平. 功能纤维及功能纺织品[M]. 北京:中国纺织出

版社,2006:8.

- [3] 曾嘉莹. 无卤阻燃剂的研究及其在织物后整理上的应用[D]. 广州:华南理工大学,2013:6-64.
- [4] 于志财,杜建功,何华玲. 柠檬酸-乙二醛在棉织物防皱整理中的应用研究[J]. 染整技术,2009,31(3):14-17.
- [5] 王升文,李飞飞,邱银香. 季戊四醇及其衍生物阻燃剂的研究进展[J]. 科技与发展,2008,(4):27-30.
- [6] 王之婧,徐一刻,张玉洲,等. 阻燃 PU 革用 APP 的硅烷偶联剂改性研究[J]. 浙江化工,2015,46(6):31-33.
- [7] 胡云楚,刘元,孙寒洲,等. 氮磷系膨胀型阻燃剂阻燃性能的热重分析[J]. 林产化学与工业,2005,25(1):61-64.

Flame Retardant Finishing of Bamboo Fabric

DIN Jie^{1,2}, FENG Lin^{1,2}, WU Yi-hui³

(1.Jiangsu Vocational College of Business, Nantong 226011, China;

2.Nantong Gold Mate Textile Technology Co., Ltd., Nantong 226011, China;

3.Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The intumescent flame retardant was prepared by using diammonium hydrogen phosphate as acid source and pentaerythritol as carbon source. Bamboo fabric was finished by padding-drying-curing process. The optimized finishing solution was composed of 10% diammonium hydrogen phosphate, 2 g/L sodium chloride, 15 g/L citric acid-glyoxal, 3% pentaerythritol and 0.1% silane coupling agent KH-570. The finishing process was as follows: two dipping and two padding, pre-baking for 3 min at 100 °C, curing for 3 min at 135 °C. The flame retardant bamboo fiber could form a dense carbon layer after burning. The flame retardant effect was good, but the washing resistance was poor.

Key words: flame retardant finishing; bamboo fiber; diammonium hydrogen phosphate; pentaerythritol

欢迎订阅 2019 年《纺织标准与质量》

《纺织标准与质量》是中国纺织工业联合会主管、中国纺织科学研究院有限公司主办,面向全国纺织服装企、事业单位和质量技术监督、检验检疫、内外贸、军工、轻工、消防、商业及大中院校的科技期刊,纺织行业 A 类学术期刊(刊号为:ISSN 1003-0611 CN11-2670/TS,逢双月 25 日出版)。

主要栏目:综述、质量公报、质量认证、品种与质量、标准研究、测试技术、仪器与计量、标准信息 and 简讯等。

定价:25.00 元/册,150 元/年(含邮资、包装费)。

订阅方法:本刊为自办发行,订阅者可在中国纺织科学研究院有限公司官网(<http://www.cta.com.cn>)上下载或向编辑部索要订阅单,填写后将订单通过电子邮件或传真传回。可通过银行、微信、支付宝或邮局等方式支付刊款(请注明“《纺织标准与质量》订刊款”)。

联系方式:

电话:(010)65003779

65987317

传真:(010)65987317

电子邮箱:mag@cta.com.cn

银行汇款:

开户名:中国纺织科学研究院有限公司

开户银行:工行北京八里庄支行

账号:020 000 380 901 441 588 4

邮局汇款:

地址:北京朝外延静里中街 3 号纺科院内东楼 1103 室
(100025)《纺织标准与质量》编辑部

邮寄方式:

邮局平邮(免邮费),邮局挂号(每年 30 元挂号费),快递到付。

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告