

75125.26

内 部 资 料
仅供系统内使用

纺织工艺技术专题文献选编

阻燃剂及纺织品的阻燃整理



四川省纺织厅科技情报中心站

一九九七年六月



中纺院图书馆ZL0117

4094

目 录

1、综述

1) 阻燃纺织品市场开发潜力巨大	1
2) 纤维及其制品的阻燃	2
3) 纤维制品的防火阻燃整理	5
4) 织物阻燃技术	14
5) 纺织产品的阻燃整理	16
6) 日本的纺织品阻燃技术	20
7) 织物阻燃整理现状及发展趋向	23
8) 阻燃纤维的二次整理	28
9) 纤维素纤维半耐久性阻燃剂的应用	33
10) 耐高温阻燃织物的开发	38

2 阻燃剂

11) 阻燃剂选择的原则	42
12) 无毒无刺激性的纤维用防火阻燃剂系列	48
13) 新型的苯乙烯共聚物阻燃剂	51
14) 溴代磷酸酯酰胺阻燃剂	55
15) CFR-201 阻燃整理剂的应用	56
16) 阻燃剂六溴苯	58
17) 阻燃剂四溴苯酚	63

3 纺织品阻燃整理

18) 阻燃剂及阻燃装饰用布	67
19) 阻燃剂与亲水剂在涤纶织物上同浴整理	73
20) 棉制品阻燃剂NP-109	77
21) 高强涤纶织物的阻燃整理	80
22) 涤纶阻燃剂的生产及应用	84
23) 含锌阻燃剂对毛织物的阻燃整理	87
24) 棉/腈纶混纺阻燃织物的生产	90
25) 95205 阻燃窗帘绸的加工工艺	93
26) 汽车装饰用阻燃纺织品的开发	94
27) 棉和涤纶混纺织物整理中磷、硼阻燃的协同效应	96
28) PVA-PVC 共混纤维及薄膜阻燃性能	99
29) 磷腈化合物在纤维阻燃中的应用	103
30) 真丝绸阻燃整理的进展	107
31) 稀土元素在纯棉织物阻燃整理中的应用	112
32) 腈纶纤维及其织物的阻燃性	115

阻燃纺织品市场开发潜力巨大

我国阻燃纺织品的研制、开发工作经过多年努力已经取得了相当大的进展。阻燃改性纤维和后整理阻燃加工的研制、生产都相当活跃，工艺日趋成熟。目前国内一些大的宾馆、饭店等公共场所以及汽车、火车、飞机等装饰装修所需阻燃纺织品已大量由国产替代进口。

1995年3月29日，国家技术监督局和国家建设部联合颁布了《建筑内部装修设计防火规范》。1995年6月9日，公安部、国内贸易部和纺织总会联合发布了《关于积极推广使用阻燃织物并加强生产经营监督管理》的通知。由此看来阻燃纺织品的推广使用已受到政府和社会的关注，需求前景看好，市场开发潜力巨大。

(1) 汽车市场的需求量

根据2010年国民经济和社会发展的总体规划，未来15年国民经济将持续快速增长，GDP增长速度“九五”期间约90%，我国汽车需求市场也相应处于快速成长时期。按国家信息中心预计，并结合专家意见综合分析，未来15年我国汽车市场的需求以及与其配套的阻燃纺织品的增长态势和需求总量是：

① 载重汽车

将按照相当于国民经济增长率的速度逐步增长，但其占汽车总需求量的比重将逐年下降。1996年保有量为49.61万辆，需求量为4.8万辆。2000年载货车的结构将向重型和轻型化方向发展。当年重型车需求量为8万辆，轻型车402万辆。中型车和微型车主要是面临更新换代，提高技术水平。中型车当年需求量35万辆，微型车10万辆。重、中、轻、微型车合计当年需求量为83万辆，按每辆车平均耗用 15m^2 装饰织物计，共需 1245万m^2 。

② 客车

随着国民经济的发展，各类客车需求量将适度增长，2000年各类客车当年需求量为57万辆。每辆客车座椅和顶蓬需装饰面料以 60m^2 计，共需 3420万m^2 。

③ 轿车

随着国民经济的快速发展和国家综合实力的大大增强，人民生活水平和物质质量将明显改善，势必使我国轿车需求进入快速增长的阶段。2000年轿车保有量约为600-700万辆，当年需求量为120-160万辆；2010年轿车保有量为2200-2700万辆，当年需求量为330-440万辆。每辆轿车平均耗用纺织品以 32m^2 计，2000年约需各类纺织品2760-3680万 m^2 ；2010年需各类纺织品8050-10120万 m^2 。

汽车内饰纺织品不仅要求柔软、豪华、美观，而且还要求阻燃、抗静电、防污以及抗起毛球等多功能，其市场前景相当广泛和诱人。

(2) 其他产业用阻燃纺织品的需求量

据有关资料表明，随着经济建设的发展，从事易燃易爆和高温作业人员的工作服，对阻燃性能的要求也越来越高。冶金部门每年需要10万余套；地矿、水电、核工业等特殊环境作业服每年需30万套，加上其它阻燃工作服的行业，估计每年我国需阻燃工作服200万套，按每套 $3.6-4.32\text{m}^2$ 计，每年需各类阻燃织物720-864万 m^2 。预计到2000年与其配套的防护材料消耗量将达6万t左右。

近年来随着旅游业的发展，高级宾馆、饭店遍布祖国大江南北，星级饭店已超过1500家，按星级饭店要求，装饰织物使用两年必须更新，而且绝大部分织物要有阻燃性能。“九五”

期间我国城乡将新建住宅12亿 m^2 ，一半，即年新建住宅2.4亿 m^2 ，装饰工程量达七亿元。同时还将新建旅游宾馆(饭店)客房20万套，改造40万张，预计装饰工程量为40-50亿元。每年大中型公共建筑竣工面积约为8000万 m^2 ，装饰工程量为30亿元；旧的大中型公共建筑也要适当改造，装饰工程量约为15亿元。我国现有商业网点近2500个，年装饰工程量在百亿元以上。另外，我国现有城市现有住宅使用面积20多亿 m^2 ，装饰工程量约为160亿元。而在装饰工程总量中，纺织品装饰工程量一般为25%，高水平的装饰工程可达40%。

除此之外，各种码头、仓库、货场等的篷布及遮盖物都要求阻燃、防水、防霉等，预计每年需求量也在10万t左右。

上述数据已充分显示出阻燃纺织品在各个领域具有很强的生命力，市场前景极其乐观，开发潜力巨大。

纤维及制品的阻燃

近年来，由于生活方式的变化，火灾次数增加，日常生活迫切需要实用的阻燃纤维及其制品。本文介绍纤维及其制品阻燃的一些基本原理。

1 燃烧机理和阻燃原理

1.1 纤维的燃烧过程

被加热的纤维，其燃烧过程从四方面来考虑：①吸热后失去了水分；②热分解；③由于可燃性气体，使之燃烧；④燃烧形成高热，使燃烧范围扩大。

1.2 纤维燃烧与纤维种类的关系

纤维燃烧与纤维种类有关，例如：聚酰胺纤维、聚酯纤维等纤维为热熔融性纤维。在火灾时，同时产生收缩与熔融现象，因而难于燃烧，各种典型纤维的燃烧性能见下表。

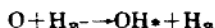
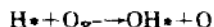
表1 以燃烧性能为依据的主要纤维分类

分 类	燃 烧 性	纤 维
不燃性纤维	不 燃 烧	玻璃纤维、金属纤维、石棉纤维、碳纤维等
难燃性纤维	遇火后燃烧，但现象自行熄灭	含氯纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、聚氯乙烯系纤维、改性纤维素等
可燃性纤维	遇火后燃烧速度较慢	聚酯纤维、聚酰胺纤维、维纶、腈纶纤维、羊毛、绢等
易燃性纤维	极易起火，燃烧速度很快	聚丙烯纤维、丙烯酸系纤维、涤纶(人造丝)场、麻等

合成纤维属难燃性纤维，在种种条件下进行染色，经各种加工剂处理，同时与异种纤维混纺、交织或复捻，最终制品较为复杂。在燃烧时，复合体中熔融性能保持，但可燃性较原始纤维显著增加。下图（见下页）为各种纤维的加热特性。

2. 燃烧的机理

燃烧时化学机理较为复杂，最简单的是氢气的燃烧。



燃烧时游离基 $\text{OH}\cdot$ 增加，此仍继续燃烧的原因。

纤维受热后，主要有三种情况：

- ① 加热后低温即分解，急剧地烧尽（例如：棉、缬索等）。
- ② 加热后初期表现为激烈分解，分解同时发生交联等，其残渣为耐性的（例如：羊毛、绢等）。
- ③ 熔融较分解为优先，分解温度较高（例如：聚酯系纤维，聚酰胺系纤维）。

3. 难于燃烧的机理

物质燃烧的必要条件为：①具有可燃物（可燃性分解气体）；②空气（氧气）；③发火温度（发火的能量）。三者缺一不可。

为阻燃最好取消全部燃烧条件，或至少去除其中的部分条件，可用下列方法考虑：

- ① 用不燃性气体对可燃性气体稀释。
- ② 用熔融覆盖使与氧气隔绝。
- ③ 吸热。
- ④ 使燃烧温度上升。主要使用添加剂。
- ⑤ 使热分解温度降低。耐纶与聚酯纤维在热分解前，经过收缩、熔融过程，但两者及热分解速度很快。为使耐纶与聚酯纤维变得难以燃烧，适用于碳化法。众所周知，对于耐纶适宜采用羟甲基硫化氢(MTU)。耐纶添加MTU后其热分解点向低温侧靠近，因而加速到达分解温度。
- ⑥ 碳化促进。适用于纤维素纤维。加热时，阻燃剂分解生成盐和水，形成所谓纤维素的脱水碳作用。在具有阻燃剂时，纤维素分解，可燃性气体挥发性焦油在燃烧时介于阻燃剂间，最后形成碳与水。

纤维素系纤维和丙烯酸系纤维采用碳化法极为有效。

- ⑦ 阻止氧化。其方法大约有三种：原子团联锁的切断；碳酸气/一氧化碳的抑制，由于碳酸气较之一氧化碳燃烧时炽热，因而尽量减少碳酸气生成；壁效果。

温度 °C	100	200	300	400	500	600
棉			分解			着火
醋酸纤维		软化	熔融	分解		着火
耐纶、尼龙6		软化	熔融	分解		着火
丙烯酸系纤维		软化	熔融	分解		着火
聚丙烯系纤维		软化	熔融	分解		着火
聚酯纤维			软化	熔融	分解	着火
羊毛			分解			着火

阻燃技术概述

阻燃技术可用以下方法分类：

- ① 发明新的合成纤维。例如杜邦公司研制的Namex纤维等。
- ② 在纤维高分子加工过程中的阻燃性能改进。
- ③ 在已有纤维制造过程中的性能改变。
- ④ 在纺织加工过程中采用混纺、混织、复捻等方法以改进燃烧性能。

限于篇幅，仅将目前已开发的某些成果（以日本为主）列举于下：

例1：“钟渊化学”等开发一种称之为“ブレバノ”的混用材料。其混用成分为：棉与丙烯酸系纤维可耐可龙·弗劳特克斯纤维。其一般的混用比率如表所示。

用 途	混 纺 比	支 数
睡 服	棉70%—30%，弗劳特克斯30%—70%	20 [〃] 30 [〃] 40 [〃]
衣服、窗帘、幔幕	棉40%—45%，弗劳特克斯60%—55%	16 [〃] 20 [〃] 30 [〃]

混纺后棉达到最高的限氧指数(LOI)而“弗劳特克斯”具有膨松性、柔软性与显色性等性能和具有高耐热性能，因而为难燃材料。

“ブレバノ”的优点为：①具有良好的防火性能：对睡服、衣着、窗帘、幔幕等各种用途均能发挥良好的防火性能。②具有良好的耐用性：原材料经洗涤后(50回)尚能保持良好的防火性能，它具有“半永久性”防火性能。③多种适用性：适用于各种支数、混纺比及织物

组织。④良好的服用性能：它与棉混纺，具有良好的吸汗性、吸湿性，防霉性。⑤良好的安全性能：经皮肤病、伤口等各种安全试验的结果证明无毒性。熔融后亦安全无毒。⑥可用氯漂白：但防火性能下降。

“ブレバノ”防火原理：①当着火时，“弗劳特克斯”碳化，同时产生不燃性气体。②不燃性物质，使棉燃烧速度下降。③碳化的“弗劳特克斯”覆盖于棉上，与空气断绝，灭火。

例2：阻燃材料“ボンバー口”，为日本“日清纺织株式会社，美合研究室”开发。

“ボンバー口”由穿着舒适的材料棉花与具有良好阻燃性的“高级一科台纶”（聚乙烯醇与聚氯乙烯共聚纤维，商名，日本制）混和物。由于“高级一科台纶”的强力较低，而它具有较好的阻燃能力，因而各支数采用比通常高一等级的棉，以提高强力，以此互补。目前已制成各种不同混和率、支数、经纬密的织物或编结物。其用途如表所示。

商 品 规 格 例 示	混和率 棉 / 科	支 数	密 度 根 / 英寸
被单罩布类	70/30	22.5"	66×58
睡 服 类	70/30	40"	120×110
衣 料 类	50/50	30"	75×70
	50/50	40"	95×70

“ボンバー口”的特征：①由于“ボンバー口”具有高度混和的棉成份，因而具有良好的吸湿性、吸水性。②阻燃性能良好，经日本防火协会认可。③经氯漂白后，仍能耐洗涤，保持良好阻燃性。④当发生大火强制燃烧时，有害气体少。⑤安全性好，穿着时对人体无毒。但“ボンバー口”在使用时有若干注意点，这是它的缺点。

纤维制品的防火阻燃整理

1 前 言

纤维制品的防火、阻燃整理涉及的范围广，整理的对象包括有法规限制的窗帘地毯等防火物品与墙壁装饰材料以及属于行政管理范畴的睡衣、床上用品、部分衣料等防火制品和汽车、铁路车辆、船舶等内装材料。特别值得注意的是，随着集体住宅的商品化、密集化，人的生命与财产因发生火灾事故受到损害的危险性有日益增大的趋势。在这种情势下，纤维制品也大量使用于非衣料领域，其在日常生活用品中所占比例不断增大，因此对纤维制品的防火、阻燃整理的要求越来越高。

本文论述纤维制品阻燃化的基本方法，并对使用的有代表性的阻燃化合物作一些说明。

2 日本和其他国家的有关法规

2.1 日本消防法规定的防燃、防火对象与纤维物品分类

日本消防法将无特定而为多数人使用的场所，为避难能力差的人使用或被容纳的设施等，

在发生大灾时将对人造成很大伤害的场所，规定为防燃防火对象(表1)，将这些场所使用的物品中着火危险大的定为“防燃物品”，规定必须具有一定标准以上的防燃性能。

表1 防燃、防火对象的范围

分 类	用 途
灭火消防和避难困难的场所	高层建设物(高度超过31米的建筑物)地下街；半地下街
主要为无特定而为多数人使用的场所	剧场、电影院、曲艺场、展览馆、大会堂、集会场；歌舞餐厅、咖啡馆、夜总会等；游戏场、舞厅；候车、候船、候机室、餐馆、饮食店等；百货商店、市场等；旅馆、饭店、寄宿所；特殊浴场
容纳老、幼、病残者的场所	医院、诊疗所、社会福利院、幼儿园、保育学校等
使用大量布幕等的场所	电视演播室、电影摄影棚
使用遮布的工地	施工中的建筑物、其他施工项目

此外，虽然消防法未加限制，但被认定为预防火灾，宜有防燃性能的物品，则列为“防燃制品”，对其使用，通过有关政府机构的通告和自治团体的条例，实行行政管理(图1)。

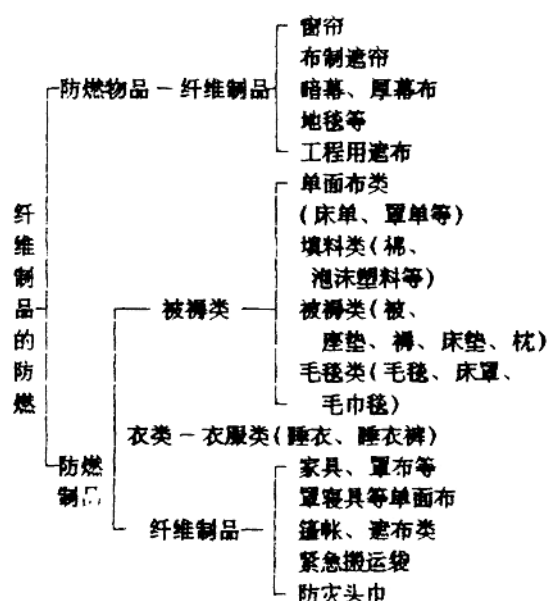


图1 纤维物品的分类

除上述纤维制品外，对其他纤维物品也有与之相关的规定。飞艇内装材料和飞机用寝具类依照航空法规(航空局耐审审查要领，昭和44，3，7修正法案)管制。铁道车辆和船舶方面

无有关法规，依照铁道监督局通告第81号（昭和44，5，15）和船舶局通告（车辆渡轮安全对策，昭和46，12，昭和47，4，1实施）实行行政管理。

在汽车方面，对美国输出的车辆必须符合美国FMVSS-302（水平法燃烧速度试验）的规定才能输出。

此外，还有自行规定的标准，例如日本玩具协会制定的修正玩具安全标准，对易燃材料有如下规定：用火口直径0.2毫米、焰长16毫米的液化石油气的火焰，对试样直接点火1秒钟，试样不会立即剧烈燃烧。

日本厚生省禁止使用有毒的阻燃整理剂。厚生省有如下有关含有有害物质的家庭用品的法律：昭和52年9月24日（昭和53，1，1实施）的法令禁止使用三（1-丙基）氯化磷（APO），昭和54年10月1日的法令禁止使用磷酸三（2，3-二溴丙）酯，昭和56年7月27日法令禁止使用磷酸双（2，3-二溴丙）酯。最近，墙壁装饰材料使用的磷酸三氯乙酯被怀疑有致癌性，已成为社会关注的焦点。

2.2 其他国家的法规

在其他国家对住宅防火也有许多法规，其中主要的是消防和建筑标准法（表2略）。

对一般消费者使用的纤维制品，各国都由管理消费品的机关（例如美国消费品安全委员会）实行行政管理，有全国性的法规和地方法令，其中很多是不同的，内容十分庞杂。

3 阻燃整理

3.1 纤维燃烧的过程

一般所谓的燃烧是指物质因氧化产生热量引起发光的现象，燃烧重复2所示的循环过程持续进行。

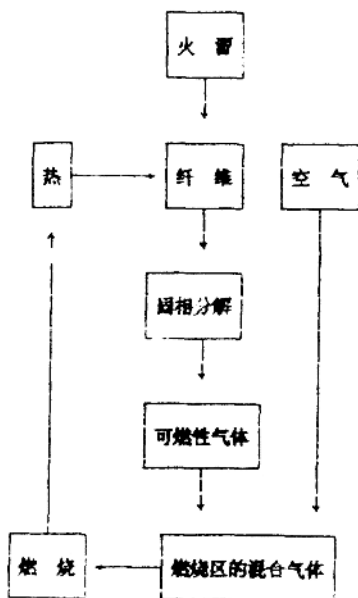


图 2

3.2 各种纤维的燃烧性

纤维按其燃烧特性(LOI值, 即限氧指数)可分为如表3所示的四类。

表 3

		LOI 值
易燃性纤维	棉	18
	粘胶纤维	19
	醋酯纤维	17
	丙烯酸系纤维	18.5
可燃性纤维	聚酯纤维	23.5
	尼纶6纤维	22
	蚕丝	23
难燃性纤维	(羊毛)	24
	改性聚丙烯腈纤维	27-29
	聚氯乙烯纤维	37-40
	聚偏二氯乙烯纤维	42-50
不燃性纤维	玻璃纤维	200

3.3 纤维的阻燃化

应当以怎样的观点进行纤维的阻燃化? 只要确切地了解燃烧性质这个问题就可迎刃而解。然而目前对燃烧性质仅凭各自的推断, 还没有充分的能力进行定量的考察, 还不能对阻燃技术作系统的归纳。

但是, 近10年来, 关于阻燃化的研究取得了相当大的进展, 已发展了多种阻燃技术的实例, 所以可以认为目前正在确定阻燃技术大型的发展方向。

有如下几种阻燃基本方法:

①提高纤维的耐热性

经过纤维改性, 开发不易氧化劣化而且分解温度高的纤维。

②用在纤维中添加无机填料之类的方法, 减少纤维的可燃性成分的比例。

③使用阻燃剂

隔绝燃烧所需的氧或是以熔层、碳化层或不燃性气; 包覆表面。

· 利用阻燃剂热分解时的吸热反应。

· 俘获燃烧时生成的活性自由基, 终止燃烧的连锁反应。

④利用阻燃性材料或复合结构保护可燃性纤维

· 制品采用夹层结构。

· 在表面涂布阻燃性或耐火性材料。

现在日本市场上有综合利用这些技术制造的许多种阻燃性纤维出售。表4列出有代表性的各种阻燃性纤维及其LOI值。

表4 日本生产的阻燃性纤维及其LOI值

纤维种类	商 标	生产厂家 (公 司)	LOI值	纤维种类	商 标	生产厂家 (公 司)	LOI值	
聚酰胺	Komface	帝人	80	波茶克勒尔 (氯乙烯、乙烯醇共聚, 再聚聚乙烯醇)	Cordelan	兴人	28-33	
线型酚醛	Kainol	Kainol	30-40					
粘 胶	高 纤	大和纺	80-82	聚 酯	Hism	东洋纺织	28-30	
	Tafpan	东洋纺织			Teteronamfra	东丽		
	Balfiam	钟 纺			Extar	帝人		
	Topilan	东邦人造丝			Trevira CS	帝人		
聚丙烯腈 (改性聚丙烯腈)	Nompa	旭化成	28-32		Parafiam	钟纺	28	
	Exlan NX	东洋纺织	23-30		Spapafiam	钟纺	29-30	
	Brotax	钟渊化学	34-36		Flamguard C	大和纺	28-29	
	Rufnan	钟纺	29-30		Nanax	可乐丽		
	Trelonamfan	东丽						
聚氯乙烷	Tehilon	帝人	35-37	棉	Phosmo	Sikibo	30-32	
	Bicron	吴羽化学			Salfa	东洋纺	28-32	
维尼纶	Bainal	可乐丽	30-35		Flamguard C	大和纺	23-32	
					Toskadyar NF	Tosko		
聚脲二氯乙烷	Salan	旭道			Proban	可乐纺/ 东洋纺		
	Kurehalon	吴羽化学				Sikibo		

注：包括现在已不生产的品种

3.4 阻燃剂成分(元素)及其使用

用于纤维阻燃整理的有效成分已知的有：含硼、磷、氮、硫、锑、氯、溴等的化合物。此外，还确定，配合使用其中两种以上的化合物，往往可以明显地提高阻燃效果。

以下简单说明主要成分(元素)的阻燃机制。

①磷化合物

磷化合物燃烧时，发生如下反应：磷酸→偏磷酸→聚磷酸。此聚合物为强酸，除形成纤维的保护膜外，还有脱水使用。因此在纤维表面形成碳素包覆膜，获得隔绝氧的效果。

②卤素化合物

一般使用氯和溴的化合物。这些化合物燃烧时产生盐酸或氢溴酸，俘获导致纤维燃烧的活性自由基，终止燃烧连锁反应。

③磷化合物 + 卤素化合物

生成卤化磷(P-X)，俘获活性自由基，此外，还有隔绝氧的效果。

④磷化合物 + 氮化合物

氮化合物能促进磷化合物受热时的缩合反应，从而形成碳素包覆膜，发挥隔绝氧的作用。

⑤锑化合物 + 卤素化合物

生成卤化锑，发挥隔绝氧和俘获活性自由基的效果。

4 阻燃加工方法

纤维制品的防火、阻燃加工，有在原丝制造阶段混入阻燃剂的方法，与阻燃性聚合物共聚的方法(原丝改性法)和纤维制品用阻燃剂后整理的方法(后整理法)。本文以下围绕后整理法介绍阻燃剂的种类与阻燃整理法的理状。表5对原丝改性法和后整理法进行了比较。

表5 原丝改性法与后整理法的优、缺点

	原丝改性法	后整理法
优点	不需特殊的后整理 可获得持久阻燃性 对手感等质量的影响小 可开发新的原丝材料	可以根据最终用途的要求调整加工程度 可同时进行防火和其他功能整理 有可有进行相当耐久性的阻燃整理(纤维素纤维、聚酯纤维) 可在短时间内开发出产品
缺点	天然纤维不可能进行阻燃改性 制造批量大，如少量生产成本会增加 需高额开发费用和较长时间	一般阻燃剂用量较多，并有强度降低、手感和色调等方面的问题

5 纤维制品的后整理阻燃法

纤维制品通过后加工进行阻燃处理，随纤维的形态、使用的整理机械有异，大致上有如下几种方法：

①浸轧法：窗帘、暗幕、衣料。

②浸渍(吸尽)法：筒子(纱)染色、汽车遮篷、窗帘(耐久阻燃整理)。

③涂布法：帆布、篷帐、工程用遮布、汽车遮篷(背面涂层)。

④喷涂法：无纺布、起圈制品、起毛制品。

5.1 合成纤维用阻燃剂的种类与特征

合成纤维用阻燃剂一般大多使用表6所示的化合物，使用其中的一种或多种复配品。典型的阻燃剂溴系化合物和磷系化合物的整理实例及其结果，如表7、表8所示。

<处理条件>

使用量：5%（对织物重）（换算成固体）

表6 合成纤维用阻燃剂的种类与特征

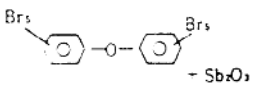
化合物	结构式(实例)	特征
磷酸氨基甲基酯、及其混合物	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RO})_n-\text{P}-\text{O}-\text{CONH}_2 \end{array}$	• 手感柔软 • 经过较长时间后,吸湿性增大 • 短时阻燃效果
聚磷酸氨基甲酸酯	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NH}_2\text{CO}-\text{P}-\text{O}-\text{CONH}_2 \\ \mid \\ \text{OA} \end{array}$	• 牢度低 • 对金属的腐蚀性小 • 短时阻燃效果
磷酸胍甲基缩合物	$\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_2\text{CNH}_2 \rightarrow \text{HCHO} \text{ 缩合}$	• 手感硬 • 短时阻燃效果
芳族磷酸酯	$\text{O}=\text{P}(\text{OR})_2-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{P}(\text{OR})_2=\text{O}$	• 经过较长时间后,染料渗化 • 耐光性好 • 持久阻燃效果
卤化脂族磷酸酯	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2)_2$	• 经过较长时间后,染料渗化 • 持久阻燃效果
环状脂肪族磷酸酯低聚物	$(\text{CH}_3\text{O})_n-\text{P}(\text{CH}_3)-\left(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{CH}_3)\right)_{2-n}$	• 水溶性,使用方便,牢度低 • 持久阻燃效果
脂环式卤素系		• 染料并用,热溶法加工用 • 持久阻燃效果
卤素系/锡系配合物		• 掺入背面涂层用
硫羰甲基缩合物	$\text{S}=\text{C}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$	• 对尼纶有效 • 短时阻燃效果

表7 溴系化合物

	缩写名	分子量	熔点 (°C)	Br (%)	吸尽量 (%)	阻燃性 (残焰) (秒)
六溴环十二烷	HBCD	642	190	75	85	1.5
四溴双酚A	TBS	544	180	59	69	6.5
+2EO	TBA-2EO	632	116	51	38	22.6
四溴双酚S	TBS	566	294	57	8	18.5
+2EO	TBS-2EO	652	235	48	12	17.5
TBA—双二溴丙基醚	TBA-DP	844	96	68	7	10.0
十溴二苯醚	DBDE	869	305	83	23	22.5

表8 磷系化合物

	缩写名	分子量	熔点 (°C)	P (%)	吸尽量 (%)	阻燃性 (残焰) (秒)
磷酸三(2-乙基己基酯)	TEHP	436	-70	7	24	9.0
磷酸三苯酯	TPP	296	49	9.5	49	9.0
磷酸三甲苯酯	TCP	367	-35	8.4	80	9.0
磷酸甲苯联苯酯	CDPP	339	-35	9.1	46	7.5

5.2 纤维素的阻燃剂种类与特征

无机系阻燃剂一般用于墙纸、家具方面的纤维制品，衣类、寝具、窗帘要求持久的阻燃性，主要使用表9中的(2)~(4)

下面列举用典型的阻燃剂丙酰胺磷的整理实例。

<处理条件>

布试样：100%棉织物

配方：丙酰胺磷

30%溶液

六羟甲基蜜胺树脂

10%溶液

催化剂
 脲
 X% 溶液
 2% 溶液
 浸轧(1浸—1轧)——干燥——固化(160℃)——碱皂洗
 <性能> (阻燃性: 45℃ 微型燃烧器法)

	碳化面积	残焰(秒)	余烬(秒)
未整理布	完全燃烧	—	—
整理布	25.3	0	0

表9 纤维素纤维用阻燃剂的种类与特征

化合物	结构式(实例)	特 征
(1)无机系阻燃剂 硼砂、磷酸铵、 磷酸氢、氨基磷酸铵		• 成本低 • 手感变化大 • 吸湿性大 • 短时阻燃效果
(2)THPC (四羟甲基氯化磷)	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ -\text{P}-\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2- & & -\text{P}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2- \\ & & \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{NH} & & \text{NH} \\ & & \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & & \\ -\text{P}-\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2- & & -\text{P}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2- \\ \parallel & & \parallel \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$	• 手感良好 • 须用 NH_3 气处理 (需特殊设备) • 对染料有限制 (适用于还原染料) • 持久阻燃效果
(3)丙酰胺磷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} & & \text{O} \\ \diagdown & \parallel & \parallel \\ & \text{PCH}_2\text{CH}_2 & \text{CNHCH}_2\text{OH} \\ \diagup & & \\ \text{CH}_3\text{O} & & \end{array}$	• 手感良好 • 可用与通常树脂一样的 工艺和条件 • 染料限制少 (适合还原和活性染料) • 持久阻燃效果
(4)氨基磷酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ -\text{P}=\text{N}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \quad n=3\sim 101$	• 防熔融整理 • 持久阻燃效果

6 阻燃剂今后的发展

纤维制品的阻燃技术正在从原丝制造阶段的阻燃化和后整理阻燃化两个方面进行开发。

在原丝制造阶段的阻燃化方面, 各纤维生产厂家正在开发一些新的材料。在后整理阻燃技术方面, 迫切要求开发合成纤维中的聚酯纤维的阻燃技术。由于纤维物性、手感、色调方面的特点, 聚酯和阳离子可染性聚酯纤维在汽车座椅、窗帘、遮帘方面的用量增长迅速。

聚酯纤维阻燃整理一直使用以六溴环十二烷(HBCD)为主要成分的阻燃剂。聚酯染色时(130℃), HBCD可以和染料一样被吸收, 但吸尽率很低, 因此导致染色机和染色布的污染。此外, 还有与阳离子可染性聚酯纤维的混纺、交织织物很难获得阻燃性的问题。对于这类织物用磷酸酯系阻燃剂的吸尽率虽高, 但其阻燃性能不佳。

因此, 对纤维制品后整理用阻燃剂和整理技术必须继续进行改进和开发。

此外, 天然纤维与合成纤维的复合纤维的阻燃整理技术以及阻燃疏水、阻燃抗静电等复合功能性整理技术的确立, 也是今后有待研究的课题。

另一方面, 从社会环境卫生的观点来看, 安全并对人体无害的阻燃剂的开发, 也是当务之急。

织物阻燃技术

目前对纺织品阻燃整理的研究越来越引起重视, 广西不少地方相继开展了对化纤原料及织物的阻燃研究。国内外阻燃整理方法归纳为两种, 一是添加型, 即在纺丝原液中添加阻燃剂混合共聚后纺丝, 使纤维本身具有阻燃, 该法多用于合成纤维如涤纶、丙纶纤维(区化纤所正着手研究阻燃丙纶纤维)等; 另一种是后整理型, 即在纤维或织物上进行阻燃整理。当然, 一些特殊产品须将以上两种方法结合进行。由于后整理法更适合于多品种、大批量生产, 因而采用较多。本文重点讨论织物的阻燃法。

阻燃产品主要要求: ①具有良好的阻燃性能; ②要有较好的耐久性; ③不影响织物手感和外观。生产工艺及质量指标应根据不同用途、不同加工方法而定。

1 几种常规的织物阻燃产品

按纤维品种分类, 织物阻燃整理分为纤维素纤维织物(棉、麻等)、羊毛织物、合成纤维织物、混纺织物阻燃整理。

1.1 纤维素纤维织物阻燃。

该类织物阻燃技术较成熟, 很多阻燃剂和阻燃工艺都适用于该织物, 柳州市床单厂先后研制生产了纯棉阻燃床上用品系列。

1.2 纯毛织物阻燃。

羊毛织物本身具有较高的回潮和含氮量, 其着火温度为570~600℃, 燃烧热低, 氧指数高。故羊毛具有较好的天然阻燃性, 大多利用锑盐或钛盐配以协效剂、助剂, 在一定温度条件下与羊毛纤维生成金属络合物均匀覆盖在纤维表面, 使氧不能与织物接触而阻燃。

1.3 混纺织物阻燃

该类织物主要以涤棉产品为代表, 由于其量大面广, 国内外都长期集中力量进行阻燃研究。虽取得一定经验, 但阻燃效果仍不够理想, 其阻燃剂和工艺也有待进一步探索, 通常是根据主副纤维含量来选择阻燃工艺, 最行之有效的办法是先对涤纶等合纤进行原液阻燃纺丝, 然后再混纺、织布、最后进行织物阻燃。

1.4 合成纤维织物阻燃

由于合成纤维疏水性大, 与阻燃体系的亲和力小, 因而其织物阻燃难度较大。目前还不

能获得象纤维素纤维织物一样优良的效果以及理想的永久性和柔软性。这类织物大多采用上涂阻燃剂的加工方法,而这种方法往往容易给织物的手感、悬垂性、光泽等性能带来影响。本所正在立项着手对丙粘交织窗帘布进行阻燃工艺研究,项目拟采用阻燃丙纶长丝与粘胶纱线交织,进而对织物阻燃处理(主要对粘胶)。这样两种阻燃法结合后达到阻燃效果,又不影响织物手感、光泽、悬垂性等。

2 织物阻燃工艺及措施

织物阻燃整理工艺要求:①选择效果优良的阻燃剂;②用现有织物染整加工设备而无须特殊装置或添加特殊设备即可进行阻燃整理;③对染色及助剂无影响。目前区内阻燃加工法主要有三种:浸轧焙烘法、浸轧涂布法、连续喷雾法。相应的设备包括轧槽、轧车、染色设备、热风拉幅机、焙烘机、各类涂布机、热定型机、喷雾器等。阻燃整理只要门幅符合要求都可进行加工。

2.1 浸轧焙烘法

2.1.1 流程:阻燃工作液配制+基布拼接→浸轧(轧余率55%~70%)1-2道→预烘→焙烘(160~190℃,2-5min)→皂洗→水洗、烘干(此法在一般染色设备上均适用)。

2.1.2 技术措施:工作液组份包括阻燃剂、树脂、催化剂、添加剂等,阻燃剂用量通常根据纤维类别、阻燃剂品种、产品指标要求和轧余率等来决定,一般在30±5%左右;加入树脂2%-8%以提高耐洗性能和阻燃效果,过多会影响手感;加入0.5%-0.2%金属盐类和酸性化合物作催化剂使阻燃剂在焙烘时迅速反应。

浸轧法主要使阻燃剂均匀分布在织物上,要注意阻燃剂体系的相溶性、避免沉淀、分层、不均等问题。焙烘是加速阻燃剂在纤维上交联或固化的关键工序,焙烘温度和时间是获得良好阻燃效果及产品手感风格的主要参数,一般温度控制在160~190℃,时间2-5min。

2.2 浸轧涂布法

区内柳州、桂平、百色均有浸轧涂布机,为双面涂层,对一些零星小厂采用的浇铸、刮刀和压延涂布法本文不再赘述。

2.2.1 流程:坯布刷毛整理

阻燃涂层浆料调配→研磨

→浸轧挤压→PVC塑化或橡胶硫化等高温

整理→冷却轧光→成品,(该生产线有PVC-2000型涂布机等)。

2.2.2 工艺及措施

对PVC涂塑阻燃整理,一般采用氧化锡及卤化物(阻燃剂含量10%-15%),在高温下生成卤化锡,在液相中促聚物——阻燃剂体系脱卤化氢和聚合物表面炭化,同时在气相中又能捕获易燃烧的HO·自由基而达到阻燃目的。对涂胶阻燃则选用 Sb_2O_3 、ZnO及锡化合物为主体阻燃剂,同时配少量硫脲、硫氰酸铵等硫化物阻燃剂,一般 Sb_2O_3 为15%-20%、ZnO为6%-8%,硫脲为0.8%-1.5%。

该阻燃法所选阻燃剂在燃烧时应具有一定程度的热不稳定性,燃烧时可释放出能与氧相结合的游离基或卤化物。另外,阻燃剂和涂层剂的相溶性要好,使涂层浆不凝聚、不破乳、不影响增稠、成品不发粘。我们在涂胶阻燃研制生产中曾出现阻燃涂层浆料结块凝固,造成粘皮辊涂不均等现象,最后整缸浆料报废,造成浪费。其中原因是由于阻燃体系中重金属高