

织 物 阻 燃 剂

中南工业大学科技情报资料室

织 物 阻 燃 剂

目 录

- 一、 纺织品阻燃剂
- 二、 氧化铈在织物阻燃剂中的应用
- 三、 阻燃纺织品的开发与应用
- 四、 纺织品的可燃性和测试标准
- 五、 织物阻燃剂的制备与应用专题文摘

纺织品阻燃剂

所谓阻燃是指能使物质在火焰中燃烧速度减缓，当离开火焰时能自动熄灭，在自动熄灭过程中允许有一定带火焰燃烧的余燃时间和不带火焰燃烧的阴燃时间，凡能达到这种效果的物质，即可称为阻燃剂。

纺织品的易燃性往往是引起火灾的重要因素之一。据美国阻燃化学学会 (FRCA) 统计，美国 1977—1978 年火灾次数中由纺织品燃烧达 21%，死亡人数占 47%，经济损失达到 15.2 亿美元，1986 年达 34 亿美元。此外，飞机、汽车等交通工具中由纺织品引起的火灾也成为一社会问题。如 1982 年我国的民航班机起火造成伤亡 51 人，主要原因是机内非金属材料阻燃性能低劣所致。

在世界各国对纺织品的有关部分有明确的阻燃要求。如美国有“可燃性织物法”对儿童睡衣、装饰布等都有阻燃要求。1984 年 6 月，日本强化了比美国更加严格的阻燃法规，在电器制品、纤维制品、汽车内装品等方面都有相适应的阻燃法规，对高层建筑、地铁、医院、饭店等地面铺设的绒毯及窗帘从 1984 年起实施严格的阻燃标准；我国近几年在航空、舰船、汽车以及宾馆、饭店对纺织阻燃提出了要求。

一、各种织物的燃烧性能

表示纤维燃烧性能的指标，通常采用氧指数 (Limiting oxygen index, 略作 LOI) 至它表示维持纤维继续燃烧所必须的最低氧气浓度，LOI 越高，就表示纤维更加难燃烧。下表列出

了几种织物的氧指数。

纤维名称	织物重量(盎司/码 ²)	LOI(%)
阿克利纶(改性晴纶纤维)	6.5	18.2
三醋酸纤维	6.5	18.4
丙纶	6.5	18.6
维纶	6.5	18.6
人造棉	6.5	19.7
棉	6.5	20.1
尼龙	6.5	20.1
涤纶	6.5	20.6
羊毛	7.0	25.2
罗维尔纤维	6.5	37.1

聚晴纶、人造棉、麻属于易燃性纤维，容易着火，燃烧速度快；涤纶、尼龙、维纶、羊毛等属于可燃性纤维，能燃烧，但速度较缓慢；含氟纤维、聚氯乙烯纤维、改性晴纶纤维属于难燃性纤维，能燃烧，但离开火焰后即自动熄灭；玻璃纤维、石棉纤维、碳素纤维等属于不燃性纤维，接触火焰时不发生明显燃烧。

二、织物阻燃的机理

阻燃是对物质燃烧过程的破坏。通常所指的纺织品的阻燃并不受

绝对不燃，而是抑制其可燃性，达到火焰不易燃烧，不蔓延，或减慢其蔓延速度，火焰离去后很快自熄的意思。阻燃剂的作用在于隔离氧的供给，破坏火焰自由基反应。

织物燃烧的理论有两种：

1 > 气体理论：织物受热时，由于织物阻燃成分的存在，产生大量不燃性气体，如 H_2O 、 N_2 、 NH_3 、 SO_2 、 HCl 等，使氧气和可燃性气体得到稀释，从而使火焰燃烧中止。

2 > 化学理论：此理论以燃烧过程中火焰反应的中断来解释阻燃作用。一般用于对合成纤维有良好作用的含溴阻燃剂，因为溴能大大降低高活性 $HO\cdot$ 基的浓度，从而使链反应中止。

织物阻燃的途径有：

1 > 聚合物原料改性。即在聚合阶段将阻燃剂作为单体与聚合物单位共聚，以提高难燃性。这种方法主要适用于聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈，它对织物强力伸度、色泽、染色牢度、手感的影响较小。

2 > 以添加剂的形式进行共混改性。即在纺织前将阻燃剂加到聚合物中，通过共混熔融，使阻燃剂均匀分散在纤维切片中，象尼龙可采用这种方法。

3 > 后整理改性。将阻燃剂制成整理浆料，通过染整工艺，对织物进行阻燃整理。目前，国外普遍采用六溴环十二烷进行阻燃，效果甚好。

4 > 通过纤维素磷酸化、磷甲基化、氯乙基化和聚酯的氧化等化学变性处理。

纺织品的阻燃剂不同于一般的阻燃剂。要求较高。首先要达到各类不同用途的纺织品的阻燃指标；经阻燃处理后不影响织物原来的

手感、外观及舒适感；而且要具有足够的耐洗涤牢度（一般需耐洗涤50次以上）；要对人体无害，不污染环境，同时，所用的药品价格不能太高。

凡含有磷、卤素元素、铝、硼、钛、锆、锑的化合物都可作阻燃剂，按照不同的机理，可分为五类。

〈一〉覆盖层机理。在达到织物燃烧温度前，在织物表面形成不燃性气相、液相或固相的覆盖层，隔绝火焰，使氧不能直接进入内部而阻止纤维燃烧。如磷、硼、硫的化合物即是用这种原理。

〈二〉不燃性气体发生机理。它在燃烧时发生类似二氧化碳、水蒸汽、氯化氢等不燃性气体，冲淡了氧和织物分解而产生的可燃性气体浓度，并由于气体的生成和热对流带走了一部分热量，因而使燃烧速度减慢，属于这类的物质有碳酸盐类、氢氧化铝等。

〈三〉自由基控制机理。燃烧是一个链锁反应，有机物在燃烧过程中产生象 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$ 那样的活性自由基，加剧燃烧。若用含卤素的有机化合物对织物进行整理，就能裂解成卤素自由基，与氢自由基相结合从而中止链反应，减缓燃烧速度。

〈四〉导热机理。钛、锆等金属化合物能导走织物上的热量，使织物温度低于燃点，起到阻燃效果。

〈五〉催化脱水机理。纤维素在热分解时，产生可燃性气体，就促进了燃烧，若用具有脱水作用的有机磷化合物处理纤维素纤维，热分解时产生不燃性气体，而分解为水和碳，达到阻燃目的。

三、织物阻燃剂的种类

按组成分类，织物阻燃剂分为：

	类 别	品 种 举 例
无机化合物	铵 盐 金属氯化物 碱金属盐	磷酸铵、氯化铵、硫酸铵 三氯化钛、三氯化铋、三氯化锑 硼酸钠、硅酸钠
有机化合物	有机磷化合物 含卤化合物 有机硫化合物	THPS、THPC、THPOH、 Pyrocoatex cp. Fyrol 76, MCC. Antiblasto 19 氯化石蜡 硫脲衍生物

按使用方法分类，可分为：

添加型	无机	{ 磷系	{ 溴系
	有机	{ 卤系	

反应型—— 乙烯化合物、含醚根化合物、含羟基化合物、含环
氧基化合物

以下着重介绍几种典型的织物阻燃剂及其处理工艺：

1、Fyrol 76 阻燃剂及其处理工艺：

由美国 stauffer 化学公司开发，它是乙烯磷酸酯和甲磷酸

二甲酯的共聚体，含22.5%的磷。这是一种气味少而澄清的水溶性液体，应用时必须与N-羟甲基丙烯酰胺结合使用，并加入类似过硫酸钾类自由基催化剂。

该阻燃剂的浸轧液由20% Fyrol 76、22% 羟甲基丙烯酰胺(60%)、0.01% 湿润剂、0.1% Chelon 100(一种乙烯二胺四醋酸钠盐)、4% 柔软剂(25%)、0.5% 过硫酸钾和53.39% 水组成。Fyrol 76的焙烘温度范围较广，可低到250°F，亦可高到450—500°F。常用温度是300~350°F，也可采用汽蒸法或 γ 射线辐射法焙固。经加工整理的纤维可应用于印花棉绒布、针织品、被单布、毛布和灯芯绒，也可用于棉/粘混纺或纯粘胶织物。

国内有的纺织研究所曾研制出相似产品SF-78，为乙烯基磷酸酯与甲基磷酸酯共聚物。

2、Sando-flam 5070 阻燃剂

由瑞士Sandoz公司开发，主要应用于聚烯烃类，特别是聚丙烯纤维的阻燃。

Sando-flam 5070是一种白色的、圆柱状粒子。65%的活性物质载于作为载体的聚乙烯上。活性物质由脂肪族/芳香族溴化物、亚磷酸盐和有机锡化物组成。其中溴、磷和锡的含量分别为32%、1%和1.5%。这种阻燃剂热稳定性好，适合于纺丝前加入聚合物内。

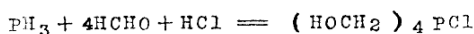
用该阻燃剂进行阻燃整理的织物，在家用洗衣机内经过10次洗涤后(每次30分钟，水洗60°C，并加入5克/升洗涤剂)其阻燃性保持不变。这种阻燃剂对纤维有轻度消光作用，消光程度随

阻燃剂加入的浓度不同而有变化，如果添加浓度在5~10%时纤维机械性能基本不受影响。

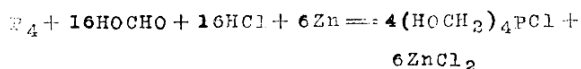
Sandoz公司开发的另一阻燃剂产品Sandoflam 5060是一种颇为有效的粘胶阻燃剂，5060的结构为：双—(2—硫代—5，5—二甲基—1，3—二氧杂磷酰)氧化物。

3、THPC 阻燃剂

它是以四羟甲基氯化磷为基础的阻燃剂，是由磷化氢、甲醛和盐酸在室温下反应而制得，其反应式为：



也可以黄磷、甲醛、盐酸、锌为原料合成。



THPC是一种结晶性化合物，喜吸湿性、毒性小、易溶于水、不溶于一般有机溶剂。它是美国南方地区研究所1950年开发的产品。一般用作棉、涤/棉等织物的阻燃剂。代表性浸轧液组成：

THPC	28.8%	TMM*	75%
尿 素	5.9%	烧 碱	2.9%
柔 软 剂	1.0%	润 湿 剂	0.1%
轧 液 率	75%		

* 三羟甲基三乙氧胺

焙烘条件为 $320^{\circ}\text{F} \times 2$ 分，焙烘后接着进行热碱液洗涤和氧化洗涤。

加工织物多用作蓬帐、衬垫或睡衣，医院用长外衣等。

4、THPOH 阻燃剂

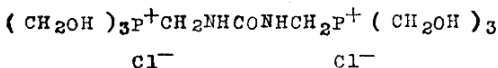
化学名：四羟甲基氢氧化磷。结构式： $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}^+\text{OH}$

为了改善阻燃织物的手感和强力损失，美国南方地区农业研究所在 THPOH 阻燃剂的基础上开发了新产品 THPOH。它是将一克分子 THPC 在冷却和搅拌条件下，慢慢加入 $0.7 - 0.9$ 克分子氢氧化钠溶液，直至 $\text{PH} = 7.0 \sim 7.5$ ，即可制得，其主要成分为 $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}^+$ 与甲醛的半缩醛 $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{O}$ 。

THPOH 阻燃剂用于棉织物和涤/棉混纺织物的阻燃整理。经处理后的织物手感好，耐洗涤，强力下降少。这类阻燃剂在棉织物的阻燃整理中占有重要地位。

5、Proban 阻燃剂及其处理工艺

普鲁本阻燃剂是一种稳定的四羟甲基氯化磷——尿素衍生物，结构式为：



它外观为清洁的液体，略有特殊气味，密度 1.30 ，沸点 $> 100^{\circ}\text{C}$ ，熔点 $< -20^{\circ}\text{C}$ ， $\text{PH} 5.0$ ，在水中溶解度无限，无闪点，活性含量 65% 。

普鲁本的制造方法：用粉碎的活性红磷通过蒸汽水解来合成磷化氢，在甲醛与选用的酸（例如盐酸）的混合液中吸收气态磷化氢生成四羟甲基氯化磷，四羟甲基氯化磷通过精心控制反应与尿素进行

缩合，产生出普鲁本预缩合物即普鲁本阻燃剂。

普鲁本阻燃剂主要用于纯棉织物的阻燃整理，经普鲁本阻燃整理的棉布强力损失比其他阻燃整理方法要小，对棉布的吸湿性和透气性影响不大，基本上保持原有性能。

普鲁本阻燃剂是由美国奥布赖—威尔逊公司于1977年开发的产品。国内已有好几家研究所、工厂进行研制或试生产。

织物在阻燃整理过程中，首先对织物施加适量的普鲁本阻燃剂，然后烘干到刚好留有普鲁本阻燃剂与氨反应所需要的适量水份，让没有阻燃剂的织物在氨熏设备中与氨起反应，氨气渗透到纤维中，将阻燃剂聚合成一种高分子量的不溶性的三维聚合物，在此聚合物中， THP^+ 原子团与含氮原子团完全交联，这种聚合物在织物纤维内部形成，夹杂在纤维当中，由于聚合物本身并不与棉纤维之间发生化学结合，因而不影响织物的各种特征。

6. THPS—氨预缩物阻燃剂及其处理工艺

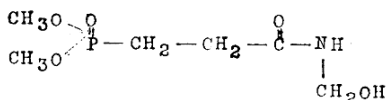
据美国《A. D. R.》85年报导，使用四羟甲基硫酸磷(THPS)使之与氨反应形成一种称为THPN的水溶性预缩物，然后将THPN连同三羟甲基三聚氰胺和尿素一起经过浸轧——干燥——烘干工序加到涤/棉织物上，再经过氧化后和水做成阻燃织物。这种织物在经过多达50次家庭洗涤和转筒烘干之后，仍能保持其阻燃性能。处理后的织物硬挺度低，气味小，且磷的固着率也较高。

制取THP盐——氨缩合物(THPN)可以由氨和一种THP盐在大约60~70℃下经过一小时的缩合而成。所使用的氨是一种液态29% NH_4OH 溶液。边搅动边将氨逐步加到THP盐中。氨与THP盐反应属于放热反应。根据加入氨的数量，加完后的温度为

30~90℃。在THP盐和氨的比例适当的情况下，这个温度一般为60~70℃。反应溶液保持温度在60~70℃一小时，然后冷却。THP盐和氨的合适的克分子比为2.5:1。

7. Pyrovatex CP 阻燃剂

化学名：N-羟甲基3-(二甲氧基膦羧基)丙酰胺。结构式：



该产品系瑞士汽巴—嘉基公司于1965年所开发，它具有较好的阻燃性能，是七十年代最为风行的棉织品阻燃剂，也可用于粘胶纤维。为增加其反应活性与耐洗涤性，常与三羟甲基三聚氰氨混合使用。国内也研制有与之类似的产品3031，化学名N-羟甲基3-(二乙氧基膦羧基)丙酰胺，还有FRC-2，化学名N-羟甲基3-(二烷氧基膦羧基)丙酰胺。

8. Pyrovatex 3762 阻燃剂及其处理工艺

瑞士汽巴—嘉基公司还开发了适用于50/50或65/35涤棉混纺织物阻燃剂Pyrovatex 3762，其主要成份是THPC的低聚物。水溶液含活性物质70%，含磷14%，浸轧液成份为：
Pyrovatex 3762 67%； 二羟甲基三聚氰胺 11%；
柔软剂 4%； 润湿剂 0.1%； 浸轧率 65%；

浸轧后进行烘干、焙烘(170—180℃)，最后洗涤去反应物质。因经Pyrovatex 3762阻燃剂处理后的织物具有恶臭，故推广应用受到一定限制。

9. Anliblare 19 阻燃剂

美国 Mobil 公司于 70 年代开发的产品，是一种环磷酸酯，适用于涤纶纤维，阻燃效果较好，耐洗，对色光与手感无影响，毒性不大。国内有单位最近研制成功的涤纶阻燃剂 FRC-1，结构与之相似。

四、织物阻燃剂的现状及发展、方向

阻燃技术的历史可追溯到三百多年前，1638 年巴黎剧院已使用阻燃处理的帆布。近代棉织物的阻燃整理是在第二次世界大战期间开始建立的，五十年代中期对羊毛和纤维素纤维的阻燃整理进行了积极的开发，六十年代对合成纤维织物的聚丙烯腈纤维进行了阻燃加工，七十年代聚酯/棉混纺织物，纯聚酯织物的阻燃整理得到发展。

据报道，国际上已有 47 个专门厂家生产 167 种阻燃剂，68 种为无机化学品，七十年代后，阻燃剂已成为助剂中仅次于增塑剂的第二大助剂。

美国是世界上使用阻燃剂最早的国家，也是生产和消费阻燃剂的国家。美国阻燃剂是五十年代后期广泛应用于工业上的，到六十年代末需求量急剧增加，七十年代至今一直保持高速发展的趋势。现在美国已有几十家公司生产阻燃剂，品种基本上是五年翻一番，1970 年为 54 种，到 1975 年已达到 100 种以上，1982 年耗用阻燃剂 2.3 万吨，较 70 年代增长 2.2 倍。

英国奥布赖—威尔逊 (Albright—Wilson) 公司是世界上规模最大的 Proban (即 THPC 类) 制造厂，年产量约 2000 吨。

日本阻燃剂的发展落后于美国，在第二次世界大战后从美国大量

引进阻燃剂合成与应用技术，阻燃事业蓬勃发展。据 CMC 统计，1973 年日本溴系阻燃剂消费量仅为 2000 吨，1983 年增加到 19000 吨，十年增长了十倍。特别畅销的是 TBA（即四溴双酚 A），1984 年产量达 1.55 万吨，占整个溴系阻燃剂的 80%，由于它是从纺丝原料开始做成阻燃纤维，能达到真正永久性阻燃，所以倍受青睐。日本 1980 年生产阻燃纤维约 5000 吨，1984 年市售有氟系、磷系、溴系及无机系四大类，其中无机系的总需求量 5.75 万吨，占整个的 64%，氟系中氟化石蜡价格低，使用量最大，生产厂家有东洋曹达、三エ（味之素子公司）及三力了——气依化学公司生产，主要用于布类防火。另外，还有松永化学工业株式会社、赤穂化成、莱依卡依盐业、鸣门盐业、第一工业制药公司、三国制炼株式会社、鹿岛工业株式会社、ナロロフワナス 研制和生产阻燃剂。日本出售的阻燃剂约有 100 余种，向南朝鲜和我国台湾省出口约 500 吨。

在 1983 年以前，西欧阻燃剂市场一直处于停滞不前的状态，1985 年西欧阻燃剂消费量为 9~10 万吨，到 1992 年将增加到 10~11 万吨。

1980 年按人口平均消耗阻燃剂为：芬兰 25.6Kg，西德 98.6Kg，瑞士 69.6Kg，美国 62.7Kg，加拿大 58.6Kg，日本 57.2Kg。

我国织物阻燃整理开始于六十年代，由于人民生活水平等情况，除对少量军用品进行阻燃整理外，阻燃技术和阻燃剂发展缓慢。八十年代初国内研制和生产的阻燃剂有三大类，40 个品种，集中在津、沪、浙江、大连等沿海地区。据调查，目前全国织物阻燃剂年产量

约千余吨，但主要用于塑料，用于织物的仅十余种品种。国内只有天津合成材料所、上海纺织科研院、大连轻化工研究所开展此项工作较早。

随着经济的发展，交通运输单位在参加了有关国际组织后，要求所用纺织品符合国际公认标准，公安部门、冶金等部门也纷纷要求改革工作服的防火性，因此，织物阻燃剂的研制工作近两年发展迅速，新品种不断出现。目前，国内阻燃效果最好的是溴系阻燃剂，但国内溴原料较紧张，价格昂贵。国内棉织物阻燃剂已有几个品种应市，如Pyrovatex CP, Proban等，今后重点应放在合成纤维上。国外阻燃腈纶早已工业化，估计世界上阻燃腈纶约占腈纶总产量4.5%，我国虽在60年代已着手研究，但至今仍为空白。

四羟甲基氯化磷（THPC）我国是于六十年代开始试制的，但现在仍没有达到应用规模。

耐15次以下洗涤的磷系半永久性阻燃剂，工艺简便，成本低，国内厂家早有生产，但在增重、手感以及强度方面不够理想，主要是配比与加工工艺上存在问题。

据有关部门估计，我国近两年阻燃织物年需求量在1500~2000万米，约需阻燃剂600~800吨，随着高层建筑的发展与人民生活水平的提高，需求量将会继续增长。

我国台湾省高雄兴建了年产15000 T /年的氯化石蜡工厂，由台湾合迪化学公司购买美国道尔化学公司技术新建，工厂建成后，预计除每年8000吨内销外，其余7000吨将供应东南亚地区。

今后，我国不能片面追求象THPC那样的高档产品而陷入困境，而忽视了半阻燃性阻燃剂在低中档产品的应用与提高。同时要在阻

燃剂的品种、产量上狠下功夫，改善生产、生产工艺、更新设备；在技术方面，解决目前手感差、强力损失严重的问题；对各类纺织品建立必要的阻燃要求法规，使阻燃织物得到推广应用。

据一些专刊报道，关于阻燃剂的结构、使用方面，又有了一些新的提法。在涂层组成物中应用；加入膨润剂提高阻燃剂在涤纶纤维上的耐久性；在再生纤维的制造过程中加入阻燃剂制成阻燃性再生纤维。

八十年代对阻燃剂提出了新的要求，人们更关心的是材料燃烧后的产物和逸出的烟气毒性大小，国外织物阻燃剂的趋势是：1）研制成本低，无毒、高效阻燃剂。2）研制多功能阻燃剂。3）研制对织物手感好、强度高、耐洗涤、极限氧指数为27的织物阻燃剂。

氧化锡在织物阻燃剂中的应用

当今, 纺织品不仅应用于衣服、毛毯、地毯等生活日用品, 而且已广泛应用在工业上。众所周知, 纺织品的易燃性, 往往是引起火灾的重要原因之一。为了确保人民生命和财产安全, 许多国家对纺织品的阻燃提出了要求, 并制订了各种阻燃标准和法规, 从纺织品的种类和使用场所来限制非阻燃织物。如美国有“可燃性织物法”, 对儿童睡衣、装饰布(如地毯、窗帘、沙发布、家俱布等)都有阻燃要求; 日本、美国、西德等一些国家, 对飞机、汽车、船舶用织物规定了阻燃标准。此外, 国防军工、特种防火作业服(如消防服、炉前工作服等)也需要阻燃。因此, 社会对阻燃纤维和织物的需求量越来越大。从而, 加速阻燃纤维和织物的生产, 就更加显示出它的重要性和迫切性。

阻燃剂是一种能明显的阻止火焰扩展的物质, 研制和开发用于各种纤维和织物的阻燃剂, 是发展阻燃织物的关键。目前, 国外对阻燃剂的开发发展迅速, 且品种繁多, 在化工助剂中居第二位。我国对阻燃剂的研制起步较晚, 但近年来也十分活跃, 取得了不少成绩。

氧化锡是一种重要的助阻燃剂。早在40年代, 美国大量的军用防热帐篷布和伪装网, 就是用锡和钛的氯化物处理的。近年来, 国外每年公布有关阻燃剂的专利大约一千余项, 其中20%左右的阻燃剂含有氧化锡, 在所有不同类型的阻燃剂中, 又以含锡阻燃剂性能为最佳。本文着重就氧化锡在阻燃剂中的应用现状及织物阻燃剂对氧化锡的要求, 作些简要阐述。

一、氧化锡的阻燃特征及织物阻燃剂对氧化锡的要求

含锡阻燃剂中常用的锡化合物, 主要是三氧化二锡, 其次是五氧