

# 真丝绸环保阻燃整理技术研究

应建维<sup>a</sup>, 刘蕊平<sup>a,b</sup>, 余志成<sup>a,b</sup>

(浙江理工大学 a.材料与纺织学院; b.生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 采用阻燃整理剂DM3070对真丝织物进行阻燃整理, 对阻燃工艺参数包括阻燃剂质量浓度、交联剂及其质量浓度、催化剂、柔软剂、焙烘温度与时间对阻燃效果的影响进行了分析和探讨, 对整理后织物的强力、白度及游离甲醛浓度进行了研究。研究结果表明: 经DM3070整理后真丝织物阻燃效果良好, 游离甲醛浓度为35 mg/kg(ppm)。真丝织物阻燃整理适宜的工艺为: DM3070阻燃整理剂300 g/L, 交联剂MF90 g/L, 催化剂C18 g/L, 柔软剂M20 g/L, 焙烘温度为170 °C、时间1 min。

关键词: 真丝绸; 阻燃整理; 磷氮协同; 低甲醛; 极限氧指数

中图分类号: TS195.5 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2012)05-0005-04

## Research on environmental flame retardant finishing technology of silk

YING Jian-wei<sup>a</sup>, LIU Rui-ping<sup>a,b</sup>, YU Zhi-cheng<sup>a,b</sup>

(a. College of Materials and Textiles; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The silk fabric was treated by the organic phosphorus flame-retardant finishing agent DM3070, and the effects of the flame retardant's concentration as well as the cross-linking agent and its concentration, catalyst, softener, curing temperature and time on the flame retardant result of silk fabric were discussed and investigated. And the strength, whiteness and free formaldehyde content of the fabric after finished were also tested. The results show that the silk fabric has a good flame retardant effect and the concentration of free formaldehyde is 35 mg/kg(ppm) after being finished by DM3070. The appropriate process parameters for the flame retardant of the silk fabric are as follows: DM3070 300 g/L, cross linking agent MF 90 g/L, catalyst C18g/L, softener M 20 g/L, curing temperature 170 °C, time 1 min.

Key Words: Silk fabric; Flame retardant finishing; Phosphorus-nitrogen synergism; Low-formaldehyde; LOI

火灾对人类生命财产具有极大的威胁, 据统计, 50 %左右的火灾是由纺织品引起的<sup>[1-3]</sup>。火灾引起的死亡事故调查结果表明, 纺织品及室内装饰品引起的火灾占第一位<sup>[4]</sup>。同时研究也发现, 可燃性纺织品燃烧时释放的有害气体对人体的危害程度大大超过阻燃性纺织品<sup>[5]</sup>。

真丝织物阻燃整理目前多采用有机磷类整理剂<sup>[6-7]</sup>, 如Hustman公司的阻燃剂CP(N-羟甲基-3-二甲氧基磷酸基丙酰胺), 整理后真丝织物阻燃效果良好, 但手感偏硬, 泛黄较严重, 游离甲醛残留高达数百ppm<sup>[8]</sup>。因此, 研制高效环保阻燃整理剂及其阻燃工艺, 开发环保型阻燃真丝产品, 具有广阔的市场前景。

本研究选用阻燃剂DM3070, 配以含氮交联剂MF组成的磷氮协同体系, 对真丝绸阻燃协同效应及其阻燃工艺参数进行优化, 取得了理想的试验效果, 样品经山东纺织科学研究院检测, 极限氧指数(LOI)为32.6 %, 游离甲醛浓度为35 mg/kg(ppm), 10次标准洗涤后LOI保持率90 %以上。

## 1 试验

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与药品

真丝02双绉, 阻燃整理剂DM3070(广东德美精细化工股份有限公司)、含氮交联剂MF(自制)、聚氨酯交联剂SH-2(化学纯, 上海环谷新材料科技发展有限公司)、催化剂C、有机硅类柔软剂M(广东德美精细化工股份有限公司)、丁烷四羧酸(BTCA)(分析纯, 无锡市中天化工有限公司)和次亚磷酸钠(SHP)(分析纯, 济南大宇化工有限公司)等。

收稿日期: 2012-02-26

基金项目: 杭州市技术创新项目(2010-182)

作者简介: 应建维(1990 - ), 女, 2009级轻化工程专业本科生。通讯作者: 余志成, 教授, yuzhicheng8@yahoo.com.cn。

### 1.1.2 试验仪器

HC-2CZ自动需氧指数测定仪(南京上元分析仪器有限公司)、P-A0/A1型轧车(杭州三锦科技有限公司)、M-6连续式定型烘干机(杭州三锦科技有限公司)、SHA-B恒温震荡水浴锅(金坛市国旺实验仪器厂)、YGO65电子式织物强力机(MINSKS公司)、WSD-3U荧光白度仪(北京康光仪器有限公司)、JSM-5610LV型扫描电镜(北京普瑞赛司仪器有限公司)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 阻燃整理工艺流程

整理液配置→织物两浸两轧(轧液率90%)→预烘→焙烘→水洗(40℃, 5 min)→冷水(10 min)→烘干。

#### 1.2.2 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》标准进行测试。

#### 1.2.3 游离甲醛含量测定

按GB/T 2912.1 - 1998《纺织品 甲醛的测定》测量织物游离甲醛含量。

#### 1.2.4 白度测定

在WSD-3型全自动荧光白度仪上测定织物的蓝光白度。

#### 1.2.5 断裂强力测试

按GB/T 3921.3 - 1997《纺织品织物拉伸性能断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》，在YGO65电子式织物强力机上进行测试。

#### 1.2.6 SEM测试

使用日本JEOL公司JSM-5610LV型扫描电镜，观察真丝及阻燃整理真丝织物燃烧后灰烬的SEM照片。

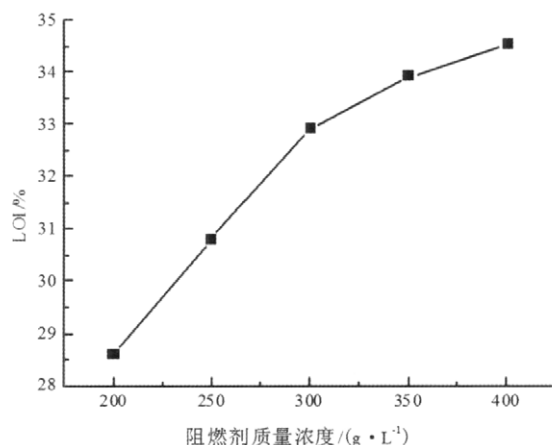
## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃剂DM3070质量浓度对真丝绸阻燃效果的影响

由图1可知，真丝织物经阻燃整理剂DM3070整理后，LOI由原来的23.4%增加到28.6%以上，而且随着阻燃剂质量浓度增加，LOI逐渐增加，阻燃效果提升。这是因为随着阻燃剂质量浓度增加，有更多的阻燃剂分子在催化剂的作用下，借助于交联剂与真丝纤维发生共价键结合。当DM3070质量浓度为300 g/L时，LOI达到32.9%，继续提高整理剂质量浓度，LOI增加不明显。从经济效益考虑，DM3070质量浓度取300~350 g/L比较合适。

### 2.2 交联剂及其增效作用

DM3070为反应型有机磷阻燃整理剂，必须借助于交联剂与真丝纤维结合，从而获得持久的阻燃效



交联剂MF 90 g/L，催化剂C 18 g/L，柔软剂M 30 g/L，两浸两轧，轧余率为90%，100℃预烘，165℃焙烘3 min，水洗烘干。原布的LOI为23.4%

图1 DM3070质量浓度对真丝绸阻燃效果的影响

Fig.1 Effect of concentration of DM3070 on flame retardant of silk fabric

果。选用交联剂MF、聚氨酯交联剂SH-2和BTCA + SHP 3种不同交联剂对真丝织物阻燃整理，结果如表1所示。

表1 交联剂对真丝阻燃效果的影响

Tab.1 Effect of cross linking agent on flame retardant of silk fabric

| 交联剂        | LOI/% | 游离甲醛/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 白度    |
|------------|-------|-----------------------------|-------|
| 含氮交联剂MF    | 32.9  | 35                          | 63.75 |
| 聚氨酯交联剂SH-2 | 30.2  | 0                           | 70.05 |
| BTCA + SHP | 28.3  | 0                           | 71.73 |

注：DM3070 300 g/L，交联剂MF 90 g/L，聚氨酯40 g/L，BTCA 180 g/L，SHP 90 g/L。原布的白度为77.41。

从表1可知，不同交联剂对真丝织物阻燃效果影响差异很大，交联剂MF阻燃效果明显好于聚氨酯与BTCA，这是由于交联剂MF分子结构中含有大量氮元素，与阻燃剂分子中的磷起到磷氮协同效应；聚氨酯也能使DM3070与真丝纤维发生交联反应，但是由于其含氮量较低，协同效应较弱，阻燃效果较差；BTCA虽能将阻燃剂DM3070与真丝纤维交联，但由于不含氮元素，无协同效应，阻燃效果最差。

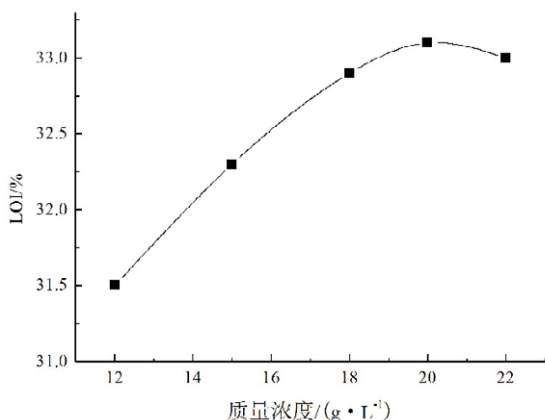
从表1还可知，不同交联剂对整理后真丝织物游离甲醛影响较大。DM3070本身不含游离甲醛，因此采用BTCA或聚氨酯做交联剂，最终真丝织物上游离甲醛为零；交联剂MF含有一定数量的羟甲基，整理后残留游离甲醛为35 mg/kg(ppm)。

从表1还可知，由于交联剂在高温焙烘过程中与真丝纤维、阻燃剂分子反应，在真丝纤维内形成网状结构，故在提高耐洗性的同时，织物手感变差，白度下降。

### 2.3 催化剂C对真丝阻燃效果的影响

催化剂C质量浓度对真丝织物阻燃效果的影响如

图2所示。从图2可知, 催化剂C质量浓度增加, 真丝织物阻燃效果提高, 这是由于交联剂MF所含活性基团活性较弱, 只有在催化剂的作用下才能使阻燃整理剂在高温焙烘过程中与真丝纤维和交联剂反应, 形成共价键结合, 促使阻燃整理剂形成磷-氮协同效应。当阻燃整理剂质量浓度超过18 g/L时, 阻燃交联反应充分, 阻燃性能提升幅度有限, 因此催化剂质量浓度取18 g/L为宜。



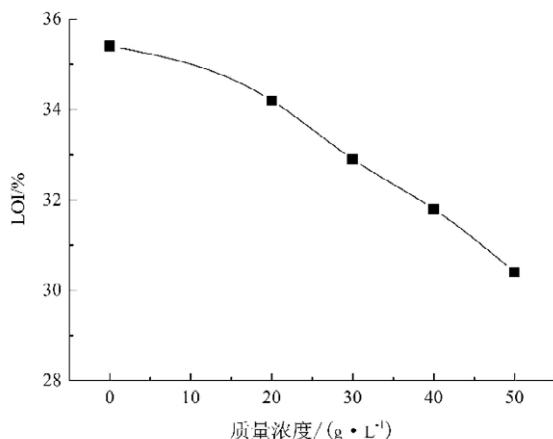
DM3070 300 g/L, 交联剂MF 90 g/L, 柔软剂M 30 g/L, 两浸两轧, 轧余率为90%, 100 预烘, 165 焙烘3 min, 水洗烘干

图2 催化剂C质量浓度对真丝阻燃效果的影响

Fig.2 Effect of catalyst C concentration on flame retardant of silk fabric

## 2.4 柔软剂对真丝阻燃效果的影响

已有研究表明, 脂肪酸缩合物或脂肪酸衍生物类柔软剂会使织物燃烧速率大大加快; 使用弱阳离子微乳型有机硅柔软剂和非离子柔软剂时, 织物具有最快的火焰传播速度; 而非离子型有机硅柔软剂则可赋予织物最低的火焰传播速度。故本试验选用非离子有机硅类柔软剂M以减少对阻燃效果的影响。柔软剂M质量浓度对真丝阻燃效果的影响如图3所示。



DM3070 300 g/L, 交联剂MF 90 g/L, 催化剂18 g/L, 两浸两轧, 轧余率90%, 100 预烘, 165 焙烘3 min, 水洗烘干

图3 柔软剂M质量浓度对真丝阻燃效果的影响

Fig.3 Effect of softener M concentration on flame retardant of silk fabric

从图3可知, 不加柔软剂时真丝织物LOI高达35.4%, 但织物手感粗糙。这是由于阻燃整理剂在催化剂作用下与交联剂、真丝纤维共价交联及部分交联剂在真丝纤维内部形成网状结构树脂沉积的结果; 加入柔软剂后, 真丝织物的手感有明显改善, 但LOI有一定程度的下降, 这是因为柔软剂会导致火焰在织物上的传播速度加快, 促使织物燃烧速率加快。故为了兼顾阻燃效果与织物手感的平衡, 柔软剂M质量浓度取30 g/L为宜。

## 2.5 焙烘条件对真丝阻燃效果的影响

焙烘温度与时间对阻燃整理效果的影响同样重要, 阻燃剂、交联剂与真丝纤维大分子共价交联反应必须在焙烘过程中完成, 因此合适的焙烘温度和焙烘时间能使反应充分, 阻燃效果及耐洗性增强, 游离甲醛质量浓度下降。焙烘温度与时间对织物阻燃性能的影响如表2所示。

表2 焙烘条件对真丝阻燃效果的影响

Tab.2 Effect of curing conditions on flame retardant of silk fabric

| 焙烘温度/ | 焙烘时间/min | LOI/% | 白度   |
|-------|----------|-------|------|
| 150   | 3        | 30.9  | 69.8 |
| 150   | 5        | 32.8  | 68.3 |
| 160   | 3        | 31.6  | 66.2 |
| 165   | 3        | 32.9  | 63.8 |
| 165   | 2        | 32.4  | 65.2 |
| 165   | 1        | 31.8  | 67.5 |
| 170   | 1        | 32.3  | 65.4 |

注: DM3070 300 g/L, 交联剂MF 90 g/L, 催化剂18 g/L, 柔软剂M 30 g/L, 两浸两轧, 轧余率90%, 100 预烘, 水洗烘干。

由表2可知, 在相同焙烘温度下, 焙烘时间增加, LOI提高, 白度降低; 在相同时间下, 焙烘温度提高, LOI提高, 白度下降。兼顾LOI与织物白度之间关系, 焙烘条件宜选择170, 1 min。

## 2.6 阻燃整理真丝织物的质量指标分析

真丝双绉经阻燃整理, 工艺参数为: DM 3070为300~350 g/L、交联剂MF为90 g/L、催化剂C为8 g/L、柔软剂M为30 g/L, 焙烘温度170、时间1 min后, 整理前后真丝织物的质量指标见表3。

表3 阻燃整理前后真丝织物的其他物理机械性能比较

Tab.3 Comparison of physical and mechanical properties of silk fabrics before and after flame resistant finishing

| 布样    | LOI/% | 断裂强力/N | 白度   |
|-------|-------|--------|------|
| 阻燃整理前 | 23.2  | 375    | 78.8 |
| 阻燃整理后 | 32.9  | 316    | 65.4 |

由表3可以看出, 阻燃整理后LOI从23.2%提高到32.9%, 具有良好的阻燃效果; 强力略有下降, 主要是因为交联剂与纤维大分子之间形成了一定量的共价

键,限制了大分子之间的移动,降低了纤维变形的能力;白度也稍有下降,这主要是因为焙烘温度过高,导致真丝泛黄。

### 2.7 SEM测试

真丝和阻燃真丝灼烧后SEM表面形貌如图4所示。由图4可知,未经阻燃整理的真丝炭渣结构松散,呈片状;阻燃整理后真丝炭渣表面致密、光滑、有一定的强度,并发生一定程度的膨胀。

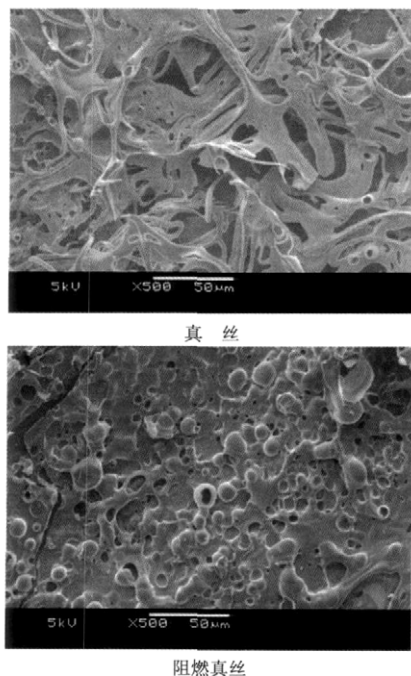


图4 真丝和阻燃真丝灼烧后的SEM图

Fig.4 SEM images of silk fabric and retardant finishing silk fabric after combustion

## 3 结 语

采用阻燃整理剂DM3070,在交联剂MF和催化剂C的共同作用下,真丝织物具有优良的阻燃效果,且游离甲醛浓度为35 mg/kg(ppm)。其优化的工艺参数为:DM 3070质量浓度为300~350 g/L、交联剂MF 90 g/L、催化剂C 18 g/L、柔软剂M 30 g/L,焙烘温度170℃、时间1 min。

### 参考文献:

- [1] NAIR G P. Flammability in textile and routes to flame retardant textiles[J]. Colourage, 2000, 47(8):27-34.
- [2] 周宏湘, 织物阻燃整理现状及发展趋向[J]. 广西纺织科技, 1995, 24(2):35-39.
- [3] EDWARD M, Developments in silk finishing[J]. Colourage, 2002(11):63-71.
- [4] 杜丽红, 赵书林. 阻燃纤维及其最新研究进展[J]. 天津纺织科技, 2008(1):24-27.
- [5] 田素峰, 王乐军. 阻燃抗熔融粘胶纤维-Anti-fcell(上)[J]. 纺织导报, 2006(11):66-69.
- [6] 杨玉梅, 关晋平, 陈国强. 有机磷化合物与甲基丙烯酰胺复配阻燃真丝织物[J]. 丝绸, 2012(01):1-4.
- [7] 姚庆才, 曹月珍, 徐健. 真丝阻燃整理探索[J]. 丝绸, 1989(11):24-26.
- [8] GUAN J P, CHEN G Q. Flame retardancy finish with an organophosphorus retardant on silk fabric[J]. Fire and Materials, 2006, 30(6):415-424.