

无甲醛阻燃剂 DM-1303 整理棉织物工艺优化

毛落成^{1,2}, 卢 霜², 李世琪², 郭玉良², 朱 泉^{1,*}

(1. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620;

2. 广东德美精细化工股份有限公司, 广东 顺德 528305)

摘 要:用无甲醛阻燃剂 DM-1303 整理棉织物, 设计了 L9(3⁴) 的正交试验, 用极差及方差分析法分析了影响阻燃织物性能的主要因素。结果表明其最佳整理工艺为: DM-1303 用量 400 g/L, 交联剂 DM-3522 用量 50 g/L, 焙烘温度 150 °C (烘 3 min), 工作液 pH 值 3.5, 所整理的阻燃织物具有较好的服用性能。

关键词:棉织物; 阻燃剂 DM-1303; 无甲醛; 阻燃整理; 服用性能

中图分类号: TS195.5

文献标识码: B

文章编号: 1673-0356(2016)09-0020-05

纺织品大部分都是由易燃纤维组成, 存在着火的隐患^[1], 一旦引发火灾将严重威胁人们的生命财产安全, 对纺织品阻燃处理无疑具有重要意义^[2]。棉织物是需求最多的天然纺织品, 但它具有可燃性, 因此对其进行阻燃整理非常必要。目前棉织物的阻燃整理剂主要有普鲁苯(Proban)和 Pyrovatex CP^[3-4], 这两种工艺对环境污染相对较大且整理织物甲醛含量偏高^[5], 因此开发甲醛含量低且环境污染小的阻燃剂及工艺成为当前研究的重要方向。

本文探讨了一种新型的棉持久阻燃剂 DM-1303 对棉织物的加工工艺, 该阻燃剂为一种有反应基团的磷酸酯阻燃剂, 具有磷含量高、无甲醛、阻燃效率高、耐久性好的特点, 是替代 Proban 工艺及 CP 工艺, 生产高效、环保的棉阻燃纺织品的一种助剂。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

织物: 29.2 tex × 36.4 tex 128 × 60 纯棉纱卡。

试剂: 棉用耐久阻燃剂 DM-1303、DMDHEU 树脂 DM-3522、催化剂 C-8、非离子渗透剂 DM-1232、有机硅柔软剂 0157, 所有试剂均为德美化工生产。

仪器: Rapid P-AO 小轧车(厦门 RAPID 公司), 电热恒温鼓风干燥箱(型号 DHG-9425A 上海一横科学仪器有限公司), Setra 电子天平(BL-2000S 型), 威力洗衣机(PB90-9033 型), YG(B)815D-I 型(垂直法), 织

物阻燃性能测试仪(温州大荣纺织仪器有限公司), YG(B)033A 型织物撕裂仪(温州大荣纺织仪器有限公司), YG026PC 型电子织物强力机(温州方圆仪器有限公司)。

1.2 测试方法

(1) 阻燃性能 按 GB/T 5455-1997《纺织品燃烧性能试验垂直法》测定损毁长度、续燃时间、阴燃时间。按 GB/17591-2006《阻燃织物》评定织物阻燃性能, 其中 B₁ 级要求为: 损毁长度 ≤ 15 cm, 续燃时间 ≤ 5 s, 阴燃时间 ≤ 5 s; B₂ 级要求为: 损毁长度 ≤ 20 cm, 续燃时间 ≤ 15 s, 阴燃时间 ≤ 15 s。

(2) 撕破强力 按 GB/T 3917.1-2009《纺织品织物撕破性能第 1 部分: 冲击摆锤法撕破强力》测定。

(3) 断裂强力 按 GB/T 3923.1-1997《纺织品织物拉伸性能第 1 部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定条样法》测定。

(4) 游离甲醛含量 按 GB/T 2912.1-2009《纺织品甲醛的测定第 1 部分: 游离和水解的甲醛(水萃取法)》测定。

(5) 耐洗涤性能 按 GB/T 8629-2001《纺织品试验用家庭洗涤和干燥程序》测定。

1.3 整理工艺

二浸二轧工作液, 含 300~400 g/L 阻燃剂 DM-1303、50~100 g/L DMDHEU 树脂交联剂 DM-3522、20%~40% DMDHEU 用量的催化剂 C-8(通过调整加入量控制工作液 pH 值)、2 g/L 渗透剂 DM-1232, 工艺流程为: 预烘(100 °C, 2 min) → 焙烘(150~170 °C, 3 min) → 冷水洗(1 min) → 热水洗(50 °C × 5 min) → 冷

收稿日期: 2016-07-22

作者简介: 毛落成(1982-), 男, 在读工程硕士, 主要从事印染后整理助剂应用研究。

* 通信作者: 朱 泉, 教授, E-mail: qzhu@dhu.edu.cn.

水洗(1 min)→烘干(100 ℃)。检测整理后织物的游离甲醛、断裂强力、撕破强力、阻燃性能及洗 10 次及 30 次后的阻燃性能。

1.4 正交试验设计

本试验探讨阻燃剂 DM-1303 用量、交联剂 DM-3522 用量、焙烘温度、工作液 pH 值对棉织物阻燃性能的影响。设计了 4 因素 3 水平 $L_9(3^4)$ 的正交试验,因素和水平见表 1。

表 1 因素水平表

水 平	A 阻燃剂用量 /g·L ⁻¹	B 交联剂用量 /g·L ⁻¹	C 焙烘温度 /℃	D pH 值
1	300	50.0	150	1.0
2	350	75.0	160	2.5
3	400	100.0	170	3.5

2 结果与讨论

2.1 整理织物的性能

正交试验方案与结果见表 2。

2.2 极差分析

正交试验极差分析结果见表 3、表 4、表 5、表 6。

2.3 方差分析

正交试验方差分析结果见表 7、表 8、表 9、表 10。

由表 7 可以看出,通过 F 检验,对于损毁长度,因素 A、B、C、D 都不显著,但因素 A 对洗前损毁长度有一定影响,因素 D 对洗涤 30 次后损毁长度有一定影响,且 A 水平增大损毁长度变小;因素 D 取最小水平时,洗涤 30 次以后损毁长度最小,故优化水平组合为 A3D1。

表 2 正交试验方案与结果

试 验	因素水平 组 合	指 标						
		洗前损 毁长度 /cm	洗涤 30 次 后损毁长度 /cm	游离甲醛 /ppm	经向撕破 强力保留率 /%	纬向撕破 强力保留率 /%	经向断裂 强力保留率 /%	纬向断裂 强力保留率 /%
1	A1B1C1D1	12.8	12.8	19.9	48.3	32.2	72.5	64.9
2	A1B2C2D2	13.2	12.9	44.1	42.3	39.0	81.8	80.2
3	A1B3C3D3	12.9	12.7	57.6	42.3	33.9	81.6	72.8
4	A2B1C2D3	12.1	13.4	41.5	63.8	61.9	90.4	88.1
5	A2B2C3D1	12.9	12.6	16.7	26.2	21.2	64.1	57.3
6	A2B3C1D2	12.4	13.4	58.0	48.3	45.8	86.4	82.4
7	A3B1C3D2	12.5	13.6	17.5	61.7	54.2	83.9	80.6
8	A3B2C1D3	12.2	12.4	52.5	61.7	58.5	91.6	91.0
9	A3B3C2D1	12.0	11.5	30.1	30.9	21.2	68.6	53.0

备注:续燃时间、阴燃时间均为 0 s。

表 3 损毁长度极差分析

	洗 前				洗 30 次			
	K1	K2	K3	R	K1	K2	K3	R
A	13.0	12.5	12.2	0.73	12.8	13.1	12.5	0.63
B	12.5	12.8	12.4	0.33	13.3	12.6	12.5	0.73
C	12.5	12.4	12.8	0.33	12.9	12.6	13.0	0.37
D	12.6	12.7	12.4	0.30	12.3	13.3	12.8	1.00

表 4 撕破强力保留率极差分析

	经 向				纬 向			
	K1	K2	K3	R	K1	K2	K3	R
A	44.3	46.1	51.4	7.13	35.0	43.0	44.6	9.60
B	57.9	43.4	40.5	17.40	49.4	39.6	33.6	15.80
C	52.8	45.7	43.4	9.37	45.5	40.7	36.4	9.07
D	35.1	50.8	55.9	20.80	24.9	46.3	51.4	26.60

表5 断裂强力保留率极差分析

	经 向				纬 向			
	K1	K2	K3	R	K1	K2	K3	R
A	78.6	80.3	81.4	2.73	72.6	75.9	74.9	3.30
B	82.3	79.2	78.9	3.40	77.9	76.2	69.4	8.47
C	83.5	80.3	76.5	6.97	79.4	73.8	70.2	9.20
D	68.4	84.0	87.9	19.50	58.4	81.1	84.0	25.60

表6 游离甲醛极差分析

项 目	K1	K2	K3	R
A	40.5	38.7	33.4	7.17
B	26.3	37.8	48.6	22.30
C	43.5	38.6	30.6	12.90
D	22.2	39.9	50.5	28.30

表7 损毁长度方差分析

	洗 前					洗涤 30 次				
	SS	df	MS	F	显著性	SS	df	MS	F	显著性
A	0.842	2	0.421	6.19		A	0.602	2	0.301	2.79
B	0.202	2	0.101	1.48		B	0.949	2	0.474	4.40
C	0.202	2	0.101	1.48		D	1.50	2	0.751	6.96
误 差	0.136	2	0.068	1.00		误 差	0.216	2	0.108	1.00

表8 撕破强力保留率方差分析

	洗 前					洗涤 30 次					
	SS	df	MS	F	显著性	SS	df	MS	F	显著性	
B	523.6	2	261.8	6.35		A	155.6	2	77.82	1.29	
C	143.3	2	71.64	1.74		B	383.0	2	191.5	3.17	
D	703.7	2	351.9	8.53		D	1186	2	593.1	9.83	*
误 差	82.57	2	41.28	1.00		误 差	120.7	2	60.35	1.00	

表9 断裂强力保留率方差分析

	洗 前					洗涤 30 次					
	SS	df	MS	F	显著性	SS	df	MS	F	显著性	
B	21.26	2	10.63	1.87		B	120.4	2	60.18	7.07	
C	72.93	2	36.46	6.43		C	129.2	2	64.62	7.60	
D	638.0	2	319.0	56.30	**	D	1175	2	587.9	69.10	**
误 差	11.39	2	5.693	1.00		误 差	17.02	2	8.508	1.00	

表10 游离甲醛方差分析

	SS	df	MS	F	显著性
B	743.9	2	372.0	8.90	
C	253.0	2	126.5	3.03	
D	1225.0	2	612.8	14.70	*
误 差	83.40	2	41.70	1.00	

由表10可以看出,通过F检验,对于布面游离甲醛,因素D显著,因素B有一定影响,其它因素A、C不显著。通过表6看出,B、D值增大布面游离甲醛明显升高,随B值增大,撕破强力保留率都明显下降,故为取得最大强力保留率最优组合为B1D3。

评价阻燃棉织物性能的优劣不仅要考察阻燃效果(限氧指数,损毁长度,续燃时间,阴燃时间),而且织物布面游离甲醛含量,织物强力损失程度也是产品至关重要的因素,从上述正交试验的分析看,各因素在所选用的水平范围对阻燃和耐久性能的改变相对影响较

由表8、表9可以看出,通过F检验,对于撕破、断裂强力,因素D显著,因素B、C有一定影响,因素A不显著。从表4、表5看出,pH值增大强力保留率都明显升高,因素B、C水平增大,强力保留率都明显下降,故为取得最大强力保留率最优组合为B1C1D3。

小,而对甲醛释放量和织物强力相对影响较大。综合分析以上各因素可得出 DM-1303 用于棉织物阻燃整理的最佳工艺为 A3B1C1D3,即阻燃剂 DM-1303 的用量为 400 g/L,交联剂 DM-3522 的用量为 50 g/L,焙烘温度为 150 °C,工作液 pH 值为 3.5。

2.4 最佳工艺的整理效果

为改善手感及提高撕破强力,在阻燃配方中通常还需加入一定量柔软剂或纤维保护剂。按上述最佳工艺的阻燃配方,并考察有机硅柔软剂 0157 加入与否对整理结果的影响,其结果见表 11。

表 11 最佳工艺的整理效果

项目	指标	整理配方未加 0157	整理配方中加 0157 20/g·L ⁻¹	原 布
撕破强力	经 向/N	11.3	16.4	16.0
	经向保留率/%	70.6	102.5	
	纬 向/N	7.90	13.2	13.3
	纬向保留率/%	59.4	99.2	
断裂强力	经 向/N	920.3	853.4	1 004
	经向保留率/%	91.6	85.0	
	纬 向/N	443.6	421.6	533.5
	纬向保留率/%	83.1	79.0	
手感特点		较差	良好	适中
游离甲醛含量/mg·kg ⁻¹		70	66	0
阻燃性能	损毁长度/cm	10.7	11.9	完全烧毁
	续燃时间/s	0	0	≥25
	阴燃时间/s	0	0	≥15
洗涤 30 次阻燃性能	损毁长度/cm	13.6	13.8	完全烧毁
	续燃时间/s	2.7	3.6	≥25
	阴燃时间/s	0	0	≥15

结果表明织物经阻燃剂 DM-1303 整理后,阻燃性能良好,满足 GB17591—2006 B₁ 级要求,且耐洗次数达到 30 次,布面游离甲醛为 66~70 mg/L 满足 GB18401—2001《纺织品甲醛含量的限定》中直接接触皮肤类产品(甲醛≤75 mg/L)的要求。未加柔软剂的阻燃整理后手感较差,撕破强力保留 60%~70%,断裂强力保留 80%~90%;阻燃柔软一浴整理后手感改善,撕破强力保留约 100%,断裂强力保留 80%~85%,用此方法进行阻燃整理后的棉织物仍然具有良好的服用性能。

3 结论

(1)棉用无甲醛阻燃剂 DM-1303 不含甲醛,即使目前仍旧采用含甲醛的 DMDHEU 树脂作交联剂,但加工过程中产生释放的有害甲醛气体总量已经显著减少,而且整理织物上的游离甲醛含量也明显降低。

(2)无甲醛阻燃剂 DM-1303 阻燃体系用于棉织物阻燃的最佳工艺为:阻燃剂 DM-1303 用量为 400 g/L,交联剂 DM-3522 的用量为 50 g/L,焙烘温度为 150 °C

(焙烘时间 3 min),工作液 pH 值为 3.5。实际生产中可根据具体情况作调整,如原织物强力好,对布面游离甲醛限量严格且阻燃效果要求高则可适当降低工作液 pH 值至 2.5。

(3)用最佳工艺整理的阻燃棉织物阻燃性能良好,耐洗性优良,手感柔软舒适,强力损失较小,布面游离甲醛也满足国家标准,具有较好的服用性能。

参考文献:

- [1] 王 芳,董朝红,吕 洲,等.棉织物低甲醛柔软阻燃整理[J].印染,2012,(24):24—26.
- [2] 宋秋丽.螺环磷酰四氢吡咯的合成及其对棉布的阻燃研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2014.
- [3] 杨栋梁.两种棉织物耐久阻燃整理技术的解析[J].印染,1999,(6):43—47.
- [4] Yang Charles Q.棉纺织品耐久性阻燃整理技术的最新进展(摘要)[A].第六届功能性纺织品及纳米技术应用研讨会[C].北京:2006.
- [5] 丁芸芸.棉织物耐久阻燃整理优化研究[D].青岛:青岛大学,2005.

Process Optimization of Formaldehyde-free Flame Retardants DM-1303 Finished on Cotton Fabric

MAO Luo-cheng^{1,2}, LU Shuang², LI Shi-qi², GUO Yu-liang², ZHU Quan^{1,*}

(1.College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2.Dymatic Fine Chemical Co. Ltd., Shunde 528305, China)

Abstract: The formaldehyde-free flame retardant DM-1303 was applied to cotton fabrics. The orthogonal test was designed and the main factors affecting the flame retardant properties of fabrics were discussed by range and variance analysis method. The optimal finishing process was determined as follows: DM-1303 400 g/L, cross-linking agent DM-3522 50 g/L, curing at 150 °C for 3 min, pH value of working liquid 3.5. Flame-retardant fabric finished with the optimal process had good wearability.

Key words: cotton fabric; flame retardant DM-1303; formaldehyde-free; flame retardant finishing; wearability

(上接第 15 页)

Technical Measures of Controlling the Hairiness of Ramie Yarn Sizing

ZHAO Shai-xi

(Taizhou Polytechnic College, Taizhou 225300, China)

Abstract: In order to reduce the hairiness of 27.8 tex ramie sizing yarn, by comparison of test methods, the influences of the double dipping and double pressure technology, sizing percentage, moisture rate and size formula were studied. The reasonable technology parameters were optimal selected. The experimental results showed that selecting size formula of low viscosity and good film, using high density, low return, high sizing, double dipping and double pressure, separating wet yarn sticks technology could significantly reduce yarn hairiness, and broken wrap rate could reduce to 0.6 roots per hour in a weaving machine.

Key words: ramie yarn; sizing hairiness; process optimization

《生活用纸》杂志

1993 年创刊,月刊

中国造纸协会生活用纸专业委员会承办

办刊宗旨:推进生活用纸及相关行业技术进步,促进科学管理,宣传产业政策,服务企业发展,提供国内外发展动态信息和市场产销信息。

内容:卫生纸、面巾纸、手帕纸、餐巾纸、厨房用纸、擦手纸等生活用纸;女性卫生用品、婴儿纸尿裤/片、成人失禁用品、宠物卫生用品、擦拭巾、一次性医用非织造布制品等卫生用品;相关原辅材料及设备等。

主要栏目:协会工作、行业动态、发展论坛、市场与营销、质量与管理、技术与设备、他山之石、消费与流行、环球资讯等。

本刊是国内唯一关于生活用纸行业的专业性科技类综合性刊物,内容丰富,专业性、时效性强,是生活用纸及相关行业的企业管理人员、市场营销人员、工程技术人员以及技术工人的良师益友。

本刊为月刊,每月 10 日发行,全年 12 期,并附赠 2 期增刊,大 16 开,全彩版印刷,刊号为 CN11-4571/TS,ISSN1009-9069,2017 年仍由编辑部发行,欢迎新老读者踊跃订阅。生活用纸委员会会员单位且交纳会费的免费送 2 本/期,需要更多杂志的会员单位和其他读者全年可随时订阅。

1、订费

国内企业:挂号 240 元/年(推荐采用此种邮寄方式);平

信 200 元/年(请务必确认贵司地址能够收取平信);快递 350 元/年(一月一递)。

国外及港台地区企业 700 元(美元 120)/年(含邮费,EMS 除外)。

2、联系方式

《生活用纸》发行部

联系人:王林红,罗霞

电话:010-64778186,64778187

传真:010-64778199

E-mail:cidpex@cnhpia.org

3、交款方式:通过银行或邮局交款并注明《生活用纸》订费,款到后开具正式发票。

银行转帐:

收款单位:中国制浆造纸研究院

帐号:1100 1019 5000 5305 701

开户行:中国建设银行北京宣武支行

邮局汇款:

地址:北京市朝阳区望京启阳路 4 号中轻大厦

收款人:《生活用纸》编辑部

邮编:100102