

反应型有机硼/氮阻燃剂的合成及应用

付 健, 习智华*, 王贝贝, 叶 阳, 徐宇通, 郑伟翔

(西安工程大学 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048)

摘要:以季戊四醇、硼酸、三聚氯氰、无水对氨基苯磺酸钠为原料,以苯与甲苯混合物为带水剂,以水为溶剂,以碳酸钠为 pH 调节剂合成了反应型有机硼/氮阻燃剂,并对其结构进行了表征。将合成产物对棉织物进行阻燃整理,讨论了阻燃整理对织物的阻燃性能、水洗性能、断裂强力及白度等性能指标的影响。结果表明:反应型有机硼/氮阻燃剂具有较好的阻燃效果,季戊四醇硼酸酯的阻燃效果较差。加入交联剂聚氨酯后,阻燃性和耐洗性均有所提高。经过阻燃整理后,棉织物强力和白度均有一定程度的下降。

关键词:硼/氮阻燃剂;棉织物;阻燃性;协同阻燃剂

中图分类号:TS195.2

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2017)07-0020-05

近年来,随着纺织工业的不断发展,工业用纺织品产量从 2000 年的 173.8 万 t 增长到 2010 年的 282 万 t,由纺织品引起的火灾已严重影响人们的生命财产安全,因此提高纺织品的阻燃性有着重要意义^[1-3]。传统的阻燃剂主要是卤系阻燃剂和磷系阻燃剂。卤系阻燃剂在使用时,存在多烟、释放有毒和腐蚀性气体等缺点。磷系阻燃剂研究较为成熟,但是存在发烟量大,整理后易使织物发黄和产生臭味^[4-8]。因此寻找无卤、低烟、低毒的环保阻燃剂成为人们追求的目标。

硼系阻燃剂具有优良的阻燃性能,同时还具有低毒和抑烟等特性,符合阻燃剂的无卤化、无毒化、抑烟化的发展趋势^[5-6]。无机硼系阻燃剂与织物无反应性,只能对织物做非耐久性阻燃整理,很大程度上影响织物的力学性能、表观性能。有机硼系阻燃剂与织物具有较好的反应性能,且不会影响织物的力学性能、表观性能。因此,有机硼系阻燃剂具有较好的应用前景^[7-11]。另外,氮系阻燃剂也是一种无毒阻燃剂,一般可作为膨胀型阻燃剂的气源^[5]。

本文设计合成了具有反应性的硼/氮阻燃剂,以季戊四醇、硼酸、三聚氯氰等化学物质为原料,合成一种低毒且与纤维有反应性的不含卤素的新型有机硼/氮阻燃剂,表征了中间体的结构,探究了其对棉织物的阻燃性能的影响,测试了经阻燃整理后纺织品的各项性

能指标,目的在于寻找一种经济有效的无卤反应型有机硼/氮阻燃剂。

1 试验部分

1.1 材料和试剂

材料:纯棉漂白织物(125 g/m²)

药品:硼酸(分析纯,天津市北方天医化学试剂厂);季戊四醇(分析纯,天津市福景化学试剂厂);三聚氯氰(化学纯,上海麦克林生物化学有限公司);无水对氨基苯磺酸钠(化学纯,国营东北制药总厂);碳酸钠(化学纯,西安化学试剂厂);苯、甲苯(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);交联剂水性 PU 浆 T-16C(上海市海诺生物工程有限公司)。

1.2 仪器

HD815A 水平垂直燃烧测定仪(南通宏大实验仪器有限公司);YG(B)026D-500 电子式织物强力机(温州大荣纺织标准厂);WSB-3A 智能式数字白度计(宁波纺织仪器厂);Spectrum Two-Perkin Elmer 红外光谱仪(Perkin Elmer 公司)。

1.3 反应型有机硼/氮阻燃剂的合成

1.3.1 合成路线

反应型有机硼/氮阻燃剂的合成路线如图 1 所示。

1.3.2 第一中间体的合成

以水为溶剂,苯和甲苯混合物为带水剂,将硼酸和季戊四醇各分为三份;称取其中一份硼酸和季戊四醇加入到反应器中,搅拌加热到 80 ℃,加入第二份硼酸和季戊四醇继续搅拌加热至澄清,加入第三份硼酸和季戊四醇,继续搅拌反应数小时,回流至不再有水生成。反应完成后,抽滤,减压去除带水剂(苯和甲苯混

收稿日期:2017-03-01;修回日期:2017-05-16

基金项目:大学生创新创业大赛国家级创新训练项目研究课题(1690)

作者简介:付 健(1994-),男,彝族,贵州六盘水人,在读本科生,主要研究方向:纺织品功能整理加工工艺及整理剂研究。

* 通信作者:习智华(1963-),男,陕西乾县人,副教授,主要研究方向:纺织品功能整理加工工艺及整理剂研究。

合物),烘干,得到第一中间体。

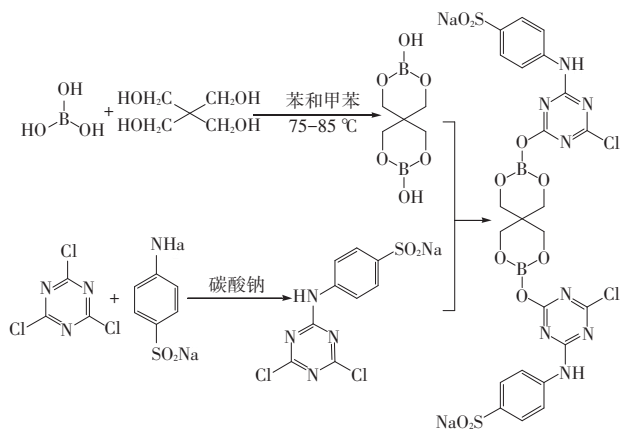


图1 目标产物的合成路线

1.3.3 第二中间体的合成

将无水对氨基苯磺酸钠用蒸馏水润湿,滴入碳酸钠溶液直至澄清。三聚氯氰溶解于去离子水中,在常温下搅拌7-10 min后,滴入澄清的无水对氨基苯磺酸钠溶液,同时进行搅拌,用碳酸钠调节pH至6-8,反应数小时后,重结晶,烘干,得到第二中间体。

1.3.4 目标产物的合成

将定量的第二中间体用适量的蒸馏水润湿、溶解并搅拌,取定量的第一中间体溶解,逐滴滴入第二中间体溶液中进行反应,用碳酸钠溶液调节pH至6-8,搅拌反应2-3 h,重结晶,烘干,即得到新型反应型有机硼/氮织物阻燃剂。

1.4 硼氮阻燃剂对织物的整理

1.4.1 未加交联剂的阻燃整理工艺

实验处方:

阻燃剂/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 120-240

pH 9-11

工艺流程:

二浸二轧(轧余率85%)→烘干(85 °C, 2-3 min)

→焙烘(150 °C, 2-4 min)。

1.4.2 加入交联剂的阻燃剂整理工艺

实验处方:

阻燃剂/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 180

交联剂/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 0-100

pH 9-11

工艺流程:

二浸二轧(轧余率85%)→烘干(80-85 °C, 2-3

min)→焙烘(150 °C, 2-4 min)。

1.5 织物性能测试

1.5.1 燃烧性能测试

按GB/T 5455-1997《纺织品阻燃性能试验垂直法》,采用HD815A型织物阻燃性能测试仪对整理前后的纯棉织物进行垂直燃烧性能测试。

1.5.2 织物白度测试

按GB/T 3979《物体色的测量方法》,采用WSB-3A智能式数字白度计对整理前后的纯棉织物进行白度测试。文中所有的白度数据均是用CIE方法测定。

1.5.3 织物拉伸性能测试

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条样法》,采用YG(B)026D-500型电子式织物强力机对整理前后的纯棉织物进行拉伸性能测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

从季戊四醇硼酸酯红外图谱(图2)中可知,3200-3400 cm^{-1} 为羟基较强的吸收峰,符合季戊四醇硼酸酯中羟基的伸缩振动峰;1020-1275 cm^{-1} 符合硼酸酯中C-O的伸缩振动峰,由于分子内部硼原子与氧原子的相互影响而使得吸收波数略低;2800-3000 cm^{-1} 为亚甲基的伸缩振动峰;1300-1500 cm^{-1} 为B-O键的伸缩振动吸收峰。综上所述,该图谱符合第一中间体季戊四醇硼酸酯的化学结构,证明该反应产物为季戊四醇硼酸酯。

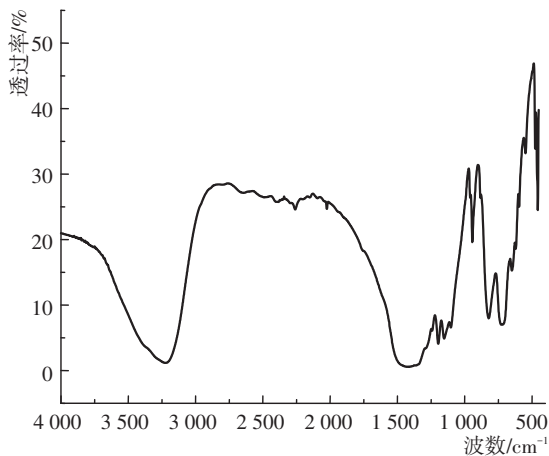


图2 季戊四醇硼酸酯的红外图谱

图3为第二中间体的红外图谱,可知1000-1200 cm^{-1} 的伸缩振动符合磺酸中-SO₂-的伸缩振动;650-980 cm^{-1} 处为1,4-取代苯基的C-H变形伸缩振动;1580-1650 cm^{-1} 的伸缩振动符合C=N的伸缩振动。综上所述,该图谱符合第二中间体化学结构。

图4为反应型有机硼/氮阻燃剂的红外图谱,可知 $1\ 500-1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动符合 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动; $1\ 190-1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动符合磺酸中 $-\text{SO}_2-$ 的伸缩振动; $700-980\ \text{cm}^{-1}$ 处为1,4-取代苯基的 $\text{C}-\text{H}$ 变形伸缩振动。综上所述,该谱图符合反应型有机硼/氮阻燃剂的化学结构。

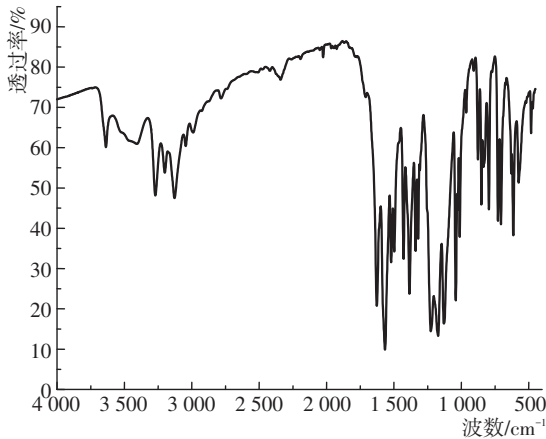


图3 第二中间体的红外图谱

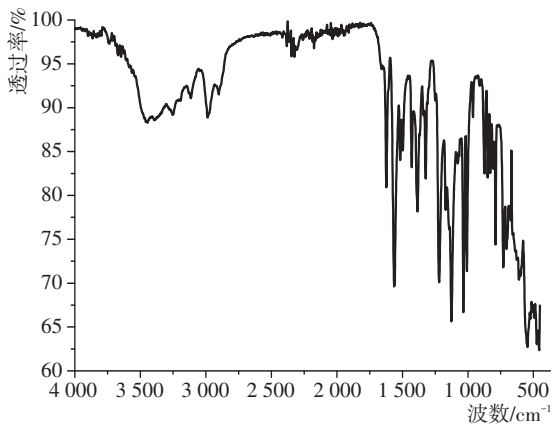


图4 反应型有机硼/氮阻燃剂的红外图谱

2.2 不同整理剂浓度对阻燃性能的影响

2.2.1 季戊四醇硼酸酯的浓度对阻燃性能的影响

将不同浓度季戊四醇硼酸酯阻燃剂按照1.4.1方法对棉织物进行整理。整理后按照1.5.1的方法进行燃烧性能测试,燃烧性能如表1所示。可看出随着季戊四醇硼酸酯浓度的增加,阻燃性能逐渐提高。当硼酸酯用量达到 $240\ \text{g/L}$ 时,阻燃效果不再提升,季戊四醇硼酸酯阻燃剂最佳用量为 $240\ \text{g/L}$ 。

2.2.2 反应型有机硼/氮阻燃剂的浓度对阻燃性能的影响

将不同浓度反应型有机硼/氮阻燃剂按照1.4.1的方法对棉织物进行阻燃整理。整理后织物按照

1.5.1的方法进行燃烧性能测试,其结果如表2所示。

由表2可以看出,随着反应型有机硼/氮阻燃剂浓度增加,阻燃效果逐渐提高,与季戊四醇硼酸酯阻燃剂阻燃效果(表1)相比,反应型有机硼/氮阻燃剂优于季戊四醇硼酸酯。因为通过给季戊四醇硼酸酯分子中引入桥基,桥基中不仅有与纤维具有反应性的三聚氯氰基团,使阻燃剂与纤维更容易结合,而且在燃烧时能够起到协同效应,使得阻燃效果有所提升。当其浓度增加至 $240\ \text{g/L}$ 时,阻燃效果不再提高。由此可见反应型有机硼/氮阻燃剂的最佳阻燃浓度为 $240\ \text{g/L}$ 。

表1 季戊四醇硼酸酯的浓度对阻燃性能的影响

序号	浓度 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	碳长 / mm	续燃时间 / s	阴燃时间 / s
1	0	300	23.5	45.0
2	60	303	17.4	38.6
3	120	225	15.2	32.1
4	180	184	11.5	28.0
5	240	185	9.3	25.1
6	280	184	9.6	25.3

表2 反应型有机硼/氮阻燃剂的浓度对阻燃性能的影响

序号	浓度 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	碳长 / mm	续燃时间 / s	阴燃时间 / s
1	0	300	15.3	55.0
2	60	186	11.8	17.2
3	120	73.5	6.1	8.3
4	180	54.3	0	0
5	240	45.7	0	0
6	280	46.2	0	0

2.3 交联剂对织物阻燃性能的影响

按1.4.2方法对棉织物进行阻燃整理,整理后按照1.5.1的方法进行燃烧性能测试,其结果如表3所示。

表3 交联剂对阻燃性能的影响

序号	浓度 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	碳长 / mm	续燃时间 / s	阴燃时间 / s
1	0	23	0	0
2	55	20	0	0
3	110	19	0	0

由表3可以看出,加入交联剂后,且随着交联剂用量的增加,碳长明显变短,阻燃剂阻燃效果明显提高。因为聚氨酯交联剂中含有大量的 N 原子,使得阻燃剂发生硼/氮协同效应比未加交联剂(表2)时更加明显。另外交联剂在阻燃剂与棉织物之间发生交联,提高了阻燃剂与棉织物的结合量。介于交联剂成本与整理效果,交联剂最佳用量为 $55\ \text{g/L}$ 。

2.4 阻燃剂对织物白度的影响

将反应型有机硼/氮阻燃剂按照 1.4.1 的方法对棉织物进行阻燃整理,整理后按照 1.5.2 的方法进行白度性能测试,其结果如表 4 所示。

表 4 阻燃剂浓度对织物白度的影响

浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	织物白度
0	89.2
60	85.0
120	83.3
180	82.4
240	82.1
280	81.0

由表 4 中数据可以看出经阻燃剂整理后织物白度有所下降,但白度下降较小。主要原因为反应型有机硼/氮阻燃剂中没有形成新的共轭系统,因此上述阻燃整理剂对织物的白度影响较小。

2.5 阻燃剂对织物强力的影响

按照 1.4.1 的方法,反应型有机硼/氮阻燃剂对织物进行阻燃整理,将整理后织物按照 1.5.3 的方法进行强力性能测试,其强力如表 5 所示。

表 5 阻燃剂对织物强力的影响

阻燃剂浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	断裂强力/N	伸长率/%
0	633	28
60-90	530	18
120-180	458	25

由表 5 可看出,经阻燃剂整理的织物与未整理的织物相比断裂强度和断裂伸长率都有一定程度的下降。经阻燃整理后,由于在纤维结构的大分子间引入了一定数量的共价键,使得纤维大分子间的相互运动受到一定的限制,受到外力作用时由于共同抵抗外力的能力较差,从而导致强力有所下降。

2.6 皂洗对织物阻燃性能的影响

2.6.1 未加交联剂时皂洗对织物阻燃性能的影响

将 240 g/L 反应型有机硼/氮阻燃剂按照 1.4.1 的方法对棉织物进行阻燃整理,皂洗后按照 1.5.1 的方法进行燃烧性能测试,其结果如表 6 所示。

表 6 未加交联剂时皂洗对织物阻燃性能的影响

序号	皂洗次数/次	碳长/mm	续燃时间/s	阴燃时间/s
1	0	52	0	0
2	5	143	12.6	18.4
3	10	254	26.8	28.3
4	15	300	43.5	51.4

由表 6 可看出,随着皂洗次数增加反应型有机硼/氮阻燃剂阻燃性能逐渐降低,当皂洗 10 次时阻燃性能

下降较大。这说明反应型有机硼氮阻燃剂与纤维之间亲和力不是很好。

2.6.2 加入交联剂时皂洗对织物阻燃性能的影响

将 55 g/L 交联剂和 240 g/L 反应型有机硼/氮阻燃剂按照 1.4.2 的方法对棉织物进行整理,皂洗后按照 1.5.1 的方法进行燃烧性能测试,其结果如表 7 所示。

表 7 加入交联剂时皂洗对织物阻燃性能的影响

序号	皂洗次数/次	碳长/mm	续燃时间/s	阴燃时间/s
1	0	32	0	0
2	5	83	6.6	11.4
3	10	154	18.8	25.3
4	15	279	36.5	45.4

由表 7 可看出,加交联剂的反应型有机硼/氮阻燃剂的阻燃性能随着皂洗次数增加有所减少,但与表 6 相比其阻燃性能损失较小。因为交联剂处理后能够与纤维发生共价交联和自身缩合成膜,从而提高阻燃织物的耐洗性。

3 结论

反应型有机硼/氮阻燃剂的阻燃性能优于季戊四醇硼酸酯,其最佳用量为 240 g/L;加入交联剂后阻燃性能优于未加交联剂的阻燃性能,交联剂最佳用量为 55 g/L;反应型阻燃剂整理的织物具有一定的皂洗性能,但皂洗性能不是很理想。加入交联剂后,耐皂洗性能有较大程度的提升;经过阻燃剂整理的棉织物强力和白度有一定程度的下降。

参考文献:

- [1] 冯 婧.阻燃纺织品[J].中国纤检,2012,(10):86-88.
- [2] 张永胜,侯爱琴.纯棉织物硼氮协同阻燃的应用研究[J].染整技术,2013,(3):41-45.
- [3] HORROCKS A R, KANDOLA B K, DAVIES P J, *et al.* Developments in flame retardant textiles-a review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88(1):3-12.
- [4] 黄 雷,胡 晖,王 飏,等.低烟无卤阻燃剂的研究进展[J].广东化工,2011,38(8):69-70.
- [5] 刘伟时,张 铁,陈珊珊,等.新型有机硼-氮阻燃剂的合成及其阻燃性能[J].合成材料老化与应用,2016,45(4):1-6.
- [6] 陈荣圻.有机硼系阻燃剂的研究与开发[J].印染助剂,2010,27(9):1-6.
- [7] 李运涛,郭荣誉,范娇娇,等.新型有机硅阻燃剂的合成及其表征[J].陕西科技大学学报,2015,33(1):90-94.

- [8] 付承臣.反应性有机硼阻燃剂的合成与应用[D].郑州:中原工学院,2010.
- [9] 陈荣圻.有机硼系阻燃剂的研发[J].印染,2010,36(16):45-48.
- [10] 赵博,赵晓云,邹璐,等.我国硼系阻燃剂的研究现状及发展趋势[J].塑料助剂,2010,(3):6-8.
- [11] 代培刚,关键玲,张阳,等.环保型阻燃剂的现状及发展趋势[J].广东化工,2011,38(6):291-292.

Synthesis and Application of Reactive Organic Boron/Nitrogen Flame Retardant

FU Jian, XI Zhi-hua*, WANG Bei-bei, YE Yang, XU Yu-tong, ZHENG Wei-xiang

(School of Textile and Material, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Reactive organic boron/nitrogen flame retardant was synthesized with pentaerythritol, boric acid, cyanuric chloride, anhydrous sodium sulfanilate as raw materials, benzene and toluene as water-carrying agent, water as solvent, sodium carbonate as pH regulator, and product structure was characterized. Flame retardant finishing of cotton fabric was carried out with synthetic products. The effects of flame retardant finishing on flame retardant properties, washing properties, breaking strength and whiteness of the finished fabric were discussed. The results showed that the flame retardant effect of reactive organic boron/nitrogen flame retardant was good, while the effect of boric acid ester was poor. After adding the crosslinking agent, flame retardancy and washing fastness were improved. After the finishing, the strength and whiteness of cotton fabric had a certain degree of decline.

Key words: boron/nitrogen flame retardant; cotton fabric; flame retardancy; synergistic flame retardant

(上接第4页)

- [9] 张阳,沈兰萍,王瑄.织物数码印花技术工序的研究进展[J].成都纺织高等专科学校学报,2016,33(4):203-205.
- [10] HEMELTJEN C, OEHME P, PURC J, *et al.* 智能灵活的纺织品数码印花预处理系统[J].国际纺织导报,2016,44(5):42-44.
- [11] 张阳,王瑄,沈兰萍.棉织物数码印花工艺[J].印染,2016,(6):31-33.
- [12] 陈志华,王玉丰,季迪,等.活性喷墨印花墨水配置及性能[J].轻工科技,2016,(4):89-91.
- [13] 张为海.微探数码印花工艺流程及人才培养的重要性[J].丝网印刷,2016,(5):40-43.
- [14] 孔佳.工业4.0背景下的服饰生产企业“智造”转型——以数码印花技术的应用为例[J].艺术科技,2016,29(2):37-38.

Development Status and Research Trends of Textile Digital Printing in China

YANG Jun¹, CHEN Zhen^{1,*}, JIANG Guo-hua², SU Jian-quan³

(1.Key Laboratory of Ecological Textile Materials & Novel Dyeing and Finishing Technology, Hunan

Provincial Education Department, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China;

2.School of Textile and Garment, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China;

3.Guangzhou Jingle Textile Co., Ltd., Guangzhou 511400, China)

Abstract: There is rapid response, elegant and fashionable pattern, process consumption reducing and discharge abatement in textile digital printing market. It is conformed to the requirements of green, intelligent and sustainable development of China's manufacturing industry. The current demand for personalized, fashionable and high quality of textile printing is satisfied. Technological innovation process of traditional printing industry is accelerated. It become an important development direction of textile printing technology. Development status of Chinese textile digital printing industry was analyzed, the advantages of digital printing was expounded, the main potential problems were pointed out, the main research directions of digital printing were introduced.

Key words: digital printing; textile; status; research trend