

纺织染整助剂

反应型 P-N 膨胀型阻燃剂的合成及其在棉织物中的应用

毋登辉, 李欣航, 赵培华*

(中北大学 材料科学与工程学院 山西 太原 030051)

摘要: 以三聚氯氰、亚磷酸三乙酯和丙三醇为原料, 合成了一种反应型 P-N 膨胀型阻燃剂三氧代(3-磷酸二乙酯-5-氯-1-三嗪)丙三醇(TTCTG), 采用 FTIR、¹HNMR、³¹PNMR、TG 对其进行了表征。通过极限氧指数(LOI)和垂直燃烧实验、TG、SEM 测试了 TTCTG 对棉纤维(CF)的阻燃改性能。结果表明, TTCTG 的热稳定性良好。当 TTCTG 质量浓度为 200 g/L 时, 阻燃整理后棉织物(TTCTG200-CF)的 LOI 为 27.3%, 阻燃等级可达国家标准 B1 级, 同时仍能保持良好的力学性能。TTCTG 在 284 °C 便能促进棉织物快速分解成炭, 700 °C 下的残炭率高达 48.6%。TTCTG200-CF 燃烧后, 其表面形成了致密的膨胀炭层, TTCTG200-CF 具有良好的阻燃性能。水洗 20 次后, TTCTG200-CF 的阻燃等级仍可达 B1 级, LOI 可达 26.4%, TTCTG 与棉纤维通过共价键相连接而融为一体, 赋予棉纤维优良持久的阻燃性能。

关键词: P-N 膨胀型阻燃剂; 反应型; 棉纤维; 阻燃性能; 耐水性能; 纺织染整助剂

中图分类号: TS195.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2023)05-1136-07

Synthesis of reactive P-N intumescence flame retardant and its application in cotton fabric

WU Denghui, LI Xinhang, ZHAO Peihua*

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China)

Abstract: Trioxo(3-diethylphosphate-5-chlorine-1-triazine)glycerol (TTCTG), a novel reactive P-N intumescence flame retardant, was synthesized from cyanuric chloride, triethylphosphite and glycerol and then characterized by FTIR, ¹HNMR, ³¹PNMR and TG. The flame resistance of TTCTG on cotton fiber (CF) were further analyzed by oxygen index (LOI), vertical combustion test, TG and SEM. The results showed that TTCTG exhibited excellent thermal stability. The cotton fiber modified with TTCTG (TTCTG200-CF with the mass concentration of TTCTG 200 g/L) showed a LOI of 27.3% while still maintained good mechanical properties, and the flame resistance reached the class B1 of national standard of flame retardant fabric. TTCTG could promote the rapid decomposition of cotton fabric into char at 284 °C. The residual carbon rate at 700 °C was as high as 48.6%. After TTCTG200-CF was burned, a dense expanded carbon layer was formed on the surface, indicating excellent flame resistance. After washing 20 times, TTCTG200-CF still maintained the class B1 flame resistance with a LOI of as high as 26.4%. TTCTG was integrated with cotton fiber by covalent bond, giving cotton fiber excellent and durable flame resistance.

Key words: P-N intumescence flame retardant; reacting; cotton fabrics; flame resistance; water resistance; dyeing and finishing auxiliaries

收稿日期: 2022-08-06; 定用日期: 2022-12-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220737

基金项目: 国家自然科学基金(51603194)

作者简介: 毋登辉(1980—), 男, 博士, E-mail: 20060342@nuc.edu.cn. 联系人: 赵培华(1980—), 男, 副教授, E-mail: zph2004@163.com。

棉纤维作为自然界中最丰富的天然纤维,由于其优良的生物相容性、可染性而被广泛应用于纺织工业和人们的日常生活中,但其极限氧指数仅为18%,其自身的易燃性对人民财产和生命安全构成了巨大的威胁^[1-3],因此,棉纤维的阻燃研究具有重要的现实意义。含卤阻燃剂具有优异的阻燃性能,但其燃烧时产生的大量有毒气体严重破坏生态环境^[4-6]。目前,市场上棉纤维所用的阻燃剂大多为有机磷系阻燃剂,该类阻燃剂在生产使用过程中会释放大量的甲醛且大多不耐水洗性^[7]。因此,开发环境友好型阻燃剂是棉用阻燃剂发展的一个新趋势。

磷-氮膨胀型阻燃剂(P-N膨胀型阻燃剂)是一种以氮、磷为主要成分的复合阻燃剂,该类阻燃剂在受热时发泡膨胀,故称为膨胀型阻燃剂。它以阻燃效果好、低烟、低毒、添加量少等优点而被誉为阻燃技术的一次革命^[8-11]。其由碳源、酸源及气源组成,酸源又称脱水剂或炭化促进剂,一般是无机酸或燃烧中能原位生成酸的化合物,如磷酸、硼酸、硫酸和硫酸酯等;碳源也叫成炭剂,它是形成炭层的重要来源,主要是一些含碳量高的多羟基化合物,如淀粉、蔗糖、糊精、季戊四醇、乙二醇、酚醛树脂等;气源也叫发泡源,是含氮化合物,如尿素、三聚氰胺、聚酰胺等,该类物质在受热时能释放不燃性气体,进一步使熔融态的炭层膨胀,形成隔热性能良好的膨胀炭层^[12-15]。P-N膨胀型阻燃剂在棉纤维的阻燃应用中取得了良好的效果,但大多数是阻燃剂物理包覆于棉纤维的表面,使阻燃棉织物的阻燃耐久性较差^[16-17]。因此,研究低毒高效,能赋予棉织物持久阻燃性能的阻燃剂具有重要的意义。

三嗪类化合物无卤环保,具有丰富的氮源而常被用作优质阻燃剂。本文以三聚氯氰、亚磷酸三乙酯和丙三醇为原料,制备了含有活性基团—Cl的P-N膨胀型阻燃剂三氯代(3-磷酸二乙酯-5-氯-1-三嗪)丙三醇(TTCTG),并将TTCTG应用于棉纤维的阻燃,TTCTG分子结构中的多活性基团可与纤维素分子中的—OH发生交联反应,从而赋予棉纤维优良持久的阻燃性能。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

三聚氯氰、*N,N*-二异丙基乙胺、丙三醇、1,4-二氧六环、甲苯、丙酮、四氢呋喃、吡啶、三乙胺、

甲醇、硅油、乙酸乙酯、石油醚、乙醇、次磷酸钠,AR,上海海曲化工有限公司;氘代二甲基亚砷(DMSO-*d*₆)、氘代甲醇(CD₃OD),AR,前衍化学科技(武汉)有限公司;GF254柱层析硅胶粉,AR,烟台江友硅胶有限公司;棉织物(面密度为122 g/m²),市售。

FTIR-8400型红外光谱仪,日本Shimadzu公司;Bruker AV400型核磁共振波谱仪,瑞士Bruker公司;TG 209F3型热重分析仪,德国Netzsch公司;Motis COI型氧指数测试仪,上海燃标仪器有限公司;CZF-5水平垂直燃烧测试仪,南京江宁分析仪器有限公司;SU-1500型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;P-AO型立式小轧车,靖江市华夏科技有限公司;CN802型碳氮元素分析仪,昊亮光电仪器有限公司;XQ-1A型电子单纤维强伸度仪,上海新纤仪器有限公司;LLY-01型智能硬挺度测试仪,绍兴Yuanmore机电科技有限公司。

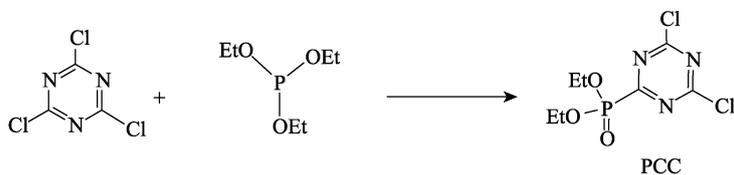
1.2 TTCTG的制备

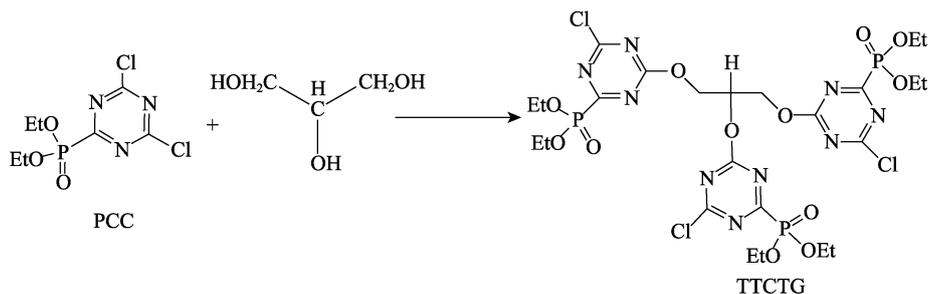
1.2.1 中间体 2-磷酸二乙酯-4,6-二氯-1,3,5-三嗪(PCC)的合成

参考文献[18],将5.52 g(0.03 mol)三聚氯氰溶于200 mL的甲苯中,在N₂保护下倒入配有温度计、机械搅拌、冷凝装置的500 mL四口烧瓶中。缓慢升温至60℃,保持温度恒定,剧烈搅拌下,将150 mL溶有5.48 g(0.03 mol)亚磷酸三乙酯的甲苯溶液缓慢滴加至四口烧瓶中,反应4 h后停止加热。将反应液冷却至室温后过滤,旋蒸,得到淡黄色油状液体7.73 g,即为中间体PCC,产率为90.1%。

1.2.2 三氯代(3-磷酸二乙酯-5-氯-1-三嗪)丙三醇(TTCTG)的合成

称取9.42 g(0.03 mol)中间体PCC溶解于200 mL 1,4-二氧六环中,倒入配有温度计、机械搅拌、冷凝装置的500 mL四口烧瓶中,缓慢升温至60℃,保持温度恒定,剧烈搅拌下,将溶有0.93 g(0.01 mol)丙三醇和3.88 g(0.03 mol)*N,N*-二异丙基乙胺的1,4-二氧六环(150 mL)缓慢滴加到四口烧瓶中,用TLC监测反应进度[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:20],8 h后冷却反应液,过滤旋蒸得黄色油状液体,用柱层析对产物进行提纯[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:20为洗脱剂],得黄色油状液体7.29 g,即为TTCTG,产率78.7%。反应路线如下所示。





1.2.3 棉织物的阻燃整理

参考文献[19], 采用乙醇与水的混合液〔 $V(\text{乙醇}) : V(\text{水}) = 1 : 1$ 〕作为溶剂, 次磷酸钠为催化剂, 其添加量为 20 g/L, 分别配制成阻燃剂 TTCTG 质量浓度为 50、100、150、200、250、300、350 g/L 的溶液, 40 °C 下将棉织物浸泡在上述溶液中 2 h, 取出后于 80 °C 预烘 5 min, 再在 160 °C 焙烘 3 min, 焙烘完成后, 用水洗涤, 室温下晾干, 制得不同阻燃剂含量阻燃整理的棉织物。制得产物分别命名为 TTCTG50-CF、TTCTG100-CF、TTCTG150-CF、TTCTG200-CF、TTCTG250-CF、TTCTG300-CF。

1.3 结构表征与性能测试

^1H NMR、 ^{31}P NMR 测试: 分别以 $\text{DMSO}-d_6$ 、 CD_3OD 为溶剂, 四甲基硅烷和浓度为 14.63 mol/L 的磷酸为内标。

TG 测试: 流动相为氮气, 流速为 20 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 从室温开始测试到 700 °C 结束。

极限氧指数(LOI)测试: 棉织物尺寸为 300 mm×58 mm, 参照国标 GB/T 5454—1997《纺织品燃烧性能试验氧指数法》进行测试。测试级别: 易燃(LOI<20%); 可燃(LOI=20%~26%); 难燃(LOI=26%~34%); 不燃(LOI>35%)。

垂直燃烧测试: 按照 GB/T 5455—1997《纺织品燃烧性能试验垂直法》测定, 其测试级别如下: B1 级(损毁长度≤150 mm, 续燃时间≤5 s, 阴燃时间≤5 s), B2 级(损毁长度≤200 mm, 续燃时间≤10 s, 阴燃时间≤10 s)。

SEM 测试: 将样品切取少量放置于样品托盘上, 喷金处理后, 放置到扫描电子显微镜内进行表面形貌分析, 电子加速电压 25 kV。

耐水性测试: 参考文献^[20]方法, 在 60 °C 水中溶解 3.0 g/L 皂粉、2.0 g/L 碳酸钠。持续搅拌洗涤 3 min, 然后用清水冲洗掉泡沫, 自然晾干, 如此操作方法操作为水洗 1 次。

拉伸强力测试: 按 GB/T3923.1—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》进行测试。

硬挺度测试: 按照国家标准 ZB W04003—87《织

物硬挺度试验方法 斜面悬臂法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TTCTG 的结构表征

TTCTG 的红外光谱见图 1。由图 1 可知, 在 846 cm^{-1} 处出现三嗪环上 C—Cl 的伸缩特征峰, 在 1028 cm^{-1} 处出现三嗪环与丙三醇相连的—C—O—C 结构的伸缩振动峰, 在 1160 cm^{-1} 处出现磷酸酯结构中 P—O 的伸缩振动特征峰, 1217 cm^{-1} 处为磷酸酯结构中 P=O 的伸缩振动峰, 在 1467 cm^{-1} 处出现三嗪环结构中 C=N 的伸缩振动峰, 1580 cm^{-1} 处出现磷酸酯与三嗪环相连的 O—P—C 键的伸缩振动峰; 2967 cm^{-1} 处为磷酸酯结构中— C_2H_5 的伸缩振动峰^[18]。以上分析初步表明, TTCTG 被成功合成。

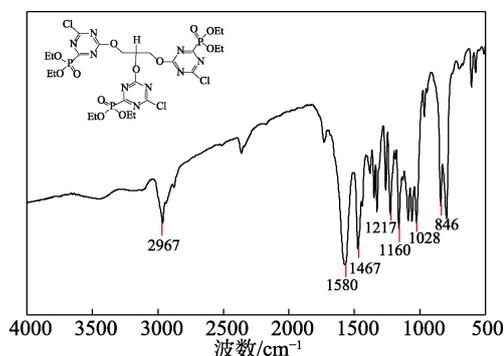


图 1 TTCTG 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of TTCTG

TTCTG 的 ^1H NMR 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, δ 1.39 处的三重峰归属于与三嗪环相连的磷酸酯基团上 6 个甲基上的 18 个质子; δ 3.43 处的单峰归属于丙三醇骨架上 2 个亚甲基的 4 个质子; δ 3.51 处的单峰归属于丙三醇骨架上 C—H 结构的单质子; δ 3.62 处的双峰归属于由三嗪环相连的磷酸酯结构中的 6 个亚甲基上的 12 个质子。以上 4 个化学位移处相对应的质子信号峰的相对积分面积比为 18 : 4 : 1 : 12, 与分子结构中氢原子实际个数之比相符。以 CD_3OD 为溶剂, TTCTG 的 ^{31}P NMR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, δ -20.23 处出现了磷酸酯结构中唯一 P 的特征吸收峰。上述结果进一步表明, TTCTG 被合成。

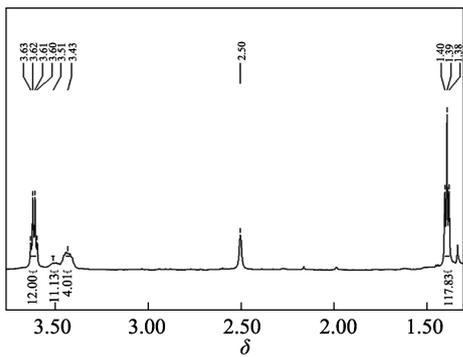


图 2 TTCTG 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 2 ¹H NMR spectrum of TTCTG

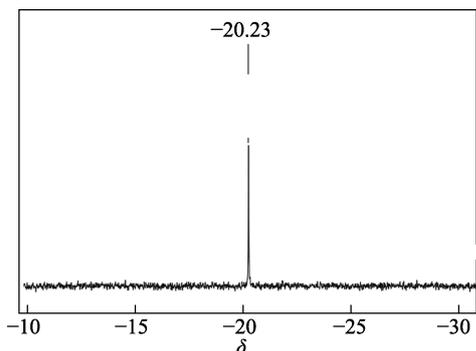


图 3 TTCTG 的 ³¹P NMR 谱图
Fig. 3 ³¹P NMR spectrum of TTCTG

2.2 TTCTG 的热稳定性分析

TTCTG 的热重分析结果见图 4。从图 4 可知, TTCTG 只有一个热分解阶段, 其初始分解温度为 121 °C, 温度达到 700 °C 时, 阻燃剂基本分解完毕, 残炭率高达 48.6%, 说明阻燃剂本身具有良好的成炭性能。由 DTG 曲线可知, TTCTG 的最大热分解速率处对应温度为 163 °C, 且分解温度范围较窄, 只有 100 °C 左右, 说明 TTCTG 能快速分解生成大量的炭保护层, 具有良好的阻燃性能。

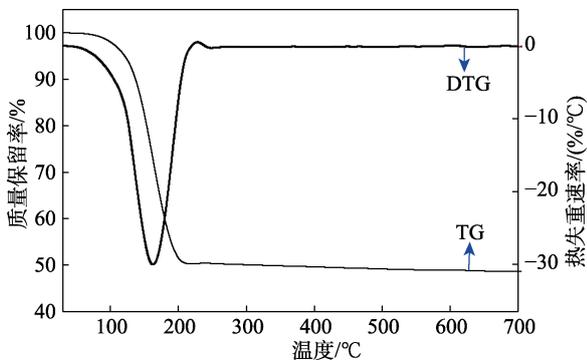


图 4 TTCTG 的热性能曲线
Fig. 4 Thermal property of TTCTG

2.3 阻燃整理棉织物的结构表征

阻燃整理后的棉织物 (TTCTG200-CF) 红外图谱见图 5。由图 5 可知, 在阻燃整理棉织物的红外

光谱中, 3300 cm^{-1} 处为棉织物基体中葡萄糖分子所含—OH 的伸缩振动峰; 2900 cm^{-1} 处为棉织物基体中葡萄糖结构单元所含 CH 或 CH_2 的伸缩振动峰, 1010 cm^{-1} 处为棉织物基体中葡萄糖结构单元所含 C—O—C 的伸缩振动峰。与未阻燃棉织物的红外图谱相比, 阻燃整理后的棉织物红外图谱在 1230、1720 和 1588 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 分别为阻燃剂 TTCTG 分子中 P=O 的伸缩振动峰、三嗪环结构中 C—N 和 C=N 的伸缩振动峰。然而, 在 827 cm^{-1} 出现了与三嗪环结构中的 C=N 键相连 C—O—C 特征峰, 这是因为 C=N 是较强的吸电子基团, 使 C—O—C 特征峰发生红移, 向低波数方向移动^[19]。通过以上分析可以看出, 阻燃剂 TTCTG 分子结构中的 C—Cl 与棉织物中的—OH 发生反应生成了 C—O—C, 说明阻燃剂是通过共价键与棉纤维连为一体。

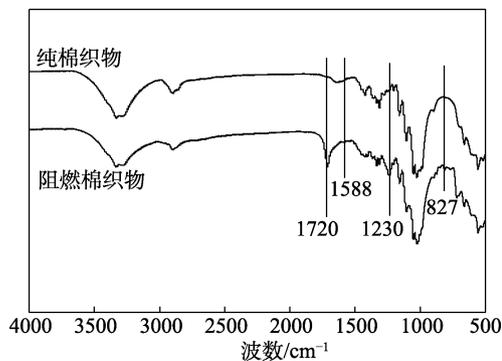


图 5 阻燃整理棉织物和纯棉织物的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of flame retardant finished cotton fabric and cotton fabric

2.4 阻燃剂用量对棉织物阻燃性能的影响

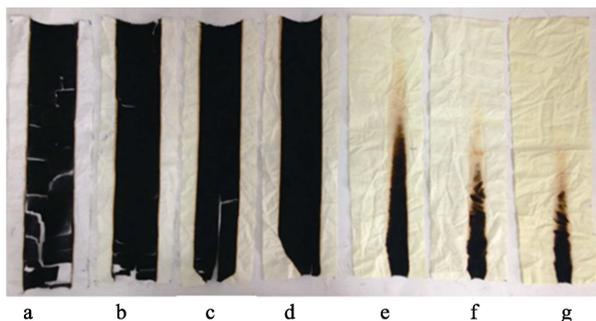
不同用量的 TTCTG 阻燃整理的棉织物 (TTCTG-CF) 的垂直燃烧测试结果见表 1, TTCTG-CF 的垂直燃烧测试效果见图 6。

表 1 不同用量 TTCTG 阻燃整理棉织物的垂直燃烧测试结果

Table 1 Results of vertical combustion tests of cotton fabrics finished with different content of TTCTG

	阻燃剂用量 (g/L)	续燃 时间/s	阴燃 时间/s	损毁 长度/mm	阻燃 级别
纯棉织物	0	37.0	2.1	—	—
TTCTG50-CF	50	5.8	0	300.0	—
TTCTG100-CF	100	3.3	0	300.0	—
TTCTG150-CF	150	2.7	0	300.0	—
TTCTG200-CF	200	0	0	136.0	B1
TTCTG250-CF	250	0	0	70.0	B1
TTCTG300-CF	300	0	0	50.7	B1

注: 一代表没有达到阻燃级别。



a—纯棉织物；b—TTCTG50-CF；c—TTCTG100-CF；d—TTCTG150-CF；e—TTCTG200-CF；f—TTCTG250-CF；g—TTCTG300-CF

图 6 不同用量 TTCTG 整理棉织物的垂直燃烧测试照片
Fig. 6 Pictures of cotton fabrics finished with different content of TTCTG after vertical combustion tests

从表 1 和图 6 可知，随着阻燃剂 TTCTG 用量的增加，TTCTG-CF 的增重率随之增加，垂直燃烧后的续燃时间、阴燃时间、残炭长度减少。当阻燃剂 TTCTG 的用量为 200 g/L 时，TTCTG200-CF 在燃烧过程中可以自熄，续燃时间和阴燃时间为 0 s，损毁长度为 136.0 mm，达到纺织品阻燃 B1 等级；继续增加阻燃剂用量，TTCTG-CF 的损毁长度逐渐减小，均可达纺织品垂直燃烧 B1 级，但当 TTCTG 的用量为 300 g/L 时，阻燃整理后的棉织物明显发黄，白度受到较大的影响。

对 TTCTG 阻燃整理的棉织物进行 LOI 测试，结果如图 7 所示。

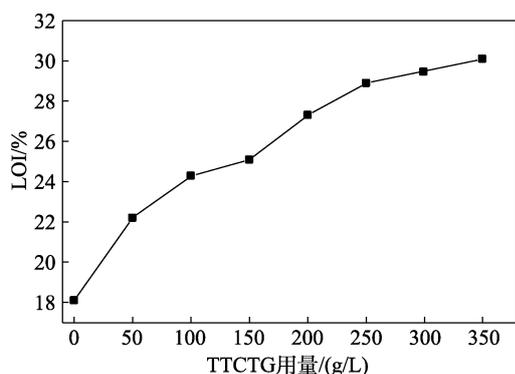


图 7 不同用量 TTCTG 阻燃整理棉织物的 LOI 测试结果
Fig. 7 LOI test results of cotton fabrics finished with different content of TTCTG

由图 7 可知，纯棉织物 LOI 为 18.1%，随着 TTCTG 用量增加，阻燃整理的棉织物 LOI 也显著增加，当 TTCTG 的质量浓度为 200 g/L 时，TTCTG-CF 氧指数可达 27.3%，即 TTCTG200-CF 可达到难燃级别。

2.5 TTCTG-CF 的力学性能测试

不同用量的 TTCTG 处理棉织物对棉织物的机械性能影响见表 2。

表 2 不同用量 TTCTG 阻燃整理棉织物的拉伸强力与硬挺度

Table 2 Tensile strength and stiffness of cotton fabrics finished with different content of TTCTG

	径向拉伸强力/N	纬向拉伸强力/N	硬挺度/mm
纯棉织物	878.7	480.4	39.6
TTCTG50-CF	864.5	470.4	41.2
TTCTG100-CF	830.1	463.8	43.5
TTCTG150-CF	816.7	455.3	44.3
TTCTG200-CF	782.3	449.7	45.7
TTCTG250-CF	732.3	433.2	47.6
TTCTG300-CF	705.5	392.6	48.2

由表 2 可知，纯棉织物纬向的拉伸强力为 480.4 N，径向的拉伸强力为 878.7 N。随着 TTCTG 用量的增加，阻燃剂对棉织物的拉伸强力的损失逐渐加大，当 TTCTG 质量浓度增加到 300 g/L 时，棉织物的拉伸强力下降幅度明显加大。织物的手感通常用硬挺度评估，纯棉织物的硬挺度为 39.6 mm，随着 TTCTG 用量的增加，阻燃棉织物的硬挺度有所上升，但上升幅度并不是很大，说明阻燃剂整理的棉织物依然能保持良好手感。综合阻燃性能和力学测试结果，阻燃剂 TTCTG 的最佳用量为 200 g/L，其阻燃整理的棉织物 TTCTG200-CF 的阻燃级别可达 B1 级，LOI 为 27.3%，达到难燃级别。同时 TTCTG200-CF 可保持良好的力学性能，径向拉伸强力可达 782.3 N，纬向拉伸强力达 449.7 N，硬挺度仍能保持 45.7 mm，具有良好的手感。

2.6 TTCTG-CF 的热稳定性能测试

对 TTCTG200-CF 进行热重测试，结果见图 8 和表 3。

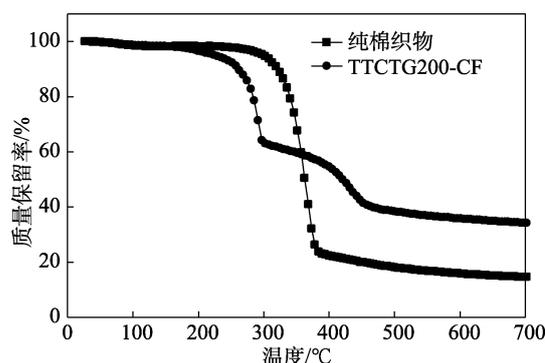


图 8 TTCTG200-CF 和纯棉织物的 TG 曲线
Fig. 8 TG curve of TTCTG200-CF and cotton fabric

表 3 TTCTG200-CF 的热重数据
Table 3 TG date of TTCTG200-CF

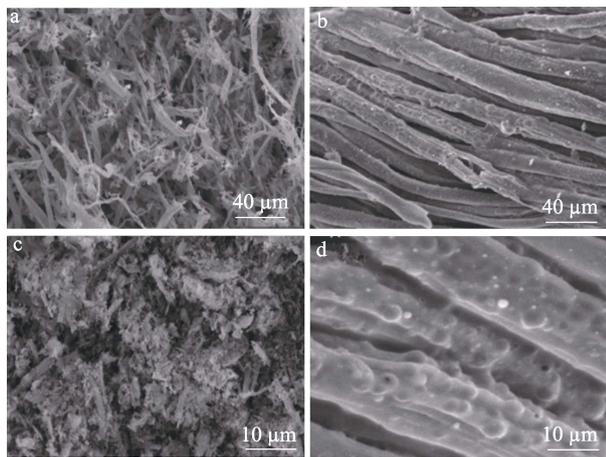
	$T_{on-set}/^{\circ}C$	$T_{max1}/^{\circ}C$	$T_{max2}/^{\circ}C$	700 °C 残炭率/%
纯棉织物	297	357	—	15.9
TTCTG200-CF	223	284	406	35.6

注： T_{on-set} ：初始分解温度； T_{max1} ：第一分解阶段最大分解速率温度； T_{max2} ：第二分解阶段最大分解速率温度。

由图 8 和表 3 可以看出, 对于未经阻燃整理的棉织物, 其初始分解温度为 297 °C, 此时的热分解发生在纤维素分子的非晶区。纤维素分子热解的主要温度区间在 300~400 °C, 最大热分解温度为 357 °C, 在 400 °C 时损失了 76% 的质量, 这是由于纤维素分子 1,4-糖苷键断裂引发的一系列失重所引起^[21]; 未经阻燃整理棉纤维在 700 °C 时的残炭率仅为 15.9%。而对于经 TTCTG 阻燃整理的棉织物的热分解分为两个阶段。第一失重阶段的主要温度区间在 200~300 °C, 主要因为纤维素分子链开始裂解, TTCTG 分子中磷酸酯结构分解生成聚磷酸, 聚磷酸具有较强的脱水性, 促使纤维素能在较低的温度区域脱水分解^[22]。第二失重阶段的主要分解温度范围在 300~470 °C, 该阶段主要由纤维素骨架热解而引起, TTCTG 分子中的富炭富氮结构在热解过程中可生成炭层附着在纤维素基体表面阻隔棉织物与氧气的接触^[18]。由表 3 可知, TTCTG200-CF 的初始分解温度降为 223 °C, 第一阶段最大热分解温度为 284 °C, TTCTG 在 284 °C 便能促进棉织物快速分解成炭, 700 °C 下的残炭率高达为 35.6%。以上结果表明, TTCTG 作为性能良好的成炭剂, 能够有效地阻止棉纤维的进一步燃烧。

2.7 TTCTG 阻燃棉织物的形貌测试

TTCTG200-CF 和未阻燃整理的棉织物燃烧后的残炭 SEM 图如图 9 所示。



a、c—未经阻燃整理棉织物; b、d—TTCTG200-CF

图 9 不同放大倍数下棉织物阻燃整理前后残炭 SEM 图
Fig. 9 SEM images of char residue of cotton fabrics before and after flame retardant finishing at different magnification

由图 9 可知, 未阻燃整理的棉织物燃烧后, 纤维结构全部被破坏, 纤维形貌呈现碎屑状, 成炭性很差。而 TTCTG200-CF 燃烧后仍可保持纤维结构的完整, 纤维结构表层有很多膨胀炭层且炭层致密, 这是由于 TTCTG 燃烧热解时, 释放的惰性气体促

使炭层发泡所致, 进一步表明 TTCTG 是一种优良的膨胀型阻燃剂。

2.8 阻燃棉织物的耐水性能测试

对 TTCTG200-CF 进行耐水洗性测试, 结果见表 4。

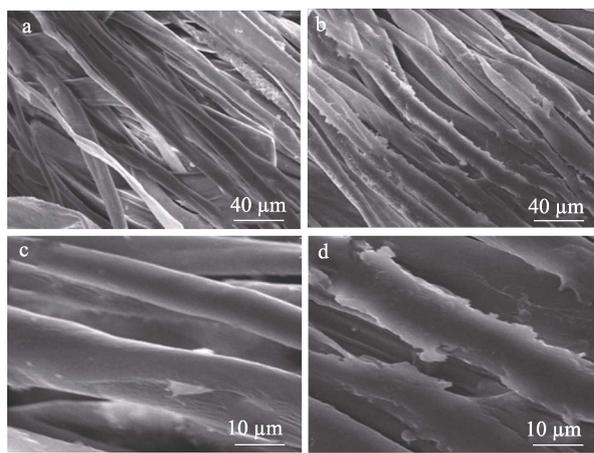
表 4 TTCTG200-CF 不同洗涤次数后的阻燃性能
Table 4 Flame retardancy of TTCTG200-CF after different washing times

水洗次数	续燃时间/s	阴燃时间/s	损毁长度/mm	LOI/%	阻燃级别
0 次	0	0	136	27.3	B1
5 次	0	0	136	27.1	B1
10 次	0	0	138	27.0	B1
20 次	0	0	144	26.4	B1
30 次	0	0	153	25.3	B2

由表 4 可知, 水洗 20 次后, TTCTG200-CF 阻燃等级还可达 B1 等级, LOI 可达 26.4%, 能保持良好的阻燃性能; 水洗 30 次后, 损毁长度有所增加, 依然没有续燃和阴燃时间, 阻燃等级可达到 B2 级别, LOI 为 25.3%, 可保持较好阻燃性能。这主要是因为阻燃剂中的活性氯原子与棉纤维上的羟基发生反应, 使得阻燃剂 TTCTG 与棉纤维形成共价键而完全融为一体, 从而使其具有良好的耐水洗性能。

2.9 水洗 20 次后的阻燃棉织物的结构分析

通过 SEM 观测水洗 20 次后 TTCTG200-CF 的表面形貌, 结果见图 10。



a、c—未经阻燃整理棉织物; b、d—水洗 20 次后的 TTCTG200-CF
图 10 不同放大倍数下水洗 20 次后的 TTCTG200-CF 的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of char residue of TTCTG200-CF after washing 20 times at different magnifications

由图 10 可见, 水洗 20 次后 TTCTG200-CF 的表面略有粗糙, 放大后可进一步观察到有一层物质包覆于棉纤维表面。与纯棉织物表面相比 (图 10a、c), 未经阻燃的棉纤维表面光滑, 由此可见, 水洗

20 次后, 阻燃剂 TTCTG 仍能很好地附着于棉纤维基体上。为进一步说明阻燃棉织物具有良好的耐水性, 对水洗前后的阻燃棉织物中的特征元素 N 含量进行了测定, 结果见表 5。由表 5 可知, 阻燃整理后的棉纤维在水洗 20 次后, 其中的 N 元素质量分数从水洗前的 1.88% 下降到 1.26%, 棉纤维表面仍有阻燃剂的存在。说明水洗 20 次后, 附于棉纤维表面的 TTCTG 并没有被完全洗掉, 进一步说明阻燃剂 TTCTG 与棉纤维之间通过共价键相连, TTCTG 与棉纤维之间具有良好的相融性。

表 5 水洗前后 TTCTG200-CF 中 N 元素含量变化

Table 5 The change of N content in TTCTG200-CF before and after washing

	水洗前 N 质量分数	水洗 20 次后 N 质量分数
TTCTG200-CF	1.88%	1.26%

为进一步证明阻燃剂 TTCTG 与棉纤维间是通过共价键相连, 对水洗 20 次后的 TTCTG200-CF 进行红外光谱测试, 结果见图 11。

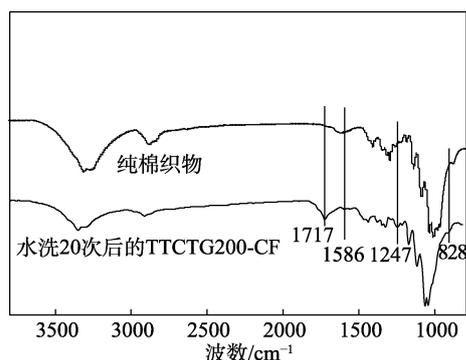


图 11 纯棉织物和 TTCTG200-CF 水洗 20 次后的 FTIR 谱图

Fig. 11 FTIR spectrum of TTCTG200-CF after washing 20 times and cotton fabric

由图 11 可知, 与纯棉织物的红外光谱相比, 水洗 20 次后的 TTCTG200-CF 红外光谱图谱中仍保留了 TTCTG 的特征吸收峰, 在 1247 cm^{-1} 处是阻燃剂 TTCTG 分子中磷酸酯结构中 $\text{P}=\text{O}$ 的特征伸缩振动峰; 1717 cm^{-1} 和 1586 cm^{-1} 处是 TTCTG 分子中三嗪环中 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰。 828 cm^{-1} 处是由 TTCTG 中 $\text{C}-\text{Cl}$ 与棉纤维中的 $-\text{OH}$ 发生取代反应而生成的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰。这些结果表明, TTCTG 与棉纤维是通过共价键相连, 赋予棉织物优良的阻燃性和耐水洗性能。

3 结论

(1) 以含高氮三嗪环结构的三聚氯氰、亚磷酸

三乙酯和丙三醇为原料, 制备了反应型 P-N 膨胀型阻燃剂三氧代 (3-磷酸二乙酯-5-氯-1-三嗪) 丙三醇 (TTCTG), 通过 FTIR、 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 对其进行了结构表征。TG 分析表明, TTCTG 初始分解温度为 $121\text{ }^\circ\text{C}$, 最大热分解温度为 $163\text{ }^\circ\text{C}$, 是一种性能优良的成炭剂。

(2) 红外光谱分析表明, 阻燃剂 TTCTG 分子结构中的 $\text{C}-\text{Cl}$ 与棉织物中的 $-\text{OH}$ 发生反应生成了 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 阻燃剂是通过共价键与棉纤维连为一体。阻燃剂 TTCTG 阻燃整理后的棉织物表现出优良的阻燃性能。当阻燃剂 TTCTG 的质量浓度为 200 g/L 时, TTCTG200-CF 可达纺织品垂直燃烧 B1 级, 同时仍能保持良好的力学性能。TG 分析表明, TTCTG200-CF 的初始热分解温度为 $223\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下的残炭率高达 35.6% 。SEM 分析表明, TTCTG200-CF 燃烧后表面能形成致密的膨胀型炭层, 以上结果表明, TTCTG 能够赋予棉纤维优良的阻燃性能。

(3) TTCTG200-CF 在水洗 20 次后阻燃等级仍可达 B1 等级, LOI 可达 26.4% , 能保持良好的阻燃性能。结构分析表明, TTCTG200-CF 水洗 20 次后, TTCTG 仍能紧密包覆于棉纤维表面, FTIR 分析进一步表明, TTCTG200-CF 光谱中出现 $\text{C}-\text{Cl}$ 与棉纤维中的 $-\text{OH}$ 发生取代反应而生成的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的特征峰, 同时出现了 $\text{P}=\text{O}$ 和三嗪环的特征吸收峰, 再次证明 TTCTG 与棉纤维是通过共价键相连而融为一体, 赋予了 TTCTG200-CF 良好的耐水洗性。

参考文献:

- [1] WANG W J, DAN M, WANG J L, *et al.* Oriented growth of LDH for constructing multifunctional cotton fabric with flame retardancy, smoke suppression, and filtering capability[J]. Applied Clay Science, 2022, 226: 106588-106597.
- [2] SHARIATINIA Z, JAVERI N, SHEKARRIZ S. Flame retardant cotton fibers produced using novel synthesized halogen-free phosphoramidate nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118: 183-198.
- [3] QI P, WANG S H, WANG W J, *et al.* Chitosan/sodium polyborate based micro-nano coating with high flame retardancy and superhydrophobicity for cotton fabric[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 205: 261-273.
- [4] GAO F, TONG L F, FANG Z P. Effect to a novel phosphorous-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardant and the thermal behavior of poly (butylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1295-1299.
- [5] OU Y X (欧育湘), LI J J (李建军). Flame retardant properties, manufacture and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2006.
- [6] LIAO X X (廖小雪), WANG L Z (王丽芝). Effect of intumescent flame retardants on mechanical properties and flame-retarded properties of vulcanized natural rubber latex[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2020, 51 (3): 3019-3025.
- [7] XU A L (徐爱玲), XU K J (徐康景), WANG C M (王春梅). Research progress of cotton fiber flame retardant finishing technology[J]. China Textile Science (棉纺织技术), 2021, 49(2): 80-84.
- [8] WANG Z Y (王紫颖), SHEN Y F (沈一峰), YANG L (杨雷), *et al.* Application of vinyl nitrogen phosphorus flame retardants on silk fabric[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2015, 36(7): 77-82.

(下转第 1160 页)