

# 莱赛尔纤维阻燃剂合成及应用研究

郭占魁,王敬伟,高政,聂梓新  
(山东龙港硅业科技有限公司,山东 昌邑 261300)

**摘要:**为了制备一种同时含有多种阻燃元素的莱赛尔纤维用阻燃剂,采用磷酸和尿素在高温下对二羟甲基二羟基乙烯脲进行改性处理,得到了一种同时含有氮和磷2种阻燃元素的阻燃剂,并用其对莱赛尔纤维进行阻燃整理.通过优化阻燃剂和催化剂的密度、浸泡时间、整理液的pH、焙烘温度以及焙烘时间等影响因素,使得阻燃整理后的莱赛尔纤维其极限氧指数达到36%,断裂强度达到2.80 cN,且经10 g/L碳酸钠和25℃及90℃水洗30 min后仍具有较好的阻燃性能.

**关键词:**阻燃剂;莱赛尔纤维;阻燃整理;催化

**中图分类号:**TS195.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-8513(2024)02-0206-06

莱赛尔纤维是一种新型的纤维素纤维,它作为一种全新的纺织、服装面料,于20世纪90年代中后期在欧美兴起.它不仅具有天然纤维棉花所具有的舒适性、手感好、易染色等特点,还具有传统黏胶纤维所不具备的环保优点.制成的衣物不仅光泽自然、手感华润、强度高、基本不缩水,而且透湿性、透气性好<sup>[1]</sup>.然而,莱赛尔纤维具有可燃性,其制成的衣服则具有可燃性,这严重威胁到了人们的生命财产安全,因此,莱赛尔纤维的阻燃整理具有重要的现实意义<sup>[2-5]</sup>.

纤维素纤维最常用的阻燃剂为磷基阻燃剂<sup>[6]</sup>,然而单一元素的阻燃剂存在着阻燃效率低、添加量较大等不足<sup>[7-8]</sup>,因此,多元素协同阻燃剂成为了纤维素纤维用阻燃剂的发展方向<sup>[9]</sup>.南通大学的徐爱玲等<sup>[10-11]</sup>使用植酸和尿素在高温下进行反应得到氮磷系的植酸铵,并用双氰胺作为催化剂,进一步研究了阻燃剂和催化剂的用量、pH值、焙烘温度及焙烘时间对莱赛尔纤维织物的阻燃性能的影响,优化后的莱赛尔纤维的极限氧指数可达36.6%.二羟甲基二羟基乙烯脲,作为一种织物整理剂<sup>[12-14]</sup>,可以广泛应用于棉、毛、丝、麻和化纤等织物,它可提高织物的防缩、防皱性能,同时保持了织物的高的免烫性和尺寸稳定性;经其处理后的织物,经穿着洗涤后仍能保持平整,且手感好,丰满,耐磨、耐洗、耐水解性优良.王晓芳<sup>[15]</sup>使用乙二醇对二羟甲基二羟基乙烯脲进行了醚化改性,并将其用于丝绵织物环保阻燃整理中,经整理后的丝/棉织物具有优良的阻燃效果和较好的耐洗性,但二羟甲基二羟基乙烯脲经醚化后只含有氮这一种阻燃元素.因此,本文以二羟甲基二羟基乙烯脲为骨架,分别使用磷酸和尿素对其进行磷酸化和弱酸化的改性,得到了同时含有氮和磷两种阻燃元素的阻燃剂,采用浸泡-预烘-焙烘的处理工艺对莱赛尔纤维进行阻燃整理,并进一步考察了浸泡时间、焙烘温度及时间等条件对莱赛尔纤维阻燃性能的影响.筛选出保证莱赛尔纤维各项指标都满足企业要求的最优工艺条件.

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

材料:莱赛尔纤维(山东金英利新材料科技股份有限公司提供)

试剂:50.0%二羟甲基二羟基乙烯脲(购自于上虞市宏盛化工有限公司)、85.0%浓磷酸(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、99.0%尿素(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、实验室自制蒸馏水、99.0%双氰胺(分析纯,青岛青药生物工程有限公司)

收稿日期:2022-07-01.

基金项目:2022年山东省第一批技术创新项目(202204020294).

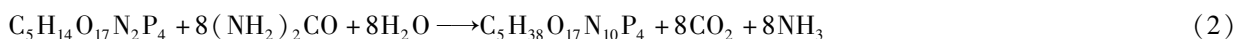
作者简介:郭占魁(1989-),男,硕士,工程师.主要从事纤维用阻燃剂合成及应用相关研究.

仪器:YP1002 电子天平(上海津平科学仪器有限公司);JJ-1 精密增力电动搅拌器(上海双捷实验设备有限公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州科泰实验设备有限公司);DHG-9203A 台式数显鼓风干燥箱(龙口市电炉制造厂);PHS-3E 型 pH 计(仪电科学仪器);JF-3 氧指数测定仪(南京江宁分析仪器有限公司);YM-06A 纤维强度测定仪(莱州元茂仪器有限公司);K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技公司);Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪(赛默飞世尔科技公司);Bruker autoflex maX MALDI-TOF(TOF) 质谱仪(赛默飞世尔科技公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 氮磷型阻燃剂的合成

将 14.25 g 的二羟甲基二羟基乙烯脲与适量的水加入到 500 mL 的三口烧瓶中,然后磁力搅拌下用油浴锅加热到 110 °C,加入 20 g 的浓磷酸反应 3 h,继续加入 20.6 g 的尿素继续反应 3 h 后停止加热,静置至室温,得到淡黄色粘稠液体。然后用无水乙醇与终反应液体积比为 8:1 进行混合后冷冻处理 30 min,抽滤得到淡黄色固体,50 °C 烘箱中烘干备用,产率达 99.3%,目标物分子量为 634。反应方程式<sup>[16]</sup>如下:



### 1.2.2 整理工艺流程

配制整理液→一浸一轧(浸泡温度 80 °C,浸泡 10 min,轧液率为 65%)→预烘→焙烘→水洗→烘干

### 1.2.3 表征与测定

**XPS 元素分析:**通过无水乙醇对样品进行清洗并彻底烘干的预处理,用导电胶带将预处理过后的样品粘在样品托上进行测定。X 射线与样品表面相互作用产生光电效应,激发样品表面发射光电子,利用能量分析器测量光电子动能,进而得到激发电子的结合能,确定样品表面存在的元素。

**红外光谱分析:**取少量干燥后的样品放于光学台,并放下压物头压紧样品,进行测试。傅里叶变换红外光谱仪中的迈克尔逊干涉仪使光源发出的光分为两束后形成一定的光程差,再使之复合以产生干涉,所得到的干涉图函数包含了光源的全部频率和强度信息,再通过计算机将干涉图函数进行傅里叶变换,就可计算出原来光源的强度按频率的分布,进而对样品进行定性和定量分析。

**质谱分析:**用电场和磁场将运动的离子按它们的质荷比分离后进行检测,通过测出离子准确质量即可确定离子的化合物组成。

**断裂强力:**按照 GB 9997-1988《化学纤维单纤维断裂强力和断裂伸长的测定》进行实验,取 50 根纤维使用纤维强度测定仪测定其强度,然后取其平均值。

**极限氧指数:**按照 GB/T 5454-1997《纺织品燃烧性能试验 氧指数法》,采用氧指数测定仪进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃剂化学结构分析

#### 2.1.1 阻燃剂 XPS 分析

对阻燃剂的电子能谱测试进行表征,测试结果如图 1 所示。由图可知,含量最多的为 O 元素,占比为 41.25%;其次为 C 元素,含量为 31.77%;含 N 元素占比为 13.08%;含量最少的为 P 元素,占比为 11.04%。

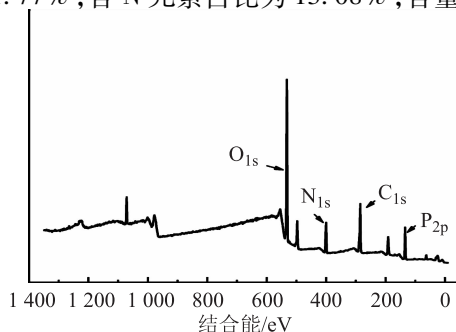


图1 阻燃剂的 XPS 谱图

### 2.1.2 阻燃剂红外光谱分析

阻燃剂的红外光谱如图 2 所示. 由图可见,  $3\ 217\ \text{cm}^{-1}$  为  $-\text{OH}$  的伸缩振动吸收峰,  $2\ 836\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{H}$  的非对称伸缩振动峰,  $1\ 432\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{H}$  的对称弯曲振动峰,  $1\ 646\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰,  $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动峰,  $1\ 262\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{P}=\text{O}$  的振动吸收峰,  $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动吸收峰, 表明磷酸成功接枝,  $840\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{P}-\text{OH}$  的振动吸收峰.

### 2.1.3 阻燃剂的质谱分析

阻燃剂的质谱图如图 3 所示, 从质谱图分析可知, 该化合物的相对分子质量为 634, 与所预期的分子量相符.  $m/z = 142$  为  $\text{CH}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  碎片离子峰;  $m/z = 155$  为  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  所对应的碎片离子峰;  $m/z = 269$  为  $\text{C}_2\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8\text{P}_2$  所对应的碎片离子峰;  $m/z = 297$  为  $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_9\text{P}_2$  所对应的碎片离子峰.

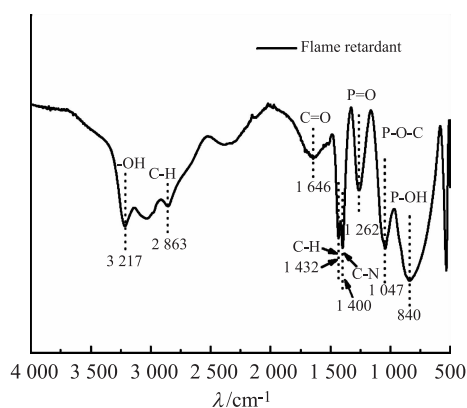


图 2 阻燃剂的红外光谱

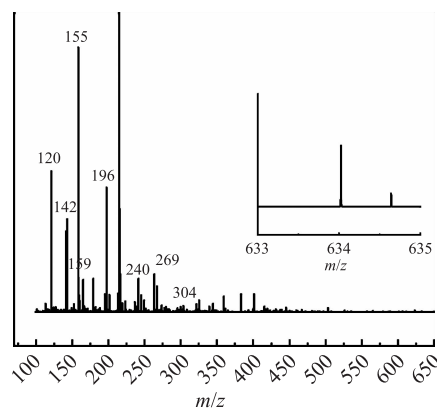


图 3 阻燃剂的质谱图

通过上述研究分析可知, 所合成的阻燃剂与本发明设计的莱赛尔纤维用阻燃剂结构相同.

## 2.2 阻燃整理条件优化

### 2.2.1 阻燃剂密度的优化

催化剂双氰胺密度为  $50\ \text{g/L}$ , 整理液  $\text{pH}$  为 6.5, 在  $80\ ^\circ\text{C}$  下浸泡 30 min, 一浸一轧, 轧液率为 65%, 在  $80\ ^\circ\text{C}$  下预烘 30 min,  $160\ ^\circ\text{C}$  下焙烘 10 min, 改变阻燃剂的密度, 测定阻燃整理后的莱赛尔纤维的断裂强力和极限氧指数如表 1 所示.

表 1 阻燃剂密度对阻燃整理后的莱赛尔纤维性能的影响

阻燃剂密度/(g/L)	0	100	150	200	250	280	310
断裂强力/cN	3.98	3.68	3.51	3.45	3.29	3.01	2.56
极限氧指数/%	16.8	31.8	33.4	35.9	36.1	37.3	37.7

由表 1 可以看出, 经阻燃整理后的莱赛尔纤维的极限氧指数较未整理的莱赛尔纤维的极限氧指数得到了显著的提高, 且随着阻燃剂密度的增大, 极限氧指数逐渐增大, 说明了阻燃剂的用量与莱赛尔纤维的阻燃性能呈正相关性; 但是随着阻燃剂密度的增大, 莱赛尔纤维的断裂强力却在逐渐减小, 这可能是因为阻燃剂量的增加, 其酸性导致了莱赛尔纤维损伤增大, 从而使其断裂强度降低.

为保证阻燃整理后的莱赛尔纤维断裂强力满足企业最低要求的  $2.80\ \text{cN}$ , 最终确定阻燃剂的密度为  $280\ \text{g/L}$ .

### 2.2.2 整理液 pH 的优化

阻燃剂密度为  $280\ \text{g/L}$ , 催化剂双氰胺密度为  $50\ \text{g/L}$ , 在  $80\ ^\circ\text{C}$  下浸泡 30 min, 一浸一轧, 轧液率为 65%, 在  $80\ ^\circ\text{C}$  下预烘 30 min,  $160\ ^\circ\text{C}$  下焙烘 10 min, 使用盐酸或氢氧化钠调节整理液  $\text{pH}$  值, 测得阻燃整理后的莱赛尔纤维的性能如表 2 所示.

表2 pH值对阻燃整理后的莱赛尔纤维性能的影响

PH	5	5.5	6	6.5	7
断裂强力/cN	2.10	2.53	2.69	2.83	3.31
极限氧指数/%	41.8	41.6	38.8	37.4	35.5

由表2可以看出,随着整理液pH值的升高,莱赛尔纤维的极限氧指数逐渐降低,可能因为酸性的增强,加大了纤维与阻燃剂的结合程度,使得纤维阻燃性能增强.而断裂强力随着pH值的降低而逐渐降低,说明在较酸性条件下,莱赛尔纤维的损伤较大,这与莱赛尔纤维本身不耐酸碱的特性有关.为满足企业最低要求的2.80 cN,最终确定整理液的pH值为6.5.

### 2.2.3 催化剂密度的优化

双氰胺作为催化剂,将植酸铵中 $-P-O-NH_4+$ 逐渐分解形成 $-P-OH$ 基团,进而在高温下通过共价键链接到纤维素分子上<sup>[11]</sup>.阻燃剂密度为280 g/L,整理液pH为6.5,在80℃下浸泡30 min,一浸一轧,轧液率为65%,在80℃下预烘30 min,160℃下焙烘10 min,改变整理液中催化剂密度,测得阻燃整理后的莱赛尔纤维的性能如表3所示.

表3 催化剂密度对阻燃整理后的莱赛尔纤维性能的影响

$\rho$ 催化剂/(g·L <sup>-1</sup> )	30	40	50	60	70
断裂强力/cN	3.11	2.92	2.81	2.99	3.42
极限氧指数/%	36.5	36.9	38.6	39.1	39.7

由表3可以看出,随着催化剂密度的增大,莱赛尔纤维的极限氧指数逐渐增大,说明随着催化剂的增加,使得更多的阻燃剂能与莱赛尔纤维进行反应;但是随着催化剂密度的增大,断裂强力先减小后增大,可能原因是催化剂密度超过临界量后,会降低反应活化能,从而导致阻燃剂与莱赛尔纤维反应不均匀,因而而使断裂强力有所回升.为满足企业对断裂强力最低要求的2.80 cN,且同时考虑催化剂的用量,故选择催化剂密度为50 g/L.

### 2.2.4 浸泡时间的优化

阻燃剂密度为280 g/L,催化剂双氰胺密度为50 g/L,整理液pH为6.5,在80℃下浸泡,一浸一轧,轧液率为65%,在80℃下预烘30 min,160℃下焙烘10 min,测得不同浸泡时间下的莱赛尔纤维的性能如表4所示.

表4 浸泡时间对阻燃整理后的莱赛尔纤维性能的影响

t/min	30	40	50	60
断裂强力/cN	2.86	3.17	3.16	3.17
极限氧指数/%	37.3	38.6	38.9	39.1

由表4可知,随着浸泡时间的延长,莱赛尔纤维的极限氧指数增大后趋于平稳,而断裂强力变化不大,可能原因是随着浸泡时间的增加,单位质量的莱赛尔纤维带出的阻燃剂量过于饱和,而与单位质量纤维参与反应的阻燃剂量固定不变,因而最终测得的极限氧指数趋于平稳,说明在浸泡30 min时莱赛尔纤维已达到饱和和吸收状态,所以断裂强力并未发生太大变化.因此,本研究最终选择浸泡时间为30 min.

### 2.2.5 焙烘温度及焙烘时间的优化

阻燃剂密度固定为280 g/L,催化剂密度为50 g/L,整理液pH为6.5,80℃下浸泡30 min,一浸一轧,轧液率为65%,在80℃下预烘30 min,改变焙烘温度和焙烘时间,测定阻燃整理后的莱赛尔纤维的性能如表5所示.

表5 焙烘温度及焙烘时间对阻燃整理后的莱赛尔纤维性能的影响

T/℃	160	170	180	190	200
t/min	10	9	8	7	6
断裂强力/cN	3.13	3	2.17	1.95	1.30
极限氧指数/%	36.8	41.7	51.5	53.1	55.8

由表5可知,随着焙烘温度的升高和焙烘时间的缩短,莱赛尔纤维的断裂强力逐渐降低,主要是因为焙烘温度过高,破坏了纤维强度,使得莱赛尔纤维强度降低,而极限氧指数逐渐增大,主要是因为高温有利于阻燃剂和莱赛尔纤维发生反应,从而使反应的阻燃剂增多.综合考虑企业要求及实际生产条件,最终确定焙烘温度为160℃,焙烘时间为10 min.

### 2.3 耐洗涤性能

阻燃剂密度为280 g/L,催化剂密度为50 g/L,整理液pH为6.5,80℃下浸泡30 min,一浸一轧,轧液率为65%,80℃下预烘30 min,焙烘温度为160℃,焙烘时间为10 min的最优条件下对莱赛尔纤维进行阻燃整理,对经整理后的莱赛尔纤维进行水洗3次,然后于50℃下烘干备用.

取一定量的阻燃莱赛尔纤维,分别在温度为25℃和90℃的水中以及密度为10 g/L的碳酸钠溶液中进行洗涤,每隔5 min取出,并在50℃烘箱中烘干,将其织成布后测定其极限氧指数.实验结果如表6.

表6 不同洗涤方式对阻燃莱赛尔纤维极限氧指数的影响

t/min	极限氧指数/%		
	25℃水洗	90℃水洗	碳酸钠(10 g/L)
0	37.3	37.3	37.3
5	36.1	35.2	34.5
10	35.7	33.2	32.1
15	35.2	33.1	31.6
20	34.5	32.8	31.3
30	33.9	32.1	30.7

由表6可以看出,对于不同的洗涤方式,随着时间的增加,阻燃莱赛尔纤维的极限氧指数都在逐渐下降,可能原因是参与反应的阻燃剂在洗涤过程中从莱赛尔纤维分子中脱离,导致莱赛尔纤维中的阻燃剂含量减少,从而影响了极限氧指数.对于相同洗涤时间下的莱赛尔纤维,随着洗涤温度的升高和洗涤液碱性的增大,其极限氧指数逐渐降低,可能原因是洗涤温度高,加快了阻燃剂从纤维分子中脱离,从而使得莱赛尔纤维中的阻燃剂含量减少;由于阻燃剂水溶液呈弱酸性,其在碱性条件下更易与碱反应,从而导致阻燃剂从莱赛尔纤维中脱离.但不管以何种方式洗涤,最终洗涤后的莱赛尔纤维极限氧指数仍高于30%,满足企业最低28%的要求,具有较好的阻燃性能.

## 3 结语

(1)以自制的阻燃剂对莱赛尔纤维进行阻燃整理,优化后的工艺为阻燃剂密度为280 g/L,催化剂密度为50 g/L,整理液pH为6.5,80℃下浸泡30 min,一浸一轧,轧液率为65%,80℃下预烘30 min,焙烘温度为160℃,焙烘时间为10 min.经整理后的莱赛尔纤维断裂强力在2.80 cN以上,极限氧指数在36%以上,具有极好的阻燃性能.

(2)经阻燃整理后的莱赛尔纤维,经25℃水洗、90℃水洗以及10 g/L的碳酸钠碱洗后,其极限氧指数仍能达到30%以上,说明阻燃整理后的莱赛尔纤维均有较好的耐洗涤性能.

致谢:在此要特别感谢天津工业大学的任元林教授给予实验的帮助,以及山东金英利新材料科技股份有限公司提供的技术参数要求以及物质和仪器帮助,感谢实验室助理等对实验的技术帮助.

### 参考文献:

- [1] LIU X H, ZHANG Q Y, CHENG B W, et al. Durable flame retardant cellulosic fibers modified with novel, facile and efficient phytic acid - based finishing agent[J]. Cellulose, 2018, 25: 799 - 811.
- [2] 高树珍, 迟文锐, 王兵兵, 等. 磷-氮耐氯阻燃整理剂的合成及其应用[J]. 纺织学报, 2018, 39(6): 101 - 105.
- [3] 任元林, 张悦, 曾倩, 等. 织物阻燃涂层新工艺的研究进展[J]. 纺织学报, 2017, 38(9): 168 - 173.
- [4] 蒋立, 刘群, 丁斌, 等. 纯棉织物的磷氮膨胀型阻燃整理[J]. 印染, 2016(9): 39 - 43.

- [5] 范宝养,丁颖,沈勇,等. 环保型阻燃剂在纺织品中的应用进展[J]. 上海工程技术大学学报,2017,31(1):36-50.
- [6] NOROUZI M,ZARE Y,KIANY P. Nanoparticles as effective flame retardants for natural and synthetic textile polymers: application, mechanism, and optimization[J]. Polymer Reviews,2015,55:531-560.
- [7] 丁率,彭辉,刘国胜,等. 阻燃剂三季戊四醇磷酸酯/聚磷酸铵的热解与成炭机理[J]. 石油化工,2014,43(10):1173-1178.
- [8] HEART S. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment[J]. Environmentalist,2008(28):348-357.
- [9] NIE S B,PENG C,YUAN S J, et al. Thermal and flame retardant properties of novel intumescent flame retardant polypropylene composites[J]. Journal Therm Anal Calorim,2013,113(2):865-871.
- [10] 徐爱玲,马煜,程晓红,等. 天丝织物的阻燃抗紫外线多功能整理[J]. 印染,2019,45(14):18-22.
- [11] 徐爱玲,王春梅. 植酸的铵化及其对 Lyocell 织物的阻燃整理[J]. 纺织学报,2020,41(2):83-88.
- [12] 韩国军,刘妍,焦真,等. 2D 树脂对平纹织物抗皱整理的因素分析[J]. 山东纺织科技,2010,51(2):8-10.
- [13] 武守营,胡啸林,明光,等. 甲醇醚化 2D 树脂的合成及应用[J]. 印染,2017,43(20):11-15.
- [14] 王英强,纪峰,刘政钦,等. 纯棉织物的醚化 2D 树脂成衣免烫整理[J]. 毛纺科技,2020,48(2):1-5.
- [15] 王晓芳. 2D 树脂的醚化改性及在丝棉织物环保阻燃整理中的应用[J]. 现代纺织技术,2013,21(5):28-32.
- [16] FENG Y J,ZHOU Y,LI D K, et al. A plantbased reactive ammonium phytate for use as a flameretardant for cotton fabric[J]. Carbohydr Polym,2017,175:636-644.

## Study on synthesis and application of Lyocell fiber flame retardant

GUO Zhan-kui, WANG Jing-wei, GAO Zheng, NIE Zi-xin

(Shandong Longgang Silicon Technology Co., LTD., Changyi 261300, China)

**Abstract:** In order to prepare a flame retardant for Lyocell fiber containing multiple flame retardant elements at the same time, dimethylol dihydroxy ethylene urea was modified by phosphoric acid and urea at high temperature to obtain a flame retardant agent containing nitrogen and phosphorus at the same time, and the flame retardant finishing of Lyocell fiber was carried out with it. By optimizing the concentration of flame retardants and catalysts, soaking time, pH of finishing solution, baking temperature and baking time, the limiting oxygen index and breaking strength of the flame-retardant finished Lyocell fiber reached 36% and 2.80 CN, and it still has good flame retardancy after washing with 10 g/L sodium carbonate and at 25 °C and 90 °C for 30 min.

**Key words:** flame retardant; Lyocell fiber; flame retardant finishing; catalysis

(责任编辑 王煜丹)