

磷酸胍阻燃布料复配配方开发及其应用研究

牛鹏英, 龙德晓, 万邦隆, 马航, 孔垂杨, 毛顿, 马新蕊, 梅连平

(云南云天化股份有限公司 研发中心, 云南 昆明 650228)

[摘要] 采用自主生产的磷酸胍产品开展阻燃剂添加量确定、复配配方开发等工作, 同时对阻燃布料的制备工艺参数(浸渍时间、压轧压强、高温固化温度)进行优化, 制备一款适用于纯棉布的磷酸胍复配阻燃剂(GP-1-BL)。在 $m(\text{磷酸胍}):m(\text{协效剂A}):m(\text{水})=7:5:100$ 、浸渍时间90 s、压轧压强0.2 MPa、高温固化温度130 °C条件下, 添加12份复配阻燃剂的阻燃布料的极限氧指数与垂直燃烧测试结果可满足GB/T 17591—2006燃烧性能要求B1等级、GB 20286—2006阻燃织物1级要求。GP-1-BL阻燃效率高, 对布料外观颜色影响小, 价格相对较低, 具有较好的市场推广前景。

[关键词] 磷酸胍; 阻燃; 布料; 复配配方; 应用

[中图分类号] TQ126.3*5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 03-0036-05

Development and application of compound formulation of flame retardant cloth with guanidine phosphate

NIU Pengying, LONG Dexiao, WAN Banglong, MA Hang, KONG Chuiyang, MAO Dun, MA Xinrui, MEI Lianping

(R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

Abstract: A guanidine phosphate compound flame retardant (GP-1-BL) suitable for pure cotton cloth is prepared by determining the addition amount of flame retardants and developing the compound formulation with guanidine phosphate. At the same time, the preparation process parameters (immersion time, rolling pressure, high-temperature curing temperature) of flame retardant cloth are optimized. The ultimate oxygen index and vertical combustion test results of flame retardant cloth with 12 pieces of GP-1-BL can meet the combustion performance requirements of GB/T 17591—2006 B1 class and GB 20286—2006 flame retardant fabric class 1 under the conditions of that the mass ratio of guanidine phosphate, synergist A and water is 7 : 5 : 100, immersion time is 90 s, rolling pressure is 0.2 MPa, high-temperature curing temperature is 130 °C. GP-1-BL has high flame retardant efficiency, little influence on the appearance color of cloth, relatively low price, and has a good market promotion prospect.

Key words: guanidine phosphate; flame retardant; cloth; compound formulation; application

0 引言

随着社会的发展, 纸制品、木材和织物等纤维类材料在生活中无处不在, 而这类材料极易燃烧, 对人类造成极大的财产损失和人身伤害。针对特定用途的纤维类材料易燃的问题, 国家相关部门也提出了相应的阻燃要求^[1]。

磷酸胍, 分为磷酸一胍与磷酸二胍, 磷酸一胍因酸性较强对基材有一定腐蚀性, 作为早期产品已被市场淘汰。磷酸二胍易溶于水, 热稳定性好, 是为数不多的碱性固体阻燃剂, 其分子结构中含有氨基、亚氨基和磷、氮两大阻燃元素, 协同效应明显, 在材料研究中常用作纸制品^[2-4]、木材^[5-7]、纺

织品^[8-10]等的阻燃剂、防水剂和防锈剂。笔者使用自制磷酸胍阻燃剂磷酸二胍对纯棉布料进行阻燃技术开发。

1 阻燃布料的制备方法及其性能评价依据

选取规格30 cm×30 cm的纯棉织物作为阻燃布料基材, 采用二浸二轧法制备阻燃布料。通过查询相关资料文献后, 按照表1所示实验标准、测试条

[收稿日期] 2024-12-02

[作者简介] 牛鹏英(1995-), 女, 山西阳城人, 工程师, 从事磷系阻燃剂应用技术开发。

[通信作者] 马航(1981-), 男, 云南昆明人, 高级工程师, 从事精细磷化工技术开发、工程放大和产业化应用研究。

件对阻燃布料进行极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧、热重分析 (TGA) 及锥形量热测试, 并根据测试结果参考 GB/T 17591—2006《阻燃织物》燃烧性能要求 (装饰用织物, 飞机、轮船内饰用织物)、GB 20286—2006《公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求和标识》对阻燃布料进行阻燃性能评级。

表1 实验方案的主要测试标准

Table 1 The main testing standards of the experiment plan

项目	实验标准	测试条件
力学拉伸性能	GB/T 3923.1—2013《纺织品织物拉伸性能 第1部分: 断裂强度和断裂伸长率的测定 (条样法)》	根据 GB/T 6529—2008 进行调湿
极限氧指数	GB/T 5454—1997《纺织品 燃烧性能试验 氧指数法》	根据 GB/T 6529—2008 进行调湿
垂直燃烧	GB/T 5455—1997《纺织品 燃烧性能试验 垂直法》	根据 GB/T 6529—2008 进行调湿, 温度为(20±2)℃, 相对湿度为(65±3)%
锥形量热测试	GB/T 16172—2007《建筑材料热释放速率试验方法》	根据 GB/T 6529—2008 进行调湿
耐热性测试	TGA 测试	根据 GB/T 6529—2008 进行调湿

2 磷酸胍阻燃布料复配配方开发实验

采用磷系阻燃剂磷酸胍进行布料阻燃研究, 它通过促进纤维碳化来阻燃, 适用于含氧纤维。但单独使用磷酸胍阻燃时, 存在添加量大、阻燃效率低、影响布料外观等问题, 且阻燃浸渍液 pH 不当会损伤布料。因此, 实验将磷酸胍与其他助剂复配以改善磷酸胍阻燃性能, 调整阻燃浸渍液 pH。在二浸二轧法制备阻燃布料工艺中, 浸渍时间、轧辊压强、高温固化温度等参数对阻燃剂的渗透和固化至关重要。合适的参数能确保阻燃剂均匀扩散并与布料纤维紧密结合, 达到最佳阻燃效果。实验初步设定浸渍时间为 60 s, 轧辊压强为 0.2 MPa, 100℃ 下预烘干 180 s, 160℃ 高温固化 120 s, 并在实验过程中对重要参数进行优化。

2.1 磷酸胍添加量优化实验

本实验向 100 份去离子水中分别添加 0 份、5 份、10 份、12 份、15 份、20 份磷酸胍配制不同浓度阻燃浸渍液来制备阻燃布料, 所得阻燃布料的性能测试结果如表 2 所示。

表2 不同磷酸胍添加量下的阻燃布料性能

Table 2 Performance of flame retardant cloth with different amounts of guanidine phosphate

编号	阻燃浸渍液 m(磷酸胍):m(水)	极限氧 指数/%	续燃 时间/s	阴燃 时间/s	损毁长 度/mm	滴落物是否 引燃脱脂棉	按 GB/T 17591—2006 考核评级	按 GB 20286—2006 考核评级
R0	0:100	19.5	10	120	燃尽	否	无等级	无等级
R1	5:100	24.0	10	2	40	否	B2	2级
R2	10:100	31.2	2	0	0	否	B1	2级
R3	12:100	34.0	0	0	6	否	B1	1级
R4	15:100	37.7	0	0	1	否	B1	1级
R5	20:100	44.8	0	0	2	否	B1	1级

根据表 2 测试结果可知, 随着阻燃浸渍液中磷酸胍添加量增加, 阻燃布料极限氧指数显著提升 (由 19.5% 提升至 44.8%); 磷酸胍添加量为 12 份以上时, 其极限氧指数与垂直燃烧测试可同时满足 GB/T 17591—2006 B1 级、GB 20286—2006 阻燃 1 级

要求。

不同磷酸胍添加量下阻燃布料的 TGA 曲线见图 1。由图 1 可知, 在 0~600℃ 的加热范围内, 随着磷酸胍添加份数增大, 阻燃布料残余质量增加、热稳定性更好。但根据阻燃布料外观对比, 加入磷

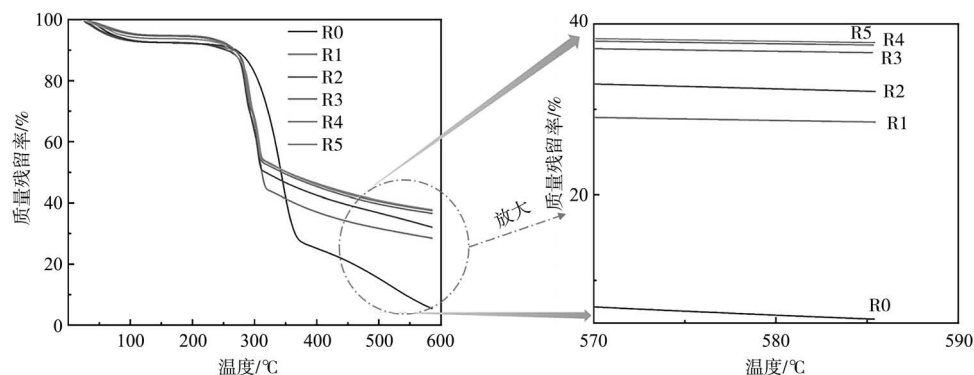


图1 不同磷酸胍添加量下阻燃布料的 TGA 曲线

Fig. 1 TGA curve of flame retardant cloth with different amounts of guanidine phosphate

酸胍后布料颜色发黄，证明单一的磷酸胍阻燃浸渍液对布料颜色影响较大。综合布料阻燃性能、外观颜色、阻燃成本等因素考虑，选择添加12份磷酸胍为最优阻燃剂添加量。

2.2 磷酸胍阻燃性能对标测试

Texflam CP为市售的一款棉用阻燃剂，将自制的磷酸胍与其进行阻燃性能对比，性能测试结果如表3所示。由表3可以看出，添加12份Texflam CP，

阻燃性能可达到GB/T 17591—2006 B1级；当Texflam CP单品添加量为15份时极限氧指数较低，仍无法达到GB 20286—2006中阻燃1级，证明自制磷酸胍阻燃性能远优于市售棉用阻燃剂Texflam CP。但从阻燃布料外观对比来看，Texflam CP阻燃布料基本与原布料颜色保持一致，而磷酸胍阻燃布料颜色泛黄，后续需通过复配来解决磷酸胍阻燃布料泛黄问题。

表3 磷酸胍与市售阻燃剂性能对比

Table 3 Comparative of performance between guanidine phosphate and commercially available flame retardants

编号	阻燃浸渍液 $m(\text{磷酸胍}):m(\text{Texflam CP}):m(\text{水})$	极限氧 指数/%	续燃 时间/s	阴燃 时间/s	损毁 长度/mm	滴落物是否 引燃脱脂棉	按GB/T 17591—2006 考核评级	按GB 20286—2006 考核评级
R0	12:0:100	34.0	0	0	0	否	B1	1级
R1	0:5:100	22.5	11	1	6	否	B2	2级
R2	0:10:100	25.5	12	1	6	否	B2	2级
R3	0:12:100	26.3	4	1	6	否	B1	2级
R4	0:15:100	28.7	0	0	6	否	B1	2级

2.3 磷酸胍阻燃复配剂复配比例优化实验

控制总阻燃组分添加量为12份，选用协效剂A（市售产品）与磷酸胍复配，通过调整复配比例达到最佳阻燃效果，性能测试结果如表4所示。

由表4可知，磷酸胍与协效剂A复配时，磷酸胍占比越大，阻燃布料极限氧指数越高，垂直燃烧阻燃效果越好。当 $m(\text{磷酸胍}):m(\text{协效剂A}):m(\text{协效剂水})=6:6:100$ 时，阻燃效果即可达到GB/T 17591—2006 B1级、GB 20286—2006阻燃织物1级。当 $m(\text{磷酸胍}):m(\text{协效剂A}):m(\text{水})=7:5:100$ 时，

阻燃布料极限氧指数高于单独添加12份磷酸胍时的极限氧指数，证明协效剂A与磷酸胍具有显著的阻燃协效作用。从阻燃布料外观来看，协效剂A与磷酸胍复配使用后阻燃布料颜色基本与原布料保持一致，这是由于协效剂A与磷酸胍复配降低了阻燃浸渍液的pH，减弱了阻燃浸渍液对布料颜色的影响。查询资料可知，100 g水中协效剂A的溶解度为5.74 g，因此在复配过程中协效剂A用量 ≥ 6 份时阻燃浸渍液会产生不溶物。综上所述，选择 $m(\text{磷酸胍}):m(\text{协效剂A}):m(\text{水})=7:5:100$ 为最佳复配比例。

表4 磷酸胍复配配方优化实验结果

Table 4 Experiment results of compound formula optimization of guanidine phosphate

编号	阻燃浸渍液 $m(\text{磷酸胍}):m(\text{协效剂A}):m(\text{水})$	阻燃浸 溶液pH	复配 互溶性	极限氧 指数/%	续燃 时间/s	阴燃 时间/s	损毁 长度/mm	滴落物是否 引燃脱脂棉	按GB/T 17591 —2006考核评级	按GB 20286 —2006考核评级
R1	2:10:100	5.83	有明显不溶物	29.4	11	6	28	否	B2	2级
R2	4:8:100	6.13	有明显不溶物	31.0	0	0	17	否	B1	2级
R3	6:6:100	6.71	有明显不溶物	32.0	0	0	15	否	B1	1级
R4	7:5:100	7.01		34.7	0	0	0	否	B1	1级
R5	8:4:100	7.22		35.7	0	0	0	否	B1	1级
R6	9:3:100	7.51		36.0	0	0	0	否	B1	1级
R7	10:2:100	7.86		36.3	0	0	0	否	B1	1级

2.4 二浸二轧工艺参数优化

通过控制变量法对浸渍时间、压轧压强、高温固化温度参数进行优化。

(1) 浸渍时间优化实验结果如表5所示。由表5可知，随着浸渍时间增加，阻燃布料的极限氧指数提高。当浸渍时间为90 s时阻燃浸渍液的吸附达到饱和，阻燃布料的极限氧指数达到最高。从TGA

曲线对比来看（见图2），浸渍时间为90 s时阻燃布料的热稳定性最佳，与阻燃性能测试结果一致。因此选择90 s为最佳浸渍时间。

(2) 压轧压强优化实验结果如表6所示。由表6可知，随着压轧压强增加，阻燃布料的极限氧指数降低。当压轧压强 ≥ 0.5 MPa时阻燃布料仅可达到GB 20286—2006阻燃织物2级。从TGA曲线

表5 不同浸渍时间下阻燃布料性能

Table 5 Performance of flame retardant cloth under different immersion times

编号	m(磷酸胍): m(协效剂A):m(水)	浸渍时 间/s	极限氧 指数/%	续燃 时间/s	阴燃 时间/s	损毁长 度/mm	滴落物是否 引燃脱脂棉	根据GB/T 17591 —2006考核评级	根据GB 20286 —2006考核评级
R1	7:5:100	30	33.7	0	0	7	否	B1	1级
R2	7:5:100	60	34.7	0	0	7	否	B1	1级
R3	7:5:100	90	35.4	0	0	0	否	B1	1级
R4	7:5:100	120	35.1	0	0	8	否	B1	1级

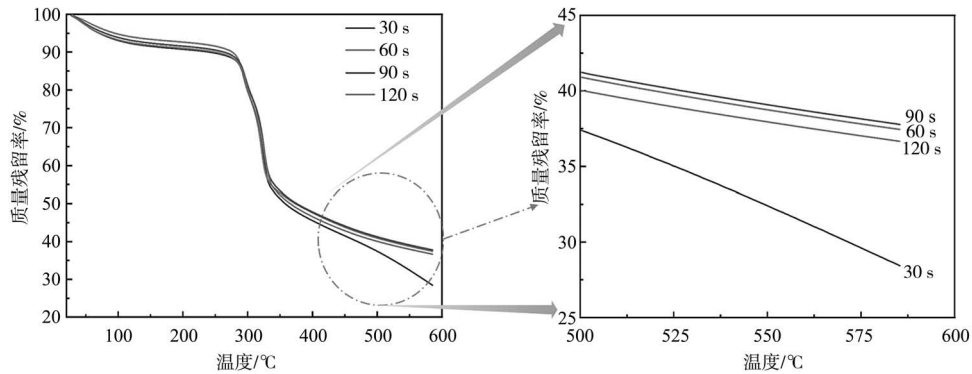


图2 不同浸渍时间制备阻燃布料的TGA曲线

Fig. 2 TGA curve of flame retardant cloth with different immersion times

表6 压轧压强优化实验结果

Table 6 Experiment results of optimizing rolling pressure

编号	m(磷酸胍): m(协效剂A):m(水)	轧辊压 强/MPa	极限氧 指数/%	续燃 时间/s	阴燃 时间/s	损毁长 度/mm	滴落物是否 引燃脱脂棉	根据GB/T 17591 —2006考核评级	根据GB 20286 —2006考核评级
R1	7:5:100	0.2	35.4	0	0	0	否	B1	1级
R2	7:5:100	0.3	33.8	0	0	6	否	B1	1级
R3	7:5:100	0.4	32.1	0	0	20	否	B1	1级
R4	7:5:100	0.5	31.2	0	0	3	否	B1	2级
R5	7:5:100	0.6	31.0	0	0	45	否	B1	2级

(见图3)对比来看,压轧压强为0.2 MPa时,阻燃布料的热稳定性最佳。综上所述,选择0.2 MPa为最佳压轧压强。

(3) 高温固化温度优化实验结果如表7所示。由表7可知,在115~160℃范围内进行高温固化的阻燃布料的尺寸、断裂伸长率、断脱伸长率均小

于原布料(断裂伸长率为24.7%,断脱伸长率为25.9%),表明经高温固化处理后阻燃布料均有不同程度收缩,布料柔韧性变差,且随着固化温度升高,阻燃布料尺寸收缩越明显、柔韧性越差。当高温固化温度为130℃时,磷酸胍阻燃布料极限氧指数最高(35.6%)、阻燃性能最佳。当高温固化温度

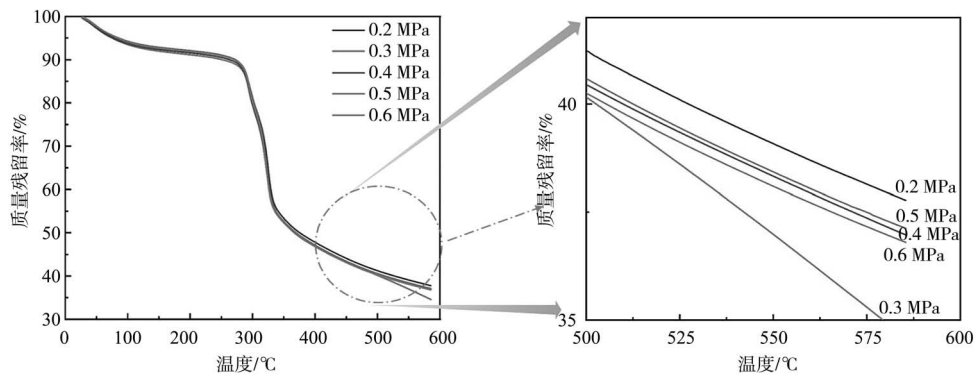


图3 不同压轧压强下阻燃布料TGA曲线

Fig. 3 TGA curve of flame retardant cloth with different rolling pressure

表7 高温固化温度优化实验结果

Table 7 Experimental results of high-temperature curing temperature optimization

编号	$m(\text{磷酸胍}):m(\text{协效剂A}):m(\text{水})$	高温固化温度/℃	极限氧指数/%	续燃时间/s	阴燃时间/s	损毁长度/mm	滴落物是否引燃脱脂棉	阻燃基材尺寸/cm ²	高温烘干后阻燃布料尺寸/cm ²
R1	7:5:100	115	35.2	0	0	6	否	30×30	29.0×27.5
R2	7:5:100	130	35.6	0	0	11	否	30×30	28.9×27.3
R3	7:5:100	145	34.4	0	0	4	否	30×30	28.9×27.4
R4	7:5:100	160	34.2	0	0	0	否	30×30	26.7×28.9

编号	二浸二轧前阻燃布料总质量/g	高温烘干后阻燃布料总质量/g	断裂强力/N	断裂伸长率/%	断脱强力/N	断脱伸长率/%	按GB/T 17591—2006考核评级	按GB 20286—2006考核评级
R1	9.991	10.020	249.68	11.04	224.78	11.17	B1	1级
R2	9.985	10.039	144.32	7.89	135.11	12.52	B1	1级
R3	9.940	9.804	164.58	8.94	152.35	13.10	B1	1级
R4	9.680	9.581	165.23	8.25	155.58	10.68	B1	1级

> 130 ℃时, 阻燃布料开始脱水、质量开始小于原质量, 极限氧指数开始降低。综上所述, 选择130 ℃作为最佳高温固化温度。

2.5 磷酸胍阻燃布料复配配方确定

通过以上实验确定了适用于布料的磷酸胍阻燃复配配方 (GP-1-BL) 及工艺参数, 即 $m(\text{磷酸胍}):m(\text{协效剂A}):m(\text{水})$ 为 7:5:100, 浸渍时间 90 s, 压轧压强 0.2 MPa, 高温固化温度 130 ℃。该条件下其阻燃性能可到达 GB/T 17591—2006 B1 级、GB 20286—2006 阻燃织物 1 级。

按照 GP-1-BL 配方内容重复制备 5 组样品并对

其各项性能指标进行稳定性测试, 测试结果如表 8 所示。由表 8 可知, GP-1-BL 配方制备的不同批次阻燃布料极限氧指数为 (35.8±1.1) %, 波动幅度不大, 阻燃性能均可达到 GB/T 17591—2006 B1 级、GB 20286—2006 阻燃织物 1 级。

与原布料相比, 阻燃布料的断裂伸长率与断脱伸长率有所降低, 外观颜色无明显变化, 极限氧指数由 19.5% 升高至 34.0% 以上。此外, 通过锥形量热测试中总热释放量 (THR) 及热释放速率 (HRR) (见图 4) 对比, 发现阻燃布料的总热释放量、热释放速率整体低于原布料, 且阻燃布料热

表8 GP-1-BL 配方稳定性测试实验结果

Table 8 Experimental results of stability testing of formula GP-1-BL

批次	断裂强力/N	断裂伸长率/%	断脱强力/N	断脱伸长率/%	极限氧指数/%	续燃时间/s	阴燃时间/s	损毁长度/mm	滴落物是否引燃脱脂棉	按GB/T 17591—2006考核评级	按GB 20286—2006考核评级
原布料	231.70	24.70	194.60	25.90	19.5	10	120	燃尽	否		
1	206.19	13.24	158.00	15.41	35.5	0	0	6	否	B1	1级
2	227.61	14.48	125.05	16.05	36.9	0	0	6	否	B1	1级
3	254.61	15.61	249.94	15.78	36.3	0	0	6	否	B1	1级
4	175.54	14.23	110.31	19.46	35.2	0	0	6	否	B1	1级
5	230.34	15.60	221.72	18.12	34.7	0	0	6	否	B1	1级

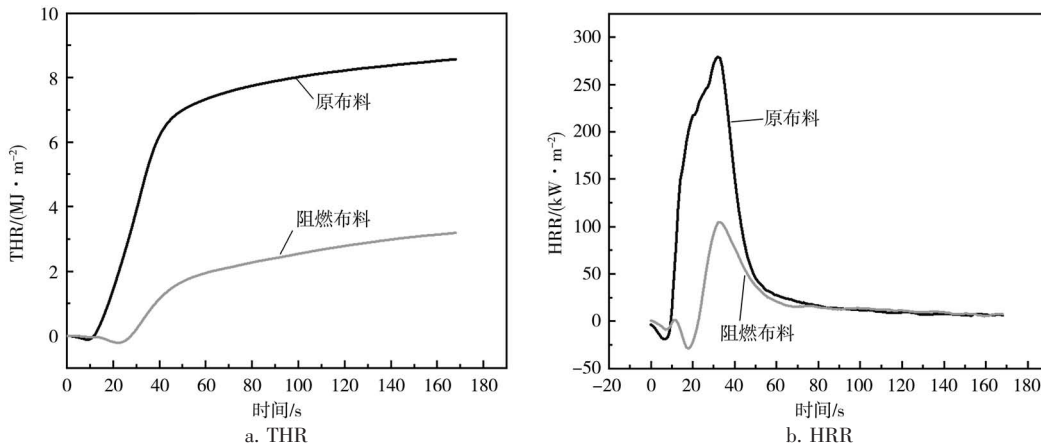


图4 原布料与阻燃布料总热释放量及热释放速率曲线对比

Fig. 4 Comparison of total heat release and heat release rate curves between original cloth and flame retardant cloth

(下转第 72 页)