

DOI: 10.13475/j.fzxb.20170405505

磷-氮耐氯阻燃整理剂的合成及其应用

高树珍, 迟文锐, 王兵兵, 汪 亮

(齐齐哈尔大学 轻工与纺织学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要 针对大多数磷-氮阻燃剂不耐氯的特性,以亚磷酸二乙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、环氧氯丙烷为原料,甲醇钠、氢氧化钠为催化剂,分 2 步合成了磷-氮耐氯阻燃剂。通过正交试验确定最佳的合成工艺条件,对在最佳工艺条件下合成的阻燃剂进行了红外光谱分析,将其应用于亚麻织物的阻燃整理,并对整理后的亚麻织物进行了红外光谱分析和耐久性以及耐氯性测试。结果表明:经合成的耐氯阻燃剂整理后的亚麻织物炭长达 5.8 cm,整理后亚麻织物经过 20 mg/L 的有效氯溶液浸泡 1 h 后炭长还可保持 9 cm;阻燃亚麻织物经 12 次水洗后,仍能达到国家 B2 标准,证明成功合成了含磷-氮的耐氯耐久阻燃整理剂。

关键词 阻燃剂; 磷-氮; 耐氯性; 耐久性; 亚麻织物

中图分类号: TS 195.24 文献标志码: A

Synthesis and application of phosphorus and nitrogen-containing chlorine-resistant flame retardant finishing agent

GAO Shuzhen, CHI Wenrui, WANG Bingbing, WANG Liang

(College of Light Industry and Textile, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract Due to poor resistance to chlorine for most of phosphorus and nitrogen-containing flame retardant finishing agents, a phosphorus and nitrogen-containing chlorine-resistant flame retardant finishing agent was successfully synthesized by a two-step process using diethyl phosphate, N-hydroxymethyl acrylamide and epichlorohydrin as raw materials and sodium methoxide and sodium hydroxide as catalysts. The optimum synthetic conditions were determined by the orthogonal experiment, the flame retardant agent synthesized under the optimum conditions was characterized by infrared spectroscopy, and applied in the flame-retardant finishing of linen fabrics. The linen fabrics before and after finishing were characterized by infrared spectroscopy, the durability test and chlorine resistance test. The results indicate that the carbonized length of the linen fabrics finished with the synthesized chlorine-resistant flame retardant agent reaches 5.8 cm, the carbonized length after soaking with 20 g/L available chlorine solution for about 1 h still maintains at 9 cm. After 12 times of washing, the linen fabric finished by the flame retardant can still reach the standard GB B2, showing that a phosphorus and nitrogen-containing chlorine-resistant durable flame retardant finishing agent is successfully synthesized.

Keywords flame retardant; phosphorus and nitrogen; chlorine resistant; durability; linen fabric

纺织品的易燃性一直是引起火灾的主要原因,纺织品用阻燃剂的发展备受瞩目^[1]。无机阻燃剂以及卤系阻燃剂仍是目前应用的主流。无机阻燃剂具有良好的稳定性、安全性以及成本低廉等优

点^[2]。其中硼酸锌由于具有良好的阻燃性能而被广泛应用^[3];但由于传统无机阻燃剂填充量大,相容性差,不具有耐久性等优点^[4],使其应用受到了极大的限制。卤系阻燃剂性价比高,在阻燃剂市场中

收稿日期: 2017-04-28 修回日期: 2018-02-13

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(135109105)

第一作者简介: 高树珍(1968—),女,教授,硕士。主要研究方向为生态染整加工技术和亚麻深加工。E-mail: gaoshuzhen8684162@163.com。

表1 4因素4水平正交试验结果

Tab.1 Four factors and four levels orthogonal experiment results

序号	A 温度/℃	B n(亚磷酸二乙酯):n(N-羟甲基丙烯酰胺)	C 时间/h	D 催化剂质量分数/%	相对 产量/g	反应物 总量/g	相对产 率/%
1	50	1:0.9	2	1	7.908	22.900	34.53
2	50	1:1	4	2	5.186	23.923	21.68
3	50	1:1.1	6	3	6.953	24.956	27.86
4	50	1:1.2	8	4	5.575	25.942	21.49
5	55	1:0.9	4	3	8.256	22.926	36.01
6	55	1:1	2	4	4.358	23.942	18.20
7	55	1:1.1	8	1	4.402	24.972	17.63
8	55	1:1.2	6	2	3.916	25.948	15.09
9	60	1:0.9	6	4	12.678	23.005	55.11
10	60	1:1	8	3	4.228	23.943	17.66
11	60	1:1.1	2	2	3.740	24.998	14.96
12	60	1:1.2	4	1	2.648	25.960	10.20
13	65	1:0.9	8	2	2.498	22.928	10.89
14	65	1:1	6	1	3.335	23.935	13.93
15	65	1:1.1	4	4	0.795	24.939	3.19
16	65	1:1.2	2	3	3.871	26.013	14.88
k_1	26.390 0	34.135 0	20.642 5	19.072 5			
k_2	21.732 5	17.867 5	17.770 0	15.655 0			
k_3	24.482 5	15.910 0	27.997 5	24.102 5			
k_4	10.712 5	15.415 0	16.917 5	24.497 5			
R	15.677 5	18.720 0	11.080 0	8.842 5			

由表1可知,对本试验影响最大的因素为亚磷酸二乙酯与N-羟甲基丙烯酰胺的量比,其次为反应温度、反应时间,催化剂质量分数对本试验影响最小。最佳合成工艺应为:反应温度50℃、亚磷酸二乙酯与N-羟甲基丙烯酰胺的量比1:0.9、反应时间6h、催化剂质量分数4%。

2.1.2 阻燃剂的合成试验分析

根据文献报道和多次探索试验结果,阻燃剂的合成反应进行了3因素4水平正交设计试验,由于产物无法提纯,因此将产物采用相同用量在相同的条件下对相同质量的亚麻织物进行阻燃整理,根据阻燃效果的好坏来评价生成物的量。以炭长作为评价指标,其结果如表2所示。由表可知,对此步反应影响最大的是反应时间,其次为反应温度以及亚磷酸二乙酯与环氧氯丙烷的量比。最佳合成工艺应为:反应温度70℃、量比1:2.2、反应时间6h。

2.2 红外光谱分析

在最佳合成条件下合成了磷-氮阻燃剂,将其应用于亚麻织物的整理,同时对合成的中间体、阻燃剂进行了红外光谱分析,结果如图3所示。

由图3(a)可知,2985~2909、1252、1041 cm^{-1} 处分别为C—H、P=O、P—O的伸缩振动峰;1480~1369 cm^{-1} 处为C—H的变形振动峰。2425 cm^{-1} 处为P—H的吸收峰。由图3(b)可知,1670、1628、1541 cm^{-1} 处分别是N-羟甲基丙烯酰

表2 3因素4水平正交试验结果

Tab.2 Three factors and four levels orthogonal experiment results

序号	A 温度/℃	B n(亚磷酸二乙酯): n(环氧氯丙烷)	C 时间/ h	炭长/ cm
1	70	1:1.8	4	8.1
2	70	1:2.0	6	6.4
3	70	1:2.2	8	7.8
4	70	1:2.4	10	20.6
5	75	1:1.8	6	8.6
6	75	1:2.0	4	8.4
7	75	1:2.2	10	14.7
8	75	1:2.4	8	20.3
9	80	1:1.8	8	21.3
10	80	1:2.0	10	15.6
11	80	1:2.2	4	7.8
12	80	1:2.4	6	7.9
13	85	1:1.8	10	8.9
14	85	1:2.0	8	25.7
15	85	1:2.2	6	14.3
16	85	1:2.4	4	30.0
k_1	10.725	11.725	13.575	
k_2	13.000	14.025	9.300	
k_3	13.150	11.150	18.775	
k_4	19.725	19.700	14.950	
R	9.00	8.550	9.475	

胺中C=O、C=C和N—H这三个官能团的吸收峰。3397、3291 cm^{-1} 处为不饱和的C—H的吸收双峰。从图3(c)可以看出,由于产物未提纯,产物中残存有部分反应物。但从C=C在1630 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显低于C=O在1669 cm^{-1} 处的吸收峰强度,并且3405、3289 cm^{-1} 处不饱和的C—H

的吸收双峰较图 3 (b) 中不饱和的 C—H 的吸收双峰 3 397、3 291 cm^{-1} 处强度明显降低,说明 N—羟甲基丙烯酰胺的 C=C 断开。2 436 cm^{-1} 处的 P—H 的吸收峰强度与图 3 (a) 中 2 425 cm^{-1} 处的 P—H 吸收峰比较明显降低,由此可以看出 P—H 键发生断裂,这是由于第 1 步产物 P—C 键的吸收峰在 1 300~900 cm^{-1} 的指纹区可能被其他吸收峰掩盖。综上,可推测反应的发生。

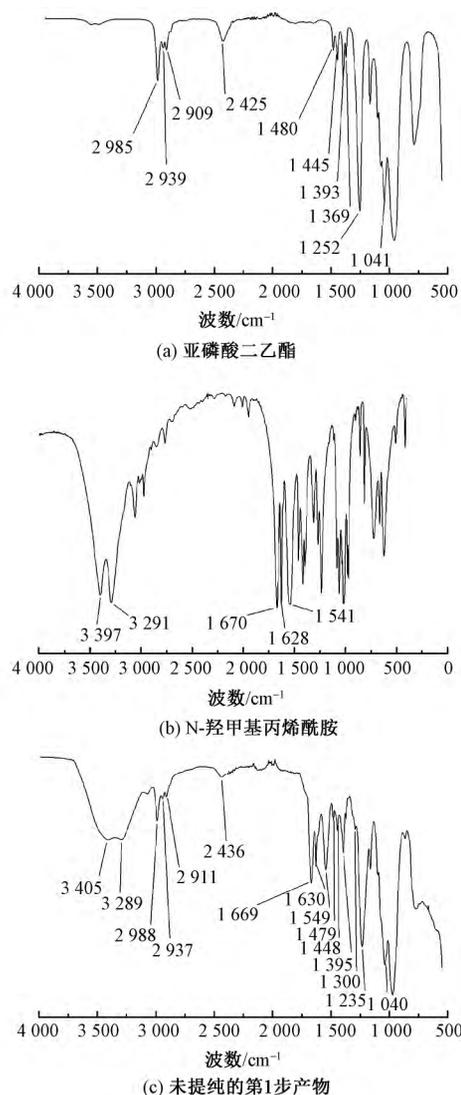


图 3 亚磷酸二乙酯、N-羟甲基丙烯酰胺和未提纯的第 1 步产物的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of diethyl phosphite (a), N-hydroxymethyl acrylamide (b) and unpurified product of first step (c)

图 4 示出未提纯的第 2 步产物和环氧氯丙烷的红外光谱。由图 4 (a) 可以看出,1 201、1 045 cm^{-1} 处分别为 P=O、P—O 的伸缩振动峰,1 666 cm^{-1} 处为 C=O 的特征吸收峰。因为第 2 步产物未经提纯,所以通过此红外光谱无法完全看出是否合成了目标产物。但 1 070 cm^{-1} 处为 C—O—C 的吸收峰,

由此可说明第 1 步产物中的羟基与环氧氯丙烷发生了反应。并且 N—H 在 1 543 cm^{-1} 处的吸收峰较图 3 (c) 中 N—H 在 1 549 cm^{-1} 处的吸收峰有所降低,1 301 cm^{-1} 处的 C—N 吸收峰较图 3 (c) 1 300 cm^{-1} 处的 C—N 吸收峰强度明显增强,说明环氧氯丙烷与第 1 步产物中的 N—H 反生反应。为验证第 1 步产物中的 N—H 是否与环氧氯丙烷反生反应,将经过此阻燃剂整理的亚麻织物经 20 mg/L 有效氯溶液浸泡 1 h 后测试其阻燃性能,结果表明该织物具有耐氯性,说明第 1 步产物中氮上的氢与环氧氯丙烷发生了反应,才使经过该阻燃剂整理后的亚麻织物其阻燃效果具有耐氯性,进一步佐证了目标产物的成功合成。

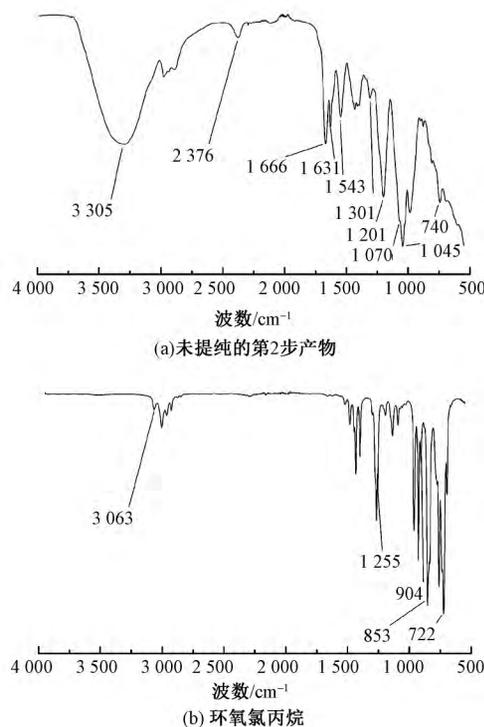


图 4 未提纯的第 2 步产物和环氧氯丙烷的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of unpurified product of second step (a) and epichlorohydrin (b)

图 5 示出阻燃整理前后亚麻织物的红外光谱。可知,阻燃整理后的亚麻织物在 1 648、1 202 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰(分别为 C=O 和 P=O 的吸收峰)得到增强,说明阻燃整理剂吸附在亚麻织物上或者与亚麻织物发生了反应。

2.3 耐氯性能

分别对经过该阻燃剂整理的亚麻织物在常温下经 5 次水洗及 20 mg/L 有效氯溶液浸泡 1 h 后进行阻燃性能测试,测得其炭长分别为 8.3、9.0 cm 。说明该阻燃整理剂赋予亚麻织物阻燃效果的耐氯性。

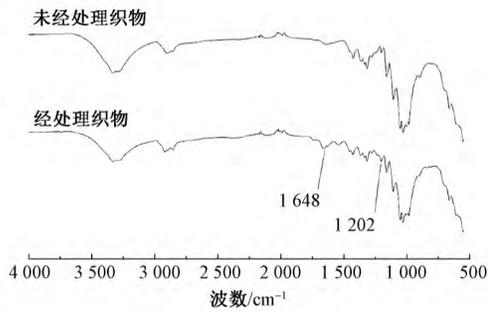


图 5 阻燃整理前后亚麻织物的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of Linen fabric before and after flame retardant finishing

2.4 耐久性

表 3 示出洗涤次数对整理织物阻燃性能的影响。可见: 未经阻燃整理的亚麻织物续燃、阴燃时间很长, 且完全损毁; 经阻燃整理的亚麻织物在 1 次水洗后, 损毁炭长为 5.8 cm, 续燃和阴燃时间均为 0 s, 远小于阻燃机织物 B1 级标准, 表明织物阻燃性能良好; 随洗涤次数增加, 整理织物的损毁长度相应增大, 经 12 次洗涤后, 仍能达到国家 B2 级标准, 具有良好的耐久性。

表 3 洗涤次数对整理织物阻燃性能的影响

Tab.3 Influence of washing times on flame retardant properties

洗涤次数	续燃时间/s	阴燃时间/s	损毁炭长/cm
0	7.9	19.3	30.0
1	0.0	0.0	5.8
12	5.3	1.4	19.7

3 结 论

1) 以亚磷酸二乙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、环氧氯丙烷为原料分 2 步制备了磷-氮耐氯阻燃剂, 通过正交试验确定了合成的最佳工艺条件。第 1 步最佳合成工艺为: 反应温度 50 °C、亚磷酸二乙酯与 N-羟甲基丙烯酰胺的量比 1:0.9、反应时间 6 h、催化剂的质量分数 4%。第 2 步最佳合成工艺为: 反应温度 70 °C、亚磷酸二乙酯与环氧氯丙烷的量比 1:2.2、反应时间 6 h。通过红外谱图分析及耐氯测试可证明阻燃整理剂的成功合成。

2) 用合成的阻燃整理剂整理后的亚麻织物具有良好的阻燃性能, 经过含有效氯的溶液处理以及 12 次水洗后仍具有阻燃性能, 是一种反应型的磷-氮耐氯耐久性阻燃整理剂。有关合成产物的提纯以及最佳整理工艺有待于进一步研究。 **FZXB**

参考文献:

[1] 邓继勇, 柳芊, 董新理, 等. 新型氮-磷阻燃剂制备及

其对棉织物的阻燃性能[J]. 纺织学报, 2017, 38(11): 97-101.

DENG Jiyong, LIU Qian, DONG Xinli, et al. Preparation of novel N-P flame retardant and its flame retardant properties in cotton fabrics [J]. Journal of Textile Research 2017, 38(11): 97-101.

[2] 张亨. 无机硼系化合物阻燃剂[J]. 上海塑料, 2012(3): 12-17.

ZHANG Heng. Inorganic boron series compounds fire retardants [J]. Shanghai Plastics, 2012(3): 12-17.

[3] 张铁江. 常见阻燃剂的阻燃机理[J]. 化学工程与装备, 2009(10): 114-115, 183.

ZHANG Tiejiang. The flame retardant mechanism of the common flame retardants [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2009(10): 114-115, 183.

[4] 代培刚, 刘志鹏, 陈英杰, 等. 无机阻燃剂发展现状[J]. 广东化工, 2008, 35(7): 62-64.

DAI Peigang, LIU Zhipeng, CHEN Yingjie, et al. Current situation development of inorganic flame retardant [J]. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(7): 62-64.

[5] 倪子瑾. 卤系阻燃剂阻燃机理的探讨及应用[J]. 广东化工, 2003(3): 27-29.

NI Zicui. Mechanism and application of phosphorus-containing flame retardant [J]. Guangdong Chemical Industry, 2003(3): 27-29.

[6] 唐若谷, 黄兆阁. 卤系阻燃剂的研究进展[J]. 科技通报, 2012(1): 129-132

TANG Ruogu, HUANG Zhaohe. Perspectives of halogenated flame retardants [J]. Bulletin of Science and Technology, 2012(1): 129-132.

[7] HALE R C, GUARDIA M J L, HARVEY E P, et al. Flame retardants: persistent pollutants in land-applied sludges [J]. Nature, 2001, 412(6843): 140-141.

[8] NOBATAKE A. Oeko-tex standard 100 [J]. Fiber 2009, 65(7): 793-794.

[9] 吕娇, 梁嘉鸣, 梁兵. 无卤磷、氮阻燃剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016(3): 12-14

LÜ Jiao, LIANG Jiaming, LIANG Bing. Research progress on synthesis of halogen-free phosphorus-nitrogen flame retardant [J]. New Chemical Materials, 2016(3): 12-14

[10] 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.

JIANG Li, LIU Qun, DING Bin, et al. Flame retardant finishing of cotton with phosphorus-nitrogen-containing intumescent flame retardant [J]. China Dyeing & Finishing, 2016(9): 39-43.

[11] 潘利文, 李孔哲, 肖阳, 等. 膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(3): 27-32.

PAN Liwen, LI Kongzhe, XIAO Yang, et al. Research status of intumescent flame retardant [J]. Materials Review, 2016, 30(3): 27-32.