

# 棉织物基于 ATRP 进行阻燃整理前处理及其有效性的研究

程浩南<sup>1,2</sup>

(1.江西服装学院,江西 南昌 330201; 2.江西省现代服装工程技术研究中心,江西 南昌 330201)

**摘要:**棉织物基于原子转移自由基聚合反应(atom transfer radical polymerization, ATRP)接枝 DMMEP 进行阻燃整理需要进行前处理才可以完成,探讨前处理工艺中引发剂用量、反应温度和反应时间与前处理效果之间的关系,从而得到较优的前处理工艺条件。并在此条件下接枝 DMMEP 进行棉织物阻燃整理,测得其极限氧指数达到了 25.3%,燃烧碳渣表面产生了大量胀破的泡状突起,间接证明了棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 较优前处理工艺的有效性。

**关键词:**棉织物;原子转移自由基聚合反应;阻燃整理;前处理

中图分类号:TS195.592

文献标识码:B

文章编号:1001-2044(2018)12-0010-03

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.12.003

## Research on the pretreatment and validity of flame retardant finishing of cotton fabrics based on ATRP

CHENG Haonan<sup>1,2</sup>

(1.Jiangxi Institute of Fashion Technology, Nanchang 330201, China)

(2.Jiangxi Provincial Modern Research Center of Clothing Engineering Technology, Nanchang 330201, China)

**Abstract:** The flame-retardant treatment of cotton fabrics based on atom transfer radical polymerization (ATRP) grafted DMMEP can be completed only after pretreatment. The amount of initiator, reaction temperature, reaction time and pretreatment effect in the pretreatment process are discussed. The optimal pre-treatment process conditions are obtained. Under this condition, the cotton fabric is grafted with DMMEP for flame retardant finishing. The limiting oxygen index can reach 25.3%. A large number of bursting vesicular processes are generated on the surface of the combustion carbon residue, which indirectly proves that the effectiveness of the cotton fabric based on ATRP grafted DMMEP is better than that of the superior pretreatment process.

**Key words:** cotton fabric; ATRP; flame retardant finish; pretreatment

棉织物具有良好的透气性、吸水性和舒适性,在日常生活中常被用作服装面料、被子、床单、窗帘等<sup>[1-2]</sup>。然而棉织物极易燃烧,这在很大程度上限制了其应用,因此改善棉的燃烧性能很重要<sup>[3-5]</sup>。目前,进行棉织物阻燃的方法主要有与阻燃纤维混纺、化学改性和涂层等。原子转移自由基聚合反应(ATRP)作为纺织材料进行化学改性的常用方法之一,是一种活性、可控的自由基聚合反应,因接枝功能单体分子量及分子量分布具有较好的可控性,近年来在纺织材料的功能改性中得到了一定程度的应用<sup>[6-8]</sup>。但是纺织材料基于 ATRP 进行功能改性过程中功能单体并不能直接与其进行聚合反应,需要通过接枝前处理在纺织材料上引入接枝位点<sup>[9-10]</sup>。因此,纺织材料的前处理直接影响改性过程中功能单体的接枝效果<sup>[11]</sup>。本文主要研究棉织物基于 ATRP 接枝甲基丙烯酰氧乙基二甲基磷酸酯(DMMEP)进行阻燃整理前处理工艺,并在较优前处理条件下进行阻燃整理,测试棉织物阻燃性能及燃

烧碳渣状态,验证棉织物基于 ATRP 阻燃整理前处理工艺及其有效性。

## 1 试验

### 1.1 试验原料、化学试剂及试验原理

试验原料选择市场上常见的纯棉织物,具体规格如下:平纹组织,经、纬纱线密度均为 14.6 tex,经、纬密分别为 359、276 根/10 cm。为了减少对前处理效果的影响,接枝前处理前试样需要进行退浆和煮练处理。

试验主要化学试剂:四氢呋喃(THF),郑州阿尔法化工有限公司;4-二氨基吡啶(DMAP),广州科星化工有限公司;三乙胺,山东巨川化工有限公司;2-溴异丁酰溴,阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲基丙烯酰氧乙基二甲基磷酸酯(DMMEP),日本共荣株式会社。

试验原理:取一定质量的棉织物,用 THF 清洗后放入真空干燥箱,温度设置为 80℃,烘 2 h 后停止加热,真空状态下冷却 30 min 后取出放入试样密封袋备用。然后将 DMAP 用 THF 溶解,与三乙胺按照一定比例摇匀形成混合溶液后放入平底烧瓶中,在较低温度条件下向溶液中逐滴加入 2-溴异丁酰溴并摇匀。加入经过 THF 清洗及干燥过的棉织物,在一定温度下利

收稿日期:2018-06-30

基金项目:江西省教育厅科技计划项目(GJJ161215)

作者简介:程浩南(1986—),男,讲师,博士研究生,主要从事纺织材料的改性及应用研究。

用磁力搅拌器搅拌 1 h。关闭磁力搅拌器,取出棉织物进行清洗和真空干燥,进行接枝前处理效果的评价,以纤维表面溴元素的含量为参照指标。最后将织物取出放入密封袋备用,试验原理见图 1<sup>[12]</sup>。

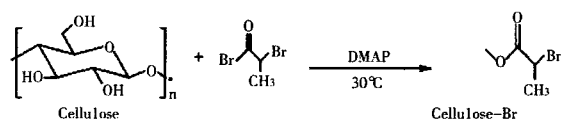


图 1 棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 进行阻燃整理前处理原理图

## 1.2 测试仪器及测试内容

### 1.2.1 棉织物表面 Br 元素相对含量测试

试验目的:利用能量色散谱仪(EDS)测定接枝前处理后织物表面 Br 元素的相对含量,可以确定接枝前处理较优工艺。

试验仪器:能量色散谱仪(EDS),美国 FEI 公司生产。

### 1.2.2 棉织物阻燃性测试

试验目的:通过测试棉织物的极限氧指数并分析燃烧碳渣的变化,验证棉织物接枝前后燃烧性能的变化,间接证明接枝前处理较优工艺的有效性。

试验仪器:ZR-311 型氧指数测定仪,青岛众邦仪器有限公司生产;QUANTA600F 型冷场发射扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 前处理较优工艺

在棉织物接枝 DMMEP 进行阻燃整理的前处理工艺中,引发剂用量、反应温度和反应时间作为重要的影响因子,直接影响着织物的前处理效果<sup>[13]</sup>。因此,设计单因素试验方案,将棉织物、4-二甲氨基吡啶和三乙胺质量比设置为固定值。研究引发剂用量、反应温度和反应时间与接枝前处理效果之间的关系,进一步探讨棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 前处理较优工艺条件。

#### 2.1.1 引发剂用量与棉织物接枝前处理效果之间的关系

将棉织物、4-二甲氨基吡啶和三乙胺按 1:0.5:1.5 的质量比依次加入平底烧瓶,调整 2-溴异丁酰溴的添加用量,用 THF 作为溶剂按浴比 1:50 将溶质溶解,按照接枝前处理工艺进行反应之后测试织物表面 Br 元素的相对含量。棉织物和 2-溴异丁酰溴的质量

比为 4:1、2:1、1:1、1:2、1:4 时,溴元素含量为 0.36%、0.72%、1.13%、1.79%、2.81%。

可见,棉织物前处理后纤维表面的溴元素含量随着反应体系中 2-溴异丁酰溴含量的增加而不断增加。因为在温度恒定不变的前提下,不断增加 2-溴异丁酰溴添加量,反应体系中单位体积内活化分子数量增加,棉纤维大分子上的活性羟基周围存在的酰溴基团数增加,增加反应物浓度有利于化学平衡反应向产生生成物的方向进行,故棉织物表面的溴元素含量不断增加。但棉织物表面溴元素含量过高也会恶化其手感及外观性能。因此,棉织物与 2-溴异丁酰溴的质量比设置为 1:2 较合适。图 2 是棉织物与 2-溴异丁酰溴质量比为 1:2 时,接枝前处理后棉纤维表面能谱图,这时 Br 元素的质量百分比为 1.79%,原子百分比为 0.38%。

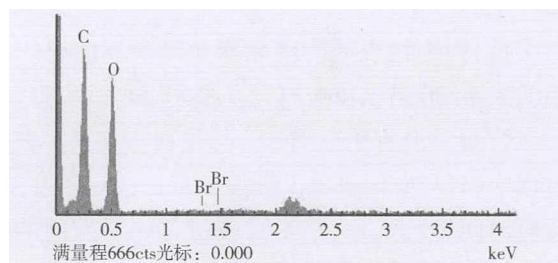


图 2 质量比 1:2 时棉织物接枝前处理后纤维表面能谱图

#### 2.1.2 反应温度与棉织物接枝前处理效果之间的关系

将棉织物、4-二甲氨基吡啶、三乙胺和 2-溴异丁酰溴按 1:0.5:1.5:2 的质量比投入到平底烧瓶中,以 THF 为溶剂,按浴比 1:50 将溶质溶解,密封瓶口。在反应的初始阶段,将烧瓶放入冰水混合物中反应 1 h,调整反应的温度,按照接枝前处理工艺进行反应之后测试织物表面 Br 元素的相对含量。反应温度为 20℃、25℃、30℃、35℃、40℃ 时,溴元素含量分别为 0.63%、1.01%、1.24%、1.62%、2.03%。

可见,棉织物接枝前处理后纤维表面的溴元素含量与反应温度呈现正相关关系。但当反应温度超过 40℃ 时,整个反应溶液颜色变深,表明副反应增多,不利于整个前处理反应的控制,直接影响接枝前处理的效果,进一步对整个阻燃整理产生不利影响。所以,整个接枝前处理反应的反应温度选择 30℃ 较为合适,既可以保证反应取得较好的前处理效果又可以节约能源,降低生产成本。图 3 是在该条件下接枝前处理后棉纤维表面的能谱图,这时 Br 元素的质量百分比为 1.724%,原子百分比为 0.30%。

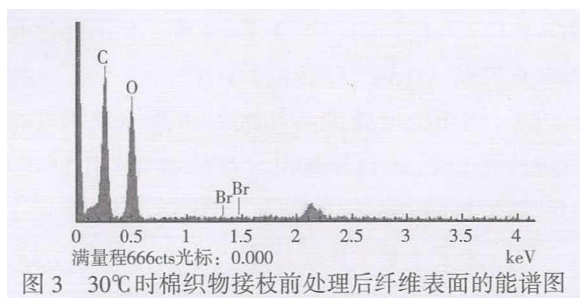


图3 30℃时棉织物接枝前处理后纤维表面的能谱图

### 2.1.3 反应时间与棉织物接枝前处理效果之间的关系

将棉织物、4-二甲氨基吡啶、三乙胺和2-溴异丁酰溴按1:0.5:1.5:2的质量比投入到平底烧瓶中,不断延长反应时间,按照接枝前处理工艺进行反应后测试织物表面Br元素的相对含量。反应时间为6、12、18、24、30 h时,溴元素含量为0.27%、0.76%、1.02%、1.20%、1.24%。

可见,棉织物表面的溴元素含量与反应时间呈正相关的关系,但是当反应时间从24 h延长到30 h时,溴元素含量并没有明显增加。这是因为在整个酰化反应过程中引发剂2-溴异丁酰溴的量是固定不变的,随着反应时间继续延长,整个反应过程中引发剂的浓度不断下降,导致酰化反应明显放缓。所以,反应时间设定为24 h比较合理,既满足了前处理效果的要求,又可以提高反应效率。图4为该条件下接枝前处理后棉纤维的表面能谱,这时Br元素的质量百分比为1.20%,原子百分比为0.28%。

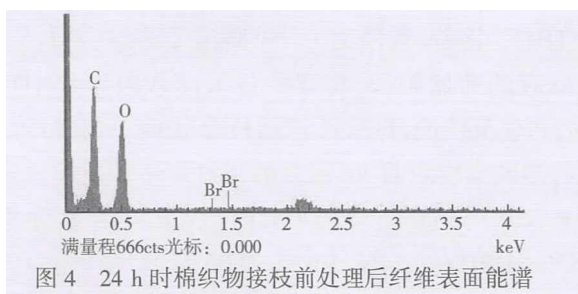


图4 24 h时棉织物接枝前处理后纤维表面能谱

## 2.2 棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 较优前处理后的阻燃效果测试

棉织物接枝 DMMEP 的前处理较优工艺:棉织物、4-二甲氨基吡啶、三乙胺和2-溴异丁酰溴的质量比为1:0.5:1.5:2,浴比1:50,整个反应体系先在较低温度条件下(8℃左右)反应1 h,然后在30℃条件下再反应24 h。在该前处理条件下将处理后的棉织物基于 ATRP 进行接枝反应,反应条件 DMMEP 浓度0.25 mol/L、催化剂 CuBr 浓度0.2 mmol/L、反应温度80℃、反应时间60 min、反应液 pH 为9,然后测试其阻

燃性能的变化<sup>[14]</sup>。

纺织材料的燃烧可以认为是一种纤维分子快速热降解的过程,其阻燃性能测试的主要物理指标是极限氧指数 LOI,该测试指标指纺织材料在氧-氮混合气体中能够维持燃烧时氧气的最低含量,LOI 数值越大说明纺织材料越不易燃烧。棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 进行阻燃整理前后测试其 LOI 数值发现变化明显,棉织物原样的 LOI 测试数值为18.2%,整个燃烧过程中出现了自熄现象。这说明经过整理后棉织物具有明显阻燃效果。利用扫描电镜对棉织物处理前后燃烧后的碳渣进行分析,见图5。

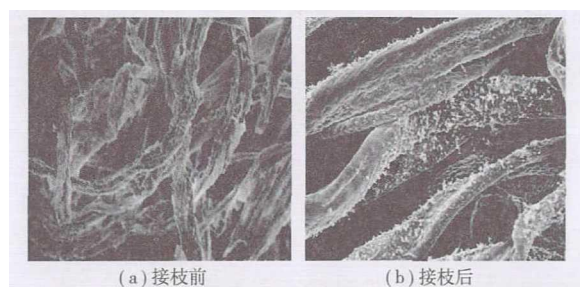


图5 基于 ATRP 接枝 DMMEP 改性前后棉碳渣的扫描电镜图

由图5可见,棉织物原样燃烧后的碳渣为白色灰烬,而经过接枝处理的棉织物燃烧碳渣表面产生了大量胀破的泡状突起,该物质是燃烧过程中形成的多孔膨胀泡沫炭层,其功能就是隔绝氧源和阻碍热源向纤维素传递,从而阻止燃烧火焰的蔓延及传播,使得棉织物具有一定的阻燃性,这也间接证明了棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 较优前处理工艺的有效性。

## 3 结语

棉织物接枝前处理是其基于 ATRP 接枝 DMMEP 进行阻燃整理的基础,在前处理工艺中引发剂用量、反应温度和反应时间与前处理效果都存在正相关关系,但表现出的规律不尽相同,进而得到了棉织物接枝 DMMEP 的前处理较优工艺条件。

棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 较优前处理后进行阻燃整理,测得其极限氧指数明显增大,达到了25.3%,燃烧碳渣表面产生了大量胀破的泡状突起,这些都证明了棉织物基于 ATRP 接枝 DMMEP 较优前处理工艺的有效性。

### 参考文献:

- [1] 程浩南.棉织物基于 ATRP 接枝 HEMA 进行抗皱整理的研究[J].上海纺织科技,2015,43(10):17-19. (下转第45页)



有“切割”的效果,整个织物具有浮雕感。

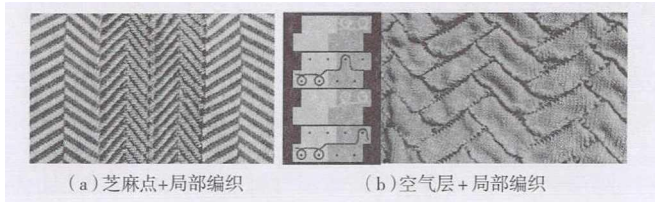


图7 提花编织“人”字纹

### 2.3.2 提花与多针距技术复合编织

对于复杂竹编工艺纹样的面料设计,首先需要为纹样的线条或者面的元素进行提取,分析纹样的重要特征,用特定的关键词进行总结,见图8(a)。首先是粗与细的对比,其次是穿插的效果,具有几何形态,方形、折线形态的组合,在图形的表现上采用大小面与线条的组合形式,采用绘画的方式进行绘制,随后在变化的图形上进行提花类型与组织结构的复合设计。如图8(b)所示,单一的采用提花组织,织物表面比较平,很难体现竹编的凹凸肌理,所以采用空气层提花与多针距技术复合编织,在a区域,采用纱线两根进线,并进行1隔1编织;b色区域采用细针效果来编织,即针织满针编织,纱线单根进线。由织物实物图可见,由于多针距的编织,在织物表面形成粗犷与细腻的风格复合,与穿蓑装饰纹样中,细竹与粗竹混合的编织风格保持一致。

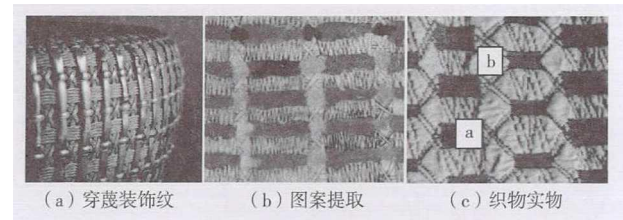


图8 提花与多针距技术复合编织

### 3 结语

竹编工艺手法丰富、技艺精湛,并且传统的编织技艺、独特的肌理值得传承与创新。借鉴竹编工艺的技法精髓以及典型肌理特征,通过运用针织纱线、针织组织结构复合、电脑横机技术的手段,实现竹编工艺的艺术审美特征的同时,通过改变材料的性能,改变编织方法,赋予竹编工艺新的应用领域。竹编工艺在针织面料设计中的应用,在给面料设计带来新灵感的同时,也为传统工艺的传承与创新寻求另一种途径。

#### 参考文献:

- [1] 周俊麒.竹编技艺[M].北京:金盾出版社,1994.
- [2] 李演.基于传统竹编工艺的现代日用品设计实践与研究[D].杭州:中国美术学院,2012.
- [3] 陈红娟,刘珽.基于针织物卷边性能针织面料设计及应用[J].天津纺织科技,2014(11):23.
- [4] 李华,张伍连.羊毛衫生产实际操作[M].北京:中国纺织出版社,2010.
- [5] 宋广礼.成型针织产品设计与生产[M].北京:中国纺织出版社,2006.

(上接第12页)

- [2] 温森琴,丁颖,范宝养,等.棉织物的环氧基 POSS/聚磷酸铵阻燃整理[J].印染,2015,41(23):6-10.
- [3] 王晶晶,解芳,高超.甲基磷酸二甲酯对棉织物的阻燃整理[J].染整技术,2017,39(7):26-29.
- [4] 刘子怡,许苗军,王琦.表面化学接枝改性阻燃棉织物的制备与性能[J].高等学校化学学报,2017,38(8):1477-1483.
- [5] 刘子怡.棉织物表面化学接枝阻燃改性及其性能研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2017.
- [6] WANG J J,WEI J.Functionalization of loofah fibers via surface-initiated AGET ATRP for synergic adsorption of multiple pollutants from water[J].Materials Letters,2017,39(9):214-217.
- [7] LI Y M,LI Q,ZHANG C Q,et al.Intelligent self-healing superhydrophobic modification of cotton fabrics via surface-initiated ARGET ATRP of styrene[J].Chemical Engineering Journal,2017,80(4):134-142.
- [8] 程浩南.棉和粘胶织物基于 ATRP 接枝 HEMA 抗皱整理的对比[J].上海纺织科技,2016,44(10):27-29.
- [9] 王音乔,毛芸,乔永振,等.纤维素大分子引发剂的制备与表征[J].纤维素科学与技术,2017,25(1):26-31.
- [10] 刘小红,付时雨.不同纤维素原料上接枝合成 ATRP 大分子用引发剂的研究[J].造纸科学与技术,2016,35(6):40-45.
- [11] 卢生昌,巫龙辉,林新兴,等.ATRP 法均相改性纤维素的研究进展[J].纤维素科学与技术,2016,24(4):56-67.
- [12] 程浩南.基于原子转移自由基聚合的棉织物抗皱整理[J].印染,2015,41(13):6-9.
- [13] 程浩南.基于 ATRP 的纤维素纤维织物抗皱整理方法的适应性研究[D].西安:西安工程大学,2015.
- [14] LIU X H,LI Y,CHU Z Y,et al.Surface modification of bacterial cellulose aerogels by ARGET ATRP[J].Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials,2018(1):163-169.

保护环境 利国利民