http://pmse.scu.edu.cn

耐碱性阻燃超细纤维合成革贝斯的制备及性能

马春晖[1]，王 维[1]，宋 兵[1,2]，石海婷[1]，王 亮[1]，徐志伟[1]

（1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院 先进纺织复合材料教育部重点实验室，天津 300387；
2. 明新旭腾（江苏）创新研究院有限公司，江苏 徐州 221433）

摘要：为了解决阻燃水性聚氨酯在含浸应用中耐碱性差的问题，通过引入阻燃硅油改善阻燃水性聚氨酯的耐碱性，合成了一系列具备耐碱性的阻燃水性聚氨酯，结合湿法含浸的方式将其制备成阻燃超纤贝斯，然后对其耐碱、阻燃、力学及品质性能等进行了相关分析测试，协同阻燃后整理工艺，通过含浸磷氮型的阻燃剂确定了一款综合性能较佳的阻燃超纤贝斯的工艺配方。结果表明，阻燃硅油的引入可以有效改善阻燃水性聚氨酯及阻燃超纤贝斯的耐碱性。随着阻燃含磷二醇的加入，超纤贝斯的水平燃烧速率从121.37 mm/min降低至61.15 mm/min，较未阻燃降低了49.62%，LOI从18.8%提高至23.8%，较未阻燃提高了26.60%。通过含浸磷氮型阻燃剂进行阻燃后整理，LOI最高可达33.4%。为耐碱性阻燃超纤贝斯的制备提供了新思路。

关键词：水性聚氨酯；阻燃；超纤贝斯；含浸
中图分类号：TS106 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0117-09

众所周知，聚氨酯和超细纤维非织造布共同构成了超细纤维合成革贝斯[1~3]（简称超纤贝斯）的主要部分。二者均属于易燃材料[4]，这使得超纤贝斯在空气中极易燃烧，燃烧过程中会产生高温熔滴现象及大量的有毒气体[5]，严重危害人们的健康，这极大程度的限制了其应用。

目前，超纤贝斯的阻燃方法主要有制备阻燃纤维、制备阻燃水性聚氨酯及阻燃后整理。其中，阻燃后整理及阻燃水性聚氨酯的制备因其制备工艺简单等优点，成为目前研究的热点[6~9]。李梅英等[10]通过添加不同类型的阻燃剂对超细纤维合成革进行阻燃后整理，获得了综合性能较佳的超细纤维合成革。近年来，阻燃水性聚氨酯的制备倾向于通过引入多种阻燃元素协同作用，从而获得综合性能。Feng等[11]将Frol-326、羟基硅油及三聚氰胺作为阻燃单体，通过一步预聚体法合成了一种含P-N-Si的阻燃水性聚氨酯，该树脂具备较佳的阻燃性及柔软度。Cui等[12]合成了一种双端羟基的新型含磷阻燃剂PHID，将其协同羟基硅油作为阻燃单体制备得到了一种反应型的磷氮阻燃水性聚氨酯，实验结果表明，PHID与羟基硅油的协同作用可以生成更致密的炭层，此外，LOI值由18.2%提高到28.6%，UL 94等级提升至V-0级，具备较佳的阻燃性。

在含浸制备超纤贝斯的过程中，需要经过减量开纤工艺获得超细纤维，目前最为常用的减量开纤溶剂是强碱溶液。而大多数的阻燃剂无法在强碱溶液中稳定存在，这就导致含浸用阻燃超纤贝斯较难制备[13]。Wang等[14]通过磷酸二甲酯、环状磷酸酯和DOPO合成了一种端羟基磷酸酯阻燃剂，将端羟基磷酸酯阻燃剂与水性聚氨酯共混并应用于超纤贝斯，经测试发现，端羟基磷酸酯阻燃剂的加入使得LOI可达26.1%，PHRR降低了37%。但磷酸酯基团的存在使其耐碱性较差，因此很难应用于含浸工艺。郑四龙等[15]以海岛纤维无纺布为基材，通过含

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0182
收稿日期：2023-10-17
基金项目：国家自然科学基金资助项目(12205218)
通讯联系人：徐志伟，主要从事非织造材料及应用、复合材料等方向的研究，E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

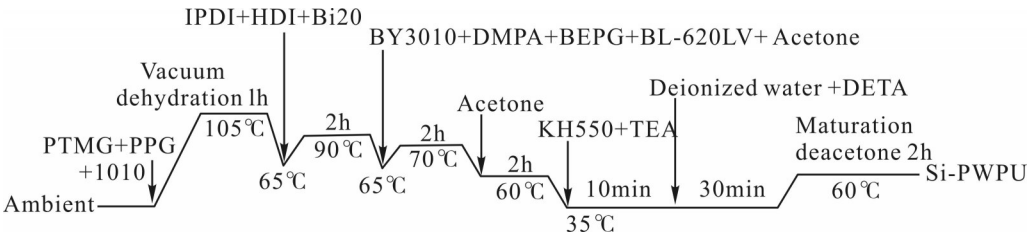


Fig. 1 Synthesis route of Si-PWPU

Tab. 1 Formulation of flame-retardant waterborne polyurethane

Sample No.	*m*(PTMG)/g	*m*(PPG)/g	*m*(IPDI)/g	*m*(HDI)/g	*m*(BL-620LV)/g	*m*(BY3010)/g
WPU	132.00	66.00	43.86	8.60	0	0
PWPU1	132.00	66.00	46.67	9.15	0	2.95
PWPU2	132.00	66.00	49.47	9.70	0	5.90
PWPU3	132.00	66.00	52.28	10.25	0	8.85
PWPU4	132.00	66.00	55.08	10.80	0	11.80
Si-PWPU1	122.10	61.05	45.90	9.00	14.85	2.70
Si-PWPU2	122.10	61.05	48.76	9.56	14.85	5.90
Si-PWPU3	122.10	61.05	51.77	10.14	14.85	8.60
Si-PWPU4	122.10	61.05	55.08	10.80	14.85	11.80

磷聚醚型水性聚氨酯进行干法含浸，经过碱减量等工艺获得了阻燃性较佳的超纤贝斯，经测试发现超纤贝斯的 LOI 可达到 31.73%。其主要是通过阻燃、力学等的相关测试表征探讨了固含量对超纤贝斯阻燃性能和力学性能的影响，缺乏对其耐碱性的相关探讨。

本文通过引入阻燃硅油改善含磷阻燃水性聚氨酯的耐碱性，合成了一系列的阻燃水性聚氨酯，采用湿法含浸和阻燃后整理相结合的工艺制备得到了兼顾耐碱性和阻燃性的超纤贝斯。通过扫描电镜、胶膜的耐碱性测试及贝斯减量率的测试表征了其耐碱性，弥补了目前对于阻燃超纤贝斯领域耐碱性研究的空白。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

超细纤维针刺非织造布（3/7 岛）、聚四氢呋喃醚二醇（PTMG2000）、聚丙二醇(PPG3000)、825 增稠剂、有机秘（Bi20）和柠檬酸：工业级，明新孟诺卡新材料有限公司；阻燃含磷二醇（BY3010）：工业级，北京佰源化工有限公司；阻燃硅油 (BL-620LV)：工业级，济宁百川化工有限公司；异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2，2-二羟甲基丙酸(DMPA)：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；2-丁基-2-乙基-1、3-丙二醇(BEPG)：分析纯，重庆澍翊科技有限公司；六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、三乙胺(TEA)、二乙烯三胺(DETA)、抗氧化剂 1010 和氢氧化钠（NaOH）：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；磷氮阻燃剂（ZW370）：工业级，常州金护盾新材料科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 反应型阻燃水性聚氨酯的制备：将阻燃硅油作为软段，阻燃含磷二醇作为硬段，通过软硬段改性的方式制备得到了硅磷阻燃水性聚氨酯，命名为 Si-PWPU。

（1）预聚反应：按照一定比例加入 PTMG2000，PPG3000 及适量抗氧化剂 1010，在 105 ℃真空脱水 1 h，直至烧瓶中无气泡出现；降温至 65 ℃，按照一定比例依次加入 IPDI、HDI、BL-620LV 及少量有机铋（Bi20），升温至 90 ℃反应 2 h，即可得到预聚体。

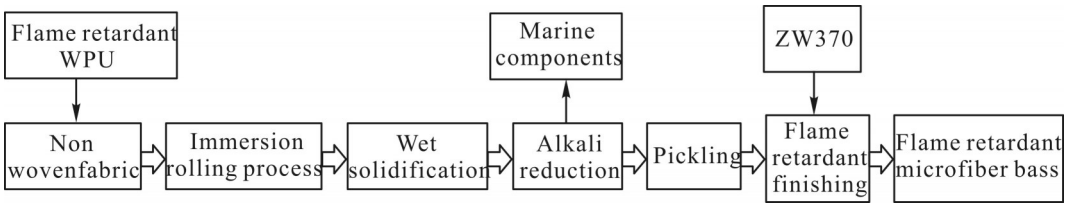


Fig. 2 Technological process of flame-retardant microfiber bass

Tab. 2 Formulated for flame retardant microfiber bass

Samples	BL-620LV content/%	BY3010 content/%	ZW370 concentration/%
MF-WPU	0	0	0
MFSi-PWPU1	7.5	1	0
MFSi-PWPU2	7.5	2	0
MFSi-PWPU3	7.5	3	0
MFSi-PWPU4	7.5	4	0
MFSi-PWPU4/10	7.5	4	10
MFSi-PWPU4/20	7.5	4	20
MFSi-PWPU4/30	7.5	4	30
MFSi-PWPU4/40	7.5	4	40
MFSi-PWPU4/50	7.5	4	50

(2)扩链反应:降温至65 ℃,在预聚体中依次加入DMPA,BEPG,缓慢滴加BY3010,升温至70 ℃进行扩链反应,反应时间为2 h,反应过程中加入适量丙酮调节黏度;降温至60 ℃,继续加入丙酮于60 ℃反应2 h。

(3)交联、中和反应:降温至35 ℃,加入KH-550和TEA分别进行交联、中和反应,反应时间为10 min。

(4)乳化、后扩链反应:在3500 r/min的转速下分散30 s,加入去离子水进行乳化反应,降速至1800 r/min的转速下继续搅拌25 min,降速至800 r/min加入DETA进行后扩链反应,反应时间5 min。

(5)熟化抽丙酮:60 ℃经过边熟化边脱除丙酮2 h,即可制备得到Si-PWPU阻燃水性聚氨酯。

BY3010添加量为聚合物总质量的0%,1%,2%,3%和4%,制备得到的阻燃水性聚氨酯分别命名为WPU,PWPU1,PWPU2,PWPU3和PWPU4;BL-620LV添加量为7.5%,BY3010添加量为聚合物总质量的0%,1%,2%,3%和4%,制备得到的阻燃水性聚氨酯分别命名为Si-PWPU1,Si-PWPU2,Si-PWPU3和Si-PWPU4。

阻燃水性聚氨酯的实际固含量为29%~31%。其中,Fig.1为Si-PWPU的合成工艺流程图。Tab.1为阻燃水性聚氨酯的配方。其中,BEPG为9.6 g,DMPA为2.9 g,KH550为1.5~1.75 g,TEA为5.07 g,DETA为3~4 g,抗氧化剂1010为4 g,有机铋为0.4~0.8 g。

1.2.2 阻燃超纤贝斯的制备:阻燃超纤贝斯的制备工艺包括Si-PWPU含浸浆料的制备、Si-PWPU浸轧工艺、湿法凝固工艺、碱减量工艺、酸洗工艺及阻燃后整理工艺。阻燃超纤贝斯制备工艺流程如Fig.2所示。阻燃超纤贝斯的配方如Tab.2所示。

(1)Si-PWPU含浸浆料的制备:将合成的Si-PWPU加入适量的增稠剂调整黏度为1000~1100 mPa·s,在700 r/min转速下充分搅拌后备用。

(2)Si-PWPU浸轧工艺:将超细纤维针刺非织造

布剪成A4纸大小放入120 ℃的烘箱里烘干称量(M_0)，将阻燃Si-PWPU倒入浸渍槽中，使制备的乳液均匀分布于非织造织物内部。通过多次浸轧称量确保带液率为200%左右。

(3)湿法凝固工艺：将含浸过Si-PWPU的非织造布在质量分数为6%的柠檬酸中凝固20 min，每间隔5 min翻一次面，直至聚氨酯乳液完全凝固为止。清洗后轧出多余水分，并于120 ℃烘干至恒量。称量此时干重(M_1)。

(4)碱减量工艺：在1%的NaOH溶液中沸水(100 ℃)中煮1 h，清洗后于120 ℃烘干至恒量。

(5)酸洗工艺：将减量后的超纤贝斯置于0.1%的柠檬酸(60 ℃)中煮30 min；最后经过清洗后于120 ℃烘干至恒量，称量此时非织造布的质量(M_2)。

(6)阻燃后整理工艺：配制不同浓度的ZW370阻燃剂，将其通过含浸的方式应用于MFSi-PWPU4上，带液率为50%~60%。

由WPU，Si-PWPU1，Si-PWPU2，Si-PWPU3和Si-PWPU4湿法含浸获得的超纤贝斯分别命名为MF- WPU，MFSi- PWPU1，MFSi- PWPU2，MFSi-PWPU3和MFSi-PWPU4；在MFSi-PWPU4阻燃超纤贝斯的基础上，含浸ZW370(质量百分浓度为10%，20%，30%，40%和50%)分别命名为MFSi-PWPU4/10，MFSi- PWPU4/20，MFSi- PWPU4/30，MFSi-PWPU4/40和MFSi-PWPU4/50。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析：将阻燃水性聚氨酯胶膜烘干后裁剪成颗粒状，采用美国Thermo Scientific Nicolet iS20傅里叶变换红外光谱测试仪进行分析，测试的波数范围为400~4000 cm^{-1}。

1.3.2 胶膜的耐碱性测试：水性聚氨酯成膜后，裁剪成2 cm×2 cm后烘干称量(m_0)，在10%浓度的氢氧化钠溶液中浸泡24 h，用清水清洗后烘干至恒量称取其质量(m_1)。其减重率的计算公式如式(1)

$$q = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \tag{1}$$

式中：q——减重率；m_0——浸泡前质量；m_1——浸泡后质量。

1.3.3 超纤贝斯减量率测试：减量率(W)的计算公式如式(2)

$$W = \frac{M_1 - M_2}{M_0} \tag{2}$$

式中：M_0——基布的质量，g；M_1——含浸阻燃聚氨酯烘干后超纤贝斯的质量，g；M_2——经减量、酸洗烘干后超纤贝斯的质量，g。

1.3.4 贝斯减量形貌表征：采用Phenom电镜进行超纤贝斯碱减量工艺后截面形貌的观察。

1.3.5 力学性能测试：参考国标GB/T 8949-2008测试超纤贝斯的力学性能。样品在相同测试条件下测试6次，取平均值。

1.3.6 燃烧性能测试：水平燃烧测试参考TL 1010标准(燃烧速率<100 mm/min)。极限氧指数测试参考国标GB/T 5454-1997。

1.3.7 品质性能测试：硬挺度测试参考国标GB/T18318.1-2009；柔软度测试参考国标GB/T5155-2017。样品在相同测试条件下测试6次，取平均值。

2 结果与讨论

2.1 胶膜的化学结构

在Fig.3所示的FT-IR光谱中可以看出，WPU和Si-PWPU出现了很多相似的峰，在3318 cm^{-1}和1537 cm^{-1}附近出现了属于氨基甲酸酯和脲基甲酸酯的N—H的伸缩振动峰，2932 cm^{-1}附近出现了CH_2的伸缩振动峰，2856 cm^{-1}附近出现了CH_3的伸缩振动峰。其中，异氰酸酯的C=O伸缩振动峰出现在1703 cm^{-1}附近，聚醚多元醇的O—C—O的伸缩振动峰出现在1100 cm^{-1}附近；此外，未观察到—NCO的伸缩振动峰的出现，说明异氰酸酯基团已经充分反应，成功合成了水性聚氨酯。其中，区别于WPU，1239 cm^{-1}附近出现P=O伸缩振动吸收峰，870 cm^{-1}附近出现了

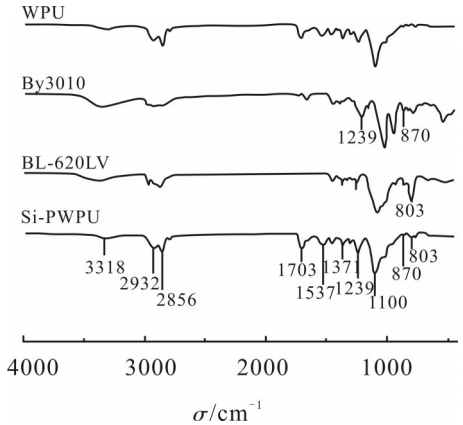


Fig. 3 FT-IR spectra of Si-PWPU

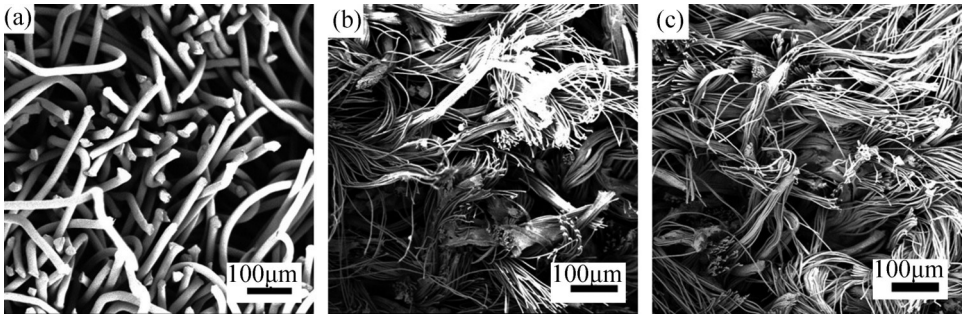


Fig.4 SEM images of cross-section morphology of microfiber bass: (a) unreduced microfiber bass; (b) MFSi-PWPU1; (c) MFSi-PWPU3

Tab. 3 Alkali resistance testing of different flame retardant waterborne polyurethane adhesive films

Samples	m_0/g	m_1/g	q/%
WPU	1.0337	1.0140	1.9058
PWPU1	0.9290	0.9063	2.4435
PWPU2	1.0006	0.9770	2.3586
PWPU3	0.8528	0.8356	2.0169
PWPU4	0.8343	0.8155	2.2534
Si-PWPU1	0.8801	0.8713	0.9999
Si-PWPU2	0.7629	0.7556	0.9569
Si-PWPU3	0.9465	0.9366	1.0460
Si-PWPU4	0.9762	0.9664	1.0039

q: mass loss rate; m_0: mass before soaking; m_1: mass after soaking

P—O吸收峰;此外,文献报道中800 cm^{-1}附近存在Si—C键的红外吸收峰[16],在Si-PWPU中803 cm^{-1}附近很可能同时存在Si—O—Si键及Si—C键的对称伸缩振动吸收峰,这说明阻燃硅油及含磷二醇通过反应已经被成功接枝到水性聚氨酯上,这些都说明Si-PWPU已经成功合成。

2.2　胶膜的耐碱性

在Tab.3所示的不同阻燃水性聚氨酯胶膜的耐碱性测试情况中可以看出,随着含磷阻燃二醇的添加,水性聚氨酯的耐碱性出现一定程度的下降。但在加入质量分数为7.5%的BL-620LV阻燃硅油后,耐碱性出现了明显的改善,减重率从1.9%降低至1.0%,耐碱性提高了47.37%。且随着含磷阻燃二醇含量的增加,水性聚氨酯的耐碱性保持恒定。在碱性环境中,Si—O结构容易被破坏[17],从而造成耐碱性的下降,但BL-620LV阻燃硅油的加入使得其耐碱性得到了改善,结合红外分析可知,在803 cm^{-1}存在的Si—C键使得阻燃水性聚氨酯具备较佳的耐碱性。通过胶膜的耐碱性测试表明,BL-620LV阻燃硅油的加入可以有效改善含磷阻燃水性聚氨酯的耐碱性。

2.3　超纤贝斯的耐碱性

超纤贝斯的耐碱性可以通过减量工艺中的减量率来反映,减量率越接近于理论值,耐碱性越佳。由于仅MF-WPU,MFSi-PWPU1,MFSi-PWPU2,MFSi-PWPU3及MFSi-PWPU4需经过碱减量工艺,对其耐碱性具备一定的要求,因此,仅对其耐碱性进行探讨。Tab.4为减量工艺中计算获得的超纤贝斯的减量率,本文采用的是海岛纤维,其中海成分为聚酯,其理论值为30%。目前的减量工艺为100 ℃沸水煮1 h。测试结果发现,相较MF-WPU,所有样品的减量率均较为接近理论值,甚至出现低于30%的情况,表现出较佳的耐碱性,测试结果进一步表明,BL-620LV阻燃硅油的引入使得超纤贝斯耐碱性得到了

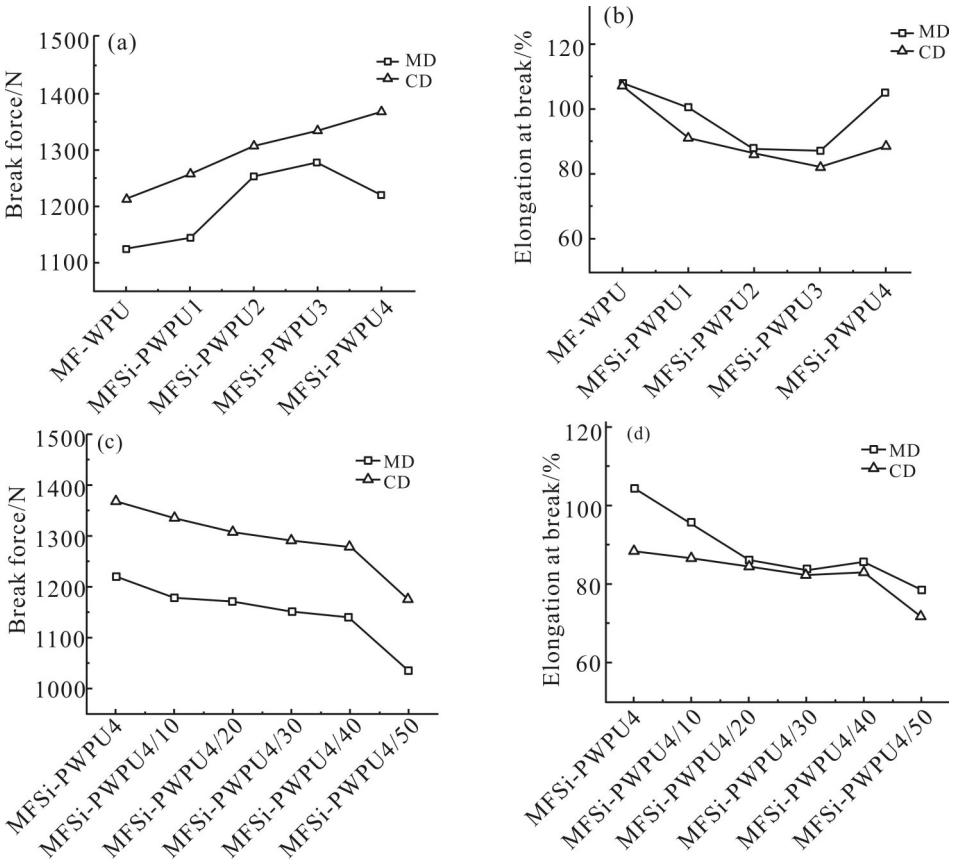


Fig. 5 Mechanical properties of different microfiber bass

提升。

为了进一步探讨其耐碱性，结合SEM对纤维的截面进行观察，从微观角度探讨其耐碱性。通过将低于理论值30%的MFSi-PWPU1、高于30%的MFSi-PWPU3及未减量超纤贝斯的截面分别通过电镜进行了观察，如Fig.4所示。通过电镜图的进一步验证发现，经过减量开纤后纤维由一束分成多束，纤维直径明显变细，其中的海成分基本完全去除，其中，MFSi-PWPU1 减量率低于理论值30%，存在少量的海成分，进一步证明了纤维具备较佳的耐碱性。

Tab. 4 Reduction rate of superfiber bass

Samples	Reduction rate/%
MF-WPU	31.41
MFSi-PWPU1	29.90
MFSi-PWPU2	30.15
MFSi-PWPU3	31.25
MFSi-PWPU4	30.68

2.4 超纤贝斯的力学性能

Fig.5(a)为不同BY3010添加量阻燃超纤贝斯的纵向（MD）和横向（CD）的断裂强力图，Fig.5(b)为不同的BY3010添加量阻燃超纤贝斯的纵横向的断裂伸长率图。从图中可以看出，随着BY3010含量的提高，纵向断裂强力呈现出先升高后下降的趋势，断裂伸长率与断裂强度相反，出现了先降低再提高的趋势。当BY3010含量增加时，硬段含量随之增加，分子间的交联作用增强，得到的阻燃超纤贝斯的力学性能呈现上升趋势；当BY3010的添加量为3%时，力学性能最佳，此时水性聚氨酯中的软硬段的相容性较佳，使得由其制备得到的MFSi-PWPU3阻燃超纤贝斯具备较佳的力学性能；当BY3010的添加量为4%时，出现了软硬段相容性变差的情况，此时产生了一定程度的微相分离，因此出现了纵向断裂强力下降的情况，微相分离的产生可以在一定程度上削弱分子间的作用力，从而有助于改善超纤贝斯柔软

Tab. 5 Test data of flame retardant performance of microfiber bass

Samples	LOI/%	Horizontal combustion test			
		Total sample length/mm	Burning distance /mm	Burning time /s	Burning rate /(mm·min^{-1})
MF-WPU	18.8	265	265	131	121.37
MFSi-PWPU1	21.3	265	265	149	106.71
MFSi-PWPU2	22.2	265	265	217	73.27
MFSi-PWPU3	23.2	265	265	241	66.25
MFSi-PWPU4	23.8	265	265	260	61.15
MFSi-PWPU4/10	26.8	265	160	170	56.47
MFSi-PWPU4/20	27.6	265	25	40	37.50
MFSi-PWPU4/30	30.3	265	0	0	Self-extinguishing
MFSi-PWPU4/40	32.5	265	0	0	Self-extinguishing
MFSi-PWPU4/50	33.4	265	0	0	Self-extinguishing

性。结合BY3010的添加量越高,阻燃性越好的特点,选择MFSi-PWPU4作为基体添加ZW370阻燃剂进行后整理阻燃。

Fig.5(c)为不同的ZW370添加量阻燃超纤贝斯的经纬向的断裂强力图,Fig.5(d)为不同的ZW370添加量阻燃超纤贝斯的纵横向的断裂伸长率图。从Fig.5(c)和Fig.5(d)中可以看出,ZW370的加入使得超纤贝斯的断裂强力及断裂伸长率均出现了一定程度的下降,其中,MFSi-PWPU4/40断裂伸长率出现了小幅度的回升,MFSi-PWPU4/50断裂强力及断裂伸长率下降较为明显。总体来看,阻燃单体BY3010的加入使得阻燃超纤贝斯的断裂强力均得到了一定程度的提高,而阻燃剂ZW370的添加会在一定程度上影响超纤贝斯的力学性能。

2.5 超纤贝斯的阻燃性能

Tab.5为阻燃超纤贝斯的水平燃烧及极限氧指数测试结果。由水平燃测试情况可知,未经阻燃处理的超纤贝斯的水平燃烧的速率仅为121.37 mm/min ,未达到TL1010标准(燃烧速率<100 mm/min)的要求。此外,测试发现,随着BY3010含量的增加,超纤贝斯的水平燃烧速率逐渐下降,其中MFSi-PWPU4阻燃性能最佳,水平燃烧速率较MF-WPU降低了49.62%。水平测试中,未含浸磷氮阻燃剂前样品均完全燃烧,这说明树脂阻燃对织物的阻燃性能的影响是有一定限度的。为进一步提高超纤贝斯的阻燃性能,将不同浓度的磷氮阻燃剂ZW370通过含浸的方式应用于MFSi-PWPU4上;测试结果表明,随着ZW370含量的提高,30%添加量时出现离火自熄,这表明阻燃剂ZW370的引入可以获得阻燃性能优异的超纤贝斯。

Tab. 6 Test data for softness and stiffness of microfiber bass

Samples	Softness/mm	Stiffness/mm
Substrate	4.25	75.84
MF-WPU	3.16	87.70
MFSi-PWPU1	3.04	86.92
MFSi-PWPU2	3.00	93.83
MFSi-PWPU3	2.85	96.74
MFSi-PWPU4	3.08	88.23
MFSi-PWPU4/10	2.92	96.23
MFSi-PWPU4/20	3.24	85.15
MFSi-PWPU4/30	3.05	87.30
MFSi-PWPU4/40	3.46	82.45
MFSi-PWPU4/50	2.90	95.23

从极限氧指数的测试可知,MF-WPU的LOI值仅18.8%,属于易燃织物;通过将Si-PWPU引入超纤贝斯,LOI最高可达23.8%,较MF-WPU提高了26.60%,但仍属于可燃织物。MFSi-PWPU4加入磷氮阻燃剂后,20%的添加量LOI值可达27.6%,属于难燃织物,其中MFSi-PWPU4/50阻燃性能最佳,极限氧指数可达33.4%,较MF-WPU提高了43.71%。

测试结果表明，含浸阻燃树脂结合后整理含浸磷氮阻燃剂可以获得具有较佳阻燃性的超纤贝斯。

2.6 超纤贝斯的品质性能

超纤贝斯的柔软性很大程度上决定着其品质性能，通过柔软度及硬挺度对超纤贝斯的柔软性进行描述。Tab.6为阻燃超纤贝斯及基布柔软度及硬挺度的测试结果。可以看出，随着BY3010的加入，柔软性出现先降低后增加的现象。分析原因可知，这是由于随着BY3010的加入，硬段含量增加，分子间的作用力增强，这使得柔软性出现了一定程度的下降，但当BY3010添加量为4%时，此时产生了一定程度的微相分离，使得分子间的作用力减弱，因此柔软性出现了一定程度的提高。此外，添加型阻燃剂ZW370对超纤贝斯柔软度的影响呈现波动变化，其中结合了添加型阻燃剂的样品MFSi-PWPU4/40柔软性最佳，较样品MF-WPU柔软度提高了9.49%，硬挺度降低了5.99%；较样品MFSi-PWPU4柔软度提高了12.34%，硬挺度降低了6.55%。

3 结论

本文将PPG，PTMG，IPDI和HDI作为预聚体，经阻燃硅油和阻燃含磷二醇进行阻燃改性，DMPA，BEPG进行扩链反应，KH550进行交联反应，TEA进行中和反应，DETA进行后扩链反应，合成了一种耐碱性的反应型阻燃水性聚氨酯，将其通过湿法含浸的方式应用于超细纤维非织造布，结合阻燃后整理含浸ZW370阻燃剂制备出了一种阻燃超纤贝斯。通过耐碱性阻燃水性聚氨酯的制备解决了阻燃单体/阻燃剂的加入在超纤贝斯的碱减量工艺中无法稳定存在的问题，赋予了超纤贝斯优异的阻燃性能和品质性能，为阻燃超纤贝斯的研发提供了新思路。通过该方法获得的阻燃超纤贝斯具备优异的综合性能，在汽车内饰材料和生活用革领域均具有潜在的应用价值。

参考文献：

[1] Cai W, Xin W, Zhang H, *et al*. Synthesis and application of a low dye absorption waterborne polyurethane for microfiber synthetic leather[J]. Coatings, 2022, 12: 728.

[2] Duo Y C, Qing X M, Zhao B B, *et al*. Micro/nano microfiber synthetic leather base with different nanofiber diameters [J]. Journal of Industrial Textiles, 2021, 50: 1127-1142.

[3] Zhao B, Qian X, Qian Y, *et al*. The application of hollow segmented pie bicomponent spunbond hydro- entangled microfiber nonwovens for microfiber synthetic leather apparel [J]. AATCC Journal of Research, 2019, 6: 45-49.

[4] Wang Y, Wang W, Xu R, *et al*. Flexible, durable and thermal conducting thiol- modified rGO- WPU/cotton fabric for robust electromagnetic interference shielding[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 817-828.

[5] Wang Y, Jin L. Preparation and characterization of self- colored waterborne polyurethane and its application in eco- friendly manufacturing of microfiber synthetic leather base[J]. Polymers, 2018, 10: 289.

[6] Wang C S, Zhang J, Wang H, *et al*. Simultaneously improving the fracture toughness and flame retardancy of soybean oil- based waterborne polyurethane coatings by phosphorus- nitrogen chain extender[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 163: 113328.

[7] 王劲松, 习智华. 水性聚氨酯的软段阻燃改性及其性能测试[J]. 纺织高校基础科学学报, 2021, 34(4): 19-25.
Wang J S, Xi Z H. Soft segment flame retardant modification and performance testing of waterborne polyurethane[J]. Journal of Basic Science of Textile University, 2021, 34(4): 19-25.

[8] 田长思. 环保阻燃水性聚氨酯乳液制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
Tian C S. Study on preparation and properties of environmentally friendly flame retardant waterborne polyurethane lotion[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.

[9] 顾丽敏, 罗运军. 软、硬段共改性无卤阻燃水性聚氨酯的热分析及阻燃性能[J]. 北京理工大学学报, 2016, 36(4): 435-440.
Gu L M, Luo Y J. Thermal analysis and flame retardancy of halogen- free flame retardant waterborne polyurethane modified by soft and hard segments[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2016, 36(4): 435-440.

[10] 李梅英, 张玉洲, 陈明磊, 等. 不同阻燃剂在超细纤维合成革皮基中的应用研究[J]. 皮革与化工, 2018, 35(1):11-13.
Li M Y, Zhang Y Z, Chen M L, *et al*. Application of different flame retardants in ultrafine fiber synthetic leather base[J]. Leather and Chemical Industry, 2018, 35(1): 11-13.

[11] Feng L, Wang W, Song B, *et al*. Synthesis of P, N and Si-containing waterborne polyurethane with excellent flame retardant, alkali resistance and flexibility via one-step synthetic approach[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 174: 107286.

[12] Cui M, Li J, Gao Q, *et al*. A novel strategy to fabricate nylon 6 based flame retardant microfiber nonwoven fabric with durability [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 641: 128482.

[13] 王士杰. 聚酰胺超纤合成革用多糖基阻燃涂层的构建与性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2022.
Wang S J. Construction and performance study of polysaccharide based flame retardant coatings for polyamide microfiber synthetic leather[D]. Qingdao: Qingdao University, 2022.

[14] Wang S, Du L, Zhu P, *et al*. Influence of hydroxyl-terminated phosphoramidates on the flame retardancy of microfiber synthetic leather[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 199: 109897.

[15] 郑四龙, 马兴元, 丁博, 等. 阻燃型PETMF/WPU复合材料的制备与性能[J]. 精细化工, 2021, 38(10): 2111-2116.
Zheng S L, Ma X Y, Ding B, *et al*. Preparation and properties of flame retardant PETMF/WPU composites [J]. Fine Chemicals, 2021, 38 (10): 2111-2116.

[16] 常明, 郧海丽, 李中秋, 等. 二甲基硅油C-Si伸缩振动模式红外光谱研究[J]. 材料导报, 2016, 30(4): 81-84.
Chang M, Yun H L, Li Z Q, *et al*. Infrared spectroscopy of C-Si telescopic vibration mode of dimethicone[J]. Materials Reports, 2016, 30(4): 81-84.

[17] 韦聪, 林永权, 任兵建, 等. 玄武岩纤维在碱介质中的侵蚀机理、性能变化及其耐碱性提升策略的研究进展[J]. 水泥, 2023 (5): 1-5.
Wei C, Lin Y Q, Ren B J, *et al*. Research progress on erosion mechanism, performance change and alkali resistance improvement strategy of basalt fiber in alkali medium[J]. Cement, 2023(5): 1-5.

Preparation and Performance of Alkali-Resistant Flame Retardant Microfiber Synthetic Leather Bass

Chunhui Ma[1], Wei Wang[1], Bing Song[1,2], Haiting Shi[1], Liang Wang[1], Zhiwei Xu[1]

(*1. Nonwoven Materials Engineering Center, Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials, Ministry of Education, School of Textile Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Mingxin Xuteng (Jiangsu) Innovation Research Institute Co., Ltd., Xuzhou 221433, China*)

ABSTRACT: In order to solve the problem of poor alkali resistance of flame retardant waterborne polyurethane in impregnation applications, the alkali resistance of flame retardant waterborne polyurethane was improved by introducing flame retardant silicone oil, a series of flame retardant waterborne polyurethanes with alkali resistance were synthesized, and it was prepared into flame retardant microfiber bass by wet immersion, and then its alkali resistance, flame retardant, mechanics and quality properties were tested, and the process formula of flame retardant microfiber bass with better comprehensive performance was determined by the flame retardant impregnated phosphorus and nitrogen type flame retardant in the finishing process. The results show that the introduction of flame retardant silicone oil can effectively improve the alkali resistance of flame retardant waterborne polyurethane and flame retardant microfiber bass. With the addition of flame-retardant phosphoryl-containing glycol, the horizontal combustion rate of microfiber bass decreases from 121.37 mm/min to 61.15 mm/min, which is 49.62% lower than that before flame retardant, and the LOI increases from 18.8% to 23.8%, which is increased by 26.60% compared with that before flame retardant. Through flame retardant finishing with phosphorus and nitrogen impregnated flame retardants, LOI can be up to 33.4%. It provides a new idea for the preparation of alkaline-resistant flame-retardant microfiber bass.

Keywords: waterborne polyurethane; flame retardant; microfiber bass; wet immersion