

阻燃粘胶纤维的研究进展

王 欣, 李青山*, 狄友波, 邢广忠

(燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘要:粘胶纤维是一种性能优良,穿着舒适的再生纤维素纤维,一直受到人们的欢迎。由于生产过程造成污染,发达国家逐渐关停了传统粘胶工业,发展中国家成为粘胶纤维的主要生产国。粘胶纤维的主要缺点是极易燃烧,湿态强度低。为减少人员伤亡和火灾损失,有必要添加阻燃剂对粘胶纤维进行改性。本文参考了国内外大量文献,介绍了国内外广泛使用的阻燃剂及最新开发的新型阻燃剂,对阻燃粘胶的发展历史和现状进行了详细的介绍,探讨了阻燃粘胶纤维的未来发展趋势。

关键词:粘胶; 阻燃; 纤维素

引言

粘胶纤维具有一系列可贵的物理机械性能和符合卫生要求的性质。作为一种再生纤维素纤维,其最大特点是与棉纤维的某些性质极为类似,穿着舒适,尤其适合在气候炎热的地区穿着,而它的纤度和长度又可以按照用途的要求而调节,因此受到人们的欢迎。

粘胶纤维最大的缺点是易燃性。普通粘胶纤维接触火焰后即直接燃烧,撤离火源后仍持续燃烧,燃烧速度快且无余灰。这是因为粘胶纤维的基本成分是纤维素,主要由碳、氢、氧元素组成。粘胶纤维在280~350℃发生热解,生成水、二氧化碳及一氧化碳、甲烷、短链烷烃、烯烃等可燃物。普通粘胶的极限氧指数(LOI)值为19%左右。粘胶的易燃性给其应用带来阻碍。据报道,英国火灾死亡人数每年约为1000人,其中因纺织品引起的约占50%。美国因火灾而死亡的人数更多,每年达8000余人,经济损失达4亿美元,其中以床上用品、家具装饰布以及衣着服装为起火的主要原因。由此可见,提高粘胶纤维的阻燃性可有效减少火灾事故和死亡人数。

1 国际阻燃粘胶纤维的发展

1.1 早期研究情况

20世纪50到80年代是阻燃剂发展的“黄金时代”,大多数用于化纤和纺织品的阻燃剂都是在这期间开发的^[1],并一直使用至今。含氮、磷、硫、卤素的化合物都被考虑用于粘胶的阻燃,如磷酸铵、溴化铵、氨基磺酸铵、聚磷酸铵、磷酸胍及以上各种物质与硼砂的组合物、四-羟甲基磷酸盐(THPX)缩聚物、N-羟甲基-二甲基磷酸丙酰胺(MDPA,商品名Pyrovatex CP)衍生物。当时人们对环保、健康、安全等问题的关注不如现在这样密切,造成那时使用的一些化合物实际上是有毒的。比如三-(2,3-二溴丙基)膦酸酯(TRIS),本是一种高效的阻燃剂,主要应用于化纤和塑料阻燃,随后发现它具有致癌作用,1977年在被美国禁止在儿童服装中使用,现在则完全不使用。而其它含卤素的阻燃剂,如三氯化锑,因为燃烧时会生成卤化氢等有毒气体,现在也正趋于退出市场,含氮、磷元素的阻燃剂成为研究的主要对象。

大部分阻燃粘胶的研究成果是在20世纪70、80年代出现的,其中绝大部分是专利。研究型论文主

收稿:2011-1-5; 修回:2011-9-6;

基金项目:中国国家发展与改革委员会发展专项资金(2150704)资助

作者简介:王欣,(1982-),男,硕士研究生,主要从事阻燃高分子材料方面的研究;

* 通讯联系人:E-mail: qqli@ysu.edu.cn.

要关注加入阻燃剂后粘胶纤维的热性能变化^[2],其中以磷系阻燃剂的膨胀成炭研究最多,因为磷是最重要的阻燃成分,而氮主要是促进阻燃效率^[3]。研究人员认为阻燃剂与粘胶纤维交互作用,阻燃效果与成炭反应密切相关^[4],由此引发许多理论研究,比如建立成炭率与左旋葡聚糖含量的数学关系^[5]、热量如何对纤维造成破坏^[6~8]等。最近发展的微尺度燃烧热(MCC)技术也被应用到阻燃纤维的研究,测量纤维的放热能力、放热峰值温度、总放热量和成炭率,该技术能够区分阻燃效果的微小变化,同时可以计算材料的 LOI 值^[9],这是阻燃研究技术上的极大进步。

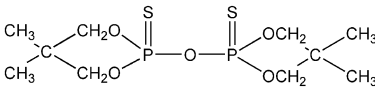
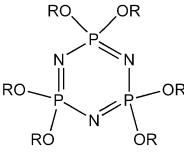
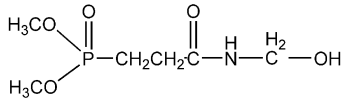
1.2 近期研究情况

长期以来,国际市场上没有用于粘胶的新型高效阻燃剂出现。THPX 缩聚物和 MDPA 衍生物是在纤维素纤维中应用比较多的两类耐久阻燃剂,但他们都有一些缺点,如释放甲醛,需要特殊的加工工艺等,人们一直在寻找替代物。Wu 和 Yang 在 2005 年开发了一种阻燃剂整理体系^[10, 11],以羟乙基有机磷低聚物(HFPO)为基础,使用两种键合中间体,三羟甲基三聚氰胺(TMM)和二羟甲基二羟基乙烯脲(DMDHEU),在 HFPO 和纤维素之间形成共价键连接。与 MDPA 体系相比,新体系的初始 LOI 值和耐久性都略低,对中间体具有依赖性,目前看来还不是理想的替代物。

目前仍在使用的阻燃剂还有环状二硫代焦磷酸酯(DDPS),最早由瑞士 Sandoz 公司合成,商品名为 Sandoflame5060(现为 Clariant 公司产品 Exolit5060)。该阻燃剂对纤维素纤维有良好的阻燃性,多年来一直广泛应用于粘胶纤维的阻燃。磷腈系列衍生物是另一类优良的阻燃剂,衍生物种类多,大量使用无毒,但是其原料六氯环三磷腈价格昂贵,使应用受到一定限制。

近期比较热门的研究是纤维素纤维和无机纳米材料制成的复合纤维。以无机纳米材料为填充物,制得的纤维具有阻燃性。2007 年,Hribernik 等^[12]用溶胶-凝胶法使再生纤维素表面长上一层二氧化硅,通过 NaOH 的预处理,二氧化硅侵入纤维表层,使纤维分解起始温度提高了 20℃,同时阻隔了氧气与可燃性挥发物,此阻燃剂应属聚硅酸类。2010 年,Delhom 等^[13]用蒙脱土处理棉纤维,加入量为 15%时,纤维热分解的成炭率达到 30%。这类天然矿物完全无毒,燃烧时也不产生有毒物,应用范围很广,如尼龙的阻燃^[14],因此受到广泛的关注。表 1 列出了现在使用量仍较大的阻燃剂。

表 1 在粘胶纤维中广泛使用的几种阻燃剂
Table 1 Flame-redardants generally used in viscose fiber

名称	结构
DDPS	
THPX	(HOCH ₂) ₄ PX
聚硅酸	xSiO ₂ ·yH ₂ O
烷氧基环三磷腈	
MDPA	

2 国内阻燃粘胶研究的进展

我国对阻燃粘胶纤维的研究最早可追溯到 20 世纪 70 年代末,国际上粘胶纤维工业正在复苏,当时国内主要是对棉纤维的阻燃研究。

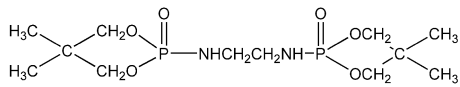
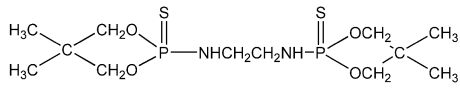
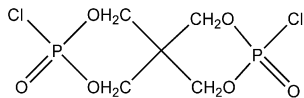
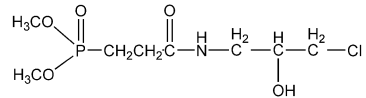
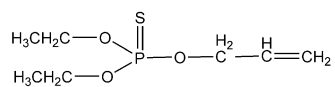
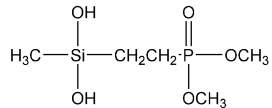
2.1 20 世纪末的研究高峰

1984 年是我国阻燃粘胶工业发展的开端。当年 7 月,上海市纺织科学研究所和上海第三化学纤维厂共同承担了上海市纺织工业局下达的“阻燃粘胶纤维”科研项目,主要任务是仿制瑞士 Sandoz 公司的产品 Sandoflame 5060。上海纺科院研制了环状焦磷酸酯类阻燃剂 STI-27,掺混量为 18% 以上时,极限氧指数(LOI) > 27%。这是国内第一个针对粘胶纤维的阻燃产品。1987 年底,保定化纤厂开始应用 STI-27 研制阻燃粘胶纤维,主要是对 Sandoflame5060 和 STI-27 进行比较,2 种阻燃剂添加量为 18% 时,LOI 值均为 27%,耐洗度类似,但可纺性是 Sandoflame 5060 更好,研究人员认为 STI-27 与 Sandoflame5060 性能相当^[15]。

此后,国内其它科研单位也进行了以仿制 Sandoflame5060 为目标的研究。常州化工学院于 1988 年成功研制了 FRC-5 阻燃剂,1992 年南京化工学院也开发了 NLD-02 产品。以上单位的工作使阻燃粘胶的研究在 1990 年前后达到一个高峰。同期进行的工作还有将 THPC-酰胺缩聚物应用于涤棉布和将磷酸三氯苯胺应用于粘胶纤维阻燃,以及 Pyrovatex CP 的国产化阻燃剂、天津合成化学厂的 TLC-512 和上海农药厂的 CFR-201。但最热门的研究仅集中于 Sandoflame5060 的主要成分的国产化。

表 2 国内研究涉及的阻燃剂

Table 2 Flame-retardants developed by domestic researchers

名称	结构
DDPN	
DDPSN	
氯化螺环磷酸酯	
EP-MDPA	
O,O-二乙基-O-烯丙基硫代磷酸酯	
含硅磷酸酯阻燃剂 SP-03	

上述 STI-27、FRC-5 和 NLD-02 这些国产产品的主要成分都是 DDPS。DDPS 是不溶于水的化合物,应用于粘胶时,需要解决分散性不好的问题。一般的处理方法是添加分散剂、表面活性剂并进行球磨,制成阻燃剂乳液。虽然国内产品的主要成分与国外产品无差别,但使用的分散剂和表面活性剂这一关键技术则未可知。国内产品的颗粒粒径也较大,如 Sandoflame5060 有 95% 左右的颗粒粒径小于 2 μm,而 STI-27 只有 76%^[15],以上因素均影响阻燃剂在粘胶液中的分散性。因此,虽然各项目鉴定都对国产阻燃剂给予了肯定,但从文献上看,未见此类国产阻燃剂大规模应用于生产的报道。

此后直到 21 世纪初,国内阻燃粘胶的研究相对停滞在应用国外阻燃剂的水平上,自主研究的报道很少,也难以获知详细信息。同时国外性能优良的产品不断进入中国,如荷兰 Kemira 公司的 Visil 阻燃纤维,市场上占统治地位的仍是进口阻燃产品。从 21 世纪初开始,国内自主开发的阻燃剂逐渐增多,研究

方向不再局限于某一类别,研究内容也不仅限于简单的合成和应用。

2.2 21 世纪初的三项新进展

2.2.1 焦磷酸酯类阻燃剂 天津工业大学程博闻等的课题组在 2000 年左右即开始了阻燃粘胶的相关研究,主要研究内容是以纤维素氨基甲酸酯(CC)法生产环境友好型纤维素纤维,并研究其阻燃性能。他们的工作仍以环状二硫代焦磷酸酯(DDPS)为基础,创新的工作是将氮元素引入阻燃剂,用—NHCH₂CH₂NH—结构代替了 DDPS 中间的一O—结构,合成了同时含有氮、磷、硫成分的两种结构相似的新阻燃剂 DDPN 和 DDPSN,结构如表 2 所示。

该课题组围绕这三种阻燃剂展开了一系列后继研究。用共混法将 DDPS 阻燃剂添加到 CC 溶液中,凝固后制备了阻燃纤维素氨基甲酸酯膜,阻燃剂含量为 18%时,LOI 达到 26%,通过扫描电镜观察到燃烧后的 CC 膜表面形成大量的泡状结构,从而判断其阻燃机理为燃烧时形成膨胀碳化层^[16]。用 CC 与粘胶以不同比例共混制膜,阻燃剂添加量为 18%时,DDPN 和 DDPSN 的 LOI 值分别为 25%和 25.5%^[17](该研究未指出此数据对应的 CC 和粘胶混合比例)。另一研究结果显示,在粘胶中 DDPSN 含量为 18%时,LOI 达到 28%^[18]。

与 20 世纪 90 年代的研究结果相同,这三种结构类似的阻燃剂也同样面临颗粒大、分散性差的问题,遗憾的是作者未就此进行深入的研究。不过山东海龙公司最新的一个研究成果似乎解决了这个问题,该公司 2007 年申请的专利^[19]称,使用研磨后的焦磷酸酯类阻燃剂(来源不详),颗粒平均粒径 $\leq 1\mu\text{m}$,超过 95%的颗粒粒径小于 $2\mu\text{m}$,这些数据达到了国外同类产品的水品。使用的表面活性剂有脂肪醇聚氧乙烯、脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯、聚氧丙烯-聚氧乙烯,分散剂有六偏磷酸钠和三聚磷酸钠。制成的阻燃剂乳液稳定,与粘胶共混效果较好。

2.2.2 聚硅酸类阻燃剂 对聚硅酸系阻燃剂研究较深入的是青岛大学夏延致、纪全等的课题组,该课题组与山东海龙股份有限公司合作,从 2002 年左右开始系统地研究聚硅酸阻燃剂的制备和应用。其基本思路是将硅酸钠加入粘胶液中,在凝固浴中聚合成聚硅酸,后用铝酸钠处理纤维表面,生成聚硅酸铝,以增强脱硫处理时的耐碱性。使用此溶胶-凝胶法制备的聚硅酸阻燃剂,SEM 观察显示颗粒大小多在 100nm 以下,由此认为其产品为纳米阻燃粘胶复合纤维。

基础研究表明,粘胶原液在 50℃以上时产生凝胶现象,纺丝温度应控制在 20~30℃^[20]。该阻燃剂阻燃效果较好,早期研究显示^[21],添加量为 15%时,LOI 即达到 32%,而对照组 Visil 纤维在添加量 30%时 LOI 值仅为 22%。阻燃剂的加入使粘胶短纤维无定形区增加,结晶度下降,因此其干强及湿强均略有下降。然而从后期发表的数据看,其阻燃粘胶纤维强度逐渐提高^[22],甚至比普通粘胶强度略有提升^[23],相关文献中未说明产生这种变化的原因。

山东海龙公司在此研究的基础上于 2006 年开发了商业化产品 Anti-fcell 阻燃抗熔融粘胶纤维^[24, 25]。这种纤维容易被酸碱破坏其聚硅酸交联网状结构^[26],在染整加工时应选择合适的试剂。海龙公司又对此纤维的功能进行扩展,通过添加电气石,开发了一种具有释放负离子功能的阻燃粘胶纤维^[27]。

对聚硅酸类阻燃粘胶来说,因为添加的原料是液体硅酸钠,反应后存留在纤维中的聚硅酸含量难以直接确定,也就难以比较不同实验的阻燃效果。天津工业大学的研究人员提出了两种间接测定法,一种是用原子吸收光谱法测定纤维中铝的含量^[28],另一种是用分光光度法测定硅的含量^[29],从而间接推算聚硅酸的含量。从这两个研究结果可以得出一致的结论,对聚硅酸含量影响最大的是碱的含量,设计生产工艺时应考虑提高纤维的耐碱性。

2.2.3 磷腈衍生物阻燃剂 磷腈系阻燃剂在 20 世纪 80 年代中期就已经为国内研究人员所知,但当时的研究方向倾向于 Sandoflame 5060 阻燃剂,国内一直没有将磷腈用于粘胶纤维阻燃的报道。四川大学陈胜、郑庆康等的课题组首先开始了磷腈系阻燃剂在粘胶中的应用。在 2005 年左右,他们从六氯环三磷腈出发,合成了取代比较完全的烷氧基环三磷腈阻燃剂。用共混法将阻燃剂加到粘胶原液中,阻燃实验显示,阻燃剂添加量为 8.2%时,LOI 值即达到 29%且洗涤 12 次无变化,添加量为 10%的阻燃纤维样品

LOI 值为 31%, 洗涤 12 次后下降到 30%。添加量较少时 ($< 8.2\%$), 样品断裂强度有所上升, 随着添加量的增大, 强度逐渐降低, 最终低于普通粘胶纤维^[30, 31]。通过 3 种 K 型一氯均三嗪类染料的染色实验表明, 这种阻燃粘胶纤维对染色性有一定影响^[32], 随着添加量的增加, 固色率有少许下降。热分析研究表明, 该阻燃剂具有显著的凝聚相阻燃机理^[33]。从用量数据来看, 该阻燃剂的添加量最少, 达到的效果最好, 但是有一个问题需要注意, 其添加量的计算是以粘胶液的质量为分母, 其它研究则多以纤维素量为分母, 因此添加量的比较尚不能明确判断该阻燃剂的优势。

以上研究都是从 21 世纪初开始的, 基本都是添加型阻燃剂, 接枝改性是最近几年才发展起来的。

2.3 近几年的新进展

氯化螺环磷酸酯(结构如表 2 所示)是合成阻燃剂的重要中间体, 其结构两端的 Cl 原子易发生取代反应, 可以与其它化合物共聚。以氯化螺环磷酸酯与间苯二酚的共聚物为阻燃剂, 添加到粘胶液中, 添加量为 20% 时, LOI 值达到 33%^[34]。另一研究显示^[35], 氯化螺环磷酸酯与二乙烯三胺共聚物, 以 400g/L 的浓度制备阻燃整理液, 用二浸二轧的方法对粘胶纤维进行阻燃整理, 获得 LOI 值为 38.6% 的阻燃粘胶, 从洗涤 10 次后 LOI 值尚达到 36.8% 来看, 阻燃剂与粘胶发生了接枝反应, 但作者未就此进行进一步的解释。

长春工业大学褚明利、胡江涛等的课题组和吉林化纤股份有限公司合作, 首先用进口阻燃剂 Pyrovatex CP(MDPA)对粘胶纤维进行表面接枝改性研究^[36], 用阻燃剂配制整理液直接对粘胶纤维进行整理。接枝整理后纤维 LOI 值提高到 30%。后来为解决 Pyrovatex CP 的甲醛残留问题, 对其结构进行了改良, 合成了新型无甲醛阻燃剂 EP-MDPA^[37, 38], 结构见表 2。经浓度为 450g/L 阻燃剂配制的整理液处理后, LOI 值达到 31%。另一组实验数据^[39]表明, 以浓度 500g/L 的阻燃剂配制整理液, 对比 EP-MDPA 和 MDPA 的阻燃性能, 整理后纤维 LOI 值分别为 31% 和 29.5%。经 50 次洗涤后, LOI 值仍达到 26.5% 和 26%。这两种阻燃剂均使纤维的干强、湿强略有下降。

进行接枝改性的还有天津工业大学的李树锋等, 用含磷氮结构的阻燃剂, 对高湿模量粘胶纤维进行了接枝改性处理^[40], 得到 LOI 值 $\geq 28\%$ 的阻燃粘胶纤维, 但纤维的断裂强度下降了约 20%, 不利于实际应用。其后又用含磷氮硫结构阻燃剂进行了普通粘胶纤维的接枝改性研究^[41], 同样达到 28% 的 LOI 值, 断裂强度仅下降了 2%。以上两个研究, 作者未给出阻燃剂的具体结构和接枝处理工艺。从其高湿模量阻燃改性纤维 SEM 图看, 纤维断面存在许多缺陷, 应该是先进行了溶胀处理。从其课题组研究的内容看, 不难推测为程博闻合成的阻燃剂中的一种。

该课题组最新的研究是任元林等首次进行了接枝共聚阻燃研究(乙烯基单体与粘胶纤维共聚是表面改性的重要方法)。合成了新的阻燃剂 O,O-二乙基-O-烯丙基硫代磷酸酯^[42], 如表 2 所示。先在氮气保护下让粘胶纤维在硝酸铈铵溶液中充分溶胀, 然后加入阻燃剂单体进行接枝共聚, 接枝率 4.5% 的阻燃粘胶纤维 LOI 值达到 28.1%, SEM 结果显示接枝共聚主要发生在纤维表面, 然而其红外光谱未提供接枝产生新化学键的足够证据。

同样采用表面整理方法的还有浙江恒逸集团有限公司和东华大学合作开发的含硅磷酸酯阻燃剂 SP-03^[43], 结构如表 2 所示。以羟基与纤维素中羟基交联, 以形成阻燃纤维。用浓度为 400g/L 的阻燃剂配制整理液, 浸渍处理纯棉纤维和粘胶纤维, LOI 值分别为 33.5% 和 29.5%。该阻燃剂也可同 MDPA 混合使用^[44], 整理液中 MDPA 浓度 300g/L, SP-03 浓度 100g/L 时阻燃效果最好, 阻燃棉和阻燃粘胶纤维 LOI 值分别达到 37.5% 和 31.5%。该专利中未提及耐久效果和对纤维强度的影响, 但从结构上看, SP-03 的接枝原理与 MDPA 的相同, 因此耐久性和强度有可能类似 MDPA 的效果。

3 结束语

由于粘胶工业具有高污染性, 随着环保成本的增加, 粘胶生产企业在发达国家的利润越来越低, 目前发达国家只有少数企业, 如奥地利 Lenzing 公司、德国 Acordis 公司、日本大和纺织公司等还在进行粘胶生产, 多数企业受到国家限制而停产。因此, 国际上对阻燃粘胶的研究也趋于减少。而发展中国家的粘

胶工业仍在增长,中国、印度和印尼的粘胶纤维产量就占世界总产量的一半左右,但是其产品主要是高污染的传统粘胶纤维,具有阻燃性的粘胶纤维及环保型纤维素纤维则很少。

粘胶纤维工业在发展中国家的增长仍在继续,对应的阻燃粘胶的研究也在持续进行。目前,国际主流阻燃粘胶纤维都能达到较好的阻燃效果,但也有一定的缺陷,无法完美解决持久阻燃与纤维强度降低间的矛盾。我国自主开发的阻燃剂则无大规模的应用,总体说来仍有很大的研究空间。

国外现在使用的阻燃产品大多价格昂贵,对我国来说,应该自主开发新型高效阻燃产品。这类产品应满足一些基本特性:(1)具有良好的阻燃性和耐久性;(2)符合环保和健康要求;(3)对纤维的性能破坏较小;(4)合理的成本和生产工艺。

从国内外研究趋势看,未来阻燃粘胶的研究将向着以下方向前进:(1)掺混型阻燃剂向键合型阻燃剂的转变;(2)阻燃剂分子中含氮、磷、硅等有效成分的比重提高;(3)传统的对健康有害的产品退出市场。从这些趋势来看,对天然纳米矿物类阻燃剂的研究仍将是未来一段时间的研究热点。同时,如能降低磷腈类阻燃剂的成本,由此获得一系列价格低廉的衍生物,也是值得关注的方向。

参考文献:

- [1] Horrocks A R. Polym Degrad Stab, 2010, Inpress.
- [2] Łaskiewicz B, Struszyk H. J Therm Anal Calorim, 1980,19(3): 425~434.
- [3] Lecoer E, Vroman I, Bourbigot S, Lam TM, Delobel R. Polym Degrad Stab, 2001,74(3): 487~492.
- [4] Kandola B K, Horrocks S, Horrocks A R. Thermochim Acta, 1997,294(1): 113~125.
- [5] Liu Q, Lv C, Yang Y, He F, Ling L. Thermochim Acta, 2004,419(1~2): 205~209.
- [6] Was-Gubala J, Krauß W. Forensic Sci Int, 2006,159(2~3): 119~126.
- [7] Gaan S, Sun G. J Anal Appl Pyrolysis, 2007,78(2): 371~377.
- [8] Belyaeva O, Bychkova E, Panova L. Fibre Chem, 2008,40(6): 510~512.
- [9] Yang C Q, He Q, Lyon R E, Hu Y. Polym Degrad Stab, 2010,95(2): 108~115.
- [10] Wu W, Yang C Q. Polym Degrad Stab, 2006,91(11): 2541~2548.
- [11] Wu W, Yang C Q. Polym Degrad Stab, 2007,92(3): 363~369.
- [12] Hribnik S, Smole M S, Kleinschek K S, Bele M, Jamnik J, Gaberscek M. Polym Degrad Stab, 2007,92(11): 1957~1965.
- [13] Delhom C D, White-Ghoorahoo L A, Pang S S. Compos Part B: Eng, 2010,41(6): 475~481.
- [14] Horrocks A R, Kandola B K, Davies P J, Zhang S, Padbury S A. Polym Degrad Stab, 2005,88(1): 3~12.
- [15] 张志宏, 邸风荣. 产业用纺织品, 1991,(01): 20~23.
- [16] 程博闻. 天津工业大学学报, 2005,(01): 1~3.
- [17] 程博闻, 任元林, 康卫民. 纺织学报, 2007, 253(04): 19~21.
- [18] 任元林, 程博闻, 张金树. 应用化学, 2007,(11): 1314~1317.
- [19] 山东海龙股份有限公司. 中国, CN200710116512.4. 2008~07~09.
- [20] 周琳琳, 纪全, 隋坤艳, 孔庆山, 夏延致. 应用化工, 2009, 212(10): 1398~1400.
- [21] 全凤玉. 阻燃粘胶的制备及性能研究, 青岛: 青岛大学, 2003.
- [22] 朱传祥, 刘迪, 刘美娜, 王丽, 韩光亭. 针织工业, 2005,(08): 19~21.
- [23] 全凤玉, 纪全, 孔庆山, 夏延致. 青岛大学学报(工程技术版), 2008,89(03): 19~22.
- [24] 田素峰, 王乐军, 马君志, 孟凡建, 陈永辉. 纺织导报, 2006,(11): 66~69+110~111.
- [25] 山东海龙股份有限公司. 中国, CN200610069338.8. 2008~04~16.
- [26] 郑振荣, 杨文芳, 顾振亚, 高世群, 王乐军. 纺织学报, 2008, 273(12): 61~64.
- [27] 山东海龙股份有限公司. 中国, CN200610170997.0. 2008~07~02.
- [28] 田俊莹, 杨文芳, 顾振亚, 王乐军, 马君志. 纺织学报, 2006,(12): 66~69.
- [29] 杨丽. 染整技术, 2007,175(11): 39~41+56.
- [30] 陈胜, 叶光斗, 桂明胜, 郑庆康. 合成纤维工业, 2006,(02): 33~36.
- [31] Chen S, Zheng Q k, Ye G D, Zheng G K. J Appl Polym Sci, 2006,102(1): 698~702.
- [32] 陈胜, 郑庆康, 管宇. 印染, 2006,(04): 4~6.
- [33] 陈胜, 郑庆康, 叶光斗, 郑光洪. 四川大学学报(工程科学版), 2006,(02): 109~113.
- [34] 凌晓东. 皮革化工, 2007,114(04): 40~42.
- [35] 蔡润之, 周向东. 印染, 2010,392(08): 1~4.

- [36] 褚明利, 胡江涛, 肖明慧, 姚永南, 刘秀森, 刘建国, 张建华. 山东纺织科技, 2007, 178(06): 12~14.
- [37] 胡江涛, 刘秀森, 姚永南, 敖玉辉, 肖明慧, 刘建国, 张建华, 张会轩. 印染助剂, 2008, 142(06): 24~27.
- [38] 长春工业大学. 中国, CN200910066578.6. 2009~08~05.
- [39] Hu J T, Yao Y N, Liu X S, Ao Y H, Zhang H X. Fire Mater, 2009, 33(3): 145~156.
- [40] 李树锋, 程博闻, 孙坤松, 宋浩疆. 纺织学报, 2006, (04): 60~62.
- [41] 李树锋, 程博闻, 孙坤松, 宋浩疆. 纺织学报, 2006, (08): 61~63.
- [42] 任元林, 程博闻, 徐玲, 鲁友财, 蒋艾兵. 高分子通报, 2010, 07: 57~61.
- [43] 浙江恒逸集团有限公司, 东华大学. 中国, CN200310117742.4. 2004~12~22.
- [44] 浙江恒逸集团有限公司, 东华大学. 中国, CN200310117755.1. 2004~12~22.

Advances in Flame-retardant Viscose Fiber

WANG Xin, LI Qing-shan, DI You-bo, XING Guang-zhong

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology (Yanshan University),
Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: As an important regenerated cellulose fiber, viscose fiber is a successful product because of its comfort and other excellent properties. Conventional viscose fiber industry was gradually shut down in developed countries due to its pollution during manufacturing. Now developing countries are the main producer of viscose fiber. High flammability and low wet strength are the main drawbacks of viscose fiber. Applying flame retardants to viscose fiber is necessary to reduce damage and life lost in fire. In this paper, generally used flame-retardants and new developed ones were introduced. The history and recent developments of flame-retardant viscose fiber are presented in details, future developing tendencies of flame-retardant viscose fiber were discussed.

Key words: Viscose; Flame-retardant; Cellulose