

氢氧化镁自组装高效阻燃棉织物的制备及性能研究

樊崇辉¹ 王海洋² 徐 阳¹

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;

2.昆山莫帝斯燃烧技术中国有限公司,苏州 215331)

摘 要 采用静电层层自组装(LBL)技术在棉织物表面构筑了氢氧化镁/六偏磷酸钠(MH/PSP)阻燃层。利用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪对自组装阻燃棉织物形貌、结构进行了表征;采用热重分析仪、锥形量热仪、垂直燃烧仪对棉织物的阻燃性能、残炭性能进行了分析和测试。结果表明:采用 LBL 技术制备的阻燃织物,氢氧化镁均匀包覆在织物纤维表面,自组装 4 层的阻燃织物极限氧指数达到 32.5%,峰值热释放速率和总热释放量分别为 74.11kW/m² 和 0.52MJ/m²,与纯棉织物相比分别降低 77%和 92.4%,达到了良好的自熄效果。

关键词 棉,氢氧化镁,阻燃,层层自组装

Efficient flame-retardant cotton fabric prepared by MH self-assembly

Fan Chonghui¹ Wang Haiyang² Xu Yang¹

(1.Key Laboratory of Eco-textiles,Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;

2.Jiangsu Motis Fire Technology Co.,Ltd.,Suzhou 215331)

Abstract Flame retardant layer of magnesium hydroxide (MH) and sodium polyphosphates (PSP) were constructed on the surface of cotton by using layer by layer (LBL) self-assembly technic,besides the flame retardant cotton fiber was further modified by silica.In particular,the structure and morphology of flame retardant materials and fabric were researched by the SEM and XRD.TG,CONE and VFT were further tested to analyse the anti-flame property,char residue and hydrophobic performance.The results showed that the MH was coated evenly on the surface of cotton,after 4 BL coated,the LOI reached to 32.5%,the PHRR and THR was 74.11kW/m² and 0.52MJ/m² with a decrement of 77% and 92.4% separately,possessed excellent self-extinguish property.

Key words cotton,magnesium hydroxide,flame retardant,layer by layer self-assembly

棉作为自然界性能最好的植物纤维之一,其质地柔软、强度大,被制成各种各样的纺织用品^[1-2]。与化纤相比,棉的极限氧指数[(LOI)18.4%]和燃烧温度(360~425℃)较低,具有易燃的特性^[3],因此限制了其潜在的应用。所以,对棉纺织品进行阻燃处理具有实际意义。

1966 年 Iler 首次提出层层自组装(LBL)技术。作为一种高效无污染的表面改性技术^[4],LBL 的基本原理是通过交替浸渍带正负电荷的电解质溶胶,使基质表面形成厚度均匀的溶胶膜。目前,LBL 技术已广泛应用于药物缓释^[5]、抗菌^[6]等领域,且在棉纺织品、聚氨酯泡沫塑料、薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等阻燃处理方面备受关注。Li 等^[7]采

用 LBL 技术,用六偏磷酸钠(PSP)和聚丙烯胺(PAAm)制备出具有完全自熄功能的阻燃棉。Chen 等^[8]用聚磷酸铵(APP)和聚乙烯亚胺(PEI)作为膨胀型阻燃剂,氟硅烷(F-POSS)作为疏水剂成功制备了具有超疏水自修复功能的膨胀型阻燃织物。

氢氧化镁(MH)作为一种无机填充型环保阻燃剂,具有无毒、抑烟和抗滴落等特性^[9],较高的分解温度(340~490℃)使其具有优良的阻燃性能^[6,10]。但是极性高且表面亲水^[11]等特点使其单独作为填充阻燃剂时存在易聚集、与基质结合牢度低等缺点。本研究利用 MH 表面带正电荷的特性^[12-14],采用 LBL 技术首次将正电位的 MH 乳液与负电位的 PSP 电解质溶液静电组装,制备出具有自熄效果的

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX18-0625);江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发〔2014〕37号);国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309100);国家自然科学基金(51641303);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51621A)

作者简介:樊崇辉(1995-),男,硕士研究生,研究方向为纺织品阻燃、热能存储材料。

阻燃棉织物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠,分析纯;六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯;PSP,化学纯,均购自国药集团化学试剂有限公司;盐酸(浓度36.5%~38%),分析纯。实验用水为双重去离子水,电阻16M Ω 。

X射线衍射仪(XRD,D2 PHASER型),德国布鲁克有限公司;热重分析仪(TG,Q500型),美国TA仪器公司;扫描电子显微镜(SEM,日立SU1510型),株式会社日立制作所;锥形量热仪(CONE,CCT型),莫帝斯燃烧技术中国有限公司;垂直燃烧仪(VET,YG815型),山东安丘江北纺织仪器厂。

1.2 MH乳液的制备

采用沉淀法,配制质量分数为7.8%的氯化镁水溶液,以5mL/min的速度加入质量分数为10%的氢氧化钠溶液,并持续剧烈搅拌,滴加完毕后继续搅拌30min,得到均匀的MH乳液。反应完成后,将MH乳液水洗离心3次,去除未反应的镁盐等杂质。

1.3 自组装阻燃织物的制备

取一块经碱退浆和乙醚清洗过的棉织物,烘干后在pH=3的盐酸溶液中浸渍2min,使棉织物表面带有较高的正电荷^[15],将酸改性的棉织物交替浸渍在带负电荷的质量分数为5%的PSP水溶液和带正电荷的MH乳液中,每次浸渍结束后,放在去离子水中清洗30s,于80℃鼓风烘箱中烘至半干。每浸渍循环一次记为1层。组装第1层时浸渍PSP和MH的时间为10min,目的是使棉织物表面具有充足的吸附量,其余层浸渍时间为5min,组装4层后于65℃烘干,得到自组装阻燃织物。

1.4 测试与表征

采用X射线衍射仪分析纯棉织物、MH、纯 SiO_2 、自组装阻燃织物(2层和4层)样品结构。测试条件:Cu、K α 射线,管电压35kV,管电流30mA,扫描速度5℃/min,扫描范围5~80°。热重分析条件:升温速度10℃/min,温度范围30~600℃,N₂流速为40.0mL/min。上述样品喷金处理后,用扫描电子显微镜观察其微观形貌,加速电压为5kV。

按照GB/T 5455—1997《纺织品燃烧性能实验垂直法》进行垂直燃烧测试。试样尺寸为300mm×80mm,经纬向各5块。测试条件:温度10~30℃,相对湿度30%~80%。按照ISO 5660-1标准进行锥形量热测试。热辐射功率为30kW/m²,试样尺寸

为100mm×100mm×4mm。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为纯棉织物、MH和自组装阻燃织物的XRD谱图。由图看出:MH在(001)、(101)、(102)和(110)晶面出现的衍射峰与六角相的MH的XRD标准卡片相一致(JCPDS 75-1527)^[16]。与纯棉织物相比,自组装阻燃织物在衍射角 $2\theta=17^\circ$ 、 39° 、 51° 、 59° 处出现新的衍射峰,分别对应于MH的(001)、(101)、(102)和(110)晶面,表面MH已成功结合在纯棉织物的表面。

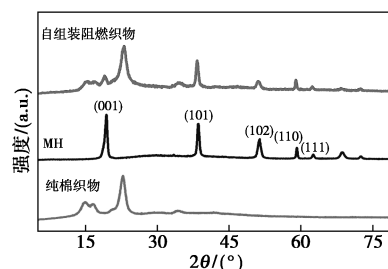


图1 纯棉织物、MH和自组装阻燃织物的XRD谱图

2.2 TG分析

纯棉织物、自组装阻燃织物的TG和热失重速率(DTG)曲线见图2,TG实验数据如表1所示。从图看出:3种棉织物主要在350~400℃之间分解,随着自组装涂层的引入,阻燃织物的初始分解温度($T_{-5\%}$)降低,原因是MH吸收的水分挥发。从图2(b)看出,由于表层的MH受热逐渐分解,使自组装阻燃织物最大降解速率的初始温度($T_{\max 1}$)提前出

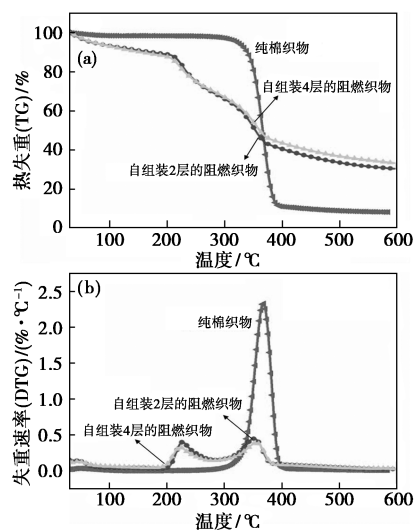


图2 纯棉织物和自组装阻燃织物的TG(a)、DTG(b)曲线图

现在 225℃ 和 220℃, 导致最大降解速率的最终温度 ($T_{\max 2}$) 向低温转移, 由纯棉织物的 367℃ 降到 355℃ 左右。在整个热失重过程中, MH 分解产生的水分和 MgO 保护层使自组装阻燃织物的主要分解区域提前出现在 210~350℃, 提高了其成炭率, 残炭率由纯棉织物的 8% 提高到 29% (自组装 2 层) 和 33% (自组装 4 层) (见表 1)。

表 1 棉织物样品的 TG 实验数据

样品	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 2}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%
纯棉织物	322	367	367	8
自组装 2 层的阻燃织物	70	225	350	29
自组装 4 层的阻燃织物	72	220	355	33

2.3 SEM 分析

图 3 为纯棉织物、自组装阻燃织物的 SEM 图。从图 3(a) 看出, 经过退浆、洗涤的纯棉织物表面光滑。自组装 2 层的阻燃织物其纤维表面包裹有不均匀的 MH 和 PSP [见图 3(b)], 部分纤维直接暴露出来。自组装 4 层的阻燃织物其纤维表面被阻燃剂均匀、紧密包裹 [见图 3(c)], 能更有效地形成纤维保护层。

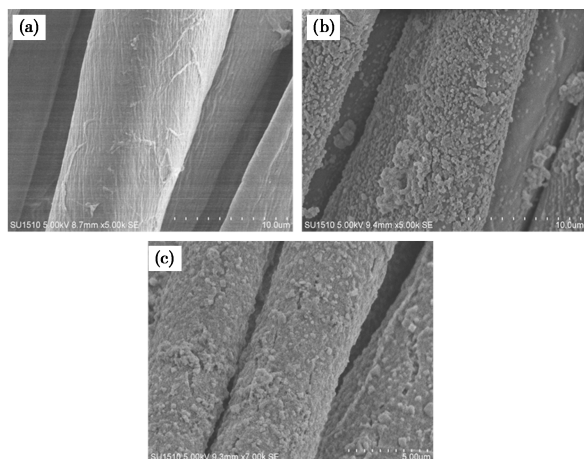


图 3 纯棉织物和自组装阻燃织物的 SEM 图

[(a) 纯棉织物; (b) 自组装 2 层阻燃织物; (c) 自组装 4 层阻燃织物]

2.4 CONE 测试

为进一步研究 MH/PSP 隔热层的阻燃机理, 采用锥形量热仪进行测试。纯棉织物、自组装阻燃织物的热释放速率 (HRR), 总热释放量 (THR) 曲线图如图 4 所示, CONE 测试数据如表 2 所示。结合图 4 和表 2 可知: 引入自组装涂层的阻燃织物其 HRR 较纯棉织物明显降低; 自组装 4 层后, 阻燃织物的峰值热释放速率 ($PHRR$) 由 323.42 kW/m^2 降为 74.11 kW/m^2 , THR 由 6.89 MJ/m^2 降低到 0.52

MJ/m^2 。MH 的阻燃机理为, MH 高温分解产生水和耐高温的 MgO , 水挥发成水蒸汽吸走热量并隔绝了织物分解产生的可燃性气体和外部氧气, 耐高温的 MgO 覆盖在织物的表面, 阻碍了火焰对织物的直接燃烧。从表 2 可知, 自组装阻燃织物的二氧化碳平均释放量 (Av-CO_2) 由纯棉织物的 2.62 kg/kg 分别降低到 0.3 kg/kg 、0.19 kg/kg , 表明 MH 作为主要阻燃剂表现出良好的抑烟性能^[17-18]。抑烟机理大体为 MH 的阻燃作用主要发生在固体降解区, 既减少可燃物的产生, 又减少烟雾的生成, 对预燃区和燃烧区的作用很小。另外, 最外层燃烧产物区有冲淡和吸收部分烟雾的作用。从表 2 还看出, 自组装阻燃织物的残炭率由纯棉织物的 4.2% 依次增加到 9.4%、13.1%。原因除了 MH 具有阻燃作用外, PSP 作为膨胀型阻燃剂的酸源, 在高温时分解产生磷酸, 可加速棉纤维的碳化, 提高阻燃效果^[19]。由表 2 数据可知, 层层自组装阻燃织物其阻燃性能变化主要发生在第 2 层, 说明层层自组装初始阶段的阻燃剂组装量最多, 对阻燃效果影响最大。

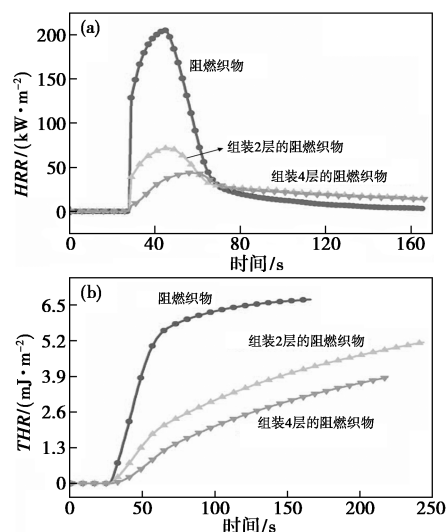


图 4 纯棉织物、自组装阻燃织物的 HRR (a) 和 THR (b) 曲线图

表 2 棉织物样品的 CONE 测试数据

样品	$PHRR/$ ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	$\text{Av-CO}_2/$ ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$THR/$ ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	残炭率/ %
纯棉织物	323.42	2.62	6.89	4.2
自组装 2 层的阻燃织物	115.41	0.30	1.16	9.4
自组装 4 层的阻燃织物	74.11	0.19	0.52	13.1

2.5 VFT 测试

采用垂直燃烧仪 (VFT) 测试了纯棉织物、自组

装阻燃织物的阻燃性能,VFT 测试数据见表 3。由表可知,在移开火源后,纯棉织物的明火可以持续燃烧 6s,并在火焰熄灭后有 5s 的阴燃现象,燃烧结束后基本无残留。移开火源后,通过观察发现经过自组装的阻燃织物无持续燃烧现象,阴燃时间也逐渐缩短,且燃烧后留下更多的未燃烧区域,燃烧部分基本成炭,保持良好的原有形貌结构。与自组装 2 层的阻燃织物相比,自组装 4 层的阻燃织物,其未燃烧区域增加 5cm,碳化区域保存得更为完整,LOI 值为 32.5%,有较好的自熄效果。

表 3 纯棉织物、自组装阻燃织物的 VFT 测试数据

样品	增重率/ %	续燃 时间/s	阴燃 时间/s	碳长/ cm	LOI/ %
纯棉织物	0	6	5	30	18.4
自组装 2 层的阻燃织物	7	0	3	17	23.2
自组装 4 层的阻燃织物	13	0	3	12	32.5

2.6 自组装阻燃织物燃烧后残炭形貌分析

自组装层数不同的阻燃织物及其燃烧后残炭形貌见图 5。从图 5(a)看出:自组装 2 层的阻燃织物由于未完全包裹 MH,暴露在外面的纤维被直接烧掉,但基本保留了纤维结构,说明具有一定的阻燃效果。从图 5(b)看出,自组装 4 层的阻燃织物其表面被均匀、紧密的阻燃层包裹,在高温时形成纤维保护层,燃烧后的棉纤维结构完整,形貌变化不大,且纤维表面的颗粒状物质增多,可能是 MH 高温时分解产生的 $MgO^{[20]}$ 。

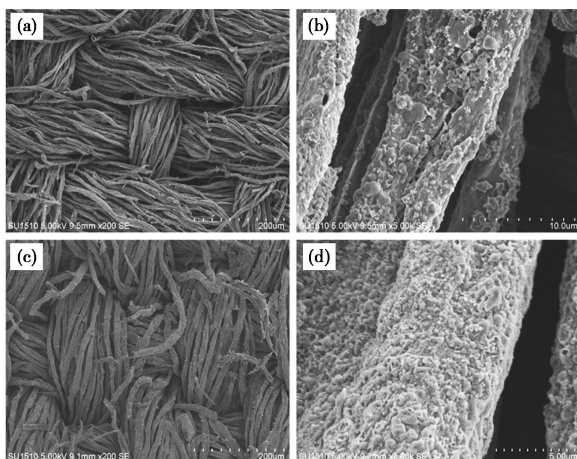


图 5 自组装层数不同的阻燃织物及其燃烧后残炭形貌图

[(a)自组装 2 层的阻燃织物形貌;(b)自组装 2 层的阻燃织物残炭形貌;(c)自组装 4 层的阻燃织物形貌;(d)自组装 4 层的阻燃织物残炭形貌]

3 结论

(1)XRD 分析表明,阻燃织物中存在 MH 的 (001)、(101)、(102)、(110)晶面,说明经过层层自组装,阻燃剂 MH 已成功吸附在棉织物的表面。SEM 观察显示,MH 和 PSP 在自组装阻燃织物纤维表面构筑了完善的隔热保护层,且燃烧后的阻燃织物纤维残炭形貌保存完整。

(2)TG 分析表明,自组装阻燃织物的 T_{max2} 向低温转移,说明织物燃烧时表层的 MH 预先分解,产生水和耐高温的 MgO ,有效地隔绝了外部氧气和可燃性气体,并大大降低火焰对内部棉纤维的高温作用。此外,PSP 产生的磷酸具有促进纤维成炭作用,纤维的残炭率由纯棉织物的 8%提高到 33%。

(3)CONE 测试结果表明,自组装 4 层的阻燃织物其 $PHRR$ 和 THR 分别为 $74.11kW/m^2$ 和 $0.52MJ/m^2$,相比于纯棉织物下降了 77% 和 92.5%。VFT 测试表明,自组装阻燃织物的残炭纤维保存完整,具有良好的自熄效果,自组装 4 层的阻燃织物 LOI 达到 32.5%。说明成功制备出具有自熄性能的阻燃棉织物。

参考文献

- [1] Martin C, Ronda J C, Cadiz V. Boron-containing novolac resins as flame retardant materials[J]. Polym Degrad Stab, 2006, 91(4): 747-754.
- [2] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 等. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1782-1791.
- [3] Li Y C, Schulz J, Mannen S, et al. Flame retardant behavior of polyelectrolyte-clay thin film assemblies on cotton fabric[J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3325-3337.
- [4] Along J J, Carosio F, Malucelli G. Layer by layer complex architectures based on ammonium polyphosphate, chitosan and silica on polyester-cotton blends: flammability and combustion behaviour[J]. Cellulose, 2012, 19(3): 1041-1050.
- [5] Masdonald M, Rodriguez N M, Smith R, et al. Release of a model protein from biodegradable self assembled films for surface delivery applications[J]. J Control Release, 2008, 131(3): 228.
- [6] Dvoracek C M, Sukhonosona G, Benedik M J, et al. Antimicrobial behavior of polyelectrolyte-surfactant thin film assemblies[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10322-10328.
- [7] Li Y C, Mannen S, Morgan A B, et al. Intumescent all-polymer multilayer nanocoating capable of extinguishing flame on fabric[J]. Adv Mater, 2011, 23(34): 3926.

(下转第 114 页)