

新型杂化硅溶胶复合材料的制备及阻燃应用

陈朝晖 祁琳琳 王则臻

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 采用自制有机蒙脱土复合材料(OMMT-IFR)、正硅酸乙酯与降解壳聚糖为原料制备新型杂化硅溶胶复合材料(SG-1、SG-2),对其进行傅里叶红外光谱、X-射线衍射光谱、X-射线光电子能谱表征。将其用于亚麻装饰布阻燃整理,对整理后织物进行续燃时间、阴燃时间、损毁长度、白度和织物断裂强力等性能测试,并确定其最佳制备条件。实验结果表明,经 SG-2 阻燃整理后的亚麻装饰布的阻燃性能较好,续燃时间为 4.1s、阴燃时间为 0.4s、损毁长度为 139mm,符合 GB/T 17591—2006 B1 级标准。

关键词 亚麻装饰布,阻燃整理,杂化硅溶胶复合材料

Preparation and flame retardant application of new hybrid silica sol composite

Chen Zhaohui Qi Linlin Wang Zezhen

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract A new hybrid silica sol composites (SG-1, SG-2) was prepared by organic montmorillonite composite, ethyl orthosilicate and degraded chitosan. And the sol were characterized by fourier Infrared spectral, X-ray diffraction spectrum and XPS. SG-1 and SG-2 were used in the flame retardant finishing on linen fabric. The afterflame time, smoldering time, white degree and fabric breaking strength were determined, shown the influence on linen fabric in the flame retardant finishing. And the better preparation conditions was determined. The results shown that the flame retardant finishing's linen fabric had a best flame retardation that the afterflame time was 4.1s, the smoldering time was 0.4s, the damaged length was 139mm. Conformed to GB/T 17591—2006 B1 standard.

Key words linen fabric, flame retardant finish, hybrid silica sol composite

随着人们物质生活水平的提高,起居环境的舒适和高雅越来越被重视。其中,亚麻装饰布因高贵优雅,抑菌、防紫外线等优良性能备受高档宾馆、饭店、会所的青睐,被广泛用作壁布、窗帘和台布等装饰材料。但亚麻纤维属于低阻燃纤维素纤维,容易成为触发火灾的不安全因素^[1-2],因此改善该类织物的阻燃性能具有深远的社会意义和经济意义。目前常用的织物阻燃整理剂仍存在阻燃效果差、有毒或产生有毒物质、抑烟性差等问题^[3-5]。为解决上述问题,近年来,很多学者使用协同剂如沸石、蒙脱土和有机硼硅氧烷等进行复合阻燃材料的制备,以此提高阻燃整理剂的环境友好性^[6-8]。溶胶-凝胶法作为一种新兴的柔性表面改性技术,可以制造具有高度分子均匀性和潜在非凡物理和化学性能的杂化材

料^[9-10]。硅溶胶可以很容易地进行物理掺杂,或与其他功能材料的化学物质在溶胶制备阶段进行改性^[11]。Zhang 等^[12]利用有机硼杂化硅溶胶技术进行丝绸的阻燃整理;Chanchal 等^[13]合成磷酸化壳聚糖(PCS),并通过溶胶-凝胶法接枝在尼龙 66 织物的表面上形成阻燃涂层,改善织物的阻燃性能。Ren 等^[14]通过向正硅酸乙酯(TEOS)中添加植酸和尿素作为磷-氮协同剂来制备阻燃硅溶胶,然后将所得硅溶胶涂覆在聚丙烯腈(PAN)织物上,制备阻燃 PAN 织物。本研究将含磷、氮协同膨胀型阻燃剂的有机蒙脱土复合材料(OMMT-IFR)、降解壳聚糖杂化到硅溶胶中,并将制备所得的新型磷、氮协同阻燃杂化硅溶胶复合材料应用于亚麻装饰布阻燃整理研究中。

基金项目:黑龙江省教育厅基本业务专项理工面上项目(135209207);黑龙江省齐齐哈尔市科学技术计划项目(GYGG-201710)

作者简介:陈朝晖(1970-),女,副教授,硕士,主要从事亚麻织物染整助剂研究。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

纯亚麻坯布(15tex×15tex),齐齐哈尔金亚麻麻纺织有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯),天津市四通化工厂;蒙脱土(MMT,分析纯),北京怡蔚科技发展有限公司;正硅酸乙酯(TEOS,分析纯),天津市博迪化工有限公司;降解壳聚糖(JCH,聚合度 $n=8\sim 16$),自制。

(垂直法)织物阻燃性测试仪[YG(B)815D-1型],温州大荣纺织仪器有限公司;电子织物强力机(YG026B型),常州正大通用纺织仪器有限公司;白度色度仪(WZD-ⅢA型),北京康光仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4300型),日本 Hitachi 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700型),赛默飞世尔科技有限公司;X射线衍射仪(XRD,D8-FOCUS型),德国布鲁克公司;激光粒度分析仪(Zetasizers Nano ZS90),英国 Malvern 公司;X射线光电子能谱仪(XPS,250Xi型),美国 Thermo Fisher ESCALAB 公司。

1.2 杂化硅溶胶复合材料的制备及表征

1.2.1 杂化硅溶胶复合材料制备

OMMT-IFR 的制备:首先用 CTAB 与 MMT 进行离子交换,使其转化成有机蒙脱土(OMMT);然后用按照参考文献[15-19]制备的大分子氮、磷协同膨胀型阻燃剂(IFR)对 OMMT 进行插层,即制备得到 OMMT-IFR(图 1)。

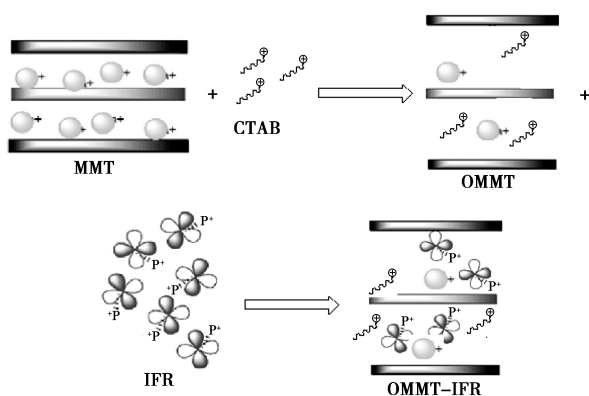


图 1 OMMT-IFR 制备路径示意图

硅溶胶的制备:将乙醇和水按 $n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O})=1:5$ 的比例加入到 250mL 三口瓶中,混合搅拌均匀;用稀盐酸调节体系 $\text{pH}=3$ 后,边搅拌边滴加 TEOS,TEOS 加入量为 $n(\text{TEOS}):n(\text{乙醇})=1:4$,在一定温度下搅拌 4h,得到均一的无色

透明的硅溶胶(SG)。

OMMT-IFR-杂化硅溶胶的制备:将无色透明的 SG 加入到 250mL 三口瓶中,边剧烈搅拌边加入一定量的 OMMT-IFR;用稀盐酸调节体系 $\text{pH}=3$ 后,在一定温度下搅拌 4h,即得到均一的淡黄色透明的 OMMT-IFR-杂化硅溶胶,记为 SG-1。

OMMT-IFR-JCH-杂化硅溶胶复合材料的制备:将无色透明的 SG 加入到 250mL 三口瓶中,边剧烈搅拌边加入一定量的 OMMT-IFR 和 JCH;用稀盐酸调节体系 $\text{pH}=3$ 后,在一定温度下搅拌 4h,即得到均一的淡棕色透明的 OMMT-IFR-JCH-杂化硅溶胶复合材料,记为 SG-2。

1.2.2 杂化硅溶胶复合材料的表征

硅溶胶粒径的测定:采用英国 Malvern 公司 Zetasizers Nano ZS90 型激光粒度分析仪对硅溶胶进行测试。测试前,超声波震荡分散 30.0min 以上。

傅里叶红外光谱分析:取适量硅溶胶 110.0°C 下烘干 30.0min,采用 KBr 压片法。

X-射线衍射分析:将硅溶胶及其复合材料干燥并研磨,在 X-射线多晶衍射仪上对样品进行分析。

X-射线光电子能谱分析:采用 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析杂化硅溶胶复合材料的元素和化学状态,单色器 Al 靶,全谱测量步长 1.0eV,单谱测量步长 0.1eV。

1.3 亚麻织物阻燃整理工艺

将亚麻织物浸入上述制备的阻燃整理剂 SG-2 中→三浸三轧(轧液率 75.0%)→预烘(80.0°C , 5.0min)→焙烘(130.0°C , 3.0min)。

1.4 整理后织物的性能测试

阻燃性能依据 GB/T 5455—1997《纺织品燃烧性能试验 垂直法》测定;断裂强力依据 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》测定;采用 WZD-3A 白度色度仪测得试样三刺激值,并计算 W_g 白度;采用 S-4300 型扫描电子显微镜分别放大不同倍数观察阻燃前后织物的表面形态。

2 结果与讨论

2.1 硅溶胶复合材料的制备及表征

2.1.1 硅溶胶制备条件的优化

分别改变制备温度、体系 pH 、 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TEOS})$ 、 $n(\text{乙醇}):n(\text{TEOS})$ 和制备时间,研究不同制备条件

对硅溶胶粒径的影响,结果如图 2 所示。

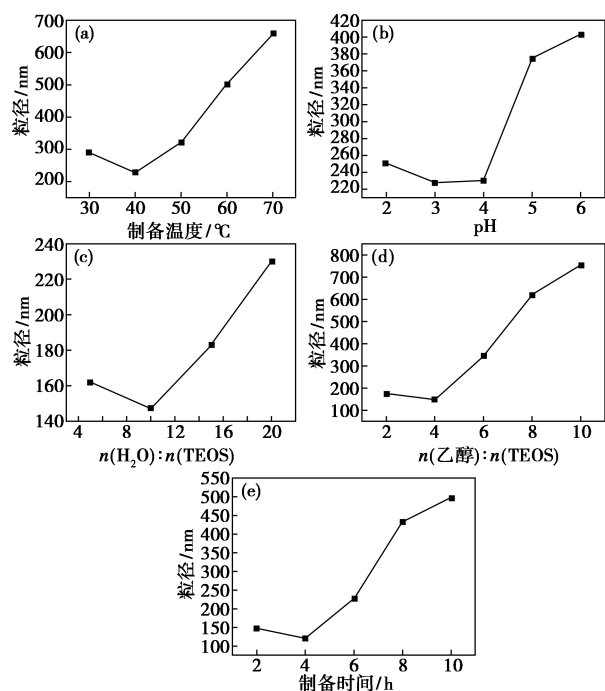


图 2 制备条件对硅溶胶粒径的影响

[(a)制备温度;(b)体系 pH;(c) $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TEOS})$;

(d) $n(\text{乙醇}):n(\text{TEOS})$;(e)制备时间]

注:图 2(a), $n(\text{TEOS}):n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O})=1:4:20$,体系 pH=3,制备 2h;图 2(b), $n(\text{TEOS}):n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O})=1:4:20$,制备温度 40.0℃,制备 2h;图 2(c), $n(\text{乙醇}):n(\text{TEOS})=4:1$,体系 pH=4,制备温度 40.0℃,制备 2h;图 2(d), $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TEOS})=4:1$,体系 pH=4,制备温度 40.0℃,制备 2h;图 2(e), $n(\text{TEOS}):n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O})=1:4:10$,体系 pH=4,制备温度 40.0℃。

由图 2(a)可知,当温度为 40.0℃时,硅溶胶粒径最小。温度升高,粒径逐渐增大,故选择制备温度 40.0℃为佳。由图 2(b)可知,当 pH 在 3~4 范围内,所制硅溶胶粒径相对较小,但整理体系酸性越强织物强力损失越严重,故选择 pH=4。由图 2(c)可知,体系中含水量较少时,硅溶胶粒径较小,为 162.1nm,故选择 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TEOS})=10:1$ 。由图 2(d)可知,当乙醇用量增大时,硅溶胶粒径迅速增大,故选取 $n(\text{乙醇}):n(\text{TEOS})=4:1$ 。由图 2(e)可知,制备 4h 后,硅溶胶粒径随时间的增加而增大,故制备时间取 4h。

综上所述,硅溶胶制备的较佳条件: $n(\text{TEOS}):n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O})=1:4:10$,体系 pH=4,40.0℃下搅拌 4h。

2.1.2 硅溶胶的 FT-IR 分析

图 3 为硅溶胶的 FT-IR 谱图。由图可知,在

3420 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处的吸收峰分别为—OH 反对称伸缩振动峰和 H—O—H 弯曲振动峰,在 1080 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰,表明产物中存在大量桥氧基。在 948 cm^{-1} 处出现有 Si—OH 的弯曲振动峰,在 795 cm^{-1} 处为 O—Si—O 弯曲振动峰,456 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 弯曲振动峰,这说明成功制得了硅溶胶。

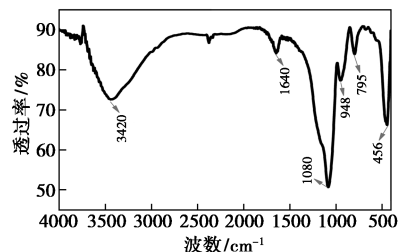


图 3 硅溶胶的 FT-IR 谱图

2.2 杂化硅溶胶复合材料阻燃应用及制备条件优化

(1)杂化硅溶胶中 OMMT-IFR 含量对织物阻燃性能的影响

在 $n(\text{TEOS}):n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O})=1:4:10$,体系 pH=4,40.0℃下搅拌 4h 的制备条件下,改变加入的 OMMT-IFR 的质量浓度($\text{wt}_{\text{OMMT-IFR}}$),测试所得不同 SG-1 对织物阻燃性能的影响,结果见表 1 所示。

表 1 OMMT-IFR 含量对织物阻燃性能的影响

	$\text{wt}_{\text{OMMT-IFR}}/\%$	续燃 时间/ s	阴燃 时间/ s	损毁 炭长/ mm	白度/ %	织物断裂 强度/ ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)
未整理织物	—	20.1	0.0	烧通	61.2	67.5
SG	0	9.4	0.3	300	55.7	57.4
SG-1	5	7.4	0.4	220	56.2	60.7
	7	6.5	0.5	193	56.9	62.1
	10	5.7	0.1	185	58.4	65.6
	15	4.4	0.2	165	59.2	67.2
	20	4.3	0.1	167	60.8	66.3

由表 1 可知,当 $\text{wt}_{\text{OMMT-IFR}}=0$ 时即为 SG 阻燃整理,其整理后织物阻燃效果较差,续燃时间为 9.4s,阴燃时间为 0.3s,损毁炭长为 300mm,织物在火焰中完全燃烧。此时,织物白度低于未阻燃织物,且织物断裂强度较低。随着硅溶胶中 OMMT-IFR 含量的增多,续燃时间逐渐减小,阴燃时间无明显变化。同时织物的损毁炭长相应减小,阻燃效果逐渐

增强,织物白度有所提高,且 OMMT 的存在增强了织物的断裂强度。当复合材料 OMMT-IFR 含量达到 15% 时,织物阻燃性能较佳,符合 GB/T 17591—2006 B2 级阻燃标准,故选择硅溶胶中 OMMT-IFR 含量为 15%。

(2) 杂化硅溶胶中 JCH 含量对织物阻燃性能的影响

当 $n(\text{TEOS}):n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O})=1:4:10$, $w_{\text{OMMT-IFR}}=15\%$, 体系 $\text{pH}=4$, 40.0°C 下搅拌 4h 的制备条件下,加入不同质量浓度的 JCH (w_{JCH}), 测试所得不同 SG-2 对织物阻燃性能的影响,结果见表 2 所示。

表 2 JCH 含量对织物阻燃性能的影响

	$w_{\text{JCH}}/\%$	续燃 时间/ s	阴燃 时间/ s	损毁 炭长/ mm	白度/ %	织物断裂 强度/ ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)
未整理织物	—	20.1	0.0	烧通	61.2	67.5
SG-1	0	4.4	0.2	165	59.2	67.2
SG-2	0.5	4.4	0.2	163	57.5	67.9
	1.0	4.3	0.5	141	54.3	66.7
	1.5	4.1	0.4	139	52.8	64.6
	2.0	5.7	0.2	156	50.9	64.3
	2.5	6.9	0.3	159	46.8	64.7

由表 2 可知,随着杂化硅溶胶中 JCH 含量的增加,阴燃时间变化不大,续燃时间和损毁炭长在 $w_{\text{JCH}}=1.5\%$ 时达到最低,阻燃效果符合 GB/T 17591—2006 B1 级标准。这是由于适量的 JCH 的加入,因其分子具有与亚麻纤维相近的分子结构,可以使阻燃剂充分地渗透到织物纤维中,达到更好的阻燃效果;而过量 JCH 的加入使阻燃剂总的含磷、含氮量相对降低,阻燃效果减弱。同时,随着 JCH 含量的增加,织物白度逐渐下降明显,故确定 $w_{\text{JCH}}=1.5\%$ 为杂化硅溶胶的较佳制备条件。

2.3 杂化硅溶胶复合材料的表征

(1) 杂化硅溶胶复合材料的 XRD 分析

图 4 为硅溶胶及其复合材料的 XRD 谱图。由图可知,SG 在 $2\theta=23.0^\circ$ 附近较宽的衍射峰为 SiO_2 的特征峰,是以非晶形式存在的 SiO_2 [20]。而掺杂 OMMT-IFR、JCH 后复合材料的主要吸收峰的位置没有变化,说明掺杂对硅溶胶的晶型和结构影响较小,而衍射峰强度稍有降低说明掺杂后 SiO_2 的相对含量或结晶度略有降低。SG-2 中出现的 $2\theta=$

10.6° 、 20.6° 衍射峰是 JCH 的主要吸收峰。

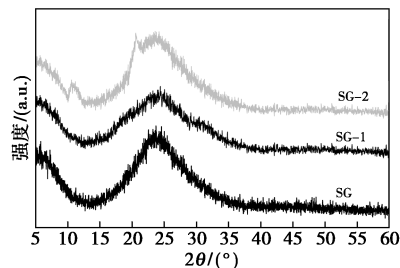


图 4 杂化硅溶胶复合材料的 XRD 谱图

(2) 杂化硅溶胶复合材料的 XPS 分析

图 5 为 SG、SG-1 和 SG-2 的 XPS 谱图,各元素的原子含量分析如表 3 所示。

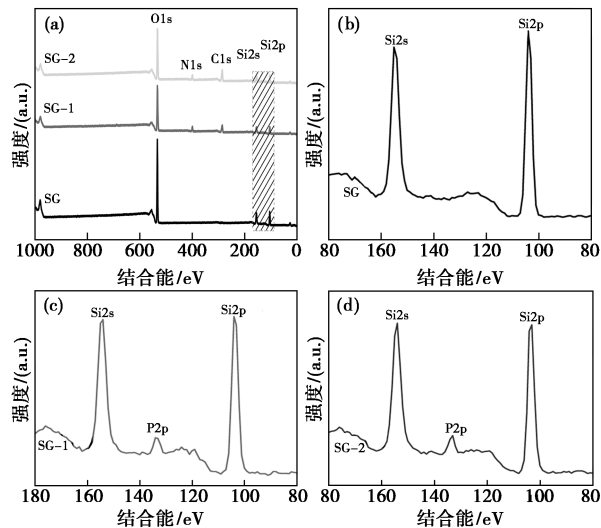


图 5 杂化硅溶胶复合材料的 XPS 谱图

[(a) SG、SG-1、SG-2 的 XPS; (b) SG 的 XPS; (c) SG-1 的 XPS; (d) SG-2 的 XPS]

表 3 杂化硅溶胶复合材料的 XPS 谱图数据分析

	O1s	C1s	Si2p	N1s	P2p
SG	66.3	—	32.9	—	—
SG-1	45.2	24.4	20.4	7.4	2.6
SG-2	42.7	30.5	18.9	6.1	1.8

由图 5 可知,SG 样品为硅溶胶,其 O 及 Si 原子百分含量分别为 66.3% 及 32.9%,仅存在 SiO_2 。掺杂后,SG-1、SG-2 谱线中出现了 P、N 元素,SG-1 的 O、C、Si、N 及 P 原子百分含量分别为 45.2%、24.4%、20.4%、7.4% 及 2.6%;SG-2 的 O、C、Si、N 及 P 原子百分含量分别为 42.7%、30.5%、18.9%、6.1% 及 1.8%,这是由于 SG-2 所添加 JCH 中 C 元素含量较高,故 C 原子含量明显升高,使其他元素原子百分比相对下降。

2.4 织物阻燃整理前后的 SEM 分析

对燃烧前后的未阻燃织物、SG 及 SG-2 阻燃织物进行 SEM 分析,结果如图 6 所示。由图 6(a)可知,未阻燃织物的纤维表面光滑,饱满,且排列紧密;未阻燃织物燃烧后[图 6(b)],纤维碳化为灰白色,残留形状不规则,形态被完全破坏。由图 6(c)可知,经过 SG 阻燃整理后,硅溶胶覆盖在织物表面,并在纤维束间存在粘结;SG 阻燃织物进行垂直燃烧后[图 6(d)],较高的温度使纤维表面的硅溶胶粘聚在一起,无法看到碳化后纤维束,并出现了由于降温产生的溶胶断裂纹。由图 6(e)可知,SG-2 阻燃织物因 JCH 的加入使阻燃剂更好地覆盖在织物表面,并渗入到纤维之间,同时在纤维束之间形成丝状连结;SG-2 阻燃织物燃烧后[图 6(f)],纤维束形态被破坏变严重,硅溶胶存在一定的断裂,燃烧后的织物表面存在大量白色小颗粒,即为 JCH 燃烧残炭,OMMT-IFR 和 SG 在纤维表面形成致密的保护碳层,阻止了纤维进一步燃烧,起到一定的阻燃效果。

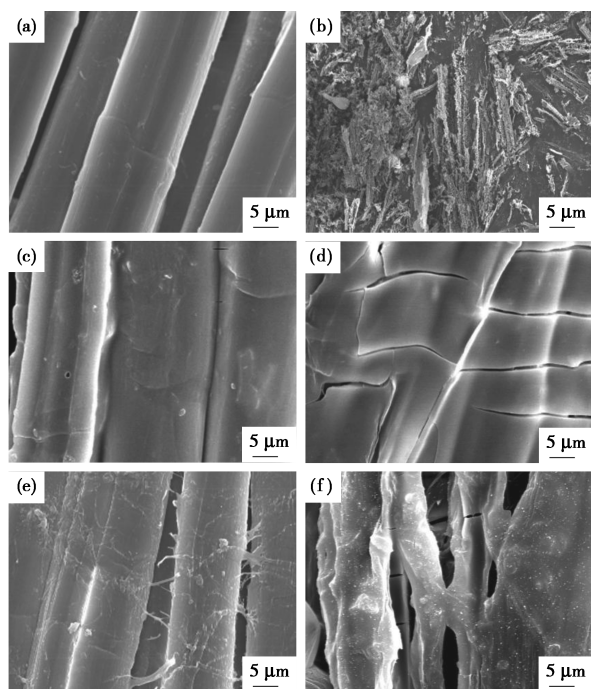


图 6 不同阻燃整理的织物燃烧前后的 SEM 图

[(a)未阻燃织物;(b)未阻燃织物燃烧残炭;(c)SG 阻燃织物;
(d)SG 阻燃织物燃烧残炭;(e)SG-2 阻燃织物;
(f)SG-2 阻燃织物燃烧残炭]

3 结论

以自制有机蒙脱土复合材料 OMMT-IFR、TEOS 和自制 JCH 为原料,制得新型 OMMT-IFR-

杂化硅溶胶(SG-1)和 OMMT-IFR-JCH 杂化硅溶胶(SG-2),确定了 SG-2 较佳制备条件: $n(\text{TEOS}):n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O})=1:4:10$, $\text{wt}_{\text{OMMT-IFR}}=15\%$, $\text{wt}_{\text{JCH}}=1.5\%$,体系 $\text{pH}=4$, 40.0°C 下搅拌 4h。实验表明,SG-2 阻燃整理织物的续燃时间 4.1s,阴燃时间 0.4s,损毁炭长 139mm,达到 GB/T 17591—2006 B1 级标准。

参考文献

- [1] 李晓娜.去年全国火灾 31.2 万起未发生重大和特别重大火灾[J].中国消防,2017,2-3:11-13.
- [2] 傅智敏.我国火灾统计数据[J].安全与环境学报,2014,14(6):341-345.
- [3] 赖学军,邱杰东,曾幸荣,等.磷-氮大分子膨胀型阻燃剂及其阻燃聚丙烯的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2015,31(9):184-190.
- [4] Liu Y, Wang Q. Catalytic action of phospho-tungstic acid in the synthesis of melamine salts of pentaerythritol phosphate and their synergistic effects in flame retarded polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2513-2519.
- [5] Li B, Zhan Z S, Zhang H F, et al. Flame retardancy and thermal performance of polypropylene treated with the intumescent Flame Retardant, piperazine spirocyclic phosphoramidate[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2014, 20: 10-15.
- [6] 程博,李定华,吴凡,等.不同蒙脱土对 EVA/ATH 复合物阻燃性能和热行为的影响[C].中国化学会高分子学科委员会.2015 年全国高分子学术论坛报告会议论文摘要集,2015:1.
- [7] 靳洋,王永亮,杨新春,等.壳聚糖-石墨烯-聚磷酸铵阻燃棉织物的研究[J].陶瓷学报,2017,38(3):386-389.
- [8] Huang G B, Liang H D, Wang X, et al. Poly(acrylic acid)/clay thin films assembled by layer-by-layer deposition for improving the flame retardancy properties of cotton[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 12299-12309.
- [9] Jenny A, Federico C, Giulio M. Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: an overview[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106: 138-149.
- [10] Franco F, Monica P. Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel[J]. Applied Surface Science, 2013, 275: 201-207.
- [11] Zheng K, Aldo R B. Sol-gel processing of bioactive glass nanoparticles: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 249: 363-373.
- [12] Zhang Q H, Gu J L, Chen G Q, et al. Durable flame retardant finish for silk fabric using boron hybrid silica sol[J]. Applied Surface Science, 2016, 387: 446-453.
- [13] Chanchal K K, Wang X, Hou Y B, et al. Construction of flame retardant coating on polyamide 6.6 via UV grafting of phosphorylated chitosan and sol-gel process of organo-silane[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 833-840.

(下转第 242 页)