

纺织染整助剂

海藻酸钠/石墨烯微胶囊对涤纶织物的阻燃处理

谷金峻, 魏春艳*, 郭紫阳, 殷洁瑶, 白晋, 赵航慧妍

(大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 用石墨烯(Gh)包覆聚磷酸铵(APP)制备出粒径范围为750~1450 nm的APP@Gh微胶囊。将该微胶囊与海藻酸钠(SA)水凝胶共混制备出阻燃涂覆液(SA/APP@Gh),采用浸轧法制备SA/APP@Gh/涤纶织物,并测试了其阻燃性能、力学性能以及热力学性能。结果表明,以含有25 g/L SA和8 g/L APP@Gh微胶囊的涂覆液处理后的涤纶织物的极限氧指数由原涤纶织物的19.80%上升到27.88%,达到难燃织物的标准。SA/APP@Gh/涤纶织物垂直燃烧实验测试指标达到B-2级,且燃烧后产生熔滴的现象消失。阻燃涤纶织物的残炭由无到连续且致密,但其力学性能降低,断裂拉伸强力由原涤纶织物的138.48 N降低到108.86 N。SA/APP@Gh/涤纶织物达到最大热分解速率的温度未产生明显变化,其残炭率由原涤纶织物的12.07%上升至26.98%,其最大质量损失速率由原涤纶织物的1.79%/°C降低至0.96%/°C,其热焓值由原涤纶织物的50.43 J/g上升至68.40 J/g,其导热系数由原涤纶织物的 5.26×10^{-5} W/(cm·°C)提高到 8.42×10^{-5} W/(cm·°C),涤纶织物的热性能得到了提高。

关键词: 涤纶织物; 海藻酸钠; 石墨烯微胶囊; 热性能; 阻燃性能; 力学性能

中图分类号: TS195.592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2023)07-1576-11

Flame-retardant treatment of polyester fabric by graphene sodium alginate/graphene microcapsules

GU Jinjun, WEI Chunyan*, GUO Ziyang, YIN Jieyao, BAI Jin, ZHAO Hanghuiyan

(School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

Abstract: Graphene(Gh) microcapsules with particle size ranging 750~1450 nm were prepared by coating ammonium polyphosphate(APP) with graphene, and then blended with sodium alginate hydrogel to produce flame-retardant coating solution. Sodium alginate/graphene microcapsules/polyester fabric (SA/APP@Gh/polyester fabric) was further synthesized with dipping rolling method, followed by analysis on its flame retardancy, mechanical properties and thermal properties. The results showed that the ultimate oxygen index of the polyester fabric, treated with the flame-retardant coating solution containing 25 g/L sodium alginate and 8 g/L graphene microcapsules, increased from 19.80% (original polyester fabric) to 27.88%, met the standard of flame resistant fabric. The vertical combustion test index of SA/APP@Gh/polyester reached B-2, with the melting droplet phenomenon disappeared after combustion. The char of SA/APP@Gh/polyester fabric became continuous and dense, while the mechanical properties reduced with breaking strength decreased from 138.48 N to 108.86 N. The temperature at which SA/APP@Gh/polyester fabric reached the maximum thermal decomposition rate did not show significant change. The carbon residue rate of SA/APP@Gh/polyester fabric increased from 12.07% to 26.98%, and the maximum mass loss rate decreased from 1.79%/°C to 0.96%/°C. The thermal enthalpy increased from 50.43 J/g to 68.40 J/g, and the thermal conductivity increased from 5.26×10^{-5} W/(cm·°C) (original polyester fabric) to 8.42×10^{-5} W/(cm·°C), indicating improved thermal properties.

Key words: polyester fabric; sodium alginate; graphene microcapsules; thermal properties; flame retardant properties; mechanical properties

收稿日期: 2022-10-11; 定用日期: 2023-01-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220926

作者简介: 谷金峻(1998—),男,硕士生。联系人: 魏春艳(1965—),女,教授, E-mail: weicy@dpu.edu.cn。

涤纶织物的化学成分为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 其强度高、耐磨性和弹力好, 在服装和工业中有广泛的应用。但是涤纶织物存在阻燃性能差、燃烧后产生熔滴的缺点, 限制了涤纶织物在消防、冶金等领域的应用^[1]。聚磷酸铵 (APP) 是一种高效的无卤绿色阻燃剂, 在燃烧时会有固相和气相双重的阻燃效果, 会形成致密的炭层, 具有阻燃和抗熔滴效果。当采用 APP 作为阻燃剂时, 可显著地提高织物的阻燃性能^[2-3]。海藻酸钠 (SA) 是从褐藻类植物中提取出来的产物; 其分子由 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古洛糖醛酸按 1,4-键连接而成; 可溶于水形成黏稠的液体 (经过黏度测试, 质量浓度为 25 g/L 的 SA 涂覆液的黏度为 6780 mPa·s, 具有黏着性); 在 Ca^{2+} 的作用下, SA 与 Ca^{2+} 螯合形成海藻酸钙, 常被用作阻燃涂覆处理中的主体成分^[4-5]。SA 涂覆液虽然可以解决涤纶织物的熔滴滴落现象, 但是存在阴燃时间长的问题。将 SA 与抑制阴燃的石墨烯 (Gh) 和 APP 协同阻燃对涤纶织物进行处理, 能降低织物的阴燃时间, 提高阻燃效果。

为解决涤纶织物阻燃效果差, 燃烧后产生熔滴的问题。本文利用 Gh 良好的协同阻燃性能, 将其包覆在 APP 的表面, 制备 APP@Gh 微胶囊; 再通过超声分散法将 APP@Gh 均匀地分散到水中, 然后加入 SA, 制备 SA/APP@Gh 阻燃整理液; 采用浸渍/浸轧法将阻燃液整理到涤纶织物上, 制备出 SA/APP@Gh/涤纶织物。采用 SEM、TGA、DSC、XPS、垂直燃烧、极限氧指数 (LOI)、织物强力等测试和表征方法, 分析 SA/APP@Gh/涤纶织物的阻燃、热性能以及力学性能, 为提高涤纶织物阻燃性和抗熔滴问题提出一种新的技术路线。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

涤纶织物 [经纱特数 10 tex, 经纱排列密度 132 根/10 cm], 自织; APP (高聚), 上海麦克林生化科技股份有限公司; Gh, 唐山建华科技发展有限责任公司; SA, 山东明月食品有限公司; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550, 分析纯), 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。

JSM-6460LV 扫描电子显微镜, 日本 JEOL; X-Max50 能谱仪, 英国牛津仪器公司; Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Perkin-Elmer 公司; Q500 调试试热重分析仪、Q250 调试试差式扫描量热仪, 美国 TA 仪器公司; LFY-606B 型数显氧指数分析仪, 山东纺织研究院; YG815 型织物阻

燃性能测试仪, 山东安丘经纬纺织仪器有限公司; YG065HC 型织物强力测试仪, 莱州市电子仪器有限公司; KES-F7 纺织材料热物性测试仪, 日本加多技术有限公司; ATH5010 型显微成像分析系统, 日本奥林巴斯公司; LAB-EQ-M238AC 摩擦色牢度仪, SDL 锡米国际集团; SW24A 水洗色牢度仪, 无锡纺织仪器厂; Invia basis 型拉曼光谱分析仪, 英国 Renishaw 有限公司; Thermo Kalpha 型 X 射线光电子能谱仪, 苏州赛恩斯仪器有限公司; Nano-ZS 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 武汉顿杰测量有限公司。

1.2 APP@Gh 微胶囊的制备

将 50 g APP 加到装有 200 mL 无水乙醇的三口烧瓶中, 机械搅拌 30 min 得到均匀的 APP 悬浮液, 再向其中加入 5 mL KH550, 升温到 60 °C (N_2 气保护) 反应 6 h, 得到 APP-KH550 反应液。将 1 g Gh 加入到体积分数 50% 的乙醇水溶液中, 超声分散 1 h, 然后将 APP-KH550 倒入其中继续超声处理 1 h, 最后将其转移到三口烧瓶中升温至 55 °C 反应 3 h。反应结束后, 抽滤出产物, 用无水乙醇和去离子水分别清洗 3 次, 并在 60 °C 下烘干, 得到 APP@Gh 微胶囊。

1.3 阻燃涂覆液的制备

向 100 mL 水中加入 2.5 g SA, 60 °C 下搅拌 1 h 使其完全溶解, 制成质量浓度 25 g/L 的 SA 涂覆液。

将 0.8 g APP 加入 100 mL 水中, 再向其中加入 2.5 g SA, 60 °C 下搅拌 1 h 使其完全溶解并与 APP 均匀混合, 制成 SA 质量浓度为 25 g/L、APP 质量浓度为 8 g/L 的 SA/APP 涂覆液。

将 0.8 g APP@Gh 微胶囊加入到 100 mL 水中, 超声分散 0.5 h 后, 将其转移到锥形瓶中。向其中加入 2.5 g SA, 60 °C 下搅拌 1 h 使其完全溶解并与 APP@Gh 均匀混合, 制成 SA 质量浓度为 25 g/L、SA/APP@Gh 质量浓度为 8 g/L 的 SA/APP@Gh 涂覆液。

1.4 涤纶织物的阻燃处理

将 10 cm×30 cm 涤纶织物分别浸泡在 100 mL 的 SA 涂覆液、SA/APP 涂覆液、SA/APP@Gh 涂覆液中 10 min 后取出, 并使用小轧车轧出多余的涂覆液; 将轧压后涤纶织物于 130 °C 焙烘 5 min 后, 60 °C 烘干。烘干后的涤纶织物用质量浓度为 1 g/L 的 CaCl_2 水溶液清洗后再于 60 °C 下烘干, 分别得到 SA/涤纶织物、SA/APP/涤纶织物、SA/APP@Gh/涤纶织物。

1.5 表征和性能测试

FTIR 测试: 采用傅里叶变换红外光谱仪对 Gh、APP 以及 APP@Gh 进行测定, 波数范围为 4000~500 cm^{-1} 。

XPS 测试: 采用 X 射线光电子能谱仪检测 APP 和 APP@Gh 中各元素的分布形态。

阻燃涂覆液分散均匀性测试: 将 SA、SA/APP 涂覆液、SA/APP@Gh 涂覆液制片, 采用显微成像分析系统观察 SA 的溶解状态以及 APP 和 APP@Gh 在 SA 溶液中的分散情况。

粒径测试: 取适量的 APP@Gh 微胶囊超声分散在水中 30 min 后, 将 APP@Gh 悬浮液置于纳米粒度及 Zeta 电位分析仪中, 室温下测试 APP@Gh 的粒径及其分布情况。

EDS 测试: 将 APP 与 APP@Gh 微胶囊制样后喷金, 采用 X 射线光电子能谱仪测试元素含量。

SEM 测试: 将 APP、APP@Gh、涤纶织物、SA/涤纶织物、SA/APP/涤纶织物、SA/APP@Gh/涤纶织物以及 SA 阻燃处理后涤纶织物的残炭、SA 与 APP 共同阻燃处理的涤纶织物的残炭和 SA 与 APP@Gh 共同阻燃处理的涤纶织物的残炭制片喷金后, 采用热场扫描电子显微镜来观察样品的表面形貌。

LOI 测试: 按 GB/T 5455—1997 对涤纶织物以及整理后涤纶织物的 LOI 进行测试。

垂直燃烧性能测试: 按照 GB/T 17591—2006 阻燃织物标准制备织物样品, 采用 GB/T 5455—1997 方法测试涂覆整理前后涤纶织物在燃烧过程中的续燃时间、阴燃时间、损毁长度等参数。

TG 测试: 将整理前后的涤纶织物剪碎采用热重分析仪测试织物的热学性能。升温速率为 20 °C/min, 由常温升高到 800 °C, N₂ 流速为 30 mL/min。

DSC 测试: 称取 5~10 mg 整理前后的涤纶织物, 装入铝制坩埚中, 采用差式扫描量热仪对样品进行测试。温度范围为 0~400 °C, 升温速率为 20 °C/min, 氮气流速为 30 mL/min。

拉曼光谱测试: 将 SA/涤纶织物、SA/APP/涤纶织物和 SA/APP@Gh/涤纶织物燃烧后的残炭磨成粉末, 均匀地压在载玻片中, 用拉曼光谱分析仪对 3 种阻燃织物残炭的石墨化程度进行测定。

热传导率测试: 将涂覆整理前后的涤纶织物剪为 10 cm×10 cm 标准样, 采用热物性测试仪测定其热传导系数及热功率。

断裂拉伸强力测试: 将涂覆整理前后的涤纶织物剪成 20 cm×5 cm 的标准样品, 按照 GB/T 3923.1—2013 进行断裂拉伸强力测试, 测试 5 次后取平均值。

水洗牢度测试: 将阻燃涂覆整理后的涤纶织物裁剪至 10 cm×4 cm 样品, 放进有衬布的洗衣机中, 水洗 3 min 后取出晾干, 按照 GB/T 12490—2014 进行测试和评级。

摩擦牢度测试: 将阻燃涂覆整理后的涤纶织物裁剪至 8 cm×2.5 cm, 使用摩擦色牢度仪, 按照 GB/T 29865—2013 进行测试与评级。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 Gh、APP、APP@Gh 的 FTIR 谱图。可以看出, Gh 中 1740 和 1040 cm⁻¹ 处分别为 C=C 键和 C—O 键的伸缩振动峰。APP@Gh 在 1733 和 1048 cm⁻¹ 处出现了 C=C 键和 C—O 键伸缩振动峰; 还在 1003 cm⁻¹ 处出现 Si—O—C 键的特征峰, 说明 KH550 中的 Si—O—C₂H₅ 在溶液中变为硅烷醇基 (Si—OH) 后, 成功与 Gh 中的 C 反应变为 Si—O—C 键, 证明 Gh 成功地覆盖在 APP 上。

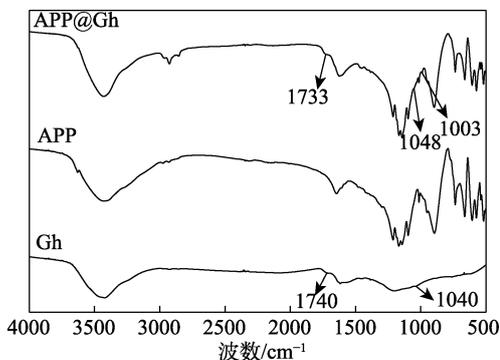
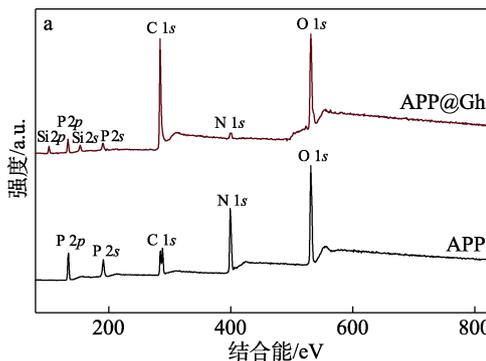


图 1 Gh、APP、APP@Gh 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of Gh, APP and APP@Gh

2.2 XPS 分析

图 2a 为 APP 和 APP@Gh 的 XPS 总谱分析图。由图 2a 可知, APP@Gh 较 APP 多出了 Si 元素, 同时 C 含量增多, 这是由于 KH550 作为桥基引入 APP@Gh 中, 并且 Gh 对 APP 进行了包覆所致。

图 2b 和图 2c 分别为 APP 和 APP@Gh 的 N 1s 谱图。由图 2b 可知, 在结合能 399.9 eV 处出现的峰说明 APP 中存在着 NH₄⁺; 在结合能 398.7 eV 处出现的峰可能是 APP 中 P—NH—P 的 N。



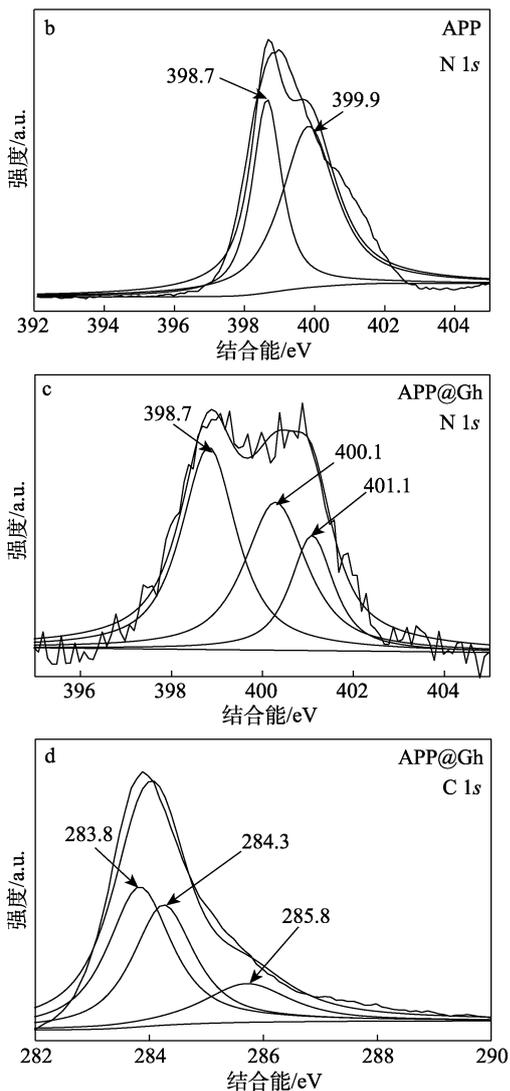


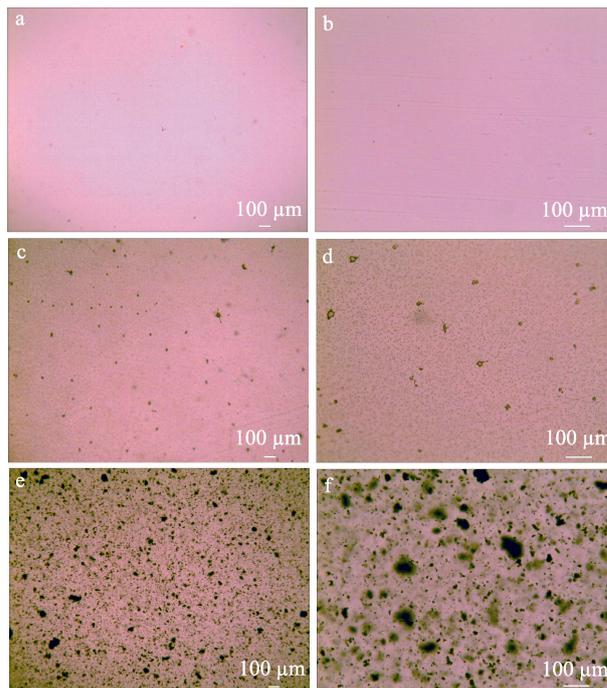
图 2 APP 和 APP@Gh 的 XPS 谱图
Fig. 2 XPS spectra of APP and APP@Gh

由图 2c 可知, APP@Gh 的 N 1s 谱图在结合能 401.1 eV 处出峰, 说明 NH_4^+ 被 NH_3^+ 取代, 证明 APP 和 KH550 成功地发生了离子交换反应。

图 2d 为 APP@Gh 的 C 1s 谱图。由图 2d 可知, 在结合能 283.8 和 284.3 eV 处分别为 C=C 和 C—C 键的峰。Gh 中 C—O 键的标准结合能为 (286.9 ± 0.1) eV, APP@Gh 中 C—O 键的结合能为 285.8 eV, 发生了偏移。结合 XPS 总谱图和红外谱图分析, 说明 KH550 与 Gh 发生反应形成了 Si—O—C 键。

2.3 阻燃涂覆液显微成像分析

图 3 为 SA、SA/APP 与 SA/APP@Gh 阻燃涂覆液的显微成像图。由图 3 可知, SA 完全溶解于水中。加入 APP 后, APP 可分散在 SA 涂覆液中。而加入 APP@Gh 后, 大部分 APP@Gh 分散在 SA 水溶液中, 仅有极少的微粒发生了团聚现象, 说明超声作用促进了其均匀分散, 尽可能地保证涂覆整理后, APP@Gh 在涤纶织物上均匀分布, 以起到良好的阻燃效果。



a、b—SA 涂覆液; c、d—SA/APP 涂覆液; e、f—SA/APP@Gh 涂覆液

图 3 SA、SA/APP 与 SA/APP@Gh 涂覆液不同放大倍数下的显微成像图

Fig. 3 Microimage analysis diagrams of SA, SA/APP and SA/APP@Gh coating solutions at different magnification

2.4 APP@Gh 的粒径分析

图 4 为 APP@Gh 的粒径分布图 (插图 为 团 聚 部 分)。

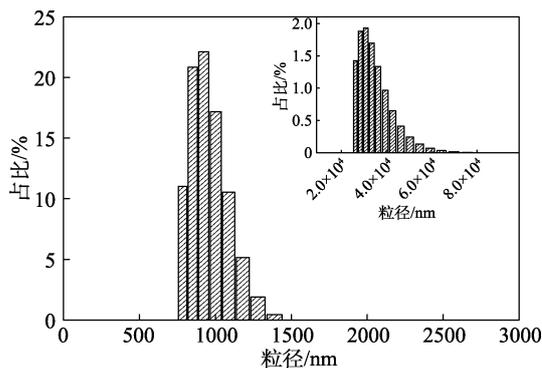


插图 为 团 聚 部 分

图 4 APP@Gh 的粒径分布图

Fig. 4 Particle size distribution of APP@Gh

由图 4 可知, 超声分散后的 APP@Gh 粒径在 750~1450 nm 间, 但仍有少部分 APP@Gh 产生了团聚, 而团聚部分 APP@Gh 的粒径为 $2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ nm。

2.5 APP@Gh 微胶囊与 APP 的 EDS 分析

图 5、6 分别为 APP 和 APP@Gh 的 EDS 分析。由图 5 可见, APP 中各元素质量分数分别为: C 元素 16.16%, N 元素 17.29%, O 元素 40.58%, P

元素 25.97%。由图 6 可见, APP@Gh 微胶囊中各元素质量分数分别为: C 元素 46.17%, N 元素 3.01%, O 元素 37.90%, Si 元素 2.19%, P 元素 10.73%。APP@Gh 与 APP 相比, 引入了新的元素 Si, 这是因为 KH550 起到了桥梁的作用, 将 APP 与 Gh 连接到一起; C 元素含量由原来的 16.16% 提高到 46.17%, 这是由于含 C 量高的 Gh 大量包

覆在 APP 表面; N 元素含量由 17.29% 降低到 3.01%, P 元素含量由 25.97% 降低到 10.73%, 这是因为 APP 被 Gh 大量包覆, 导致激光不能完全穿透。因此, N、P 元素含量的降低间接证明了微胶囊的成功制备。同时, 观察到 APP@Gh 的 EDS 中 C 元素分布均匀, 说明 Gh 较为均匀地包覆 APP, 形成微胶囊结构。

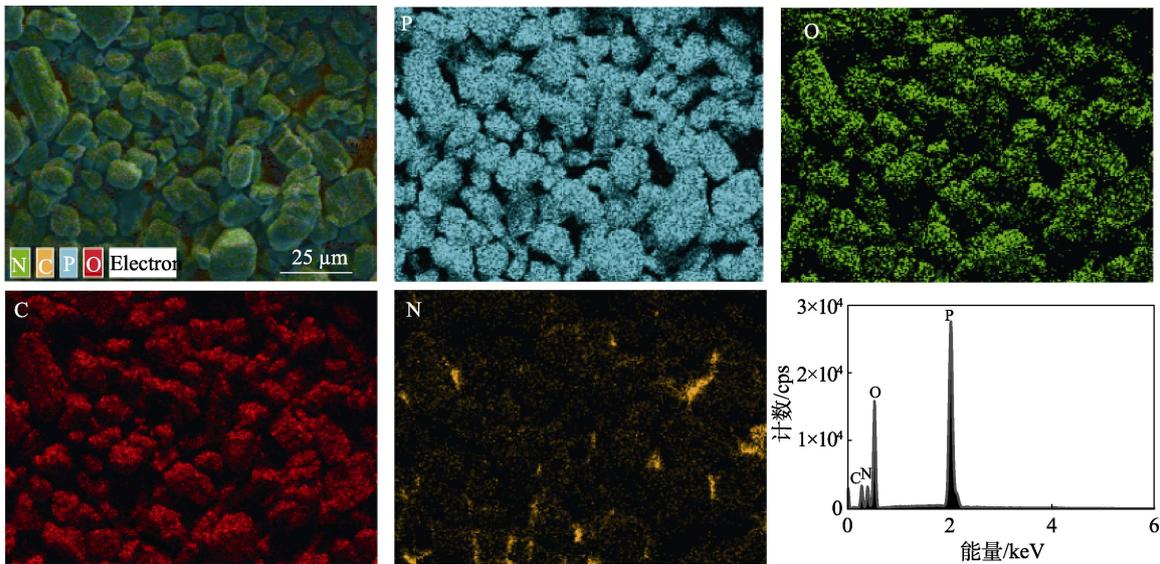


图 5 APP 的 EDS Mapping 分析
Fig. 5 EDS Mapping analysis of APP

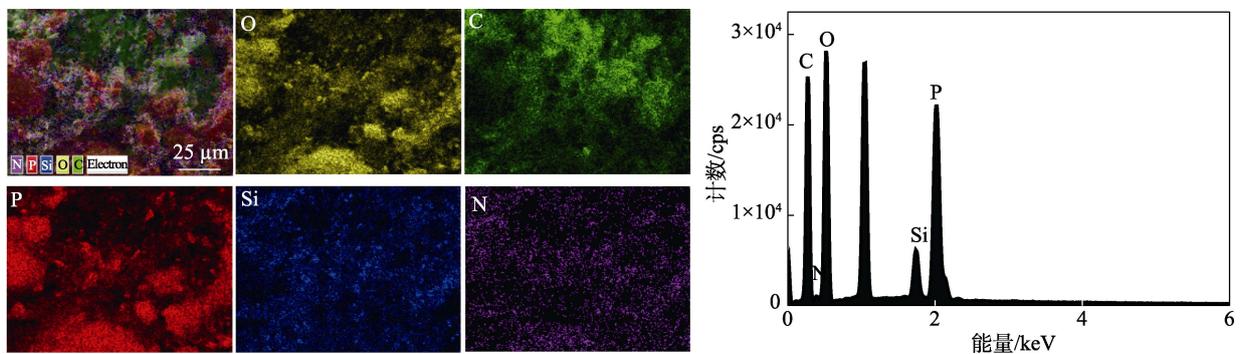


图 6 APP@Gh 微胶囊的 EDS Mapping 分析
Fig. 6 EDS Mapping analysis of APP@Gh microcapsules

2.6 APP 和 APP@Gh 的 SEM 分析

图 7 为 APP 和 APP@Gh 表面 SEM 图。

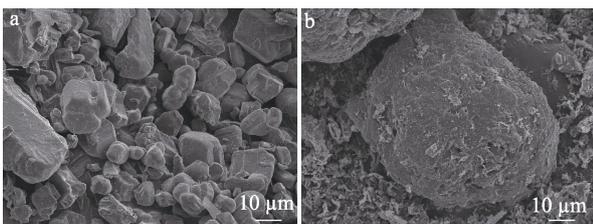


图 7 APP (a) 与 APP@Gh 微胶囊 (b) 的 SEM 图
Fig. 7 SEM images of APP and APP@Gh microcapsules

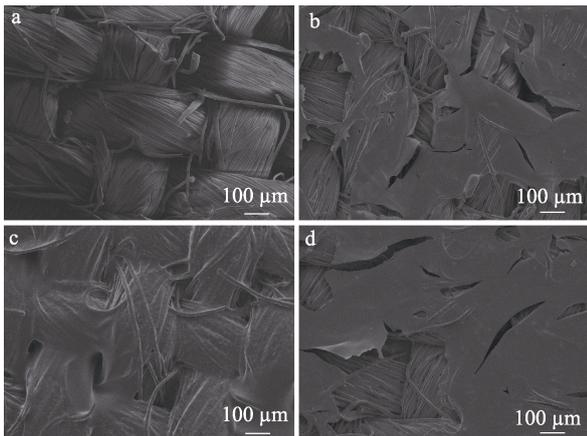
由图 7a 可以看出, APP 的表面光滑, 且没有包

覆; 而从图 7b 可以看出, APP@Gh 的表面粗糙, 同时被片状的 Gh 覆盖, 呈现出不规则的圆形, 直接说明 Gh 成功地包覆了 APP, 微胶囊制备成功^[6], 也可以从 2.5 节 EDS 分析得出, Gh 较均匀地包覆了 APP。

2.7 阻燃涂覆处理前后涤纶织物的 SEM 分析

图 8 为阻燃涂覆整理前后涤纶织物表面的 SEM 图。图 8a 是未整理涤纶织物的 SEM 图, 织物表面纤维全部裸露出来。图 8b、c 和 d 分别为 SA、SA/APP 和 SA/APP@Gh 阻燃涂覆处理后涤纶织物的 SEM 图, 可以看出, 涤纶织物的表面均覆盖了一层阻燃膜。但 SA 所形成的阻燃膜连续性差, 这是由于 Ca^{2+}

在整合过程中使阻燃膜收缩所致。SA/APP/涤纶织物的阻燃膜较连续, 几乎不存在裂痕。这是因为, APP 的加入提高了阻燃膜的韧性。SA/APP@Gh/涤纶织物的阻燃膜连续性较 SA/APP/涤纶织物的阻燃膜差, 裂痕变多, 这是因为, APP@Gh 微胶囊中的 Gh 将 APP 全部包裹在内, 同时 Gh 的结构为片状结构, 会影响阻燃膜负载在织物表面。阻燃膜连续性的变化会对阻燃涤纶织物的力学性能产生影响, 不会对阻燃性能造成过大的影响。



a—涤纶织物; b—SA/涤纶织物; c—SA/APP/涤纶织物; d—SA/APP@Gh/涤纶织物

图 8 阻燃涂覆处理前后涤纶织物表面的 SEM 图

Fig. 8 Surface SEM images of polyester fabric before and after coating treatment

2.8 阻燃性能分析

2.8.1 LOI 分析

按照 1.4 节步骤制备 SA/涤纶织物, 考察 SA 质量浓度对其 LOI 的影响, 结果见图 9。

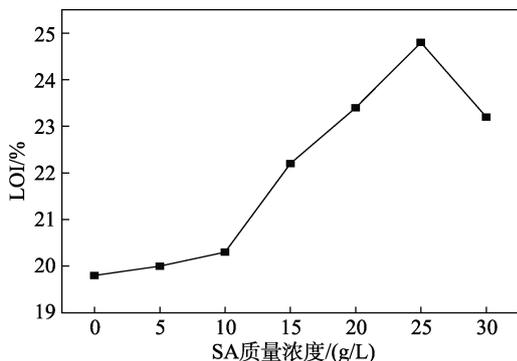


图 9 SA 质量浓度对 SA/涤纶织物 LOI 的影响

Fig. 9 Effect of SA mass concentration on LOI of SA/polyester fabric

由图 9 可知, 随着 SA 质量浓度的增大, SA/涤纶织物的 LOI 呈现先增大后减小的趋势。SA/涤纶织物在燃烧过程中, SA 会发生脱羧反应, 相邻的羟基和羧基率先发生反应, 生成二氧化碳和水, 降

低涤纶织物表面的温度, 并从气源处冲淡可燃性气体的浓度, 实现阻燃。同时, SA 在燃烧时会产生膨胀, 在熔滴即将滴落时, 包覆住熔滴, 形成疏松多孔的炭层, 起到阻燃的目的。当 SA 质量浓度过高时, SA 溶液过于黏稠, 使得涂覆层不均匀, 涤纶织物中的纤维裸露出来, 导致阻燃性能下降^[7]。原涤纶织物的 LOI 为 19.80%, 而 SA 质量浓度为 25 g/L 涂覆处理后的涤纶织物的 LOI 为 24.80%, 提高了 25.25%。由此证明, SA 质量浓度为 25 g/L 涂覆的涤纶织物阻燃性最好。

按照 1.4 节步骤制备 SA/APP/涤纶织物和 SA/APP@Gh/涤纶织物, 固定 SA 质量浓度为 25 g/L, 考察不同 APP 和 APP@Gh 添加量对织物 LOI 的影响, 结果见图 10。

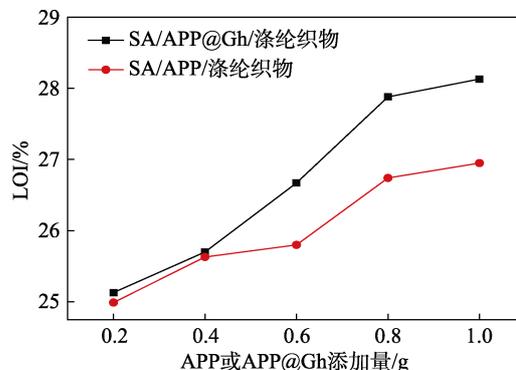


图 10 SA/APP/涤纶织物和 SA/APP@Gh/涤纶织物中 APP 和 APP@Gh 添加量对 LOI 的影响

Fig. 10 Effects of APP and APP@Gh additive amount on LOI of SA/APP/polyester fabric and SA/APP@Gh/polyester fabric

由图 10 可知, 随着 APP 或 APP@Gh 添加量的增加, 阻燃后的涤纶织物的 LOI 呈现先快速增大后缓慢增大的现象。这是因为, 当加入 APP 时, APP 在高温下分解, 释放出氨气、水作为气源来冲淡可燃性气体的浓度, 从气相方面来进行阻燃。分解后产生的多聚磷酸会提前与涤纶织物反应, 形成炭层。同时, 多聚磷酸也会促进海藻酸钙燃烧后成炭, 形成较为致密的炭层, 以此来增强织物的阻燃性能。加入 0.8 g APP 后, SA/APP/涤纶织物的 LOI 为 26.74%, 较原涤纶织物提高了 35.05%。

随着 APP@Gh 的加入, 织物的 LOI 呈现先持续上升, 后趋于平缓的趋势。这是因为在高温下, APP@Gh 微胶囊会发生分解, APP@Gh 微胶囊的结构打开, 释放内部包覆的 APP, 同时 Gh 会作为成炭剂, 与酸源 APP 产生协效, 使涤纶分解产生的残炭层以及海藻酸钙燃烧后形成的残炭层结合得更紧密, 进一步地提升阻燃性能^[8-13]。由此得到涂覆液最佳组成为 SA 质量浓度为 25 g/L、APP@Gh 添加

量为 0.8 g (即质量浓度为 8 g/L APP@Gh), 在此条件下整理后涤纶织物的 LOI 为 27.88% (>27.00% 为难燃), 达到了难燃织物的标准, 较原涤纶织物的 LOI 提高了 40.81%。

2.8.2 垂直燃烧性分析

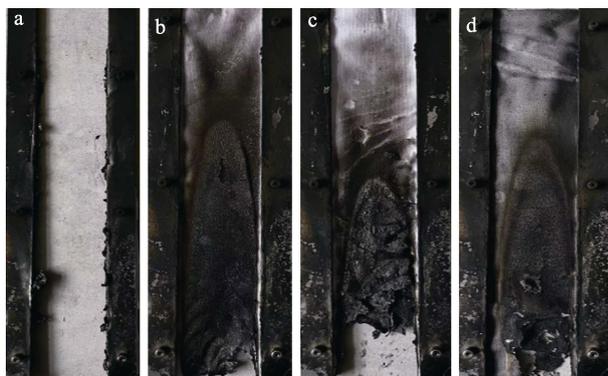
表 1 为在最佳条件下 (即 SA 质量浓度为 25 g/L, APP 或 APP@Gh 质量浓度为 8 g/L) 涂覆处理前后涤纶织物的阻燃性能变化。图 11 为阻燃涂覆处理前后涤纶织物的燃烧情况。

表 1 涤纶织物涂覆处理前后的阻燃性能变化

Table 1 Change of flame retardancy of polyester fabric coating before and after treatment

燃烧性能	涤纶织物	SA/涤纶织物	SA/APP/涤纶织物	SA/APP@Gh/涤纶织物
LOI/%	19.80	24.80	26.74	27.88
垂直燃烧性能				
损毁长度/mm	烧尽	197	188	165
续燃时间/s	27.9	16.7	14.9	6.8
阴燃时间/s	0	15.8	0.8	0
熔滴现象	有	无	无	无
阻燃等级	—	—	B-2	B-2

注：“—”表示未达到任何等级。



a—涤纶织物; b—SA/涤纶织物; c—SA/APP/涤纶织物; d—SA/APP@Gh/涤纶织物

图 11 阻燃涂覆处理前后涤纶织物燃烧后的照片

Fig. 11 Pictures of polyester fabric coatings before and after treatment burned after combustion

由表 1 可见, 加入质量浓度 25 g/L 的 SA 涂覆后的涤纶织物阻燃性提高, LOI 与原涤纶织物相比提高了 25.25%, 熔滴消失, 阴燃和续燃时间的总和达到 32.5 s。熔滴消失的原因是涤纶织物燃烧后, 涂覆的 SA 会包裹住熔滴, 冷却后和 SA 一起形成了炭层。由图 11 可清晰地看出, 原涤纶织物被快速燃尽, 并形成熔滴。SA/涤纶织物较原涤纶织物形成了炭层, 达到阻燃效果。但是加入 SA 后会使得涤纶织物产生阴燃, 原因是海藻类物质在受热分解后形成的炭层是刚性结构的多孔碳, 多孔碳结构会导致阴燃的产生。

SA/APP/涤纶织物的 LOI 较 SA/涤纶织物和原涤纶织物分别提高了 7.82% 和 35.05%, 阴燃现象减弱。这是因为, 高温下 APP 中产生的多聚磷酸促使 SA 快速成炭所致。SA/APP@Gh/涤纶织物的 LOI 较 SA/APP/涤纶织物、SA/涤纶织物和原涤纶织物分别提高了 4.26%、12.42% 和 40.81%, SA/APP@Gh/涤纶织物达到了难燃标准, 同时阴燃时间消失, 续燃时间减少。这是因为, APP 和 Gh 可以协效阻燃, 快速形成致密的炭层来抑制涂层 SA 阴燃的产生, 进一步改善阻燃效果。由图 11 还可以看出, 加入 APP@Gh 后涤纶织物较其他织物的损毁长度变小, 同时炭层更为紧密。由此可知, 对于涤纶织物, SA/APP@Gh 涂覆液可以有效提升阻燃性能, 织物的阻燃等级达到了 B-2 级。

2.9 涤纶织物阻燃涂覆前后的热性能分析

2.9.1 TG 和 DTG 分析

图 12 和图 13 为整理前后涤纶织物的 TG 和 DTG 曲线。

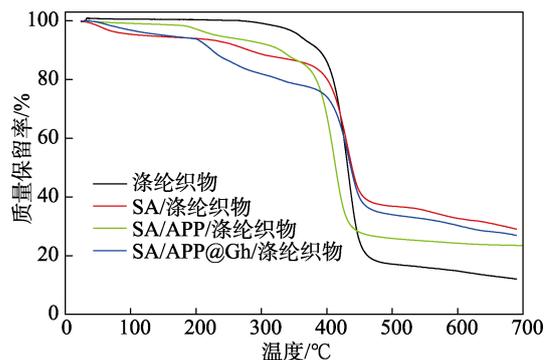


图 12 阻燃涂覆前后涤纶织物的 TG 曲线

Fig. 12 TG curves of polyester fabric before and after flame retardant coating

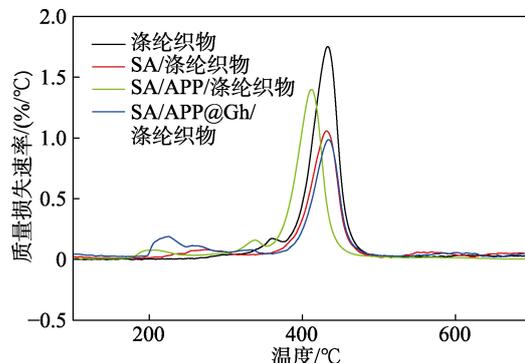


图 13 阻燃涂覆前后涤纶织物的 DTG 曲线

Fig. 13 DTG curves of polyester fabric before and after flame retardant coating

由图 12、13 可知, 涤纶织物自 335.83 °C 开始分解, 在 434.61 °C 达到最大分解速率, 最大质量损失速率为 1.79%/°C, 涤纶织物燃烧后的残炭率为 12.07%。在热分解过程中, 涤纶织物率先熔融, 随

后与空气中的氧发生歧化反应, 产生高能游离基, 最后变为小分子, 并产生大量烟雾。SA/涤纶织物在 231~310 °C 时, SA 首先发生脱羧反应, 产生二氧化碳和水; 在 330.8 °C 时 SA/涤纶织物开始分解; 在 430 °C 时达到最大分解速率, 最大质量损失速率为 1.06%/°C。在 530~623 °C 为 SA 的炭化过程阻止了涤纶熔滴的滴落^[14]。此时, SA/涤纶织物最大质量损失速率发生了下降, 残炭率为 29.03%, 提升了 SA/涤纶织物的热性能。SA/APP/涤纶织物在 180~220 °C 时, SA/APP 中的 APP 率先分解, 作为酸源提前和涤纶发生反应; 在达到最大热分解速率时, 涤纶织物提前分解; 残炭率为 23.49%, 热学性能提高。SA/APP@Gh/涤纶织物在 200~300 °C 时, TG 曲线先缓慢下降, 这是由于 APP@Gh 微胶囊率先分解, 包裹着 APP 的 Gh 发生破裂, 释放出 APP, 同时伴随着聚偏磷酸、氨气的释放^[13,15]。SA/APP@Gh/涤纶织物在 200~300 °C 出现了两个小峰, 分别对应着微胶囊的破裂及 SA 的脱羧反应。SA/APP@Gh/涤纶织物于 355.88 °C 开始分解, 在 432.17 °C 达到最大分解速率, 最大质量损失速率为 0.96%/°C, 556~645 °C 为 SA 的炭化过程, 最终残炭率为 26.98%, 较原涤纶织物的残炭率提高 14.91%。涤纶织物的热性能得到进一步提升, 由此间接说明, SA/APP@Gh 涂覆液在涤纶织物上能更有效地提高涤纶织物的阻燃性能。

2.9.2 涤纶织物阻燃涂覆前后 DSC 分析

图 14 为涤纶织物阻燃涂覆前后的 DSC 曲线。

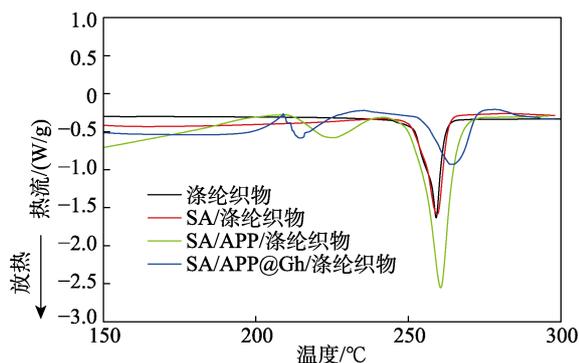


图 14 阻燃涂覆前后涤纶织物的 DSC 曲线

Fig. 14 DSC curves of polyester fabrics before and after flame retardant coating

由图 14 可知, 涤纶织物的初始熔融温度为 236.41 °C, 最大熔融温度为 259.15 °C, 熔融结束所需热焓为 50.43 J/g。SA/涤纶织物的初始熔融温度为 236.93 °C, 最大熔融温度为 259.47 °C, 熔融结束所需热焓为 52.02 J/g。SA/APP/涤纶织物于 211.2~238.6 °C 时出现第 1 个肩峰, 为 APP 分解出氨气和聚偏磷酸而产生的, APP 完全分解所需热焓为 12.15 J/g;

第 2 个肩峰为涤纶织物的主要分解峰, 所需热焓为 49.68 J/g, SA/APP/涤纶织物总热焓为 61.83 J/g。SA/APP@Gh/涤纶织物在 208.23~233.38 °C 时出现了第 1 个肩峰, 是微胶囊分解时释放 APP 时所产生的, APP@Gh 分解完全所需热焓为 19.71 J/g; 第 2 个肩峰为涤纶织物热裂解峰, SA/APP@Gh/涤纶织物的初始熔融温度为 245.74 °C, 最大熔融温度为 263.26 °C, 熔融结束所需热焓为 48.69 J/g, SA/APP@Gh/涤纶织物总热焓为 68.40 J/g, 较原涤纶织物的总热焓提高 17.97 J/g。由此可知, SA/APP@Gh/涤纶织物热稳定性增强, 也可间接说明 SA/APP@Gh 微胶囊整理后的涤纶织物的阻燃性能大幅度提升。

2.10 热传导率分析

图 15 为涤纶织物阻燃涂覆前后的热传导系数和热功率。

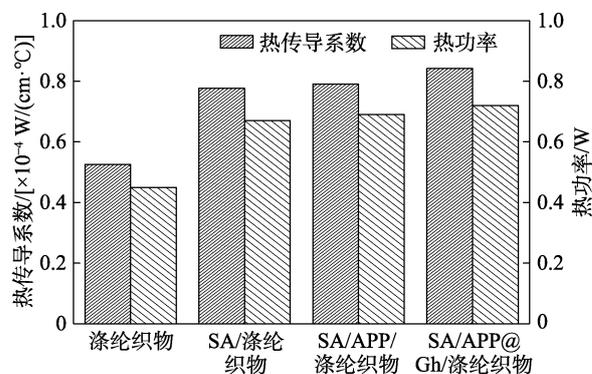


图 15 阻燃涂覆前后涤纶织物的热传导系数和热功率

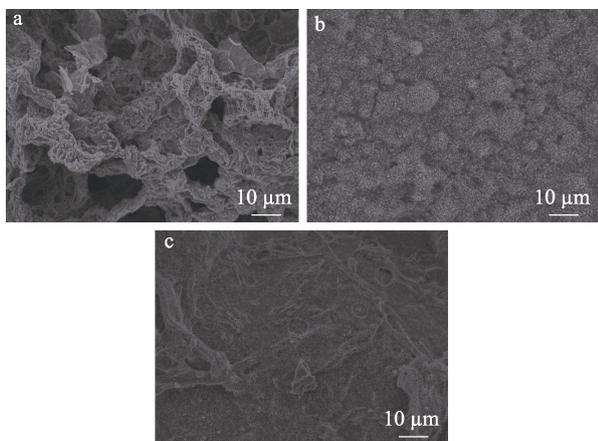
Fig. 15 Thermal conductivity and thermal power of polyester fabric before and after flame retardant coating

由图 15 可知, 原涤纶织物的热传导系数与热功率分别为 $5.26 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ 和 0.45 W; SA/涤纶织物的热传导系数与热功率分别为 $7.77 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ 和 0.67 W; SA/APP/涤纶织物的热传导系数与热功率分别为 $7.91 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ 和 0.69 W; SA/APP@Gh/涤纶织物的热传导系数与热功率分别为 $8.42 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ 和 0.72 W。由此可知, 涂覆整理明显改善热传导系数和热功率。这两个值与热量传递速率成正比, 在涤纶织物燃烧时, 涂覆整理后涤纶织物热量传递快, 散热性能好, 更加有利于延缓火焰的燃烧, 因此, 可以间接说明 SA/APP@Gh 涂覆液对涤纶织物进行阻燃处理可以提高涤纶织物的阻燃性能。

2.11 不同阻燃涂覆涤纶织物燃烧后的残炭 SEM 分析

图 16 为阻燃涂覆后涤纶织物燃烧后残炭的 SEM 图。由图 16a 可知, SA/涤纶织物燃烧后的残炭表面疏松多孔, 这是由于海藻酸钙在燃烧后发生体积膨胀形成残炭结构。此时, 海藻酸钙在脱羧反应后会释放出大量的水蒸气和二氧化碳, 气体溢出

使得形成的炭层出现多孔的结构。由图 16b 可知, 加入 APP 后, APP 为膨胀型阻燃剂, 会释放出氨气, 使得炭层出现很多裂孔。SA/APP/涤纶织物中的 APP 在高温时会生成聚偏磷酸, 使涤纶提前分解让残炭层变得紧密, 因此, SA/APP/涤纶织物的残炭层较 SA/涤纶织物炭层更为连续。由图 16c 可知, 在加入 APP@Gh 后, SA/APP@Gh/涤纶织物的残炭更加连续完整, 具有更好的热性能稳定性, 这是因为, 微胶囊中含有 APP 以及 Si 元素, 在燃烧过程中织物会体现出 P、Si、N 协同阻燃效应; 同时, Gh 是良好的成炭剂, 在与 APP 的共同作用下, 使得形成的炭层更为致密和连续。加入 APP@Gh 微胶囊后, 涂覆的涤纶织物阻燃性能更好。



a—SA/涤纶织物; b—SA/APP/涤纶织物; c—SA/APP@Gh/涤纶织物

图 16 不同阻燃涂覆处理后涤纶织物燃烧后残炭 SEM 图
Fig. 16 Carbon residue SEM images of polyester fabric treated with different flame retardant coatings

2.12 阻燃涤纶织物燃烧后残炭的拉曼光谱分析

图 17 分别为 SA/涤纶织物、SA/APP/涤纶织物和 SA/APP@Gh/涤纶织物燃烧后形成残炭的拉曼光谱图。原涤纶织物在燃烧后形成熔滴, 但没有残炭的产生。

由图 17a 可知, 涤纶织物经过 SA 阻燃整理后, SA/涤纶织物的拉曼光谱图中 D 峰和 G 峰最高强度的比值 (I_D/I_G) 为 2.43。这是因为, 表面覆盖的 SA 经燃烧后形成了炭层, 此时, SA 与涤纶织物未产生化学反应, 在阻止熔滴产生时, 提高了涤纶织物的抗烧蚀能力, 达到阻燃的目的。由图 17b 可知, SA/APP/涤纶织物经燃烧后, I_D/I_G 为 3.35, 较 SA/涤纶织物的石墨化程度降低, 这是因为, 加入的 APP 为膨胀型阻燃剂, 形成的残炭耐热氧化稳定性不高, 热分解速度快; $1800\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰变弱, 是因为 APP 高温分解后产生的聚偏磷酸会使涤纶提前分解。由图 17c 可知, SA/APP@Gh/涤纶织物燃烧后,

I_D/I_G 为 2.90, 较 SA/APP/涤纶织物燃烧后的石墨化程度增强; $1800\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰较 SA/APP/涤纶织物增大, 说明 APP 与 Gh 产生了协同效应, 且 Gh 为良好的成炭剂, 结合残炭 SEM 图可知, 在 APP 分解涤纶织物时, Gh 会促使其产生致密的残炭层, 来达到提高阻燃效果的目的。

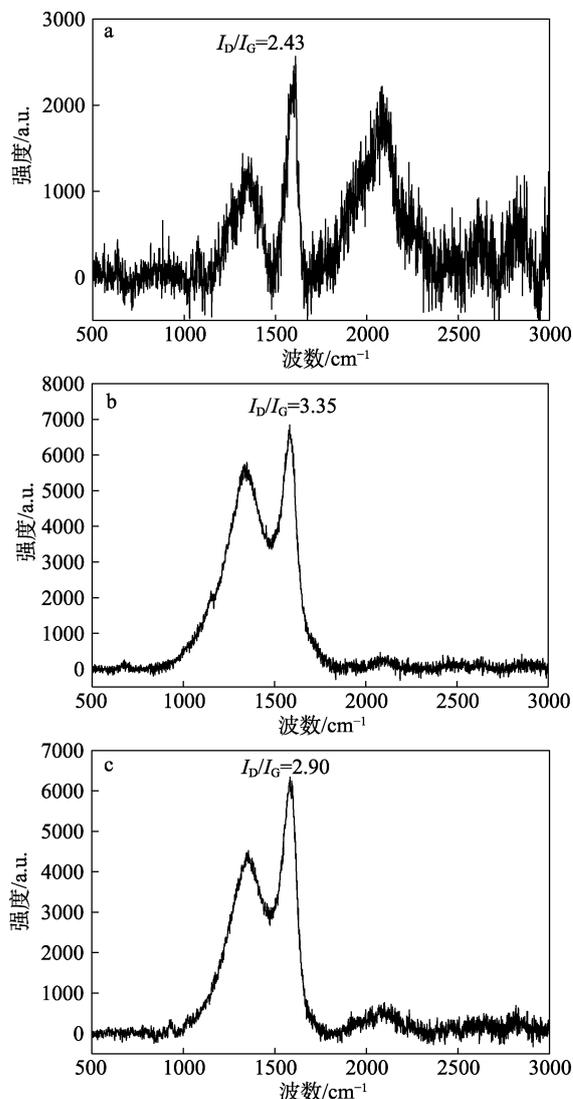


图 17 SA/涤纶织物 (a)、SA/APP/涤纶织物 (b) 和 SA/APP@Gh/涤纶织物 (c) 燃烧后的残炭拉曼光谱

Fig. 17 Raman spectra of carbon residue after SA/polyester fabric combustion (a), SA/APP/polyester fabric combustion (b) and SA/APP@Gh/polyester fabric combustion (c)

2.13 涤纶织物阻燃前后的力学性能分析

按照 1.4 节中制备 SA/涤纶织物, 不同质量浓度的 SA 对涤纶织物断裂强力的影响见图 18。由图 18 可知, 原涤纶织物的断裂强力为 138.48 N, 经过质量浓度 25 g/L 的 SA 处理后的涤纶织物断裂强力为 105.70 N, 较原涤纶织物降低了 23.67%。这是由于 SA 是脆性涂覆材料, 会在一定程度上降低织物的断裂强力。

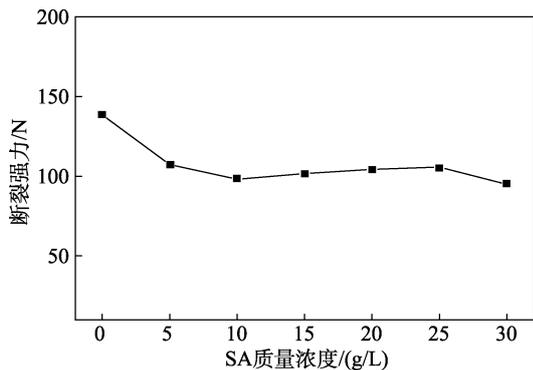


图 18 SA/涤纶织物的断裂强力

Fig. 18 Breaking strength of polyester fabric after SA coating finishing

按照 1.4 节中制备 SA/APP/涤纶织物和 SA/APP@Gh/涤纶织物。在 SA 质量浓度 25 g/L 条件下, 改变 APP@Gh 和 APP 在 SA 整理液中的添加量对涤纶织物进行涂覆, 并测定整理后涤纶织物的断裂强力, 结果见图 19。

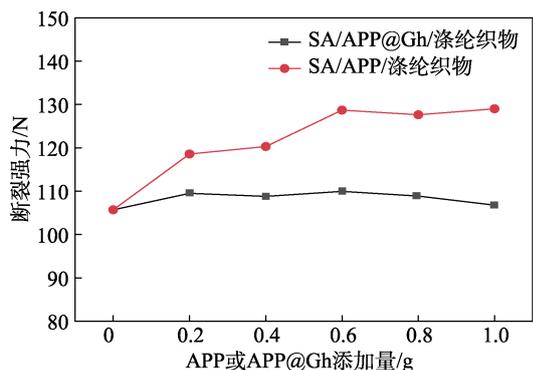


图 19 APP 和 APP@Gh 添加量对涤纶织物断裂强力的影响
Fig. 19 Effect of additive amount of APP and APP@Gh on breaking strength of polyester fabrics

由图 19 可知, 阻燃剂中 APP 的加入提高了涂覆涤纶织物的力学性能, 这是因为, APP 可提高涂覆层的韧性。与添加 APP 相比, 添加 APP@Gh 会使涤纶织物的断裂强力降低, 这是因为 APP 的表面被 Gh 所包覆, Gh 是片状结构, 会使得 SA 涂覆层的脆性变大, 从而降低了涤纶织物的力学性能。当加入 0.8 g APP 后, SA/APP/涤纶织物的断裂强力为 127.63 N, 加入 0.8 g APP@Gh 后, SA/APP@Gh/涤纶织物的断裂强力为 108.86 N, 较原涤纶织物降低了 21.39%。

2.14 阻燃涂覆层的水洗色牢度分析

图 20 为 SA/APP@Gh/涤纶织物在不同水洗次数下的 LOI 变化。

由图 20 可知, 随着涤纶织物水洗次数的增加, 阻燃涂层的水洗牢度呈现逐渐下降的趋势, 这是因为, 阻燃涂层的基体 SA 是溶于水的, 虽然本实验

通过加入钙离子使其螯合成网状结构, 在少量水洗次数下, 对涤纶织物的阻燃性能影响不大, 但是在多次水洗作用下, 涤纶织物与阻燃涂覆层之间的氢键力和范德华力被破坏, 导致阻燃涂覆层大面积溶脱, 略有残留, 因此, 导致阻燃性能下降。在水洗 15 次后, SA/APP@Gh/涤纶织物的 LOI 为 22.71%, 降为可燃。

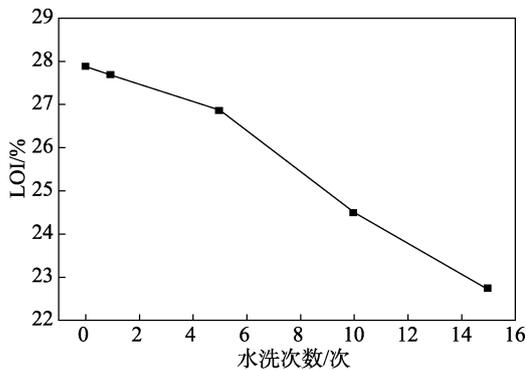


图 20 SA/APP@Gh/涤纶织物不同水洗次数下的 LOI
Fig. 20 LOI of SA/APP@Gh polyester fabric under different washing times

2.15 阻燃涂覆层的摩擦色牢度分析

图 21 为 SA/APP@Gh/涤纶织物不同摩擦次数下的 LOI 变化。

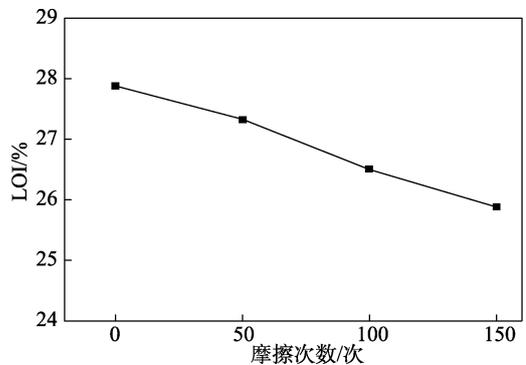


图 21 SA/APP@Gh/涤纶织物在不同摩擦次数下的 LOI
Fig. 21 LOI of SA/APP@Gh/polyester fabric under different friction times

由图 21 可知, SA/APP@Gh 涂覆处理的涤纶织物的 LOI 呈现不断下降趋势, 在摩擦 150 次后, 涤纶织物的 LOI 为 25.88%, 仍具有较好的阻燃性能。这是由于经过钙离子螯合后形成的网状结构, 使得阻燃膜的抗摩擦能力较强, 同时, APP@Gh 微胶囊的加入也在一定程度上改善了阻燃膜的物理性能。因此, 涂覆整理后涤纶织物表现出较好的阻燃性能。

3 结论

(1) 以 APP 为芯材、KH550 为交联剂、Gh 为壁材制备出 APP@Gh 微胶囊。在高温燃烧时,

APP@Gh 发生破裂, 利用阻燃性能优异的 Si、P、N 3 种元素, 以及 Gh 为成炭剂对涤纶织物进行阻燃处理。将含有质量浓度为 25 g/L SA 和 8 g/L APP@Gh 微胶囊的阻燃涂覆液, 采用浸轧法涂覆整理涤纶织物, 其 LOI 为 27.88%, 较原涤纶 LOI 的 19.80% 提高了 40.81%, 由易燃提升至难燃, 且涤纶织物燃烧时熔滴消失。涤纶织物的燃烧性能等级为 B-2, 降低了阴燃时间, 由 15.8 s 降低至 0 s。由此可知, SA/APP@Gh 的涂覆整理可有效提高涤纶织物的阻燃性能。涂覆整理后的涤纶织物在单次水洗中变化不大, 15 次水洗过后涤纶织物的 LOI 变为 22.71%, 即耐水洗牢度不强。该涂覆整理的涤纶织物具有较好的摩擦牢度, 在 150 次摩擦过后, 涂覆整理后涤纶织物的 LOI 为 25.88%, 阻燃涂层具有一定的耐摩擦性能。SA/APP@Gh 对涤纶织物进行阻燃涂覆处理, 提高了涤纶织物的阻燃性能, 降低了其阴燃时间, 燃烧后能形成连续炭层, 提高了阻燃效果。

(2) 与仅用 SA 涂覆整理的涤纶织物相比, SA/APP@Gh 微胶囊涂覆整理后使涤纶织物表面覆盖的阻燃膜更连续完整, 同时会使大部分纤维都被均匀地涂覆整理液所包覆。SA/APP@Gh 涂覆整理涤纶织物的热稳定性得到显著提高, 最大质量损失速率显著降低, 织物的残炭率提高了 14.91%。具有良好的成炭性, 炭层致密连续, 阻燃效果提升。在燃烧殆尽时, 所需要的热焓值提高了 17.97 J/g。与此同时, 导热系数及热功率得到明显提升, 加快了涤纶织物在燃烧时的散热速度。

(3) 与原涤纶织物相比, 经 SA/APP@Gh 微胶囊涂覆整理后的涤纶织物的断裂强力由 138.48 N 降低到 108.86 N, 与原涤纶织物相比下降了 21.39%。

参考文献:

- [1] ZHAO W J (赵文靖), LIU Y S (刘延松), TAN W (谭伟), *et al.* Research progress of biomass flame retardant coatings on polyester textiles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 65-73.
- [2] PANG X Y, MENG Y F, XIN Y P, *et al.* Synergistic effect between modified graphene oxide and ammonium polyphosphate on combustion performance, thermal stability and mechanical properties of polylactic acid[J]. *International Polymer Processing*, 2021, 36(4): 367-378.
- [3] LIU J, XIAO C M. Fire-retardant multilayer assembled on polyester fabric from water-soluble chitosan, sodium alginate and divalent metal ion[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119: 1083-1089.
- [4] CHEN C L, XIAO G Q, ZHONG F, *et al.* Layer-by-layer self-assembly of sodium alginate and zinc ions on the surface of graphene oxide to improve the fire protection ability of intumescent waterborne epoxy coatings[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 649: 129501.
- [5] WANG Y, JIA X N, SHI H H, *et al.* Graphene nanoplatelets hybrid flame retardant containing ionic liquid and ammonium polyphosphate for modified bismaleimides resin: Excellent flame retardancy, thermal stability, water resistance and unique dielectric properties[J]. *Materials*, 2021, 14(21): 6406-6406.
- [6] DAI J (戴静), CHEN W J (陈伟佳), NIU B (刘犇), *et al.* Study on properties of MPP synergistic MF@ADP flame retardant low density polyethylene[J]. *Journal of Safety Science and Technology (中国安全生产科学技术)*, 2022, 18(6): 191-197.
- [7] XU K (徐凯), TIAN X (田星), CAO Y (曹英), *et al.* Preparation and properties of flame retardant polyester/calcium alginate fiber composites[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2021, 42(7): 19-24.
- [8] YAN Y T, DONG S J, JIANG H C, *et al.* Efficient and durable flame-retardant coatings on wood fabricated by chitosan, graphene oxide, and ammonium polyphosphate ternary complexes via a layer-by-layer self-assembly approach[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(33): 29369-29379.
- [9] FANG Q, ZHAN Y Y, CHEN X, *et al.* A bio-based intumescent flame retardant with biomolecules functionalized ammonium polyphosphate enables polylactic acid with excellent flame retardancy[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 177: 111479.
- [10] LIU J T (刘江涛), TANG H L (唐浩龙), YANG Y F (杨元峰), *et al.* Construction and properties of graphene aerogel flame retardant polyester fabric[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2022, 38(6): 79-86.
- [11] SOLMAZ A, RASIM A. Fire-retardant properties of functionalised graphene nanoplatelets/modified polybutadiene hybrid composite material: A technical note[J]. *Journal of Rubber Research*, 2022, 25(1): 19-26.
- [12] FAN Y H (范友华), WANG Y (王勇), DENG L Y (邓腊云), *et al.* Flame retardancy of eucalyptus plywood modified with boric acid and ammonium polyphosphate[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology (中南林业科技大学学报)*, 2022, 42(5): 150-159.
- [13] CHEN M X (陈明仙), LIU C (刘川), LIN C X (林春香), *et al.* Preparation of microencapsulated ammonium polyphosphate and study on flame retardancy of polylactic acid composites[J]. *Chinese Science Citation Database (安全与环境工程)*, 2021, 28(6): 8-15.
- [14] YU Z C, LIU J R, HE H L, *et al.* Flame-retardant PNIPAAm/sodium alginate/polyvinyl alcohol hydrogels used for fire-fighting application: Preparation and characteristic evaluations[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117485.
- [15] KAN D Y (阚道远), CAI Z S (蔡再生), ZHAO Y P (赵亚萍), *et al.* Phospho-nitrogen expansion flame retardant coating finish of polyester fabric[J]. *China Printing & Dyeing (印染)*, 2010, 36(15): 1-4, 7.