

Flame Retardant and Water Repellent Finishing on Cotton Fabrics through a Continuous Layer by Layer Self-Assembly Technology

Shuo Wang, Xiaofeng Sui, Hong Xu, Yi Zhong, Linping Zhang, Zhiping Mao

Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai
Email: zhpmao@dhu.edu.cn

Received: Feb. 26th, 2016; accepted: Mar. 9th, 2016; published: Mar. 15th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

PDA-bPEI-MMT-PDMS composite coating was prepared for flame retardant and water repellent properties on cotton fabrics using a continuous layer by layer self-assembly technology. Flame retardant and water repellent properties were studied by the thermal gravimetric analysis (TGA), the vertical burning test and contact angle test. The SEM images show that composite coating can be successfully prepared. The coated fabric had good thermal stability; further the vertical burning test verified the flame retardant properties because coated fabrics maintained complete fabric shape after burning. Meanwhile, the coated fabric had good water repellent, the contact angle was 143°.

Keywords

Layer by Layer Self-Assembly, Cotton Fabric, Flame Retardant, Water Repellent

棉织物连续化层层自组装阻燃拒水复合整理

王 烁, 隋晓锋, 徐 红, 钟 毅, 张琳萍, 毛志平

东华大学生态纺织教育部重点实验室, 上海

摘要

本文采用连续化层层自组装技术在棉织物上制备PDA-bPEI-MMT-PDMS涂层, 并利用热重分析(TGA), 垂直燃烧测试和接触角测试对被整理织物的阻燃拒水性能进行了研究。结果表明: SEM图像显示在棉织物表面成功构造了复合涂层, 热重分析(TGA)表明被整理织物具有良好的耐热稳定性, 垂直燃烧测试虽将阻燃拒水整理织物完全炭化, 但仍可保持较完整的织物形态, 并且具有良好的疏水性, 其接触角可达 143° 。

关键词

层层自组装, 棉织物, 阻燃, 拒水

1. 引言

棉织物由于其良好的机械性能、柔软性、透气性等优点, 在纺织服装领域被广泛应用, 然而棉织物遇火极易燃烧, 严重威胁人们的生命财产安全[1]; 此外棉织物极易润湿, 在穿着和使用过程中, 很容易沾污, 在湿度比较大的地区很容易吸潮、发生霉变, 所以对棉织物进行阻燃拒水整理就显得非常重要。近年来, 阻燃拒水整理引起了越来越多的人关注[2] [3], 如胡立立等人[4]合成了具有拒水、拒油和阻燃性能的丙烯酸酯共聚物, 经浸-烘-焙工艺整理的棉织物具有较好的阻燃拒水性。

传统的阻燃和拒水整理, 通常需要通过喷涂、刷涂、压辊或浸-烘等传统工艺施加在基材上[5]。这些传统工艺需要多道工序才能完成, 不仅浪费了大量的能源和化学原料, 还会产生毒害及环境问题。最近, 人们将许多新技术应用于纺织品的阻燃和拒水整理, 如: 溶胶-凝胶技术[6]、等离子技术[7]、层层自组装技术[8]等。

层层自组装(LbL)后整理技术是将纺织品在带有相反电荷的电解质溶液或分散液中反复浸渍以达到整理目的的一种方法, 在这个过程中每次浸渍后纺织品的最外层电荷发生一次转变, 层层自组装技术作为一种简单、低成本、环保的阻燃整理技术, 近来受到了广泛的关注[9] [10]。Yu-Chin Li 等人[11]利用层层自组装技术, 在棉织物上构造了蒙脱土(MMT)与支化聚乙烯亚胺(BPEI)的复合阻燃涂层, 经阻燃整理的棉织物的阻燃性能得到了明显提高, 阻燃棉织物的总放热量也有所降低。SeChin Chang 等人[12]利用具有商业化和工业化潜力的连续 LbL 技术, 将带正电荷的支化聚乙烯亚胺、尿素、磷酸氢二铵, 以及带负电荷的高岭土沉积在棉织物上, 经整理的棉织物热稳定性得到了改善, 引燃时间延长, 热释放速率减慢, 从而提高了棉织物的阻燃性能。Shanshan Chen 等人[13]利用层层自组装技术在棉织物上构造了支化聚乙烯亚胺(bPEI)和聚磷酸铵(APP)涂层, 并将氟化癸基笼状倍半硅氧烷(F-POSS)处理在涂层棉织物上, 发现经整理的棉织物具有良好的阻燃拒水性。

含氟化合物虽然具有良好的疏水性, 但对人体和环境具有潜在危害, 人们为开发无氟拒水整理剂付出了诸多努力[14], 聚甲基硅氧烷(PDMS)作为一类无氟无害的物质可以赋予棉织物良好的拒水性[15]。

通过连续化的层层自组装技术, 可以将具有不同功能的物质, 简单高效的处理到织物上, 赋予织物多种功能。本文利用连续化层层自组装技术将具有成膜性的多巴胺(PDA) [16], 具有阻燃功能的支化聚乙烯亚胺(bPEI) [17]和蒙脱土(MMT) [18] [19]以及具有拒水功能的氨基聚甲基硅氧烷(NH_2PDMS) [20], 在棉

织物上构造了 PDA-bPEI-MMT-PDMS 涂层, 并进一步研究了其阻燃拒水性能。

2. 实验部分

2.1. 实验原料及试剂

棉斜纹漂白布, 227 g/m², 华纺股份有限公司; PGV 蒙脱土(MMT), >98%, NANOCOR 公司; 氨基聚硅氧烷(NH₂PDMS), >99%, 瓦克化学(中国)有限公司; 多巴胺(PDA), >99%, Damas-beta; 支链型聚乙烯亚胺(bPEI), >99%, General-reagent; 碳酸钠, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司。

2.2. PDA-bPEI-MMT-PDMS 阻燃拒水涂层的制备

将纯棉斜纹漂白布交替浸轧带有正电荷的 PDA/bPEI 溶液, 带负电且具有阻燃功能的 MMT 悬浊液, 反复浸轧 10 次, 随后通过浸轧将具有拒水功能的 NH₂PDMS 处理到棉织物上, 赋予棉织物阻燃拒水的性能。

处理工艺配方见表 1, 将处理后的棉织物样品分别在 5 g/L 皂片, 2 g/L 碳酸钠溶液中, 60℃下皂洗 30 min。

2.3. 测试与表征

2.3.1. 扫描电镜(SEM)

采用 TM-1000 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)对处理前后棉织物及垂直燃烧测试后所剩残余物, 进行形貌扫描分析, 测试前先用氩气保护喷金, 然后观察残炭表面微观形貌结构。

2.3.2. 热重分析(TGA)

采用 209F1 型热重分析仪(德国耐驰公司), 在空气气氛中测定处理前后棉织物的热稳定性, 测试时升温速率为 20℃/min, 气流速度为 20 mL/min, 温度范围为 30℃~600℃。样品用量约为 5 mg。

2.3.3. 垂直燃烧测试

使用 YG(B)型织物阻燃性测试仪(温州大荣纺织有限公司), 参照 GB/T 5455-1997, 测试处理前后棉织物的燃烧性能, 试样的尺寸为 300 mm × 80 mm。

2.3.4. 接触角测试

采用 Kruss DSA30 接触角与表面张力仪, 测试处理前后棉织物的接触角。

3. 结果与讨论

3.1. 阻燃拒水整理织物的表现形态

带有正电荷的 PDA/bPEI 溶液, 带负电且具有阻燃功能的 MMT 悬浊液, 以及带有正电荷的 NH₂PDMS, 经交替浸轧后通过静电引力[21]等作用力结合, 处理后棉织物 COT-1、COT-2、COT-3 增重分别为 2.9%、2.8%、2.4%。

为进一步观察处理前后棉织物的表现形态, 对处理前后的棉织物进行 SEM 扫描, 见图 1。未处理的棉纤维表面存在明显的天然折皱、扭曲(图 1(a)); 而经过处理的棉纤维表面(图 1(b)~(d))被涂层所包覆, 纤维表面的天然结构消失, 纤维平均直径由 10 μm 增加到 20 μm, 说明通过层层自组装技术成功地在棉织物表面构造了涂层。

3.2. 阻燃拒水整理织物的热重分析

将处理前后的棉织物在空气中进行热重分析实验(图 2), 由图 2 可知, 棉织物的热分解主要分为三个

Table 1. Layer-by-layer self-assembly formulation
表 1. 层层自组装的工艺配方

样品	0.2% PDA	0.2% bPEI	1% MMT	2% NH ₂ PDMS	增重(%)
COT					
COT-1	√	√	√	√	2.9
COT-2		√	√	√	2.8
COT-3		√	√		2.4

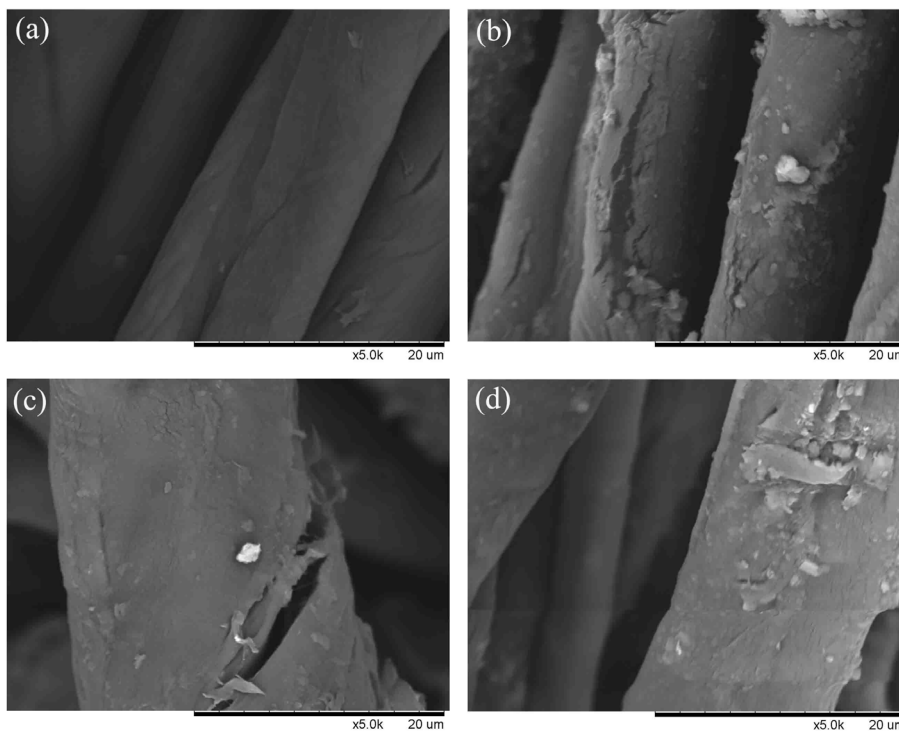


Figure 1. SEM images of untreated and treated fabrics (a) COT; (b) COT-1; (c) COT-2; (d) COT-3

图 1. 原布及处理织物的 SEM 图 (a) COT; (b) COT-1; (c) COT-2; (d) COT-3

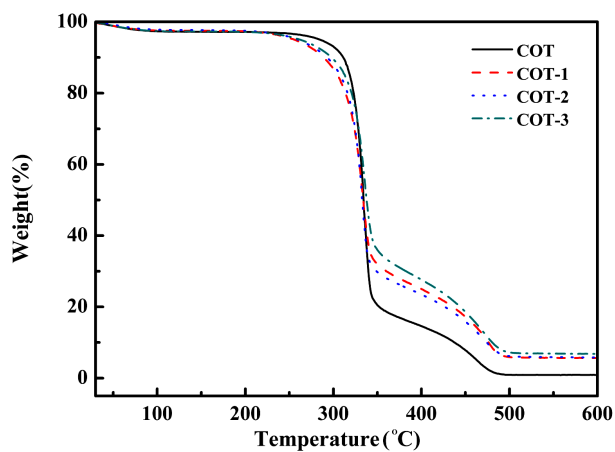


Figure 2. TG curves of untreated and treated fabrics

图 2. 织物处理前后 TG 曲线

阶段，第一阶段：当处理温度低于 100℃时，所有的织物均有 3%左右的失重，这主要是由织物本身吸附的水分蒸发引起的；第二阶段：当温度在 300℃~400℃左右，棉纤维发生脱水降解，生成不挥发性的液态左旋葡萄糖，而左旋葡萄糖进一步分解为其他可燃性气体；第三阶段：400℃~600℃，在第一阶段生成的炭渣 I 进一步分解成更加稳定的具有芳环结构的炭渣 II [22]。

从表 2 可以看出，经阻燃拒水整理的棉织物初始裂解温度明显提前；在 250℃~350℃棉织物发生降解，左旋葡萄糖生成，其最大失重速率(V_{\max})与原布(COT)相比(-41.4%/min)明显降低，说明涂层有效的抑制了纤维素大分子脱水以及左旋葡萄糖的生成，增加了棉纤维的热稳定性，提高棉纤维的成炭性；其中 V_{\max} (COT-1)降低最多， V_{\max} (COT-3)降低最小，说明 PDA 和 NH_2PDMS 的加入可以进一步提高织物的阻燃性能。经阻燃拒水整理的棉织物残炭量为 6%左右，而原布的残炭量为 0.9%，说明阻燃拒水涂层有效的阻止了左旋葡萄糖的进一步分解，成炭性增加，阻燃性能提高。

3.3. 阻燃拒水整理织物垂直燃烧测试

图 3 为处理前后织物的垂直燃烧测试实物照片，原布(COT)与阻燃拒水整理织物有较大的不同。在垂直燃烧测试中原布被完全焚毁，而经阻燃拒水整理的棉织物由于热稳定性得到提高在进行垂直燃烧测试后仍保留有较完整的织物形态，并且保有较完整的织物组织结构(图 4)，由于阻燃拒水涂层促进织物脱水炭化使得棉纤维变细，发生扭曲。

3.4. 阻燃拒水整理织物的疏水性能研究

为了表征阻燃拒水整理织物的拒水效果对其进行了接触角测试，见图 5。未经处理的原布(COT)完全润湿，其接触角为零。COT-1 和 COT-2 由于经过具有拒水性的 NH_2PDMS 处理， NH_2PDMS 是二甲基 PDMS

Table 2. The thermal factors for untreated and treated fabrics in air

表 2. 在空气气氛中织物处理前后的热稳定参数

样品	$T_{\text{onset}5\%}^a$ (°C)	T_{max}^b (°C)	V_{max}^c (%/min)	残炭量	
				T_{max} (%)	600°C (%)
COT	284.5	334.5	-41.4	48.5	0.9
COT-1	255.5	333.5	-25.0	50.8	5.7
COT-2	257.0	332.0	-32.3	49.7	6.1
COT-3	259.5	332.0	-33.4	51.9	5.8

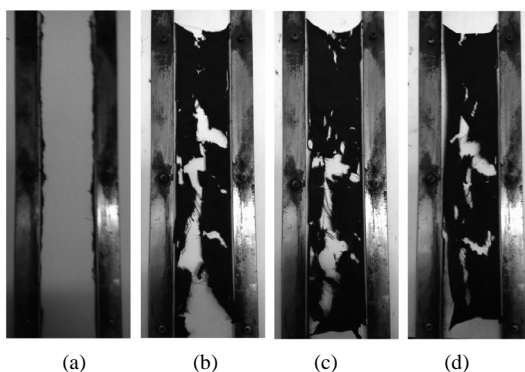


Figure 3. Vertical flammability test (a) COT; (b) COT-1; (c) COT-2; (d) COT-3

图 3. 垂直燃烧测试 (a) COT; (b) COT-1; (c) COT-2; (d) COT-3

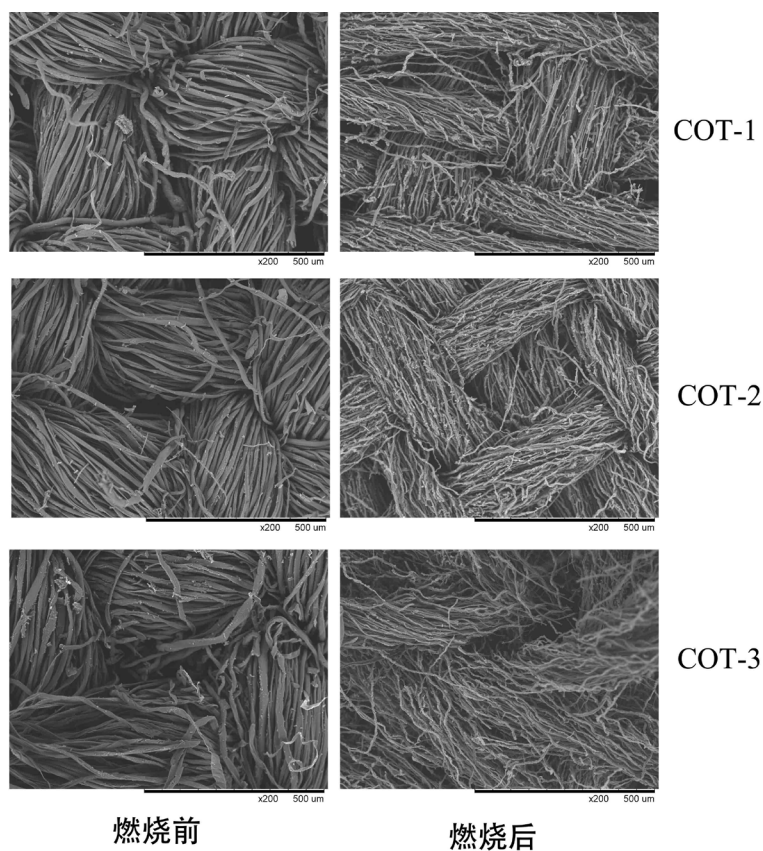


Figure 4. SEM images of treated fabrics after vertical flammability test

图 4. 处理织物垂直燃烧残余物的 SEM 图

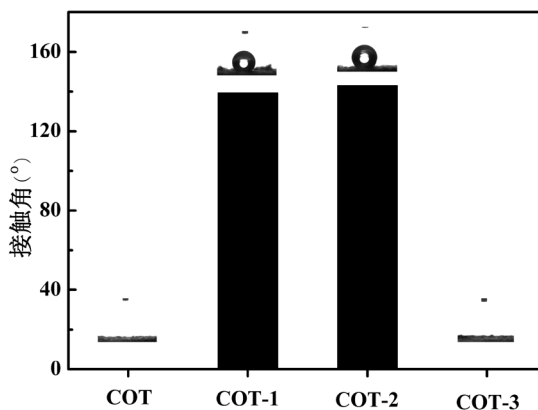


Figure 5. Contact angle of the untreated and treated fabrics

图 5. 棉织物处理前后接触角

分子中含有氨基，氨基可以通过静电引力吸附在带负电荷的包裹有 MMT 的棉纤维表面，氮原子之间由于会相互排斥使得聚硅氧烷可以均匀的铺展在纤维表面，两个氨基之间的硅氧烷呈现为自由环状的形式，硅原子上的甲基指向空气[23]，而甲基具有较低的表面张力，可以赋予棉织物良好的拒水性，其接触角可达 143° ，而 COT-3 由于未经过 NH_2PDMS 的处理，其接触角为零，说明 NH_2PDMS 的加入有效的提高了织物的拒水性。

4. 结论

采用层层自组装技术成功的在棉织物上制备了 PDA-bPEI-MMT-PDMS 涂层, 经阻燃拒水整理的棉织物起始分解温度大大提前, 涂层的存在可以有效的促进棉织物脱水成炭, PDA-bPEI-MMT-PDMS 整理棉织物(COT-1)的最大失重速率(V_{max})最低, 阻燃效果最好, 并且具有良好的拒水性。

参考文献 (References)

- [1] Smith, K.T. (2015) Fire, Ice, and Metabolism. *Tree Care Industry*, **26**, 28-32.
- [2] 张广知, 黄小华. 纯棉篷盖布涂料染色拒水拒油阻燃复合涂层[J]. 纺织学报, 2013, 34(2): 125-135.
- [3] Dong, C.H., Lu, Z., Zhang, F.J., Zhu, P., Zhang, L. and Sui, S.Y. (2015) Preparation and Properties of Cotton Fabrics Treated with a Novel Polysiloxane Water Repellent and Flame Retardant. *Materials Letters*, **152**, 276-279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.132>
- [4] 胡立立, 孟卫东. 拒水、拒油和阻燃性能合一的丙烯酸酯共聚物的合成及应用[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2010, 36(5): 531-580.
- [5] 薛朝华, 章琳, 贾顺田, 等. 超疏水阻燃棉织物的制备[J]. 印染, 2015(4): 21-24.
- [6] 张维, 张强华, 邓典, 等. 羊毛织物的含磷硅溶胶阻燃整理[J]. 印染, 2014(11): 1-10.
- [7] 朱峰, 张菁, van Ooij, W.J. 棉织物的等离子体聚合涂覆及其拒水性研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(4): 22-33.
- [8] Ariga, K., Hill, J.P. and Ji, Q.M. (2007) Layer-by-Layer Assembly as a Versatile Bottom-Up Nanofabrication Technique for Exploratory Research and Realistic Application. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 2319-2340. <http://dx.doi.org/10.1039/b700410a>
- [9] Li, Y.-C., Mannen, S., Morgan, A.B., Chang, S., Yang, Y.-H., Condon, B., *et al.* (2011) Intumescent All-Polymer Multilayer Nanocoating Capable of Extinguishing Flame on Fabric. *Advanced Materials*, **23**, 3926-3931. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201101871>
- [10] Laufer, G., Kirkland, C., Morgan, A.B. and Grunlan, J.C. (2012) Intumescent Multilayer Nanocoating, Made with Renewable Polyelectrolytes, for Flame-Retardant Cotton. *Biomacromolecules*, **13**, 2843-2848. <http://dx.doi.org/10.1021/bm300873b>
- [11] Li, Y.-C., Schulz, J., Mannen, S., Delhom, C., Condon, B., Chang, S., *et al.* (2010) Flame Retardant Behavior of Polyelectrolyte Clay Thin Film Assemblies on Cotton Fabric. *ACS Nano*, **4**, 3325-3337. <http://dx.doi.org/10.1021/nn100467e>
- [12] Chang, S., Slopek, R.P., Condon, B. and Grunlan, J.C. (2014) Surface Coating for Flame-Retardant Behavior of Cotton Fabric Using a Continuous Layer-by-Layer Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 3805-3812. <http://dx.doi.org/10.1021/ie403992x>
- [13] Chen, S.S., Li, X., Li, Y. and Sun, J.Q. (2015) Intumescent Flame-Retardant and Self-Healing Superhydrophobic Coatings on Cotton Fabric. *ACS Nano*, **9**, 4070-4076. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nano.5b00121>
- [14] 于艳红, 陈启宏. 无氟拒水整理剂 NT-X018[J]. 印染, 2014(8): 36-39.
- [15] Jindasuwan, S., Sukmanee, N., Supanpong, C., Suwan, M., Nimitrakoolchai, O. and Supothina, S. (2013) Influence of Hydrophobic Substance on Enhancing Washing Durability of Watersoluble Flame-Retardant Coating. *Applied Surface Science*, **275**, 239-243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.139>
- [16] Wang, Z.-X., Lau, C.-H., Zhang, N.-Q., Bai, Y.-P. and Shao, L. (2015) Mussel-Inspired Tailoring of Membrane Wettability for Harsh Water Treatment. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 2650-2657. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA05970K>
- [17] Lu, S.-Y. and Hamerton, I. (2002) Recent Developments in the Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers. *Progress in Polymer Science*, **27**, 1661-1712. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7)
- [18] 续通. 无机粘土包覆有机纤维复合材料的制备及其耐火阻燃性能研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 东华大学, 2013.
- [19] 郑成志, 赵曙辉, 陈艳艳, 等. 蒙脱土纳米复合材料的制备及其在棉织物阻燃整理中的应用[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2014, 40(4): 469-480.
- [20] 安秋风, 李明涛, 金云霞, 李临生. N-环己基- γ -氨基丙基聚二甲硅氧烷的合成、表征与膜形态[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 52-55.

- [21] Podsiadlo, P., Pavaine, S., Rouillard, J.M., Zhang, Z.F., Lee, J., Lee, J.-W., *et al.* (2005) Layer-by-Layer Assembly of Nacre-Like Nanostructured Composites with Antimicrobial Properties. *Langmuir*, **21**, 11915-11921.
<http://dx.doi.org/10.1021/la051284+>
- [22] Alongi, J. and Malucelli, G. (2015) Cotton Flame Retardancy: State of the Art and Futureperspectives. *RSC Advances*, **5**, 24239-24263.
- [23] Bereck, A., Riegel, D., Matzat, A., Habereeder, P. and Lautenschlager, H. (2006) Silicones on Fibrous Substrates: Their Mode of Action. *AATCC Review*, **1**, 45-49.