

# 表面化学接枝改性阻燃棉织物的制备与性能

刘子怡, 许苗军, 王琦, 李斌

(东北林业大学理学院, 黑龙江省阻燃材料分子设计与制备重点实验室, 哈尔滨 150040)

**摘要** 采用高碘酸钠对棉织物表面进行选择性氧化生成醛基, 选取乙二胺与醛基反应, 通过磷氢化加成反应将阻燃剂亚磷酸二甲酯接枝到棉织物表面, 最后通过三羟甲基三聚氰胺对棉织物表面进行接枝改性, 制备了含三羟甲基三聚氰胺/乙二胺/亚磷酸二甲酯阻燃棉织物. 通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 对改性后棉织物的结构进行了表征, 通过极限氧指数 (LOI) 测试研究了其阻燃性能, 通过锥形量热测试研究了其燃烧行为, 通过在 40 °C 皂水中洗涤 10 次考察了其耐水性能, 通过扫描电子显微镜测试了其表面及燃烧后炭层的形貌. 研究表明, 经表面改性后, 棉织物的 LOI 值由 (19.5±1.0)% 提高到了 (43.1±1.0)%, 经耐水洗测试后, LOI 值仅下降至 (42.6±1.0)%, 保持了非常好的阻燃性能, 表明通过表面接枝方法制备的三羟甲基三聚氰胺/乙二胺/亚磷酸二甲酯阻燃棉织物具有非常好的耐水洗性能. 表面阻燃改性提高了棉织物在燃烧过程中的成炭性能, 形成的连续膨胀的炭层较好地保护了内部织物, 抑制了织物的降解和燃烧, 从而提高了棉织物的阻燃性能.

**关键词** 棉织物; 表面接枝改性; 阻燃性能; 耐水性能; 成炭作用

**中图分类号** O636      **文献标志码** A

纤维素是自然界中含量最大和分布最广的多糖之一, 具有无毒、强吸水性、透气性和生物可降解性等优异性能, 广泛应用于服装、配件、工业、航空和军事等重要领域<sup>[1,2]</sup>. 但纤维素极易燃烧且极限氧指数 (LOI) 仅为 18%<sup>[3]</sup>, 严重限制了纤维素的应用, 因此对纤维素的阻燃改性具有重要意义.

目前用于纤维素的无卤阻燃剂主要包括磷酸盐类阻燃剂<sup>[4]</sup>、磷-氮阻燃剂<sup>[5]</sup>、磷-硅阻燃剂<sup>[6]</sup>及其它阻燃剂<sup>[7-10]</sup>. 其中, 磷-氮阻燃剂因具有较高的阻燃效率和较优的性价比而广泛应用于棉织物的阻燃<sup>[11,12]</sup>. 制备阻燃棉织物的方法有轧烘固化<sup>[13]</sup>、溶胶-凝胶<sup>[14]</sup>、逐层装配<sup>[15]</sup>及纳米吸附<sup>[16]</sup>等, 其中大多通过物理吸附或形成弱共价键将阻燃剂引入棉织物, 制备的阻燃棉织物大多存在耐水洗性能差的缺点. Li 等<sup>[17]</sup>通过轧烘固化法将阻燃剂引入棉织物中, 经 10 次水洗后, 棉织物的 LOI 值从 28.4% 下降到 20.7%. 因此, 阻燃剂能否通过稳定化学键连接的方式引入到纤维素表面是制备耐久阻燃棉织物的关键.

本文首先用高碘酸钠对棉织物表面进行 2 和 3 位选择性氧化<sup>[18]</sup>生成醛基, 然后用乙二胺与醛基反应生成希夫碱, 选取阻燃剂亚磷酸二甲酯, 通过 P—H 键与希夫碱的 C=N 发生加成反应, 将阻燃剂连接到棉织物表面, 最后用三羟甲基三聚氰胺在棉织物表面进行化学修饰, 制备含磷-氮的阻燃棉织物, 研究了改性后棉织物的阻燃性能、燃烧行为、热降解行为及耐水性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

纯棉织物, 357 g/m<sup>2</sup>, 河北彩虹纺织厂; 高碘酸钠和磷酸二甲酯, 上海阿拉丁试剂有限公司; 三羟甲基三聚氰胺 (TMM), 广州源硅化工有限公司; 乙二胺, 长沙唐华化工公司; 乙二醇, 上海埃彼化学试剂有限公司; 甲醇和磷酸, 南京化学试剂公司; 盐酸羟胺, 上海展云化工有限公司, 以上所有试剂均

收稿日期: 2017-01-15. 网络出版日期: 2017-06-29.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 31370709) 资助.

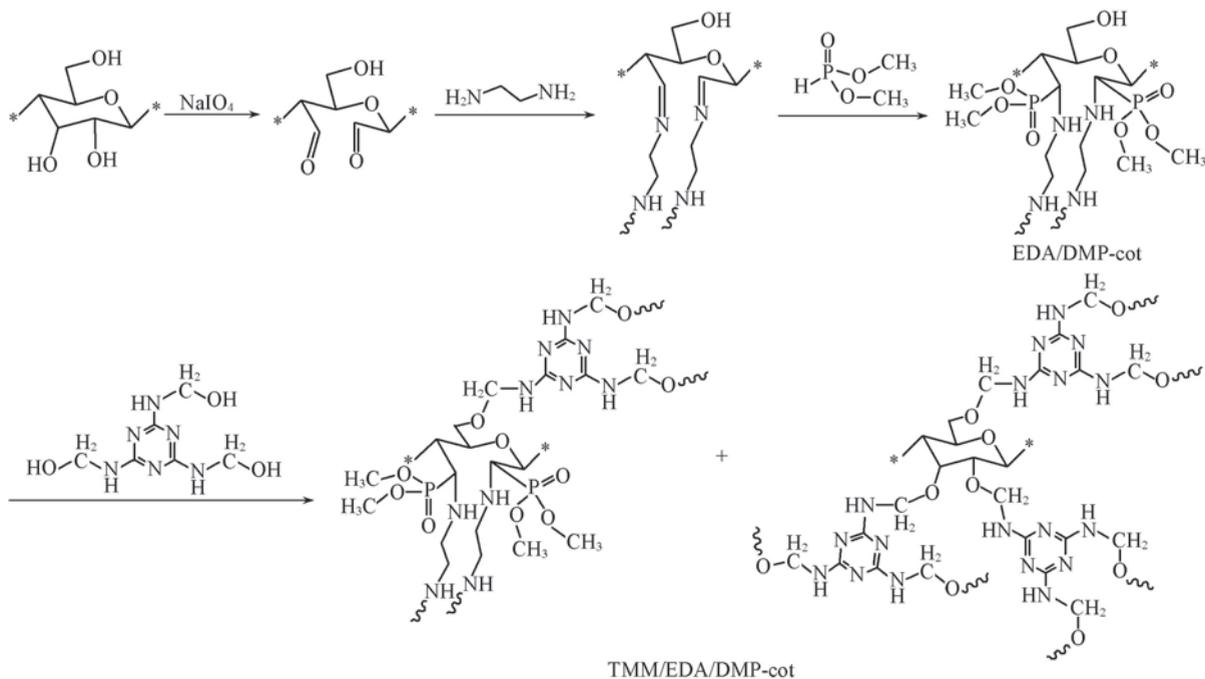
联系人简介: 李斌, 男, 博士, 教授, 主要从事阻燃高分子材料及生物质材料研究. E-mail: libinz62@163.com

为分析纯。

JF-3 型氧指数仪, 江苏生江宁县分析仪器厂; 微型控制电子万能试验机, RG1-20A, 深圳市瑞格尔仪器有限公司; Pyris-1 型热重分析(TGA)仪, 美国 PE 公司, 高纯氮气气氛, 升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 气体流速为  $20\text{ mL}/\text{min}$ , 温度区间  $50\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; E-400 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪, 美国 PE 公司,  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 溴化钾压片; K-Alpha 型 X 射线光电电子能谱(XPS)仪, 赛默飞世尔科学公司, Al  $K\alpha$  靶, 扫描步长为  $0.1\text{ eV}$ , 分析室真空度为  $1.0\times 10^{-6}\text{ Pa}$ ; dual 型锥形量热仪, 英国 FTT 公司, 热辐射功率为  $35\text{ kW}/\text{m}^2$ 。

## 1.2 表面接枝阻燃改性棉织物的制备

制备过程如 Scheme 1 所示. 将大小为  $40\text{ cm}\times 40\text{ cm}$  的棉织物浸泡于  $900\text{ mL}$   $0.6\text{ mol}/\text{L}$  的高碘酸钠溶液中, 于  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  避光反应  $4\text{ h}$ , 取出后在  $0.1\text{ mol}/\text{L}$  乙二醇水溶液中浸泡  $0.5\text{ h}$ , 除去未反应的高碘酸钠, 用大量去离子水洗涤, 除去乙二醇, 得到氧化棉织物(Oxidized-cot). 通过盐酸羟胺法测定醛基含量<sup>[19]</sup>, 得到氧化棉织物的醛基含量为  $1.42\text{ mmol}/\text{g}$ . 按照氧化棉织物醛基含量的  $20\%$ ,  $40\%$ ,  $60\%$ ,  $80\%$  和  $100\%$  的比例对氧化棉织物进行乙二胺(EDA)及亚磷酸二甲酯(DMP)接枝改性, 即向氧化棉织物中分别加入相应体积的  $0.1\text{ mol}/\text{L}$  乙二胺-甲醇溶液, 于  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应  $2\text{ h}$  后用大量去离子水洗涤至中性, 以除去未反应的乙二胺, 制备乙二胺-希夫碱棉织物(EDA-Schiff-Base-cot). 将希夫碱棉织物取出, 浸泡于  $0.1\text{ mol}/\text{L}$  亚磷酸二甲酯-甲醇溶液中, 在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应  $3\text{ h}$ , 使 P—H 键与希夫碱发生磷氢化加成反应, 将阻燃剂亚磷酸二甲酯连接到纤维表面, 用去离子水充分洗涤后, 在室温下晾干, 裁剪成合适大小进行阻燃耐洗性能和拉伸性能测试, 选择综合性能最优的乙二胺/亚磷酸二甲酯改性棉织物(EDA/DMP-cot)进行下一步改性. 制备浓度为  $2\%$ ,  $4\%$ ,  $6\%$ ,  $8\%$  和  $10\%$  和  $12\%$  的三羟甲基三聚氰胺(TMM)水溶液, 并加入适量磷酸作为催化剂. 将最优 EDA/DMP-cot 分别浸泡于梯度浓度的 TMM- $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合液中, 在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应  $5\text{ min}$  后取出, 保证 EDA/DMP-cot 的带液率为  $100\%$ , 于  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  预烘干  $10\text{ min}$ , 再于  $137\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应  $4\text{ min}$ , 最后用去离子水充分洗涤除去表面未反应的 TMM, 室温下晾干, 选择综合性能最优的三羟甲基三聚氰胺/乙二胺/亚磷酸二甲酯改性棉织物(TMM/EDA/DMP-cot)作为阻燃改性棉织物。



Scheme 1 Preparation route of flame retardant cotton fabric by surface chemical grafted modification

## 1.3 性能测试

将化学接枝改性后的棉织物浸泡于  $4\text{ g}/\text{L}$  皂水中, 于  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  洗涤  $10\text{ 次}$ <sup>[20]</sup>, 取出后在室温下晾干。

通过 LOI 测试、拉伸强度测试(GB/T3923.1-1997), 以及用喹钼柠酮法<sup>[21]</sup>、凯氏定氮法<sup>[22]</sup>、比值法及质量差法研究阻燃织物的耐水洗性能、力学性能、阻燃元素含量及改性剂接枝率等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性棉织物的结构表征及阻燃元素含量分析

图 1 为棉织物阻燃改性各阶段的红外光谱图. 图 1 谱线 *a* 为纯棉织物的红外光谱, 3400  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 伸缩振动和缔合氢键, 2910  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2$  中 C—H 伸缩振动, 1640  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 弯曲振动, 1120  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O—C 键的伸缩振<sup>[23]</sup>. 图 1 谱线 *b* 为氧化棉织物的红外光谱, 与谱线 *a* 相比, 1730 和 769  $\text{cm}^{-1}$  处出现醛基特征峰, 且经盐酸羟胺法测定后, 其醛基含量为 1.42 mmol/g, 表明棉织物表面发生了氧化生成醛基<sup>[24]</sup>. 从乙二胺-希夫碱棉织物的谱线 *c* 中可以看出, 与谱线 *b* 相比, 醛基峰消失, 1640  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰迁移至 1660  $\text{cm}^{-1}$  处且吸收峰变大, 这是因为形成的 C=N 伸缩振动吸收峰在该范围内发生了重叠. 图 1 谱线 *d* 为 EDA/DMP-cot 的红外光谱, 与谱线 *c* 相比, 谱线 *d* 在 1240  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 P—O—C 吸收峰, 并且 667  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰相对变强, 这是因为 P—C 伸缩振动峰与棉织物指纹区杂峰相互重叠, 表明亚磷酸二甲酯已经接枝到希夫碱棉织物表面. 谱线 *d* 与谱线 *e* 在 2500~700  $\text{cm}^{-1}$  区域内的红外光谱如图 1(B) 所示. 从图 1(B) 可以看出, 与谱线 *a* 相比, 谱线 *b* 在 1570 和 793  $\text{cm}^{-1}$  处出现三嗪环伸缩振动吸收峰, 并且在 1120  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O—C 伸缩振动峰变强, 表明 TMM 已经接枝到棉织物表面.

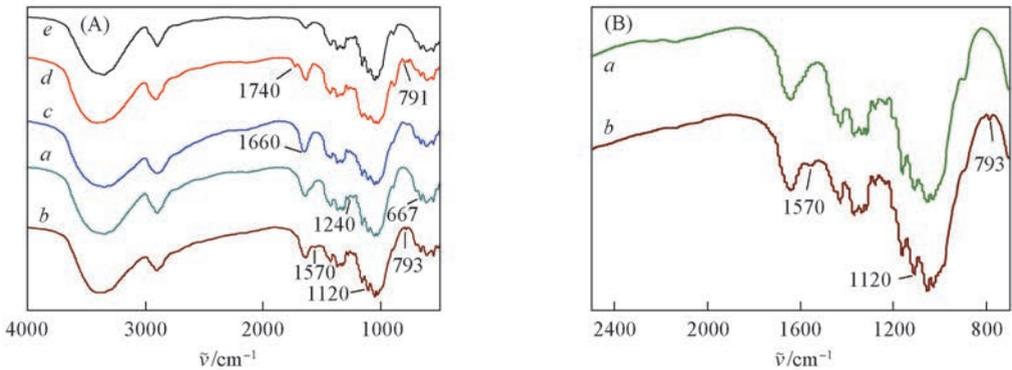


Fig.1 FTIR spectra of EDA/DMP-cot (*a*), TMM/EDA/DMP-cot (*b*), EDA-Schiff-base-cot (*c*), oxidized-cot(*d*) and pure-cot(*e*) (A) and enlarge FTIR spectra from 2500—700  $\text{cm}^{-1}$  (B)

为进一步定量分析不同添加量的乙二胺与亚磷酸二甲酯的改性棉织物中阻燃元素的含量, 测定了 EDA/DMP-cot 中 N 和 P 元素含量, 利用比值法分步计算接枝率, 结果如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 反应过程中, 随着乙二胺的加入量由 20% 提高到 100%, 乙二胺接枝率从 19.58% 提升至 98.67%, 表明乙二胺易与醛基发生反应生成席夫碱; 加入 20%~100% 的亚磷酸二甲酯时, 改性棉织物相对于希夫碱棉织物的接枝率由 19.28% 提升至 85.78%, 且随着添加量的增加, 接枝率增长速率降低, 这是因为希夫碱棉织物表面 C=N 反应接近饱和, 抑制了亚磷酸二甲酯的进入. 同时, 改性棉织物中的 N 和 P 含

Table 1 Flame retardant elements contents and grafted rate for EDA/DMP-cot before and after washing treated\*

No.	Mass fraction of EDA(%)	$w(N_1)$ (%)	$w(P_1)$ (%)	$w(N_2)$ (%)	$w(P_2)$ (%)	$G_N$ (%)	$G_P$ (%)
S1	0	—	—	—	—	—	—
S2	20	0.37	0.76	0.36	0.75	19.58	19.28
S3	40	0.75	1.47	0.74	1.45	39.44	37.31
S4	60	1.12	2.12	1.10	2.08	58.95	53.80
S5	80	1.50	2.78	1.48	2.74	79.01	70.56
S6	100	1.87	3.38	1.86	3.35	98.67	85.78

\* S1 represent the pure cotton fabric;  $w(N_1)$ ,  $w(N_2)$  and  $w(P_1)$ ,  $w(P_2)$  represent the contents of N and P before and after washing, respectively;  $G_N$  and  $G_P$  represent the grafted rate of ethylenediamine and dimethyl phosphite for the samples, respectively.

量也分别从 0.37% 和 0.76% 提高至了 1.87% 和 3.38%，且水洗后 2 种元素含量下降量较小，表明乙二胺与亚磷酸二甲酯已接枝在棉织物表面。

为确定不同浓度 TMM 溶液对 EDA/DMP-cot 接枝量的影响，利用质量差法对最终改性棉织物的接枝量进行了测试，结果列于表 2。从表 2 可以看出，随着 TMM 溶液浓度由 2% 提高至 12%，TMM/EDA/DMP-cot 的接枝量从 1.94% 提高到了 10.73%，N 含量由 2.59% 提高至 5.86%，P 含量由 3.31% 下降至 3.02%，且水洗后各改性棉织物接枝率及阻燃元素含量变化较小，表明 TMM 已经接枝在棉织物表面。

**Table 2 Flame retardant elements contents and grafted rate for TMM/EDA/DMP-cot before and after washing treated\***

No.	Mass fraction of TMM (%)	$w(N_1)$ (%)	$w(P_1)$ (%)	$w(N_2)$ (%)	$w(P_2)$ (%)	$G_1$ (%)	$G_2$ (%)
S7	2	2.59	3.31	2.57	3.31	1.94	1.90
S8	4	3.29	3.25	3.27	3.24	3.82	3.88
S9	6	3.99	3.19	3.98	3.17	5.69	5.66
S10	8	4.59	3.13	4.58	3.13	7.31	7.28
S11	10	5.28	3.07	5.28	3.06	9.17	9.15
S12	12	5.86	3.02	5.86	3.00	10.73	10.71

\*  $w(N_1)$ ,  $w(N_2)$  and  $w(P_1)$ ,  $w(P_2)$  represent the contents of N and P before and after washing treated, respectively;  $G_1$  and  $G_2$  represent the grafted rate of TMM for the samples before and after washing treated, respectively.

## 2.2 改性棉织物的阻燃及耐水洗性能

为确定表面化学接枝改性的最优条件，分别研究了两个改性阶段后的棉织物的阻燃及耐水洗性能。测试了 40 °C 下皂水洗涤 10 次前后的改性棉织物的 LOI，研究了改性棉织物的耐水洗性能。EDA/DMP-cot 的拉伸强度及水洗前后的 LOI 值列于表 3。结果表明，随着阻燃剂加入量的提高，改性棉织物的阻燃性逐渐提高，LOI 由纯棉织物的 (19.5±0.1)% 提高到 (20.8±0.2) ~ (27.8±0.3)%，且棉织物仍然保持柔软特性，表明经过接枝改性后棉织物的阻燃性能得到了大幅的提高，接枝的含磷阻燃剂在燃烧过程中分解生成磷酸和多聚磷酸，能催化纤维脱水成炭<sup>[25]</sup>，形成的炭层能隔绝氧气和热量进入纤维内部，同时抑制纤维的降解和可燃性气体的释放，且接枝的少量含氮的化合物能在气相中起到一定的阻燃作用，从而提高棉织物的阻燃性能。水洗后改性棉织物 LOI 的下降值随阻燃剂含量的提高微微变大，但整体下降不明显，这是因为随着接枝率的提高，纤维素分子链逐渐被破坏，聚合度降低，棉织物力学性能逐渐下降，虽然大部分改性剂能够有效地接枝在棉织物表面，但仍有小部分阻燃剂随棉织物自身的降解而脱离棉织物表面，导致 LOI 下降值略有提高。因此综合阻燃耐水性能和拉伸性能测试结果，本文选择乙二胺与亚磷酸二甲酯加入量为 100% 时制备的 EDA/DMP-cot (S6) 为最优改性棉织物，并用于后续的改性实验和性能测试中。

**Table 3 Data of flame durability and physical properties for the modified cotton fabrics before and after washing treated\***

No.	LOI <sub>1</sub> (%)	LOI <sub>2</sub> (%)	Tensile strength/MPa	Touch
S1	19.5±0.1	19.1±0.1	13.87	Soft
S2	20.8±0.2	19.9±0.2	11.78	Soft
S3	22.3±0.2	21.2±0.2	10.07	Soft
S4	24.1±0.2	23.0±0.2	9.80	Soft
S5	26.5±0.3	25.4±0.3	8.98	Soft
S6	27.8±0.3	26.6±0.3	7.95	Soft
S7	35.1±0.3	34.3±0.3	6.01	Slightly soft
S8	37.2±0.3	36.5±0.3	5.23	Slightly soft
S9	40.9±0.3	40.2±0.3	4.61	Slightly hard
S10	43.1±0.2	42.6±0.2	3.87	Slightly hard
S11	44.3±0.2	43.8±0.2	3.91	Hard
S12	45.6±0.2	45.2±0.2	4.47	Hard

\* LOI<sub>1</sub> and LOI<sub>2</sub> represent the LOI values for the samples before and after washing treated, respectively.

在 EDA/DMP-cot(S6) 表面接枝不同浓度的 TMM 后的改性棉织物的阻燃耐洗测试结果如表 3(S7~S12) 所示. 结果表明, 随着 TMM 的浓度由 2% 提高到 12%, 棉织物的 LOI 值由  $(35.1 \pm 0.3)\%$  提高至  $(45.6 \pm 0.2)\%$ , 这主要是接枝的三嗪系化合物与含磷阻燃剂发挥了很好的协效阻燃作用<sup>[26-28]</sup>, 随着 N 含量的提高, 协效作用逐渐加强. 水洗后, 改性棉织物的 LOI 下降值随着 TMM 的增加而下降, 表明 TMM 的加入使棉织物表面形成交联结构, 减缓了水洗过程中棉织物自身的降解, 使接枝的阻燃化合物能稳定地连接在纤维的表面, 不易被水抽出, 从而保持良好的阻燃性能. 但当 TMM 加入量多于 8% 时, 虽然棉织物的力学性能开始提升, 但棉织物手感逐渐变硬, 改变了棉织物的柔软性. 因此选择 TMM 溶液浓度为 8% 时, TMM/EDA/DMP-cot(S10) 为实验最终改性棉织物, 并用于后续研究及测试.

### 2.3 阻燃接枝棉织物的燃烧行为

图 2 为纯棉织物, EDA/DMP-cot(S6) 及 TMM/EDA/DMP(S10) 通过锥形量热测试得到的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线. 由图 2 可以看出, 纯棉织物点燃后快速燃烧, 在 26 s 处出现一个最大热释放速率峰, 其峰值为  $349.9 \text{ kW/m}^2$ . 经乙二胺和亚磷酸二甲酯接枝改性后, EDA/DMP-cot(S6) 在 19 s 时出现最大热释放速率峰, 其峰值为  $230.3 \text{ kW/m}^2$ , 与纯棉织物相比, EDA/DMP-cot(S6) 的最大热释放速率峰出现得更早, 但其峰值降低了 34.2%, 由于接枝的含磷阻燃剂在加热的初始阶段自身受热分解, 从而促进了棉织物纤维的降解并形成保护的炭层, 从而抑制了内部纤维的降解和燃烧, 使 THR 由纯棉织物的  $6.2 \text{ kJ/m}^2$  下降到了  $4.7 \text{ kJ/m}^2$ . EDA/DMP-cot(S6) 表面进一步接枝 TMM 后, HRR 的峰值降低至  $154 \text{ kW/m}^2$ , THR 值降低到了  $4.4 \text{ kJ/m}^2$ . 这归因于 TMM 的引入形成更为牢固的交联结构, 同时 P—N 的阻燃协效作用在气相和凝聚性中同时发挥了阻燃作用, 从而抑制了棉织物的燃烧. 此外, 纯棉织物在燃烧后的残炭率仅为 1.8%, 而 EDA/DMP-cot(S6) 和 TMM/EDA/DMP(S10) 的残炭率则分别为 14.3% 和 21.2%, 表明 TMM 的加入能有效提高棉织物燃烧后残炭量, 形成更多交联结构的炭层覆盖在棉织物表面, 减缓棉织物的燃烧.

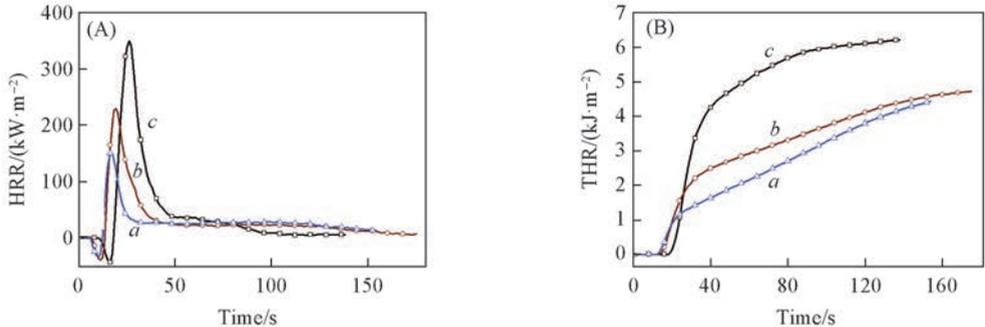


Fig.2 HRR (A) and THR (B) curves of pure cotton (a), EDA/DMP-cot(S6) (b) and TMM/EDA/DMP-cot(S10) (c)

### 2.4 燃烧前后改性棉织物的表面形貌

图 3 为化学接枝改性前后棉织物的表面形貌图. 由图 3(A) 可以看出, 纯棉织物的纤维表面光滑, 纤维丝呈扁平状, 且纤维间空隙较大. 从图 3(B) 可以看出, 经乙二胺和亚磷酸二甲酯化学接枝改性后, 纤维表面粗糙且出现一些褶皱, 纤维丝饱满且向内部卷曲, 主要是由纤维表面的接枝改性所致. 由图 3(C) 可以看出, 当棉织物进一步用 TMM 表面接枝改性后, 纤维丝表面模糊, 表面凹凸不平, 纤维

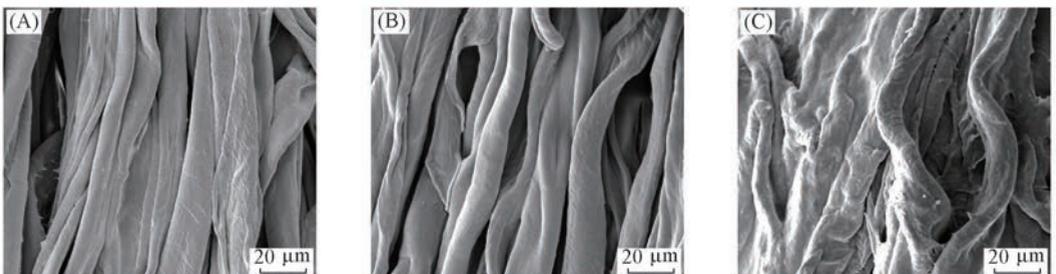


Fig.3 SEM images of pure cotton (A), EDA/DMP-cot(S6) (B) and TMM/EDA/DMP-cot(S10) (C)

丝之间明显有黏结现象,表明 TMM 在纤维表面发生了接枝和交联的作用,覆盖在纤维的表面。

图 4 为纯棉织物、EDA/DMP-cot(S6) 及 TMM/EDA/DMP(S10) 在锥形量热测试后残炭放大不同倍数的表面形貌图。从图 4(A<sub>1</sub>), (A<sub>2</sub>) 中可见,纯棉织物在燃烧后,只留下少量残炭,纤维结构被破坏,纤维丝脆弱纤细。从图 4(B<sub>1</sub>), (B<sub>2</sub>) 可以看出,EDA/DMP-cot(S6) 在燃烧后,纤维结构保持良好,纤维丝表面覆盖着膨胀的炭层,由于含磷阻燃剂的催化成炭及乙二胺在燃烧中释放的难燃性气体所致。形成的膨胀致密的炭层,能很好地抑制氧气和热量进入到纤维内部,同时抑制可燃性气体的逸出,保护了内部的纤维,从而有效提高了 EDA/DMP-cot(S6) 的阻燃性能。从图 4(C<sub>1</sub>), (C<sub>2</sub>) 可以看出,TMM/EDA/DMP-cot(S10) 在燃烧后形成更加连续致密的炭层,主要是由于 TMM 在纤维束间发生了交联作用,燃烧后形成的交联炭层覆盖在纤维表面,能更加有效地在凝聚相中发挥阻燃作用,从而进一步提高了棉织物的阻燃性能。

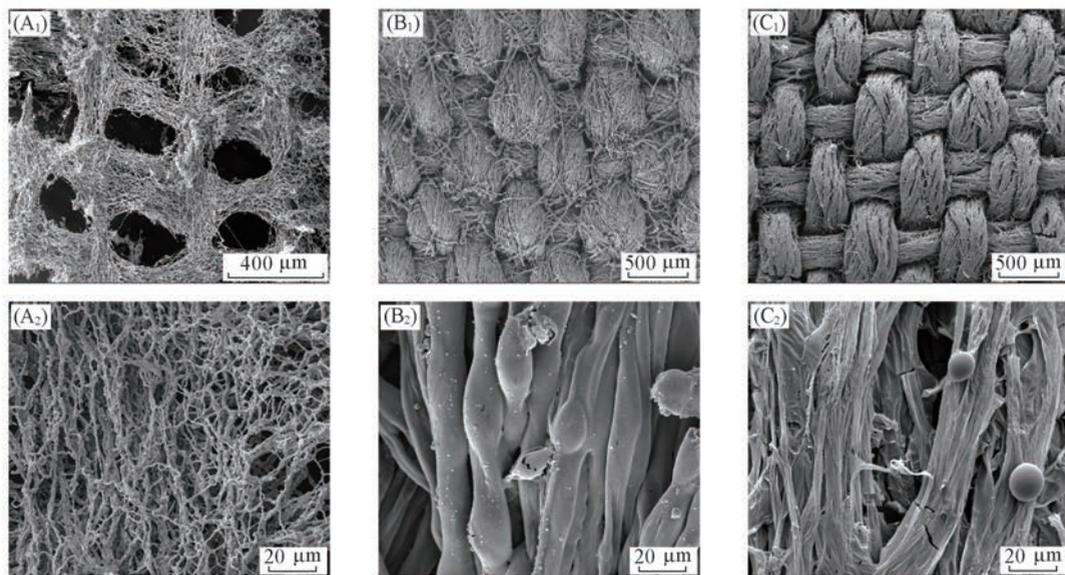


Fig.4 SEM images of the char residue for pure cotton(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>), EDA/DMP-cot(S6)(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>) and TMM/EDA/DMP-cot(S10)(C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>)

综上所述,本文采用表面化学接枝阻燃改性的方法将含磷及含氮的化合物接枝到棉织物的表面,改性后的棉织物具有优异的阻燃性能,当乙二胺与亚磷酸二甲酯加入量为 100%, TMM 溶液浓度为 8% 时,所制备的阻燃改性棉织物的阻燃耐洗性及力学性能达到最好,其 LOI 值达到了 (43.1±0.2)%,而且在经过 10 次洗涤后依然保持了很好的阻燃性能,表明该方法制备的阻燃棉织物具有优异的耐水洗性能。

## 参 考 文 献

- [1] Zhang X., Zhou H., Yang Y. H., Huang Y. F., Chen X., *Chem. J., Chinese Universities*, **2015**, 36(10), 2040—2046(张霞,周浩,杨宇红,黄郁芳,陈新. 高等学校化学学报, **2015**, 36(10), 2040—2046)
- [2] Chen F., Liu Z. Y., Hu S., Kan Z., Yang M. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(10), 2034—2039(陈风,刘正英,华笋,阚泽,杨鸣波. 高等学校化学学报, **2015**, 36(10), 2034—2039)
- [3] Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G., *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 85(3), 599—608
- [4] Gaan S., Sun G., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2007**, 78(2), 371—377
- [5] Fang F., Xiao D. Z., Zhang X., Meng Y. D., Cheng C., Bao C., Ding X., Cao H., Tian X. Y., *Surface and Coatings Technology*, **2015**, 276, 726—734
- [6] Vasiljević J., Jerman I., Jakša G., Alongi J., Malucelli G., Zorko M., Tomšič B., *Cellulose*, **2015**, 22(3), 1893—1910
- [7] Boukhriss A., Gmouh S., Hannach H., Roblin J. P., *Cellulose*, **2016**, 23(5), 3355—3364
- [8] Xie K. L., Gao A. Q., Zhang Y. S., *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 98(1), 706—710
- [9] Alongi J., Colleoni C., Rosace G., Malucelli G., *Polymer Degradation and Stability*, **2013**, 98(2), 579—589
- [10] Zhang D. W., Xie Q. H., Hang Y. G., Meng W. D., *Journal of Donghua University(Natural Science)*, **2015**, 215—220, 252(张大为,

谢全焕, 黄焰根, 孟卫东. 东华大学学报(自然科学), **2015**, 215—220, 252)

- [11] Shariatinia Z., Javeri N., Shekarriz S., *Carbohydrate Polymers*, **2015**, 118, 183—198
- [12] Gao W. W., Zhang G. X., Zhang F. X., *Cellulose*, **2015**, 22(4), 2787—2796
- [13] Lessan F., Montazer M., Moghadam M. B., *Thermochimica Acta*, **2011**, 520(1), 48—54
- [14] Alongi J., Colleoni C., Rosace G., Malucelli G., *Cellulose*, **2013**, 20(1), 525—535
- [15] Yang J. C., Liao W., Deng S. B. Cao Z. J., Wang Y. Z., *Carbohydrate Polymers*, **2016**, 151, 434—440
- [16] Alongi J., Carosio F., Malucelli G., *Polymer Degradation and Stability*, **2014**, 106, 138—149
- [17] Li X. H., Chen H. Y., Wang W. T., Liu Y., Zhao P. H., *Polymer Degradation and Stability*, **2015**, 120, 193—202
- [18] Coseri S., Biliuta G., Zemljić L. F., Srndovic J. S., Larsson P. T., Strnad S., Krežec T., Naderi A., Lindstrom T., *RSC Advances*, **2015**, 5(104), 85889—85897.
- [19] Liu X., Xu Y. H., *Fibers and Polymers*, **2014**, 15(9), 1887—1894
- [20] Deh S., Gähr F., Buchmeiser M. R., *Polymer Degradation and Stability*, **2016**, 130, 155—164
- [21] Song Y., *Grain Storage*, **1996**, 4(宋琰. 四川粮油科技, **1996**, 4)
- [22] Hou Q., Liu W., Liu Z., Duan B., Bai L., *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 74(2), 235—240
- [23] Nikolic T., Milanovic J., Kramar A., Petronjelic Z., Milenkovic L., Kostic M., *Cellulose*, **2014**, 21(3), 1369—1380
- [24] Azzam F., Galliot M., Putaux J. L., Heux L., Jean B., *Cellulose*, **2015**, 22(6), 3701—3714
- [25] Bogdanova V. V., Kobets O. I., Kirlitsa V. P., *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **2016**, 10(2), 306—312
- [26] Li B., Xu M. J., *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91(6), 1380—1385
- [27] Li Y. T., Li B., Dai J. F., Jia H., Gao S. L., *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93(1), 9—16
- [28] Dai J. F., Li B., *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 116(4), 2157—2165

## Preparation and Properties of Flame Retardant Cotton Fabric by Surface Chemical Grafted Modification<sup>†</sup>

LIU Ziyi, XU Miaojun, WANG Qi, LI Bin\*

(Heilongjiang Key Laboratory of Molecular Design and Preparation of Flame Retarded Materials, College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract** Cotton fabric was firstly selective oxidized by sodium periodate to formed aldehyde groups, ethylenediamine was chosen and reacted with aldehyde groups. Then, the flame retardant dimethyl phosphite was grafted on cotton fabric surface by phosphine hydride addition reaction. Finally, trimethylolmelamine was grafted on the surface of cotton fabric and the phosphorus-nitrogen containing flame retardant cotton fabric was obtained. The structure of the modified cotton fabric was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR). The flame retardancy of the modified cotton fabric was evaluated by limiting oxygen index(LOI) tests, and the combustion behavior was investigated by cone calorimeter tests. The water washing durability of the modified cotton fabric was investigated by washing in soap water for 10 times at 40 °C, and the surface morphology was studied by scanning electron microscopy. The result indicated that the LOI value of the obtained modified cotton fabric dramatically increased from (19.5±1.0)% for pure cotton fabric to (43.1±1.0)%, and after washing test, the LOI value slightly decreased to (42.6±1.0)%, which indicated that the obtained cotton fabric remained superior flame retardancy and possessed excellent washing durability. The surface chemical grafted modification for cotton fabric enhanced the char-forming ability of cotton fabric during combustion, and the formed intumescent char layer protected the inner cotton fabric from further degradation and combustion, thus enhanced the flame retardancy of cotton fabric.

**Keywords** Cotton fabric; Surface grafted modification; Flame retardancy; Water durability; Charring capability

(Ed.: W, Z)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 31370709).