

分类号：TS195.592

单位代码：10363

密 级： 公开

学 号：2210420109

题 目 新型尼龙 66 纤维基阻燃材料的制备及性能研究

英文并列

题 目 Preparation and properties of novel nylon 66 fibre-based flame retardant materials

学 生 姓 名 : 雷程虎

校 内 导 师 : 刘新华（教授）

校 外 导 师 : 杨青

专 业 : 材料与化工

研 究 方 向 : 纺织品生态染整技术

论文答辩日期: 2024 年 05 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日

新型尼龙 66 纤维基阻燃材料的制备及性能研究

摘 要

尼龙织物具有优异的耐磨性、高强度和耐化学稳定性，被广泛用于航空航天、汽车、电子电器、军事、家居装饰等领域。但它也具有不可忽视的高可燃性，且燃烧过程中易产生熔滴。本课题采用植酸（PA）、单宁酸（TA）等生物基阻燃剂，通过后整理的方法，制备阻燃抗菌抗紫外尼龙 66 织物，并研究阻燃涂层对其性能的影响；以 PA、TA、壳聚糖（CS）、氧化石墨烯（GO）和碳纳米管（CNTs）为原材料，通过层层自组装的方法制备兼具阻燃和火灾预警响应功能的阻燃火灾预警尼龙 66 织物（GO/CNTs/PA66），研究阻燃预警体系对其性能的影响；引入 SiO_2 结构色微球，以期制备具有三明治结构的多功能尼龙 66 织物，研究多功能涂层对阻燃火灾预警尼龙 66 织物颜色和致冷性能的影响。具体研究内容如下：

（1）生物基阻燃尼龙 66 织物的制备：通过后整理的方法，将 PA、TA 处理到尼龙 66 织物表面，在此基础上，将聚乙烯亚胺（PEI）引入上述体系，制备耐久阻燃、抗菌、抗紫外尼龙 66 织物。结果表明，处理后尼龙织物的极限氧指数（LOI）可达到 39%，且完全消除熔滴现象；经 4 次水洗后 LOI 仍能达到 29%；其锥形量热测试的热释放速率峰值（pHRR）和总热释放量（THR）分别比未处

理尼龙 66 降低了 21.23%和 46.47%，表明其具有优异的阻燃性能。处理后尼龙织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率可达 99%以上，表现出优异的抗菌性能；其紫外线防护系数（UPF）由未处理 PA66 的 12.105 提高到 264.82，具有优异的抗紫外性能。

（2）阻燃火灾预警尼龙 66 织物的制备：采用 PA、TA、CS 等生物基阻燃剂，通过与 GO、CNTs 等碳基纳米材料结合，制备阻燃火灾预警尼龙 66 织物（GO/CNTs/PA66），结果表明，GO/CNTs/PA66 的 LOI 可以达到 30%，且燃烧过程中无熔滴产生。其 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙 66 降低了 17.84%和 48.56%，表现出优异的阻燃性能。其与火源接触在 1 s 内即可触发火灾报警装置，并且火灾预警可持续响应超过 320 s，具有高灵敏且可持续响应的火灾预警响应性能。

（3）三明治结构多功能尼龙 66 织物的制备：基于阻燃火灾预警尼龙 66 织物，采用雾化沉积的方式将 SiO_2 微球处理到其表面构建结构色，制备三明治结构多功能尼龙 66 织物（ SiO_2 /GO/CNTs/PA66）。结果表明： SiO_2 /GO/CNTs/PA66 的 LOI 可以达到 31%，且燃烧过程中无熔滴产生。其 pHRR 和 THR 分别比 PA66 降低了 28.69%和 58.11%，相比 GO/CNTs/PA66 的阻燃性能进一步提升。其可在 1 s 内触发火灾报警装置，并且火灾预警响应的持续响应时间在 450 s 以上。不同粒径的 SiO_2 微球在其表面形成了蓝色、紫色、绿色和青色四种不同颜色的结构色，颜色均匀鲜艳。经太阳光直射 180 s 后，多功能尼龙 66 织物的表面温度相比阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表

面温度有不同程度的降低，其中最高可降低近 3 °C，具有一定的辐射致冷效果。

关键词：尼龙 66，生物基阻燃剂，火灾预警，SiO₂ 结构色，多功能纺织品

PREPARATION AND PROPERTIES OF NOVEL NYLON 66 FIBRE-BASED FLAME RETARDANT MATERIALS

ABSTRACT

Nylon fabric has excellent abrasion resistance, high strength and chemical stability, which is widely used in aerospace, automotive, electrical and electronic appliances, military, home decoration and other fields. However, it also has non-negligible high flammability, and it is easy to produce melt-dripping during combustion. In this project, phytic acid (PA), tannic acid (TA) and other bio-based flame retardants were used to prepare flame-retardant, antibacterial and UV-resistant nylon 66 fabric by finishing method,, and the effect of flame retardant coating on its properties were studied. PA, TA, chitosan (CS), graphene oxide (GO) and carbon nanotubes (CNTs) were used as raw materials to prepare flame-retardant fire-warning nylon 66 fabrics (GO/CNTs/PA66) with both flame retardant and fire warning response functions by layer-by-layer self-assembling method, the effects of flame retardant warning system on its properties were studied. SiO₂ structural color microspheres were

introduced to prepare multifunctional nylon 66 fabric with sandwich structure, and the effects of multifunctional coatings on color and cooling properties of nylon 66 fabric were studied. The specific research contents are as follows:

(1) Preparation of bio-based flame-retardant nylon 66 fabrics: PA and TA were treated on the surface of nylon 66 fabrics through the finishing method, and polyethyleneimine (PEI) was introduced into the above system to prepare durable flame-retardant, antibacterial and UV-resistant nylon 66 fabrics. The results showed that the limiting oxygen index (LOI) of the treated nylon fabrics could reach 39%, and the melt-dripping phenomenon was completely eliminated. Its LOI value was still higher than 29% after 4 times washing. The peak heat release rate (pHRR) and the total heat release (THR) of its cone calorimetry test were reduced by 21.23% and 46.47% compared with that of the untreated nylon 66, respectively, indicating that it had excellent flame retardant properties. The antibacterial rates of treated nylon fabrics against *E. coli* and *S. aureus* were higher than 99%, showing excellent antimicrobial properties. And the ultraviolet protection factor (UPF) value of treated nylon fabric increased from 12.105 to 264.82, showing excellent ultraviolet protection properties.

(2) Preparation of fire-retardant and fire-warning nylon 66 fabrics: Bio-based flame retardants, such as PA, TA, CS combining with carbon-

based nano-materials such as GO and CNTs were used to prepare flame-retardant fire-warning nylon 66 fabrics (GO/CNTs/PA66). The results showed that the LOI value of GO/CNTs/PA66 reached 30%, and no melt-dripping was generated during combustion. Its pHRR and THR were reduced by 17.84% and 48.56% compared with that of untreated nylon 66 respectively, showing excellent flame retardant properties. The fire alarm device can be triggered within 1 s when the GO/CNTs/PA66 was contacted with an ignition source, and the fire warning can be continuously responded for more than 320 s, indicating that the highly sensitive and continuous fire warning response properties.

(3) Preparation of multifunctional nylon 66 fabric with sandwich structure: The multifunctional nylon 66 fabric with sandwich structure ($\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$) was prepared by atomizing deposition of SiO_2 microspheres onto the flame-retardant fire-warning nylon fabric surface to construct structure color. The results showed that the LOI value of $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ reached 31%, and there was no dripping generation during combustion. The pHRR and THR of $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ reduced 28.69% and 58.11% compared with that of untreated nylon, respectively. The flame retardancy of $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ was further improved compared with that of GO/CNTs/PA66. The fire alarm device also could be triggered within 1 s of $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ when it was contacted with the fire source, and the fire warning also could continue to

respond to more than 450 s. SiO₂ microspheres with different particle sizes could form four different structural colors of blue, purple, green and cyan on SiO₂/GO/CNTs/PA66 surface, and the colors were uniform and bright. After 180 s of direct sunlight, the surface temperatures of the multifunctional nylon 66 fabrics were reduced by different degrees compared with the surface temperature of the flame-retardant fire - warning nylon 66 fabric, which can be reduced by nearly 3 °C, showing a certain radiation cooling effect.

Lei Chenghu (College of Textiles and Clothing)

Supervised by Professor LIU Xinhua

KEY WORDS: nylon 66, bio-based flame retardants, graphene oxide, carbon nanotubes, SiO₂ structural colours, multifunctional textiles

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目录.....	VIII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 阻燃研究进展.....	1
1.2.1 共混阻燃.....	2
1.2.2 本体共聚阻燃.....	4
1.2.3 表面阻燃.....	5
1.3 阻燃火灾预警纺织品.....	8
1.4 尼龙织物阻燃.....	10
1.4.1 磷氮系阻燃剂在尼龙阻燃处理中的应用.....	10
1.4.2 生物基阻燃剂在尼龙阻燃处理中的应用.....	11
1.5 研究目的、内容及创新点.....	12
1.5.1 研究目的.....	12
1.5.2 主要研究内容.....	12
1.5.3 创新点.....	13
第 2 章 生物基阻燃尼龙 66 织物的制备及其性能研究.....	14
2.1 引言.....	14
2.2 实验部分.....	14
2.2.1 实验材料和化学试剂.....	14
2.2.2 实验仪器.....	15
2.2.3 实验方法.....	15
2.2.4 性能测试及表征.....	16
2.3 结果与讨论.....	17
2.3.1 处理前后尼龙 66 织物 FTIR 测试.....	17
2.3.2 处理前后尼龙 66 织物表面形貌.....	18

2.3.3 尼龙 66 织物阻燃性能.....	18
2.3.4 尼龙 66 织物热稳定性能.....	20
2.3.5 尼龙 66 织物残炭 SEM	22
2.3.6 抗菌和抗紫外性能.....	22
2.4 本章小结.....	24
第 3 章 阻燃火灾预警尼龙 66 织物的制备及其性能研究	25
3.1 引言.....	25
3.2 实验部分.....	25
3.2.1 实验材料和化学试剂.....	25
3.2.2 实验仪器.....	26
3.2.3 样品制备.....	26
3.2.4 性能测试与表征.....	27
3.3 结果与讨论.....	27
3.3.1 阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面形态及微观结构.....	27
3.3.2 阻燃性能.....	29
3.3.3 热稳定性.....	31
3.3.4 火灾预警性能及机理.....	32
3.3.5 燃烧后的残碳结构.....	33
3.4 本章小结.....	34
第 4 章 三明治结构多功能尼龙 66 织物的制备及其性能研究	35
4.1 引言.....	35
4.2 实验部分.....	35
4.2.1 实验材料和化学试剂.....	35
4.2.2 实验仪器.....	36
4.2.3 样品制备.....	36
4.2.4 性能测试与表征.....	37
4.3 结果与讨论.....	38
4.3.1 多功能尼龙 66 织物的表面形态及微观结构.....	38
4.3.2 SiO ₂ 微球及结构色性能表征	40

4.3.3 多功能尼龙 66 织物的辐射致冷性能.....	42
4.3.4 热稳定性和阻燃性能.....	43
4.3.5 火灾预警性能及机制.....	46
4.3.6 燃烧后的残炭结构	47
4.4 本章小结.....	48
第 5 章 结论与展望.....	49
5.1 结论.....	49
5.2 展望.....	50
参考文献.....	51
攻读学位期间的成果.....	60
1. 发表论文.....	60
2. 专利申请.....	60
3. 获得奖励.....	60
4. 参与项目.....	60
致谢.....	61

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着现代人民生活水平的提高，纺织业迅速发展，纺织品被广泛用于服装、装饰、工业等领域，涉及到生活中的各个方面。但纺织品存在易燃的缺点，可能引起火灾，导致生命财产损失^[1-2]。因此，改善纺织品的阻燃性能极为重要。纺织品阻燃性能的提高主要通过阻燃剂实现，纺织品常用的阻燃剂包括卤系和磷系阻燃剂。随着人们环保理念不断提高，一些绿色环保的生物基阻燃剂，如：DNA、蛋白质、壳聚糖（CS）、植酸（PA）、单宁酸（TA）等逐渐被研究应用于纺织品的阻燃整理^[3]。火灾预警系统是提高防火安全的另一有效途径，但目前市场上的火灾预警系统存在响应不够灵敏（ $> 100\text{ s}$ ），无法在火灾发生时及时的报警并提供持续的报警信号^[4-5]。因此，若纺织品自身具有火灾预警响应功能，与火接触时能快速地发出火灾预警信号，可以很大程度上避免造成重大人员伤亡和财产损失。基于此，本研究以生物基的阻燃剂采用后整理的方法对尼龙 66 织物进行处理，研究对其阻燃性能的影响。将生物基阻燃剂与碳基纳米材料结合研究在尼龙织物上构建具有阻燃和火灾预警响应功能的涂层，预期实现尼龙织物的阻燃和火灾预警响应。在此基础上，与具有热稳定性能的 SiO_2 微球结合构建具有特殊结构色的多功能涂层，研究其对阻燃性能和火灾预警响应性能的影响，并探讨其在辐射致冷等领域的应用。

1.2 阻燃研究进展

火焰给人类带来了文明和进步，同时火也给人类社会带来灾难。根据国家火灾事故统计数据显示，2023 年全国共发生 10543 起火灾事故，直接财产损失达 30.1 亿元。因此，对阻燃材料的研究和阻燃技术的开发显得十分重要。易燃材料遇火燃烧时会发生热分解，形成可燃性气体，并在易燃材料上方发生燃烧^[6]。可燃性气体的燃烧会进一步产生大量的热，传递至易燃材料的表面，从而引起易燃材料的连续分解和可燃性气体的持续产生。可以通过气相阻燃或凝聚相阻燃达到阻燃目的。在气相阻燃中，主要是通过捕获燃烧产生的自由基、稀

释可燃或助燃气体来实现阻燃^[7]。在凝聚相阻燃中，主要通过吸热/散热、促进熔滴滴落和阻隔保护作用来实现阻燃。阻燃处理的方法包括通过共混的方式将阻燃剂添加到易燃材料的基体中^[8]或将阻燃单体引入聚合物分子链中^[9]，以及在易燃材料表面构建阻燃涂层^[10]。基于上述处理方法目前也衍生出了许多新的阻燃方法，并取得了较好的阻燃效果。

1.2.1 共混阻燃

(1) 传统阻燃剂共混阻燃

将阻燃剂物理共混到易燃材料基体中是最早使用的阻燃方法之一。此法操作简单、效果显著，因而被广泛应用在工业中。其中无机阻燃剂具有成本低、低毒性、低腐蚀性和低烟雾释放的优点，以金属氢氧化物使用较多^[11]。金属化合物受热分解，产生吸热效应。与生成的保护层和稀释效应共同发挥阻燃作用。红磷(RP)作为含磷无机阻燃剂也被广泛使用，在气相和凝聚相中均表现出良好的阻燃性能。有机含卤阻燃剂是一种通过气相阻燃起作用，具有较高的适用性，已长期被应用于处理易燃材料和产品的阻燃处理。然而，由于其环境和毒性问题，近年来在世界范围内有机含卤阻燃剂正逐渐被禁止使用。

(2) 有机-无机复合共混阻燃

在早期的研究中，要同时获得无机粒子和有机粒子的阻燃效果，必须将这两种阻燃剂同时加入到易燃材料的基体中，但会增加相应的加工难度，也会使易燃材料的机械性能降低。为了解决这些问题，具有较高阻燃效率和多功能性的有机-无机复合共混阻燃也被研究并应用。 SiO_2 因其低成本、高强度、热稳定性好等特点，被用于无机阻燃剂。但 SiO_2 与易燃材料的相容性很差，且阻燃效率较低。因此设计将 SiO_2 与有机磷相结合，制备有机-无机混合阻燃剂，从而提高其阻燃性能和相容性。金属氢氧化物和金属盐常被用于无机阻燃剂，但其阻燃效率低，且与易燃材料基体相容性差，导致处理后的材料力学性能下降。采用金属有机框架(MOFs)对其进行改性将有望解决上述问题。1995年，Yaghi等^[12]首次报道 MOFs，其本身是有机-无机复合材料，是由有机配体桥接的无机簇组成的 3-D 有序多孔材料，MOFs 可以用于阻隔热量和抑制烟雾的释放。磷化物用于制备有机-无机混合阻燃剂已经趋向成熟。2014年，磷烯被首次报道，作为一种新的含磷无机 2D 纳米材料，有望作为制备复合阻燃剂的优质材料^[13]。

（3）膨胀体系共混阻燃

膨胀阻燃（IFR）体系主要由酸源、碳源和气源三部分组成。IFR 体系在凝聚相中起作用，能够在易燃材料表面形成炭层，避免底层材料进一步燃烧，并阻隔热传递和可燃性气体的释放。传统的膨胀型阻燃剂一般是在易燃材料的基体中分别加入三种组分来实现，容易导致三种组分在基体中混合不均匀、力学性能劣化、加工性能差、耐水性差、阻燃效率低等问题。为了解决上述问题，出现了新型单组分 IFR 分子^[14]。聚磷酸铵（APP）是制备单组分 IFR 的理想材料，因为它本身就能满足酸源和气源要求。王玉忠的研究团队发现脂肪胺包括脂肪族二胺^[15]、三胺^[16]、醇胺^[17]和聚合胺^[18]等，可在水中与 APP 进行阳离子交换反应生成部分取代的多聚磷酸有机铵盐，而制备单组分 IFR。有机胺成分可通过高温下形成的不饱和键的重排和交联促进碳化，达成高效膨胀型阻燃体系。

（4）纳米复合材料共混阻燃

纳米复合材料能在较低用量(< 5 wt%)下表现出较高的阻燃效率，且能优化机械性能^[19]。因此近几年纳米材料被广泛应用于阻燃领域。它主要以两种方式发挥阻燃作用：一是形成阻隔层，高效降低释放的热量；二是提升熔体的粘度，避免其在燃烧期间产生熔滴。添加层状硅酸盐基矿物，制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料（PLSN），结合了有机和无机材料的优势，具有良好的热稳定性、阻燃性能以及机械性能。其主要是通过 PLSN 表面形成多层碳硅酸盐炭层，从而减少热释放，降低 pHRR^[20]。层状双氢氧化物（LDHs）是一类具有 $Mg(OH)_2$ 类层状结构的金属氢氧化物，其中的三价离子取代了一些二价阳离子，继而生成带正电荷的片层，然后在水合夹层中插入阴离子来平衡正电荷^[21]。凭借其特殊的层状结构以及化学组成，LDHs 常被用于制备阻燃聚合物纳米复合材料。碳纳米管（CNT）作为一维纳米材料，其具有良好的导电性能和高机械性能。且 CNT 能够用作阻燃剂，在燃烧过程中，当 CNT 的含量达到一定值时会形成连续炭层，覆盖在易燃材料基体的表面，阻隔热交换和可燃性气体的释放。CNT 已广泛应用于尼龙 6（PA 6），聚丙烯（PP），聚苯乙烯（PS）等易燃材料的阻燃处理。Takashi 等^[22]在 CNT 基阻燃聚合物纳米复合材料上做了许多研究，发现引入单壁碳纳米管（SWNT）和多壁碳纳米管（MWNT）能明显

的抑制聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的降解，从而大幅降低质量损失速率峰值（pMLR）。氧化石墨烯（GO）具有独特的二维片层结构，优异的比表面积、杨氏模量、断裂强度、高电子传导性和良好的导热性^[23]。石墨烯基阻燃剂主要通过以下两个方面发挥作用：一是改变可燃热解产物的扩散路径^[24]；二是形成均匀致密的炭层^[25]。Hofmann 等^[26]将石墨烯与其他材料进行了对比，他们发现石墨烯基复合材料不仅有着优异的阻燃性能，还具有良好的导电性以及刚度。Hu 等^[27]研究了功能化石墨烯阻燃聚合物复合材料，获得了更高的阻燃性能。

（5）原位增强共混阻燃

热致性液晶聚合物（TLCP）在基体中的原位微纤化能够提高聚合物的机械强度和模量^[28]。基于此，有研究者设想将 TLCP 掺入聚合物基体中增强阻燃聚合物材料的力学性能。采用熔融缩聚制备了含有 DOPO 的全芳族 TLCP（TLCPAr），它们的阻燃性能十分优异，LOI 值均高于 60.0%^[29]。原位增强共混阻燃是目前少有的能同时提高材料力学性能的阻燃方法之一，是阻燃材料未来发展的一个重要方向。

（6）基于生物材料的共混阻燃

随着人们对环境问题的日益关注，基于化石原料的阻燃剂受到极大限制，可再生资源的阻燃剂越来越受到人们的关注^[30]。碳基生物材料如淀粉、木质素、壳聚糖和纤维素，已被证明能够在分解时炭化^[31]。作为典型的含磷生物基材料，植酸（PA）可以从植物组织（豆类、谷类和油籽）中提取，水溶性优异、生态环保且具有生物相容性；含有丰富的磷酸基团（28 wt%），是一种极佳的生物基阻燃剂。Costes 等^[32]采用木质素和植酸通过熔融共混制备了阻燃 PLA 复合材料。已证明将这两种添加剂结合可以改善所得材料的性能。植酸可以促进木质素颗粒更好地分散到基质中，限制了 PLA 的热降解；且木质素能够显著降低植酸引起的复合吸湿性。明显降低了 PLA 的 pHRR，在 UL-94 测试中获得 V-2 级。

1.2.2 本体共聚阻燃

共混阻燃在提高多种易燃材料的阻燃性能方面都有显著的效果，但存在一些缺陷。如耐久性、生物累积性和毒性，力学性能的劣化等问题。而本体共聚阻燃是在易燃材料的分子链中引入阻燃剂，能够有效避免上述问题。但由于共聚单体的设计与合成、单体的共聚以及共聚参数的调整过程十分复杂且成本较

高，本体共聚阻燃的适用性较低。

(1) 常规本体共聚阻燃

四溴双酚 A (TBBA)是一种典型的反应型溴基阻燃单体，其在燃烧时会释放溴自由基，能够捕获燃烧时产生的自由基，产生不可燃气体，实现气相阻燃。由于磷酸、磷酰胺等磷基阻燃剂具有生态友好、反应活性高、阻燃效率高、易改性、种类多等优点，磷基本体共聚阻燃发展迅速。硅基阻燃剂也常用于聚碳酸酯（PC）、环氧树脂（EP）和聚氨酯（PU）的阻燃处理，硅基本体共聚阻燃同样有所发展。

(2) 内在成炭共聚阻燃

本体共聚阻燃方法主要使用磷基共聚阻燃剂。例如在聚酯和聚酰胺中，磷基本体共聚阻燃剂通过促进基体的熔融滴落，从而移除热量来达到阻燃效果。但燃烧时产生的熔滴是十分危险的，它不仅会造成烧伤，还会产生二次灾害，并有可能进一步扩大火灾。针对这一问题，研究人员做了大量研究，提出了一些基于离子聚集、交联、重排等热诱导反应的阻燃防熔滴方法^[33]。离子聚合物是由电中性重复单元和离子化重复单元作为侧基共价键合到聚合物主链上的聚合物。引入少量离子聚合物就能有效的增加聚合物的熔体粘度和强度^[34]。这种离子聚合物形成热可逆的物理交联网络，约束聚合物的运动，能起到防熔滴的作用。与离子聚合的可逆物理交联不同，基于共价键的化学交联更加稳定，更适合应用于解决熔滴问题。但是不可逆的化学交联也会对 PET 共聚酯的可纺性和加工性能造成不利影响，因此交联结构应该在燃烧时形成，才能获得抗熔滴的 PET 共聚酯。而结构的热重排可以促进具有共轭芳香结构的聚合物在燃烧时形成炭层，能够提高其阻燃性能和抗熔滴性能。

1.2.3 表面阻燃

尽管本体阻燃技术在增强阻燃性能，特别是抗熔滴性能方面取得了许多进展，但也还是存在问题，如基体力学性能恶化、相容性差等。而表面阻燃在材料与燃烧的界面上发挥阻燃效果，能够在材料燃烧的最初阶段（表面）就控制住火焰，特别适用于一些高表面积的易燃材料^[35]。

(1) 常规表面阻燃处理

① 反面涂层

反面涂层是将含有阻燃成分的树脂处理到基材会暴露在火中的一侧。这种方法适用于低表面积的材料。早期的反面涂层阻燃处理使用卤代化合物作为活性成分，基于卤素的阻燃涂层由于毒性和生物累积性而逐渐受到限制。磷系阻燃剂作为高效阻燃添加剂的阻燃涂层则被广泛应用。但这一方法有明显的缺点限制了自身的发展：一方面，基材的外观（透明度、颜色等）总是受到严重影响；另一方面，难以解决涂层结合力和耐久性差的问题。

② 浸/轧/烘处理

浸/轧/烘是一种常用的表面阻燃处理方法，已广泛应用于各种易燃材料的阻燃处理，尤其是织物。浸/轧/烘处理是先将易燃材料充分浸泡在阻燃剂溶液中，然后在特定温度下烘干。为了使阻燃剂更好地进入基材，也会借助轧车。将含 P/N 的功能单体加入交联涂层中，在高温下发生缩合反应提高其耐水性，但也会降低基体的机械性能。

（2）等离子体/紫外线辅助处理

增强易燃材料和功能涂层之间的相互作用，是提高阻燃表面处理耐久性的关键。可以通过以下两种类型的表面处理来实现增强。一是预处理，例如等离子体辅助处理，能够增加基体的活性基团。1990 年，等离子体技术首次被用于表面阻燃处理，六甲基二硅氧烷和磷酸酯基单体借助等离子体处理，在聚丙烯腈纤维表面聚合，表现出一定的阻燃效果^[36]。二是通过后处理来增强基体和涂层之间的相互作用，例如紫外线（UV）照射。紫外线（UV）光固化技术利用紫外线引发光敏单体的聚合、交联和接枝，与传统的热交联相比，UV 交联处理具有条件温和、固化速度快、能耗低、污染少、应用条件广、对基体性能影响小、化学稳定性高等优点。

（3）溶胶-凝胶阻燃处理

溶胶-凝胶技术因其成分和形态的可设计性而被广泛应用于材料的表面功能改性^[37]。它是将金属烷氧基化合物在溶剂中分散并轻微水解形成溶胶。再将溶胶通过喷涂、刷涂或浸渍的方式处理到基体表面。金属烷氧基进一步水解并凝结成凝胶，然后将其干燥，得到功能涂层。但是大多数金属烷氧基化合物溶胶-凝胶处理缺乏阻燃元素（如 P、N 等），因此经过其处理的易燃材料阻燃效率有限，通常都需要在易燃材料上大量的涂覆。针对这个问题，可以通过添加阻

燃元素产生协同效应来解决；同时也可以通过引入各种无机组分如纳米颗粒和金属矿物的方式去改进。

（4）层层自组装阻燃处理

层层自组装（LbL）技术因其简单性、多样性和可设计性，成为使用最频繁也是最有效的表面阻燃处理方法。LbL 技术主要是依靠氢键、静电力、供体-受体的相互作用等实现带相反电荷的物质在基材上的交替吸附和沉积。虽然经过 LbL 处理的涂层厚度只有 100 nm~1 μ m 左右，但它可以达到很好的阻燃效果。

① 无机 LbL 阻燃涂层

最早的 LbL 阻燃材料是由无机纳米颗粒构成的，例如 SiO_2 、CNT、 TiO_2 、POSS、LDH、ZnO、GO 等无机纳米粒子都已研究用于 LbL 阻燃处理^[38]。然而，阳离子聚合物仅起到组装无机颗粒的作用，并不具有阻燃性，因此阻燃效率较低。采用纯无机材料是解决这一问题的可靠方法。例如，将具有不同直径的带正电荷和带负电荷的胶体二氧化硅纳米颗粒通过 LbL 组装的方式处理到 PET 织物表面^[39]。结果表明，这种完全无机的涂层使得 PET 织物的点燃时间（TTI）增加了 45%，pHRR 降低了 45%，并消除了熔滴。

② 有机 LbL 阻燃涂层

LbL 涂层采用有机阻燃剂，具有与基材相容性好、阻燃效率高等优点。有机 LbL 涂层分为膨胀型和非膨胀型两种。非膨胀型有机 LbL 涂层主要通过凝聚相实现阻燃功能。能够在高温下形成炭层减少热释放，但不能使火熄灭。在此基础上，进一步引入气相稀释效应组成膨胀有机 LbL 涂层能够提高阻燃效率。

③ 有机-无机杂化 LbL 阻燃涂层

有机-无机杂化 LbL 涂层是结合无机和有机纳米颗粒的阻燃效果达到协同阻燃的方法，这种协同体系增强阻燃性能的同时可以实现自熄和抑烟。尽管有机-无机杂化 LbL 技术应用广泛，但仍然存在许多问题。一是操作比较复杂，需要处理一定层才能达到理想的阻燃效果，这也是限制其实际应用的主要原因之一。改变浸渍方法、开发专业高效的设备、构建更高效的 LbL 涂层能够在一定程度上解决这一问题。二是 LbL 涂层的耐久性较差。可以在 LbL 涂层的表面组装疏水层；或是结合其他表面处理方法如溶胶-凝胶、UV 固化、配位交联技术等来增强层与层之间的相互作用，都有望改善 LbL 涂层的耐久性。

1.3 阻燃火灾预警纺织品

火灾是威胁公共安全和社会发展的主要灾害之一。其中纺织品燃烧引起的火灾占有一定比例，因此急需有效的方案来避免火灾。阻燃处理是提高防火安全的一种方法。而预防火灾的另一个有效途径是使用火灾报警器或系统。传统的感温火灾报警器、感烟火灾报警器、红外对射火灾报警器等，它们可以监测周围环境的温度、烟雾等信息，达到一定值后会向火灾报警器发送报警信号^[40]。尽管火灾报警系统为早期火灾报警而设，但它不能确保预警准确。由于各种原因，火灾报警系统可能无法提供及时的报警信号。感烟探测器只能等燃烧一段时间，产生大量烟雾之后才能监测到。感温探测器不能探测燃烧火焰，只能在温度上升速率超过预定速率或温度超过预定值时才会报警。针对上述问题，研发高灵敏火灾预警系统和超早期火灾预警系统是十分必要的，其中基于纺织品构建的具有实时火灾预警响应的系统也被研究报道。

氧化石墨烯（GO）具有独特的二维片层结构、优异的物理、化学性能，可应用于多个领域。其表面的含氧官能团在高温条件下会被快速脱除，转化为具有导电性的还原氧化石墨烯（RGO）^[41]。因此，一些早期的火灾预警传感器研究利用它的热还原特性实现快速火灾预警^[42]。Huang 等^[43]制造出了阻燃硅烷接枝氧化石墨烯（硅烷-GO）纸。其具有较强的耐酸碱性和一定的柔韧性、优异的阻燃性、以及更高的热稳定性。此外，硅烷-GO 纸的火焰探测响应时间仅 1.6 秒，火灾预警响应时间可达 5 秒。Wu 等^[44]采用硅烷偶联剂改性 GO，在棉织物表面构建有机硅/GO 涂层，与低压电源和报警灯连接，制备了火灾快速预警传感器装置。该涂层接触火焰后具有明显的电阻变化，火灾预警响应时间 2 s 左右，且其具有良好的结构稳定性，因此持续燃烧 90 s 后仍能稳定连接电路。Khan 等^[45]通过在棉织物上构建由氧化石墨烯、聚（甲基丙烯酸二甲氨基乙酯）和六方氮化硼组成的分层阻燃纳米涂层，并将导电油墨作为内置电极。分层阻燃纳米涂层对外部异常高温、热或火灾的响应时间小于 3 s。除了高耐洗性、柔韧性、耐磨性和耐磨性外，这种分层纳米涂层还可以自熄，从而使传感器能够在火灾期间继续发出警告。

碳纳米管是具有特殊结构的一维量子材料，自 1991 年被日本电镜学家 Iijima^[46] 首次发现后，凭借自身特殊的结构和优异的化学、电学和力学等性能，

展现出广阔的应用前景。CNTs 在宽温度范围内具有良好且稳定的电导率^[47,48], 因此可以和其他材料协同用于制备火灾预警传感器。Xia 等^[49]采用聚乙烯醇 (PVA)、具有核壳结构的炭黑纳米粒子 (CB@KF) 和碳纳米管 (CNT), 在棉织物上制备了一种具有温敏、柔性和高强度的新型火灾预警传感器。该传感器对异常高温 (350°C) 和火灾的报警时间分别为 8 s 和 4 s。垂直燃烧试验 (VFT) 后, 其炭化长度为 7.8cm, 总热释放速率 (THR) 也降低了 50%以上, 表明该涂层能赋予棉织物一定的阻燃性能和火灾预警响应功能。Zheng 等^[50]采用磷化处理和聚苯胺改性策略设计并构建了基于生物质的碳纳米纤维 (CNFs)。优化后的 CNFs 热敏传感器响应约 2 s, 在火焰中至少能持续工作 5 min。Zhu 等^[51]采用层层自组装将羧甲基壳聚糖 (CCS)/胺化碳纳米管 (ACNTs) 整理到在棉织物表面, 制备出高灵敏度的火灾预警传感器 (HFSFPS)。CSS 和 ACNTs 形成的协同阻燃层有效阻隔了火的传播, 燃烧后形成的电子传输路径引发了与碳化 CSS 接触的 ACNTs 的热敏行为, 火灾预警传感器的电阻下降, 在 3s 内触发火灾预警响应。

MXene 是具有优秀导电性能、优异机械性能、良好热稳定性的二维材料。由 Drexel 大学的研究者在 2011 年首次发现, 自此在功能材料领域得到了广泛的研究应用^[52]。受热氧化后的 MXene 材料在电阻变化上表现出良好的循环性, 因此被认为是制备可重复使用火灾预警传感器的良好选择^[53]。Zeng 等^[54]采用层层自组装的方法将 MXene、单宁酸 (TA) 和氯化钙 (CaCl₂) 浸涂到棉织物上, 制备了多功能 MXene 涂层棉织物 (HTE@CF)。研究发现 HTE@CF 具有准确的温度响应和灵敏的火灾预警性能, 当被点燃后, 它会在 3 s 内迅速触发火灾报警系统。更重要的是, HTE@CF 具有出色的阻燃性, 其 LOI 值高达 35.3%, 在火焰中燃烧 60 s 结构仍保持稳定。He 等^[55]通过湿法纺丝技术制备了一种由 MXene/银纳米线 (Ag NWs)/芳纶纳米纤维 (ANFs) 气凝胶纤维实现的可穿戴自供电火灾预警电子纺织品 (MAA e-textile)。MAA e-textile 可以集成到消防服中, 能实现在 100-400°C 的宽范围温度传感。MAA 电子纺织品具有在燃烧后 1.6 s 内快速报警的火灾预警性能并且能重复使用; 同时, 由于 MXene 与 ANFs 之间的协同炭化作用, MAA 纤维具有优异的阻燃性能, 其 pHRR 比 ANFs 气凝胶纤维降低了 80%。Wang 等^[56]采用层层组装的方法, 将 MXene 纳米片与羧甲

基壳聚糖 (CCS) 复合, 制备了一种具有感温、防火、压阻和焦耳加热性能的新型高防火安全棉织物 (简称 MXene / CCS @ CF)。其在燃烧时, 可在 10s 内重复触发火灾报警系统。同时, MXene 与 CCS 之间的协同炭化作用提升了织物的阻燃性能, 其 LOI 高达 45.5%。垂直燃烧炭长仅为 33 mm, pHRR 降低了 66%以上。Xue 等^[57]报道了一种以 MXene 为基础的仿生软致动器, 同时能显示出与角度无关的结构颜色。将胶体 SiO₂ 纳米粒子组装到 MXene 薄膜上, 然后真空辅助渗透聚偏二氟乙烯到间隙。由此产生的软致动器表现鲜艳的, 与角度无关的结构颜色; 以及超快的驱动和恢复速度 (最大曲率为 0.52 mm⁻¹ 可以在 1.16 s 内实现, 恢复时间约为 0.24 s), 以响应丙酮蒸汽。该研究有望为传感器与结构色结合研发仿生多功能传感器的开发提供新的思路。

1.4 尼龙织物阻燃

尼龙 66 具有优异的力学性能和加工性能, 具有较高的强度、韧性、刚性, 低摩擦系数、耐化学稳定性以及良好的耐磨性, 被广泛应用于航空航天、仪表、汽车、电子电气等领域^[58]。在纺织领域同样应用广泛, 如生活家居用品、工业用布等。但尼龙在常温常压下接触火源后容易发生燃烧, 并伴随熔滴, 导致火灾蔓延, 造成人员死亡和财产损失^[59,60]。针对提高尼龙 66 织物的阻燃性能, 国内外研究者基于共混、共聚和表面阻燃等阻燃方法进行了大量研究。

1.4.1 磷氮系阻燃剂在尼龙阻燃处理中的应用

李超等^[61]制备了二乙基次膦酸化乙基亚磷酸铝的新型有机磷阻燃剂, 并将新型阻燃剂添加到尼龙 6 (PA6) 中制备复合材料, 结果显示, 在 PA6 复合材料中, 仅添加 12 wt% 的二乙基次膦酸化乙基亚磷酸铝就能够达到 UL94-V0 阻燃等级。刘杰等^[62]制备了一种新型磷氮协效阻燃剂, 通过挤出造粒共混制备尼龙阻燃母粒, 采用熔融纺丝, 制备出阻燃改性 PA6 纤维。结果表明, PA6 的 LOI 随着阻燃剂添加量而增大, 当添加量达到 12% 时, LOI 达到 31.5%, 极大地提高了 PA6 的阻燃性能。但加入阻燃剂后, PA6 纤维的拉伸断裂强度有一定程度的下降, 增加的量越大, 拉伸强度下降越明显。Chen 等^[63]通过苯乙烯的乳液聚合成功制备了聚苯乙烯纳米球包覆的红磷阻燃剂 (PSNS@RP)。研究了 PSNS@RP 对聚酰胺 66 (PA66) 阻燃性和热稳定性的影响。其极限氧指数 (LOI) 从 24.8% 提高到 34.2%。阻燃等级提升至 UL94 V-0。pHRR 从 1444.5

降低到 420.9 kWm^{-2} , THR 从 145.8 降低到 94.2 MJm^{-2} , 总发烟量 (TSP) 也降低了 35%。因此, 合成后的 PSNS@RP 对 PA66 具有优异的阻燃和抑烟性能。Zhang 等^[64]以 APP 用石墨氮化碳改性以合成氮磷阻燃剂 (CN@APP), 然后应用于生物基 PA56。结果表明, PA56/CN@APP 达到 UL 94 V-0 等级和 LOI 值为 31.7%。与纯 PA56 相比, PA56/CN@APP2 的 pHRR 和 THR 急剧降低了 35.3%, 炭产量增加了 874%。此外, PA56/CN@APP2 的峰值发烟率 (pSPR) 和量 TSP 分别比纯 PA56 低 33.0%和 21.8%。吕成等^[65]通过 P-C 共价键将含磷基团(DDP)引入到其大分子链中, 合成了第一种天然阻燃剂热塑性聚酰胺弹性体 TPAE。在 DDP 含量仅为 4%时, TPAE 的 UL-94 就达到 V-0 等级。

1.4.2 生物基阻燃剂在尼龙阻燃处理中的应用

近几年, 在全球范围的绿色潮流下, 生物基阻燃剂以其绿色、可再生和来源广的特性而被广泛引用阻燃领域^[66]。DNA、蛋白质、CS、PA、TA 等被研究用于纺织品的阻燃整理^[67]。Jin 等^[68]以植酸、季戊四醇和硫脲为主要原料, 采用浸渍法在聚酰胺 6 (PA6) 织物上制备了膨胀阻燃涂层。结果显示, 在 P(2.2%)和 S(3.4%)含量较低的情况下, 消除了 PA6 织物的熔滴现象, 具备优异的阻燃性能。此外, 阻燃涂层对 PA6 织物的力学性能影响较小。Liu 等^[69]制备了一种含硼生物基阻燃剂(PBN), 并将其与植酸结合应用于尼龙/棉混纺织物。结果显示, 在 PBN 的作用下, 织物的阻燃性显著提高。其 pHRR 和 TSP 降低了 46.0%和 71.8%。阻燃剂中的多聚磷酸加速了残炭的形成, 而陶瓷硼结构则保留在残炭中, 稳定了残炭层。Kundu 等^[70]采用全生物基聚电解质在聚酰胺 66 织物上沉积膨胀型 (CS-PACS-OSA) n 纳米涂层, 以赋予阻燃性能。垂直火焰测试表明处理后的样品可以阻止熔滴滴落。与未处理的样品相比, 所有涂层的样品都显示出较低的 pHRR 值。Kundu 等^[71]制备了磷酸化壳聚糖 (PCS), 采用接枝聚合的方法将 PCS 处理到聚酰胺 66 表面, 再以 (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷 (APTES) 通过溶胶-凝胶法对其进行改性。结果表明, PA6.6-PCS-4W-SG 的峰值热释放速率的降低了 30%。PCS 和 APTES 同时处理的 PA6.6 织物能阻止熔滴滴落, 达到 V-1 等级。虽然处理后的尼龙织物的 LOI 值可以达到 24.3%, 但阻燃性能并不令人满意。Kulkarni 等^[72]报道了一种新的表面功能化方法, 利用生物基材料, TA 和 PA 的协同组合, 来提升尼龙/棉织物的阻燃性能。结果表明功

能化对尼龙/棉织物的热稳定性和燃烧性能产生了积极影响；此外，TA 还具有优异的抗菌和防紫外线（UV）性能^[73-76]。目前已有研究报道了生物基阻燃剂用于尼龙 66 织物阻燃，但其阻燃性能还不够理想。且基于尼龙织物基具有阻燃和火灾预警响应性能的功能织物还未见有研究报道。

1.5 研究目的、内容及创新点

1.5.1 研究目的

本研究针对生物基阻燃剂在尼龙 66 织物阻燃处理效果不佳的问题，以及基于尼龙 66 的阻燃和火灾预警响应功能织物还未有研究，提出了以 PA、TA 等为生物基阻燃剂，基于后整理的方法制备阻燃抗菌抗紫外尼龙 66 织物，研究阻燃涂层对其性能的影响；以 PA、TA、CS 等为生物基阻燃剂，与 GO、CNTs 等碳基纳米材料，制备阻燃火灾预警尼龙 66 织物，研究阻燃预警体系对其性能的影响；引入 SiO₂ 结构色研究其对阻燃火灾预警织物颜色性能的影响，以期制备具有三明治结构的多功能尼龙 66 织物，通过本论文的研究将实现以下三个研究目标：

（1）研究生物基阻燃剂用量、表面处理剂用量和层层自组装层数对其阻燃性能、抗菌性能和抗紫外性能的影响，预期获得具有优异阻燃抗菌抗紫外性能的的尼龙 66 织物。

（2）研究阻燃火灾预警涂层对其阻燃性能和火灾预警响应性能的影响，制备具有高灵敏火灾预警响应且能长时间持续响应的阻燃火灾预警尼龙 66 织物。

（3）基于阻燃火灾预警尼龙 66 织物，引入 SiO₂ 结构色微球制备具有三明治结构的多功能尼龙 66 织物，预期获得具有优异阻燃和火灾预警响应功能的多功能结构色尼龙织物。

1.5.2 主要研究内容

以 PA、TA 为生物基阻燃剂，通过后整理对尼龙 66 织物进行阻燃处理，研究对尼龙 66 织物阻燃性能的影响。采用 GO、CNTs 等碳基纳米材料与 PA、TA、CS 等生物基阻燃剂基于后整理的方法处理尼龙织物制备阻燃火灾预警尼龙 66 织物，研究其阻燃性能和火灾预警响应性能。最后研究在阻燃火灾预警尼龙 66 织物上构建 SiO₂ 结构色，制备具有三明治结构的多功能尼龙 66 织物，研究其阻燃和火灾预警响应性能及在辐射致冷方面的应用。

（1）生物基阻燃尼龙 66 织物的制备及其性能研究

以 PA、TA 等为生物基阻燃剂，采用后整理的方法对尼龙 66 织物进行阻燃整理，在 TA/PA 阻燃体系中引入聚乙烯亚胺，在尼龙 66 织物表面构建 TA/PA/PEI 阻燃体系。研究 TA/PA/PEI 阻燃体系对阻燃尼龙 66 织物阻燃性能的影响；研究 PEI 对阻燃尼龙 66 织物阻燃耐久性的影响、研究 TA 对阻燃尼龙 66 织物抗菌和抗紫外性能的影响，对其阻燃性能、阻燃耐久性、抗菌和抗紫外性能进行研究。

（2）阻燃火灾预警尼龙 66 织物的制备及其性能研究

以 GO、CNTs 等碳基纳米材料与 PA、TA、CS 等生物基阻燃剂基于后整理的方法处理制备阻燃火灾预警尼龙 66 织物。研究阻燃预警体系对其阻燃性能和火灾预警响应性能的影响，对其阻燃性能和火灾预警响应性能进行研究。

（3）三明治结构多功能尼龙 66 织物的制备及其性能研究

以 GO、CNTs 等碳基纳米材料与 PA、TA、CS 等生物基阻燃剂采用后整理的方法处理制备阻燃火灾预警尼龙 66 织物。基于阻燃火灾预警织物，以 SiO_2 纳米微球采用雾化沉积的方式，在其表面构建结构色，制备具有三明治结构的多功能尼龙 66 织物。研究阻燃预警体系对其阻燃性能和火灾预警响应性能的影响；研究结构色微球的粒径和沉积时长对结构色显色的影响。对多功能尼龙 66 织物的阻燃性能、火灾预警响应性能、辐射致冷性能，对微球的形貌、粒径和反射率进行研究。

1.5.3 创新点

基于上述内容的研究，本论文具有以下创新点：

（1）以 PA、TA、CS 等为生物基阻燃剂，以 GO、CNTs 等为碳基纳米材料，制备兼具阻燃和火灾预警响应性能的尼龙 66 织物。

（2）基于阻燃火灾预警尼龙 66 织物，将 SiO_2 纳米微球通过雾化沉积的方式在阻燃火灾预警尼龙 66 织物表面构建结构色，制备具有三明治结构的多功能尼龙 66 织物，探讨其在辐射致冷方面的应用，为多功能纺织品的研究与应用提供新思路。

第 2 章 生物基阻燃尼龙 66 织物的制备及其性能研究

2.1 引言

尼龙织物具有优异的耐磨性、高强度和耐化学稳定性，被广泛用于航空航天、汽车、电子电器、军事、家居装饰等领域^[58]。但它也具有不可忽视的缺点，如光稳定性差，在长时间的高温环境中容易氧化，导致尼龙织物变色和变脆^[77]。此外，尼龙具有高可燃性，以及燃烧过程中的熔滴造成了潜在的安全隐患^[59,60]。因此，提高尼龙织物的阻燃性能和耐光性具有重要意义。目前，合成纤维织物的阻燃方法主要有共混法、共聚法和后整理法^[78,79]。在上述方法中，后整理法因其工艺简便和成本较低而被广泛使用^[80,81]。常用的阻燃后整理方法包括轧-烘-焙、涂层、层层自组装、溶胶-凝胶和接枝改性等方法^[82-85]，其中轧-烘-焙是应用最广泛的后整理方法。近年来，随着人们环保意识的增强，绿色环保阻燃剂已成为阻燃领域的重要发展方向^[66,86,87]，如 DNA、蛋白质、壳聚糖（CS）、植酸（PA）和单宁酸（TA）等^[3,67,88]。PA 是一种天然有机磷化合物，磷含量高达 28wt%，被誉为“绿色”化合物，是一种优良的生物基阻燃剂。TA 作为生物基多酚可以作为碳源，已有研究证实 TA 与含磷酸源能起到良好的协同效应^[89,90]。此外，TA 还具有优异的抗菌和抗紫外性能^[91-94]。

本章研究采用生物基 PA 和 TA 采用后整理的方法对尼龙 66 织物进行多功能改性，以期赋予尼龙 66 织物阻燃、抗菌和抗紫外性能。并进一步研究在上述阻燃体系中引入聚乙烯亚胺（PEI），预期可以与 PA 形成不溶性聚合物提高阻燃耐久性，研究对其阻燃耐久性的影响。。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料：尼龙牛津纺织物（130 g/m²），浙江千寻纺织有限公司。

主要化学试剂如表 2-1 所示。

表 2-1 化学试剂

Table 2-1 Chemical Reagents

试剂名称	等级及说明	生产厂家
植酸	50%溶液	黄山市歙县兴诚植酸有限公司
单宁酸	AR	上海麦克林生物化学试剂有限公司
聚乙烯亚胺	M.W.10,000, 99%	上海阿拉丁科技股份有限公司
氢氧化钠	96%片状	广东利美化工有限公司
十二烷基硫酸钠	AR	上海阿拉丁科技股份有限公司
冰乙酸	99.8%	上海易恩化学技术有限公司
洗衣粉	-	自购

2.2.2 实验仪器

主要实验仪器如表 2-2 所示

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experimental Instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9420A	上海一恒科学仪器有限公司
极限氧指数测试仪	JF-3	南京江宁分析仪器有限公司
垂直燃烧测试仪	YG815A	温州方圆仪器有限公司
场发射扫描电镜	S-4800	日本日立公司
热重分析仪	Netzsch STA 449 F3	德国 NETZSCH/耐驰公司
锥形量热仪	6810	英国消防测试技术有限公司
紫外线透过率测试仪	YG 902 C	宁波大禾仪器有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司

2.2.3 实验方法

(1) 尼龙 66 织物单宁酸处理

将适量的 TA 加入去离子水中，搅拌至充分溶解，配制成 10% 的 TA 溶液。向该溶液中加入十二烷基硫酸钠（0.04 g）和冰乙酸（20 g）以调节 pH 至 3.5。然后将 TA 溶液加热至 40 °C，并将尼龙 66 织物浸入 TA 溶液中处理 30 min，然后以 1 °C/min 的升温速率加热至 100 °C，并在该温度下处理 60 min。之后，将其在 60 °C 的去离子水中洗涤 2 min，并在 80 °C 下烘干 30 min。

(2) 尼龙 66 织物阻燃处理

将 50% PA 溶液用去离子水稀释制备 20%PA 溶液。将适量 PEI 加入到去离子水中，制备 3% PEI 溶液。将 TA 处理后的尼龙 66 织物在 20% 的 PA 溶液中浸泡 3 h，使尼龙 66 织物与 PA 充分结合，然后在 80 °C 下烘干 30 min。将处理后的尼龙 66 织物在 3%PEI 溶液中浸渍 3 min，经轧车轧压后尼龙 66 织物的带液

率为 60~70%，然后在 120 °C 下烘 10 min。将处理后的尼龙 66 织物在 20% 的 PA 溶液中浸泡 3 min，经轧车轧压后尼龙 66 织物的带液率为 60~ 70%，然后在 120 °C 下烘 10 min。重复上述浸-轧-烘处理过程 2 次和 4 次，处理的尼龙 66 织物分别命名为 TA/PA/PEI-2 和 TA/PA/PEI-4。未经 TA 处理的尼龙 66 织物分别命名为 PA/PEI-2 和 PA/PEI-4。阻燃处理工艺及尼龙 66 织物、TA、PA、PEI 之间的相互结合如图 2-1 所示。

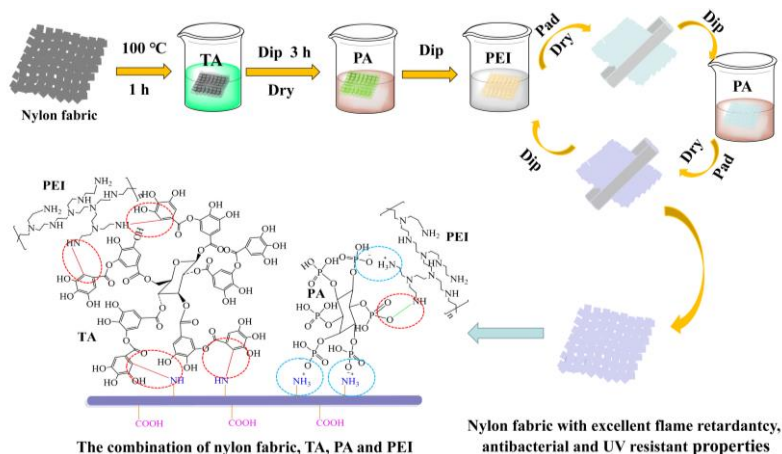


图 2-1 尼龙 66 织物的阻燃处理工艺及尼龙 66 织物与 TA、PA、PEI 的之间的相互结合
Fig. 2-1 Flame retardant treatment process of nylon 66 fabrics and the combination of nylon 66 fabrics with TA, PA and PEI

2.2.4 性能测试及表征

(1) 傅里叶变换红外光谱测试 (FTIR)

将充分干燥至质量恒定的试样剪碎与溴化钾混合，经压片机制成薄片后测量其红外光谱图，测试范围 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 扫描电镜测试

通过日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察阻燃处理前后的尼龙 66 织物和垂直燃烧后残炭的外观形貌。

(3) 阻燃性能测试

采用 JF-3 型氧指数测定仪，参照 GB /T 5454—1997 《纺织品燃烧性能试验 氧指数法》，测定其极限氧指数 (LOI) 值。

采用 YG(B)815D-I 织物阻燃性能测试仪，参照 GB /T 5455—1997 《纺织品燃烧性能试验垂直法》，测定织物的损毁长度、续燃和阴燃时间。

采用锥形量热仪，按照 ISO 5660-1:2002 《耗氧量法测定材料释热及烟雾释放速率方法》测试样品的燃烧性能。

(4) 热稳定性性能测试

剪取 5 mg 左右测试样, 采用德国 Netzsch STA 449 F3 型微机差热天平分别测试在空气和氮气气氛下的热失重, 测试温度范围为室温至 800°C, 气体流速为 20 mL/min, 升温速率为 20 °C/min。

(5) 阻燃耐久性能测试

参照 AATCC124-2006 《多次家庭洗烫后织物的外观》标准测试, 洗衣粉 2 g/L, 浴比 1:30, 温度 49 °C, 时间 30 min, 60 °C 烘干, 洗 4 次, 测定洗后 LOI, 评价其阻燃耐久性。

(6) 抗菌性能测试

参照 GB/T20944.3-2008 《纺织品抗菌性能的评价》中振荡法抗菌测试方法测试抗菌试样的抑菌率。

(7) 抗紫外性能测试

根据 GB/T 18830-2009 标准, 在 YG 902 C 紫外线透过率测试仪上测试尼龙 66 织物的紫外线防护性能。

2.3 结果与讨论

2.3.1 处理前后尼龙 66 织物 FTIR 测试

对处理前后的尼龙 66 织物进行 FTIR 光谱测试, 如图 2-2 所示。

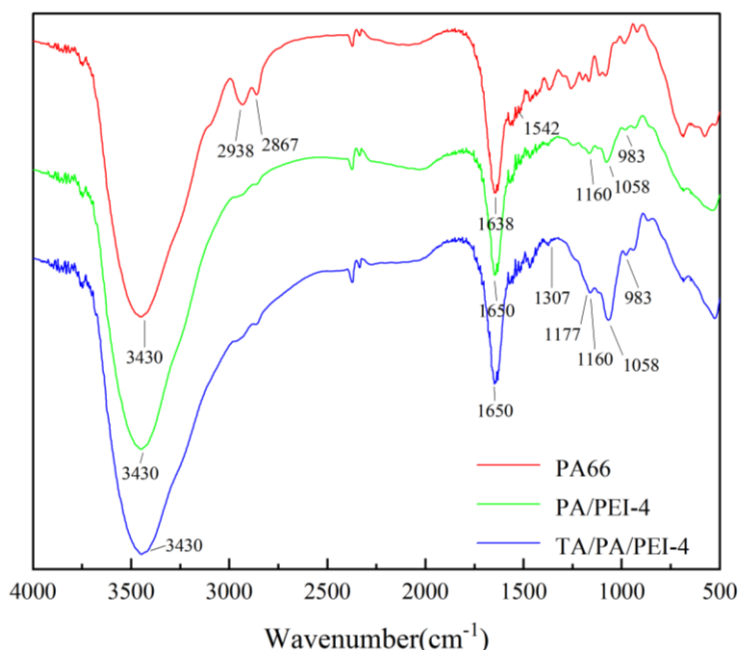


图 2-2 处理前后尼龙 66 织物的 FTIR 曲线

Fig. 2-2 FTIR curves of nylon 66 fabric before and after treatment

由图 2-2 可知, PA66 的红外光谱曲线中 3400 cm^{-1} 处的吸收峰对应于胺基, 2938 和 2867 cm^{-1} 处的吸收峰对应于亚甲基。 1638 cm^{-1} 处的吸收峰归属于由 $\text{C}=\text{O}$ 键引起的酰胺 I。 1542 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{N}-\text{H}$ 键的酰胺 II 伸缩振动吸收峰^[95]。经处理的尼龙 66 织物 (PA/PEI-4 和 TA/PA/PEI-4), 存在 1650 cm^{-1} 处的新特征吸收峰为 PEI 的 $\text{N}-\text{H}$ 键的吸收峰。在 1160 、 1058 和 983 cm^{-1} 处出现了新的特征吸收峰为 PA 的 $\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{P}-\text{C}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 键的特征吸收峰。以上结果表明 PA 和 PEI 已成功地附着到尼龙 66 织物上。TA/PA/PEI-4 曲线中在 1307 cm^{-1} 和 1177 cm^{-1} 处出现的新吸收峰为 TA 与 -NH_2 形成 -C-NH-C 的振动吸收峰, 结果表明 TA/PA/PEI-4 中 TA 与尼龙织物和 PEI 形成了共价键。结果表明, PA、TA 和 PEI 之间通过共价键结合在尼龙 66 织物上形成了多功能涂层。

2.3.2 处理前后尼龙 66 织物表面形貌

通过扫描电子显微镜观察处理前后尼龙 66 织物的外观形貌, 如图 2-3 所示。

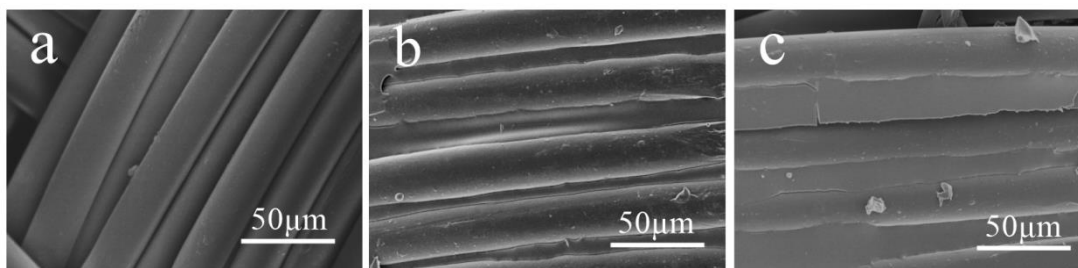


图 2-3 处理前后尼龙 66 织物的外观形貌 (a) PA66、(b) PA/PEI-4、(c) TA/PA/PEI-4

Fig. 2-3 Surface morphology of nylon 66 fabrics before and after treatment

(a) PA66, (b) PA/PEI-4, (c) TA/PA/PEI-4

由图 2-3 可知, PA66 纤维的表面形态光滑, 并且纤维清晰可见。处理后的尼龙 66 纤维表面覆盖了一层涂层, 纤维发生粘合。结果表明在尼龙 66 织物上形成了 PA/TA 多功能涂层。

2.3.3 尼龙 66 织物阻燃性能

多功能处理前后尼龙 66 织物的 LOI 值和垂直燃烧性能如表 2-3 所示。尼龙 66 织物垂直燃烧后的照片如图 2-4 所示。

表 2-3 处理前后尼龙 66 织物的阻燃性能

Table 2-3 Flame retardancy of nylon 66 fabric before and after treatment

试样	加上量(%)	LOI (%)	垂直燃烧测试			熔滴现象	4 次水洗后 LOI (%)
			损毁长度 (cm)	续燃时间 (s)	阴燃时间 (s)		
PA66	-	24.0	14.0	0	0	严重	-
PA/PEI-2	56.2	27.5	17.0	20	0	少量	24.5
PA/PEI-4	81.7	38.5	11.0	8	0	无	26.5
TA/PA/PEI-2	57.5	29.0	16.5	18	0	少量	25.7
TA/PA/PEI-4	85.8	39.0	10.0	4	0	无	29.0

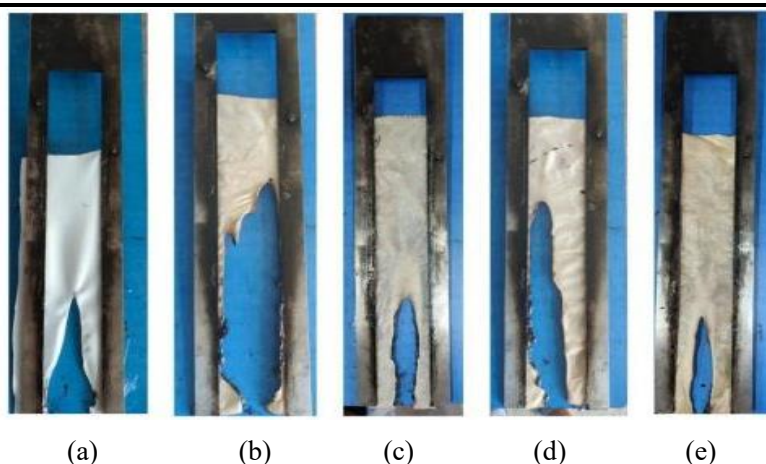


图 2-4 尼龙 66 织物处理前后垂直燃烧后图片

(a) PA66、(b) PA/PEI-2、(c) PA/PEI-4、(d) TA/PA/PEI-2、(e) TA/PA/PEI-4

Fig. 2-4 Photos of nylon 66 fabrics after the vertical burning test

(a) PA66, (b) PA/PEI-2, (c) PA/PEI-4, (d) TA/PA/PEI-2, (e) TA/PA/PEI-4

由表 2-3 和图 2-4 可知, PA66 的 LOI 仅为 24.0%, 其垂直燃烧损毁长度为 14 cm, 且熔滴现象严重。经处理后, 尼龙 66 的阻燃性能得到明显改善, 尼龙 66 织物的 LOI 值随 PA/PEI 处理次数的增加而增加, PA/PEI-4 和 TA/PA/PEI-4 的 LOI 分别提高至 38.5%和 39%, 损毁长度分别为 11 cm 和 10 cm, 且没有熔滴产生。如图 2-4 所示, 尼龙 66 织物的损毁长度随着 PA/PEI 处理次数的增加而减小。PA/PEI-2 和 TA/PA/PEI-2 的损毁长度虽然比未处理的尼龙 66 织物大, 但它们的熔滴现象明显减弱。经 4 次洗后, PA/PEI-4 和 TA/PA/PEI-4 的 LOI 值均大于 26%, 尤其是 TA/PA/PEI-4 的 LOI 值大于 29%, 表明其具有优良的阻燃耐久性。其原因可能是 PEI 与 TA、PA 和尼龙 66 织物形成了强的共价键结合和静电引力作用, 如图 2-1 所示。

对处理前后尼龙 66 织物的燃烧性能采用锥形量热测试, 结果如图 2-5 和表

2-4 所示。

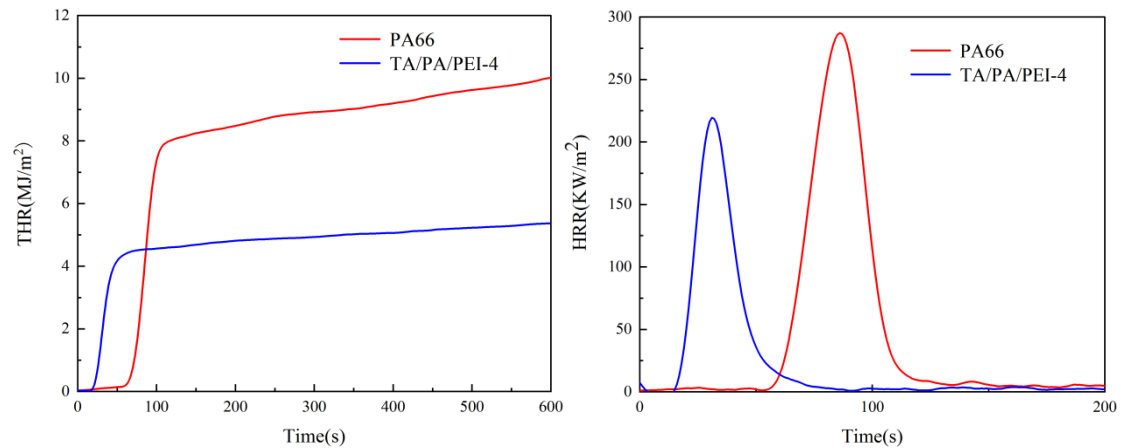


图 2-5 整理前后尼龙 66 织物的 HRR 和 THR

Fig. 2-5 HRR and THR of the nylon 66 fabrics before and after treatment

表 2-4 处理前后尼龙 66 织物的 CCT 数据

Table 2-4 CCT data of nylon 66 fabrics before and after treatment

样品	TTI (s)	TTF (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	av-EHC (MJ/kg)	CO ₂ /CO	残留量 (%)
PA66	56	131	289.25	10.05	15.70	71.43	0
TA/PA/PEI-4	18	70	227.84	5.38	13.99	35.40	22.60

由图 2-5 和表 2-4 可知, TA/PA/PEI-4 的点燃时间 (TTI) 和火焰熄灭时间 (TTF) 分别为 18 s 和 70 s, 其燃烧提前, 但总燃烧时间减少。其热释放速率峰值 (pHRR) 为 227.84 kW/m², 低于 PA66 的 289.25 kW/m²。TA/PA/PEI-4 的总热释放量 (THR) 从未处理的 10.05 MJ/m² 显著降低到 5.38 MJ/m²。TA/PA/PEI-4 的 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙 66 降低了 21.23% 和 46.47%。结果表明, 尼龙 66 织物经多功能整理后, 其火灾危险性明显降低。TA/PA/PEI-4 的平均有效燃烧热 (av-EHC) 为 13.99 MJ/kg, 低于未处理尼龙 66 的 15.70 MJ/kg。表明可燃挥发物的燃烧程度降低。TA/PA/PEI-4 体系的 CO₂/CO 由未处理尼龙 66 织物的 71.43 降低到 35.40。其原因可能是不完全燃烧抑制了 CO 向 CO₂ 的转化, 从而证实了多功能涂层对尼龙 66 织物的气相阻燃作用。TA/PA/PEI-4 的残留量为 22.60%, 未处理尼龙 66 织物无残留。结果表明, 多功能涂层能促进尼龙 66 织物形成稳定的炭, 表现出明显的凝聚相阻燃作用。

2.3.4 尼龙 66 织物热稳定性能

对处理前后尼龙 66 织物分别测定空气和氮气气氛下热失重过程, 如图 2-6 和表 2-5 所示。

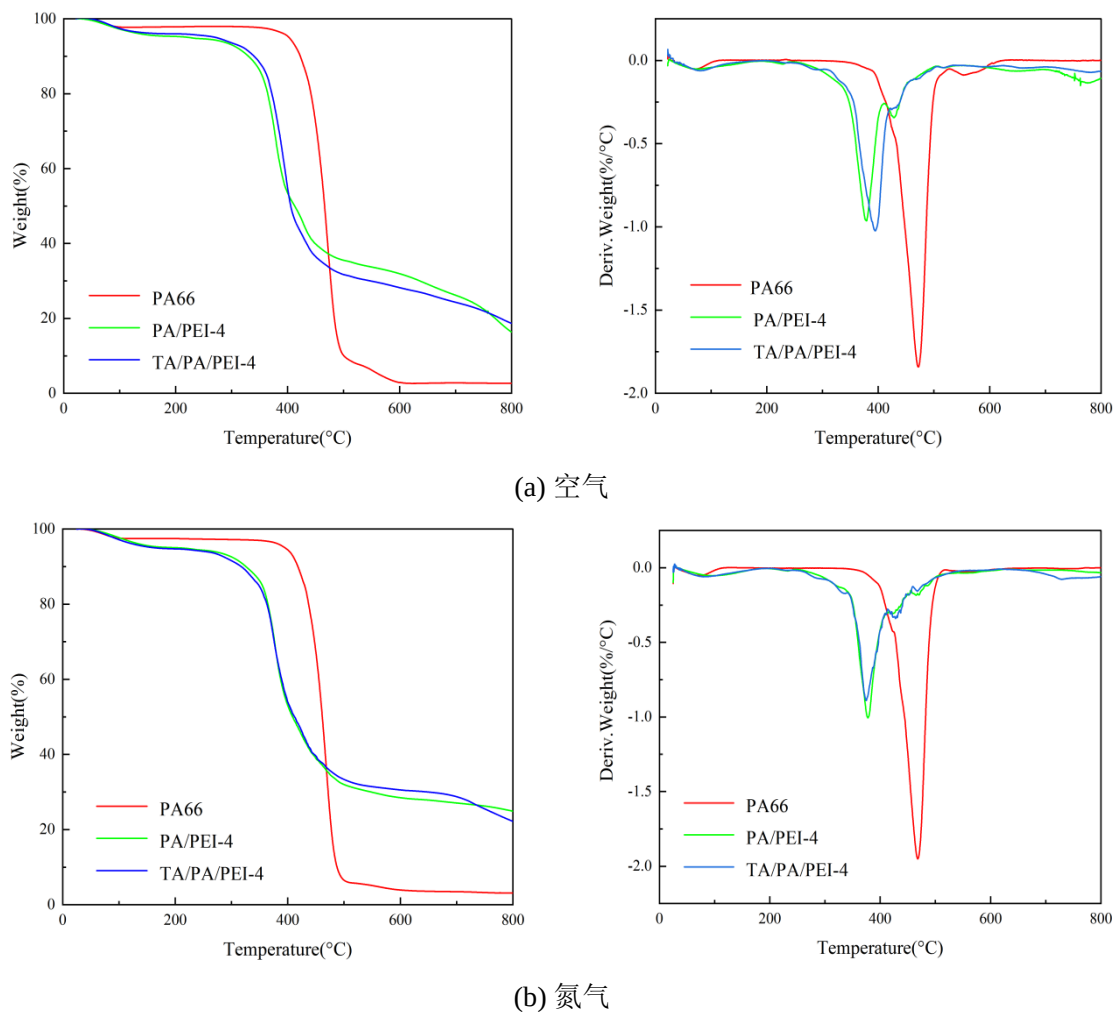


图 2-6 处理前后尼龙 66 织物不同气氛下 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2-6 TG and DTG curves of nylon 66 fabrics before and after treatment under different atmospheres

表 2-5 处理前后尼龙 66 织物 TG 分析数据

Table 2-5 TGA data of nylon 66 fabrics before and after treatment

气氛	试样	T ₋₁₀ (°C)	第一阶段		第二阶段		700°C 残炭量 (%)
			T _{1max} (°C)	R _{1max} (%/°C)	T _{2max} (°C)	R _{2max} (%/°C)	
空气	PA66	422.6	471.9	1.84	553	0.087	2.77
	PA/PEI/4	333.4	378.8	0.96	776	0.135	26.37
	TA/PA/PEI/4	341.2	395.1	1.02	782	0.072	24.35
氮气	PA66	417.9	467.9	1.95	-	-	3.47
	PA/PEI/4	326.2	377.7	1.01	-	-	27.09
	TA/PA/PEI/4	317.9	375	0.89	-	-	28.78

T_{-10%}为 10%质量损失对应的温度；T_{max} 为最大质量损失速率对应温度；R_{max} 为最大质量损失速率。

由图 2-6 和表 2-5 可知, PA66 在空气气氛下有两个失重阶段。第一失重阶段是由尼龙 66 分解形成小分子和炭残留物引起的。第二失重阶段为不稳定残炭发生氧化降解所致。处理后尼龙织物的 $T_{-10\%}$ 、 $T_{1\max}$ 和 $R_{1\max}$ 较未处理尼龙 66 织物显著降低。处理后的尼龙 66 织物的 $T_{2\max}$ 和 $R_{2\max}$ 略高于 PA66 的。PA/PEI-4 和 TA/PA/PEI-4 在 700 °C 下的残炭量分别为 26.37%和 24.35%, 而未处理的残炭量仅为 2.77%。结果表明, PA/PEI 和 TA/PA/PEI 涂层能促进尼龙 66 织物成炭。在 N_2 气氛下, 未处理和处理后尼龙 66 织物都仅有一个失重阶段。处理后尼龙 66 织物的 $T_{-10\%}$ 、 $T_{\max}$ 和 $R_{\max}$ 均显著低于未处理的尼龙 66 织物。残炭量从 3.472%增加到 27.09%和 28.78%。PA/PEI 和 TA/PA/PEI 涂层具有促进尼龙 66 织物成炭的作用。因此, 尼龙 66 织物上的 PA/PEI 涂层和 TA/PA/PEI 涂层都可以通过凝聚相作用通过促进稳定炭的形成而发挥作用。

2.3.5 尼龙 66 织物残炭 SEM

通过 SEM 观察处理前后尼龙 66 织物燃烧后残炭的形貌, 如图 2-7 所示。

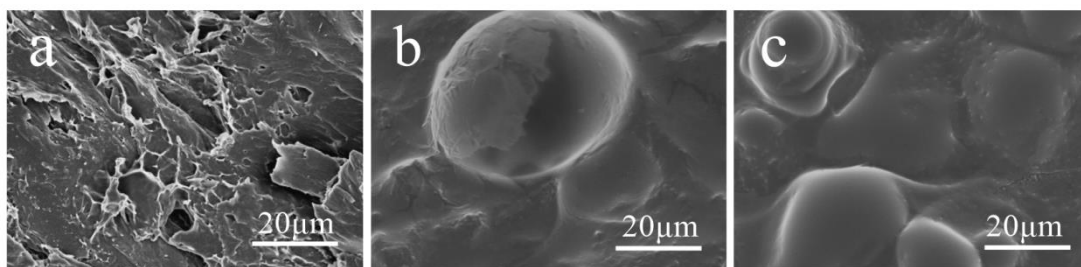


图 2-7 燃烧后尼龙 66 织物的炭残留的外观形貌(a) PA66、(b) PA/PEI-4、(c) TA/PA/PEI-4

Fig. 2-7 Appearance and morphology of char residue on nylon 66 fabrics after burning

(a) PA66, (b) PA/PEI-4, (c) TA/PA/PEI-4

如图 2-7 所示, PA66 的残炭表面存在裂纹和孔洞。与未处理尼龙 66 织物相比, 处理后尼龙 66 织物的残炭表面形貌发生了明显的变化, 处理后尼龙 66 织物的残炭连续、完整。PA/PEI-4 和 TA/PA/PEI-4 残炭表面存在大量气泡, 这些气泡是由 PA/PEI 和 TA/PA/PEI 涂层产生的不燃气体的膨胀作用形成的。因此, TA、PEI 和 PA 可以形成膨胀阻燃体系 (IFR), 通过 IFR 作用发挥阻燃作用。

2.3.6 抗菌和抗紫外性能

处理前后尼龙 66 织物的抗菌和抗紫外性能如表 2-6 所示。

表 2-6 处理前后尼龙 66 织物的抑菌率及抗紫外性能

Table 2-6 Antibacterial rate and UV protection of nylon 66 fabrics before and after treatment

样品	抑菌率(%)		紫外线防护性能		
	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	UPF	T(UVA)%	T(UVB)%
PA66	40	19	12.105	18.52	6.22
PA/PEI/2	81.25	98.62	12.429	12.98	6.46
PA/PEI/4	90.23	97.93	12.232	12.4	6.64
TA/PA/PEI/2	99.93	99.87	154.63	5.79	0.15
TA/PA/PEI/4	91.43	98.92	264.82	2.98	0.16

由表 2-6 可知, PA66 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 19%和 40%。PA/PEI-2 和 PA/PEI-4 对大肠杆菌的抑菌率分别提高到 98.62%和 97.93%, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率分别提高到 81.25%和 90.23%。TA/PA/PEI-2 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 99.87%和 99.93%。PA 具有较强的酸性, 表现出一定的抗菌性能, 不利于细菌生长。且 TA 作为一种植物多酚类物质, 能破坏细菌细胞膜, 抑制细菌活性, 常被用作天然抗菌剂。因此, TA/PA 体系可以显著提高尼龙 66 织物的抗菌性能。PA66 的 UPF 值为 12.105, 其 T (UVA) 和 T (UVB) 分别为 18.52%和 6.22%。PA/PEI-2 和 PA/PEI-4 的 UPF 值与未处理尼龙 66 织物的几乎相同, T (UVA) 值略有降低至 12~ 13%, 而 T (UVB) 值略有上升。结果表明, 尼龙 66 织物经 PA/PEI 涂层处理后, 其抗紫外性能未得到改善。而 TA/PA/PEI-2 和 TA/PA/PEI-4 的 UPF 值显著增加至 154.63 和 264.82, 其 T (UVA) 和 T (UVB) 值均显著降低, 其中 TA/PA/PEI-4 的 T (UVA) 和 T (UVB) 值分别降低了 2.98%和 0.16%。根据 GB/T 18830-2009 标准, UPF 值大于 40 且 T (UVA) 小于 5%的样品可被认为具有优异抗紫外性能。结果表明, 经 TA/PA/PEI 处理后尼龙 66 织物具有优异的抗紫外性能, 其原因可能是由于 TA 分子中的苯环和羧基具有较强的紫外吸收性能。因此, 采用生物基 PA 和 TA 对尼龙 66 织物进行多功能改性, 可使其具有优异的阻燃、抗菌和抗紫外线性能。

2.4 本章小结

本章采用生物基 PA 和 TA 对尼龙 66 织物进行后整理，制备阻燃抗菌抗紫外尼龙 66 织物。并引入 PEI 以提高阻燃涂层的耐洗性能。处理后的尼龙 66 织物 LOI 达到 39%，pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙 66 降低了 21.23%和 46.47%，且完全消除了熔滴现象，表现出优异的阻燃性能和抗熔滴性能。处理后的尼龙 66 织物经 4 次水洗后的 LOI 仍能达到 29%，表明 TA/PA/PEI 处理后的尼龙 66 织物具有良好的耐水洗性能。热重分析结果表明，TA/PE/PEI 的起始分解温度较未处理尼龙 66 织物明显降低，700 °C时的残炭量是未处理尼龙 66 织物的 8~9 倍，表明阻燃涂层能提高尼龙 66 织物的热稳定性，促进其形成稳定的炭。残炭扫描电镜结果表明 TA/PA/PEI 可以构建 IFR 体系发挥膨胀阻燃作用。TA/PA/PEI 处理的尼龙 66 织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均可达 99%以上，表现出优异的抗菌性能。经 TA/PA/PEI 处理后，尼龙 66 织物的 UPF 值由未处理的 12.105 提高到 264.82，表明尼龙 66 织物经 TA/PA/PEI 处理后的抗紫外性能得到了明显提高。

第3章 阻燃火灾预警尼龙 66 织物的制备及其性能研究

3.1 引言

为了进一步减少火灾带来的危害，一方面需要研究开发具有优异阻燃性能的阻燃剂和简便的阻燃处理方法；另一方面开发高灵敏的火灾报警系统可以作为预防火灾的另一个有效途径。传统的火灾探测报警器存在灵敏度低、响应不及时等问题，例如感烟探测器需要安装在特定位置，可能会导致火焰燃烧很长一段时间后产生大量烟雾才能监测到；感温探测器是通过监测环境温度变化来判断是否发生火灾，当温度变化比较大时，可能会导致误报或漏报。相比之下，基于火灾预警涂层的火灾报警器是与易燃材料直接接触的装置，具有高灵敏高可靠的火灾预警响应性能。在使用过程中可以主动对外界的火灾做出反应，对提高预警效率和可燃材料火灾安全性能方面具有重要的应用价值。近年来采用氧化石墨烯、碳纳米管、MXene 等材料在纺织品上构建具有实时响应的火灾预警传感器^[96]。但目前基于尼龙织物基的火灾预警传感器还尚未见有报道。

本章在上一章采用生物基阻燃剂可赋予其优异阻燃性能基础上，将生物基阻燃剂与 GO、CNTs 等碳基纳米材料结合，采用层层自组装的方法在尼龙织物表面构建具有火灾预警响应的功能涂层，对处理后尼龙织物的阻燃性能和火灾预警响应性能进行研究，预期在赋予尼龙 66 织物优异阻燃性能的同时，赋予其火灾预警响应功能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料：尼龙牛津织物（130 g/m²），浙江千寻纺织有限公司。

主要化学试剂如表 3-1 所示。

表 3-1 化学试剂

Table 3-1 Chemical Reagents

试剂名称	等级及说明	生产厂家
植酸	50%溶液	黄山市歙县兴诚植酸有限公司
氧化石墨烯	-	自制
壳聚糖	90%+粉末	上海泰坦科技股份有限公司
碳纳米管	>90%	上海析研科技服务中心
氢氧化钠	96%片状	广东利美化工有限公司
单宁酸	分析纯	上海麦克林生物化学试剂有限公司

3.2.2 实验仪器

主要实验仪器如表 3-2 所示

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Experimental Instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9420A	上海一恒科学仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限公司
离心机	H1650	湖南湘仪离心机仪器有限公司
冷冻干燥机	LGJ-12	北京松源华兴科技发展有限公司
极限氧指数测试仪	JF-3	南京江宁分析仪器有限公司
场发射扫描电子显微镜	sem3200	国仪量子技术（合肥）股份有限公司
热重分析仪	DTG-60H	日本岛津公司
锥形量热仪	6810	英国消防测试技术有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司

3.2.3 样品制备

(1) 氧化石墨烯的合成

取适量的浓硫酸、硝酸钠和石墨置于烧杯中，在冰浴的条件下超声 30 min。称取适量高锰酸钾在冰浴下缓慢加入上述混合物，磁力搅拌 2 h 后，在 40 °C 下超声 30 min。向混合物中加入去离子水并搅拌均匀后，转移到油浴中 95 °C 反应 30 min。然后向其中加入去离子水和过氧化氢终止反应。搅拌 15 min 后，继续向其中加入 10% 的盐酸溶液得到粗产物。然后用去离子水洗涤，并经过离心去除过量的酸以及副产物，直至上清液变得无色透明。离心洗涤后，通过超声辅助将产物分散在去离子水中，冷冻干燥 48 h 后得到氧化石墨烯。

(2) 阻燃火灾预警尼龙 66 织物（GO/CNTs/PA66）的制备

将尼龙 66 织物，在含有 GO（1.5 g/L）、PA（10 g/L）和 TA（1 g/L）的分

散液中浸渍 t_1 (10 min) 时间后, 80 °C 烘干 10 min, 得到 GO 涂层尼龙 66 织物; 然后将处理后的尼龙 66 织物在含 CNTs (2.5 g/L) 和 CS (4 g/L) 分散液中浸渍 t_2 (5 min) 时间后, 80 °C 烘干 10 min, 得到 GO/CNTs 涂层尼龙 66 织物。完成上述两步视为完成一层涂层处理, 重复完成 30 层制备得到阻燃火灾预警尼龙 66 织物 (GO/CNTs/PA66)。

3.2.4 性能测试与表征

(1) 傅里叶变换红外光谱测试 (FTIR)

参照 2.2.4 (1) 傅里叶变换红外光谱测试 (FTIR)。

(2) 扫描电镜测试

采用国仪量子 sem3200 型场发射扫描电子显微镜观察处理前后的尼龙 66 织物和燃烧后残炭的外观形貌。

(3) 阻燃性能测试

采用 JF-3 型氧指数测定仪, 参照 GB /T 5454—1997 《纺织品燃烧性能试验 氧指数法》, 测定其极限氧指数 (LOI) 值。

采用锥形量热仪, 按照 ISO 5660-1:2002 《耗氧量法测定材料释热及烟雾释放速率方法》测试样品的燃烧性能。

(4) 热稳定性能测试

剪取 5 mg 左右测试样, 采用日本岛津公司 DTG-60H 型微机差热天平分别测试在空气和氮气气氛下的热失重, 测试温度范围为室温至 700 °C, 气体流速为 20 mL/min, 升温速率为 10 °C/min。

(5) 预警性能测试

采用导线将样品两端与电源及预警灯串联成回路, 使用长度为 40 mm 的酒精灯火焰灼烧样品, 样品与酒精灯芯距离为 20 mm, 记录预警灯的响应时间。

(6) 能谱测试

使用国仪量子 sem3200 型场发射扫描电子显微镜配套的射线能量色散谱图分析燃烧后残炭样品表面的元素分布情况。

3.3 结果与讨论

3.3.1 阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面形态及微观结构

对处理前后的尼龙 66 织物进行 FTIR 光谱测试, 如图 3-1 所示。

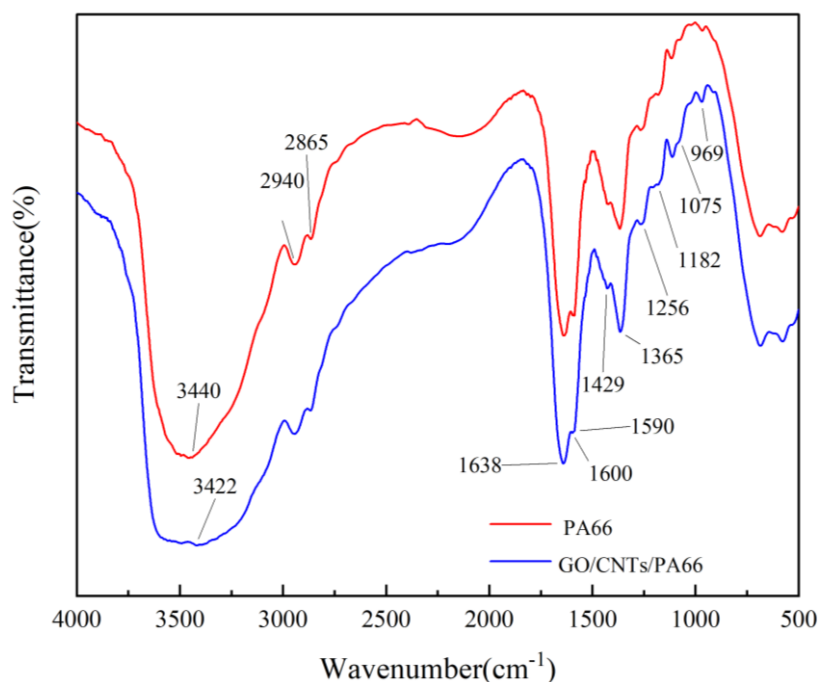


图 3-1 处理前后尼龙 66 织物的 FTIR 曲线

Fig. 3-1 FTIR curves of nylon 66 fabric before and after treatment

由图 3-1 可知, 未处理 PA66 的红外光谱曲线中 3440 cm^{-1} 处的吸收峰对应于胺基, 2940 cm^{-1} 和 2865 cm^{-1} 为亚甲基的特征吸收峰, 1638 cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动引起的酰胺 I 的吸收峰, 1590 cm^{-1} 为 N-H 变形振动引起的酰胺 II 的吸收峰。经处理的 GO/CNTs/PA66 在 3440 和 1256 cm^{-1} 处存在特征吸收峰, 分别为 -OH 和 C-OH 的特征吸收峰^[97], 表明 GO 成功整理到 PA66 上。在 $3400\sim3600\text{ cm}^{-1}$ 处有一个较宽的吸收峰, 这是 -OH 的伸缩振峰以及 TA 中多个酚羟基缔结而成宽的吸收峰^[98]。在 1182 和 969 cm^{-1} 处出现了新的特征吸收峰为 PA 的 P=O 和 P-O 的特征吸收峰。 1600 cm^{-1} 处的 G 峰和 1365 cm^{-1} 处的 D 峰为碳纳米管的特征吸收峰。 1429 cm^{-1} 和 1075 cm^{-1} 为壳聚糖的两个特征吸收峰, 其中 1429 cm^{-1} 为 -CH₂- 的特征吸收峰, 1075 cm^{-1} 为 C-O 键的特征吸收峰^[99-100]。以上结果表明 GO、PA、TA、CS 和 CNTs 已成功地处理到尼龙 66 织物上。

通过扫描电子显微镜观察处理前后尼龙 66 织物的外观形貌, 如图 3-2 所示。

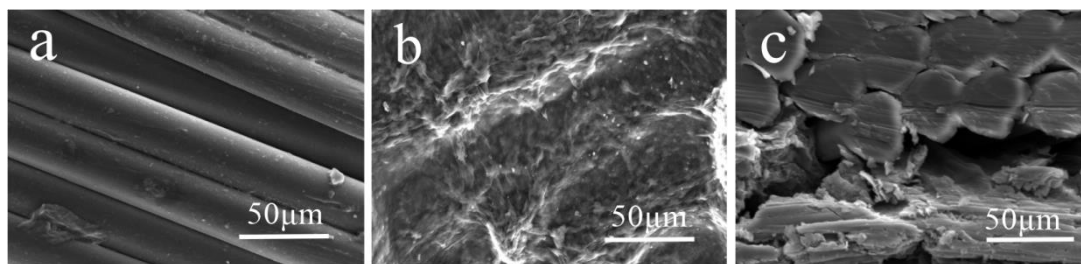


图 3-2 处理前后尼龙 66 织物的 SEM 图片(a) PA66、(b) GO/CNTs/PA66 表面和
(c) GO/CNTs/PA66 截面

Fig. 3-2 SEM images of nylon 66 fabrics before and after treatment (a) PA66, (b) GO/CNTs/PA66 surface and (c) GO/CNTs/PA66 cross section

由图 3-2 可知，经过处理的尼龙 66 织物表面与未处理 PA66 的表面存在明显的差异，经 GO/CNTs 处理后尼龙 66 织物表面覆盖了一层涂层，表面较均匀致密，可以观察到横截面的层状结构，这是均匀堆叠的 GO 和 CNTs 层形成的。以上表明 GO/CNTs 在尼龙 66 织物表面形成了阻燃预警涂层。

3.3.2 阻燃性能

采用不同方案制备阻燃火灾预警尼龙 66 织物的 LOI 值和火灾预警响应时间，如表 3-3 所示。

表 3-3 不同制备方案及其火灾预警响应时间和极限氧指数对比

Table 3-3 Comparison of different preparation schemes and their fire warning response times and limiting oxygen indexes

GO(g/L)	PA(g/L)	TA(g/L)	CNTs(g/L)	CCS(g/L)	层数	LOI(%)	响应时间(s)
5	0	0	0	20	5	-	-
10	0	0	0	10	30	-	-
5	5	0	0	10	30	26	-
1	5	0.5	1	10	20	27.5	15
1.5	5	0.5	2	5	30	28.5	5
1.5	10	1	2.5	4	30	30	1

对处理前后尼龙 66 织物进行锥形量热测试，结果如图 3-3 和表 3-4 所示。

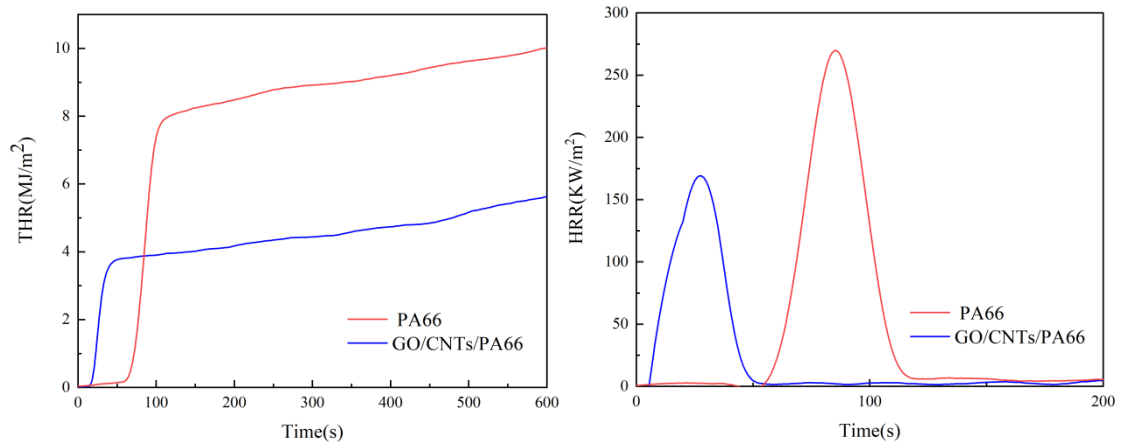


图 3-3 处理前后尼龙 66 织物的锥形量热测试

Fig. 3-3 Cone calorimetry test of nylon 66 fabrics before and after treatment

表 3-4 处理前后尼龙 66 织物的 CCT 数据

Table 3-4 CCT data of nylon 66 fabrics before and after treatment

样品	TTI (s)	TTF (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	av-EHC (MJ/kg)	CO ₂ /CO	残留量 (%)
PA66	56	131	289.25	10.05	15.70	71.43	0
GO/CNTs/PA66	13	53	237.64	5.71	9.30	25.78	16.75

由表 3-3 可知，PA、TA 和 CS 的浓度是影响尼龙织物阻燃性能的主要因素。当 PA、TA 和 CS 的浓度分别为 10 g/L、1 g/L 和 4 g/L 时，制备的阻燃火灾预警尼龙 66 织物的 LOI 可以达到 30%，且无熔滴。由图 3-3 和表 3-4 可知，GO/CNTs/PA66 的 TTI 和 TTF 分别为 13 s 和 53 s，处理后尼龙 66 织物燃烧提前，但总燃烧时间减少。GO/CNTs/PA66 的 pHRR 为 237.64 kW/m²，低于未处理尼龙 66 织物的 289.25 kW/m²。GO/CNTs/PA66 的 THR 从未处理的 10.05 MJ/m² 显著降低到 5.71 MJ/m²。GO/CNTs/PA66 的 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙降低了 17.84% 和 48.56%。结果表明，尼龙 66 织物经处理后，其火灾危险性明显降低。GO/CNTs/PA66 的 av-EHC 为 9.30 MJ/kg，低于未处理尼龙 66 的 15.70 MJ/kg。表明可燃挥发物的燃烧程度降低。GO/CNTs/PA66 体系的 CO₂/CO 由未处理尼龙 66 织物的 71.43 降低到 25.78。其原因可能是不完全燃烧抑制了 CO 向 CO₂ 的转化，从而证实了阻燃涂层对尼龙 66 织物的气相阻燃作用。GO/CNTs/PA66 的残留量为 16.75%，未处理尼龙 66 织物无残留。结果表明，

GO/CNTs 涂层能促进尼龙 66 织物形成稳定的炭, 表现出明显的凝聚相阻燃作用。

3.3.3 热稳定性

对处理前后尼龙 66 织物分别测定空气和氮气气氛下热失重过程, 如图 3-4 和表 3-5 所示。

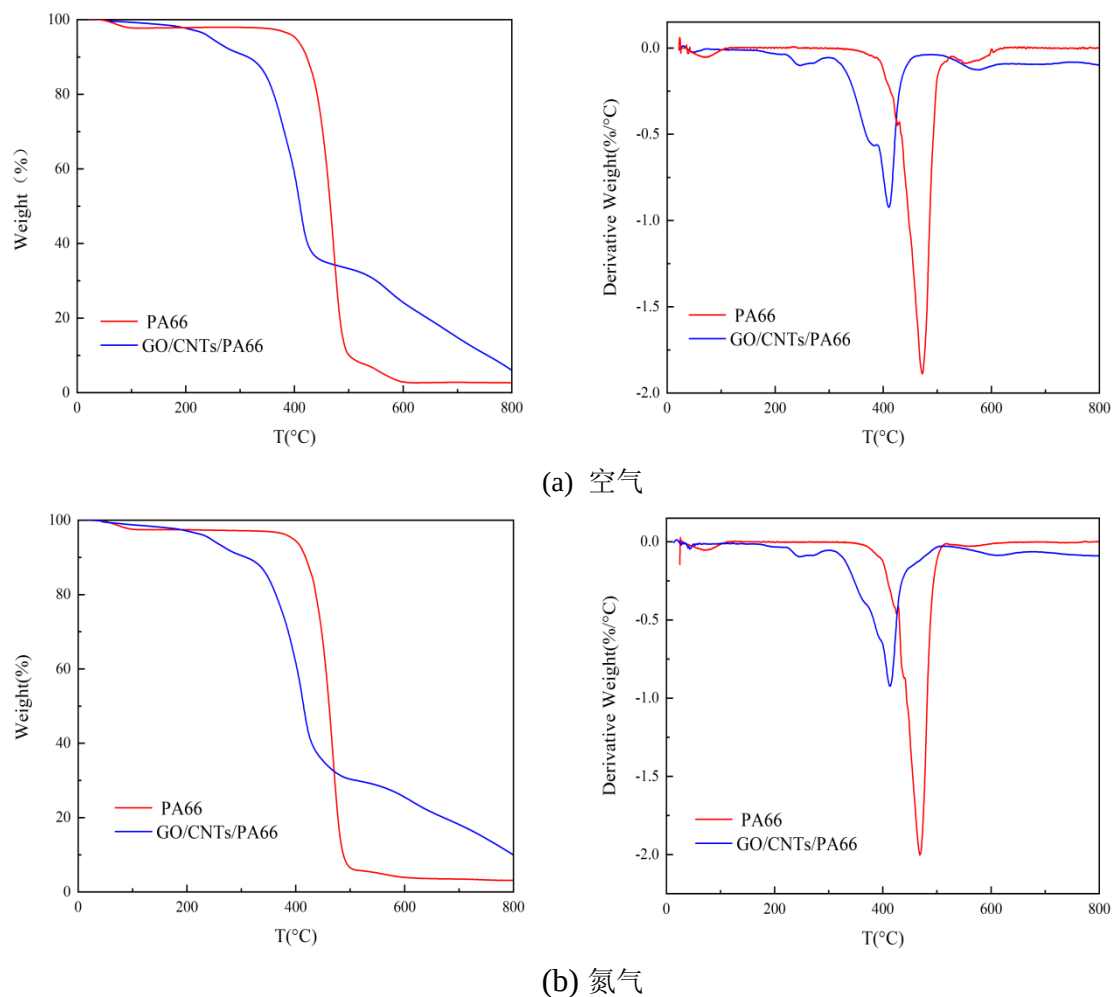


图 3-4 PA66、GO/CNTs/PA66 不同气氛下 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3-4 TG and DTG curves of PA66, GO/CNTs/PA66 under different atmospheres

表 3-5 处理前后尼龙 66 织物 TG 分析数据

Table 3-5 TGA data of nylon 66 fabrics before and after treatment

气氛	试样	$T_{-10\%}$ (°C)	第一阶段		第二阶段		700°C 残炭量 (%)
			T_{1max} (°C)	R_{1max} (%/°C)	T_{2max} (°C)	R_{2max} (%/°C)	
空气	PA66	422.76	471.93	1.856	553.24	0.087	2.77
	GO/CNTs/PA66	314.47	410.32	0.922	572.59	0.126	14.81
氮气	PA66	417.92	468.13	1.965	-	-	3.47
	GO/CNTs/PA66	308.93	413.35	0.923	-	-	18.16

由图 3-4 和表 3-5 可知, 尼龙 66 织物在空气气氛下有两个失重阶段。第一失重阶段是由尼龙 66 分解形成小分子和炭残留物引起的。第二失重阶段为不稳定残炭的氧化降解所致。GO/CNTs/PA66 的 $T_{-10\%}$ 、 $T_{1\max}$ 和 $R_{1\max}$ 较未处理尼龙 66 织物明显降低, GO/CNTs/PA66 的 $T_{2\max}$ 和 $R_{2\max}$ 相比未处理尼龙 66 织物略有提高。700 °C 残炭量由未处理尼龙 66 织物的 2.77% 增加到处理后尼龙 66 织物的 14.81%。结果表明, 在空气气氛下 GO/CNTs 涂层有利于提高尼龙 66 的高温稳定性, 促进其成炭。在氮气气氛下, 未处理和处理后尼龙 66 织物仅有一次失重阶段, GO/CNTs/PA66 的 $T_{-10\%}$ 、 $T_{1\max}$ 和 $R_{1\max}$ 较未处理尼龙 66 织物明显降低。未处理和处理后尼龙 66 织物的 700°C 残炭量分别为 3.47% 和 18.16%, 说明 GO/CNTs 涂层有利于促进尼龙 66 成炭。因此, 尼龙 66 织物上的 GO/CNTs 涂层可以通过凝聚相作用发挥阻燃作用。

3.3.4 火灾预警性能及机理

通过实验室自制火灾报警装置测试了阻燃火灾预警尼龙 66 织物的火灾预警响应性能, 如图 3-5 所示。

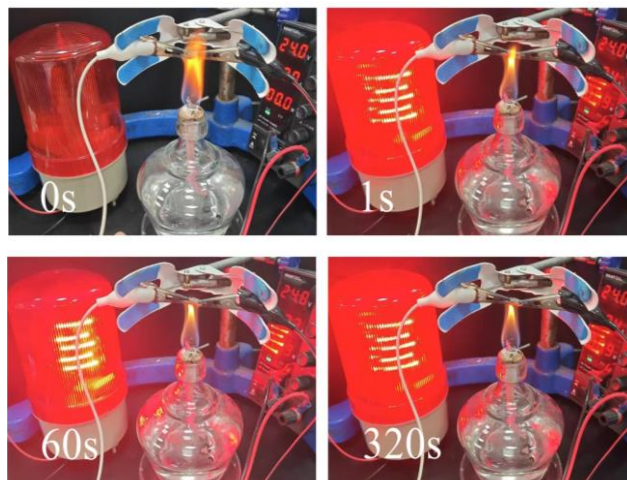


图 3-5 GO/CNTs/PA66 火灾预警响应测试过程的视频截图

Fig. 3-5 Video screenshot of GO/CNTs/PA66 fire warning response testing process

由图 3-5 可知, GO/CNTs/PA66 在火焰中暴露 1 s 即可触发火灾警报, 表明其具有高灵敏的火灾预警响应。低电导率的 GO 暴露在火焰中, 遇到高温其表面的含氧基团发生热分解, 形成还原氧化石墨烯。完成还原后 RGO 瞬间与分布在其周围的 CNTs 连通多功能尼龙 66 织物两端的电极, 触发火灾报警装置^[41,101]。由表 3-3 可知, 点燃后的 GO/CNTs/PA66 持续暴露在火焰中, 火灾预警的持续

响应时间超过 320 s，表明 GO/CNTs/PA66 优异的阻燃性能保障了火灾报警装置的持续响应。

3.3.5 燃烧后的残碳结构

采用 SEM 观察处理前后 PA66 燃烧后残炭的形貌；采用 EDS 测 GO/CNTs/PA66 燃烧后残炭的元素成分，结果如图 3-6 所示。

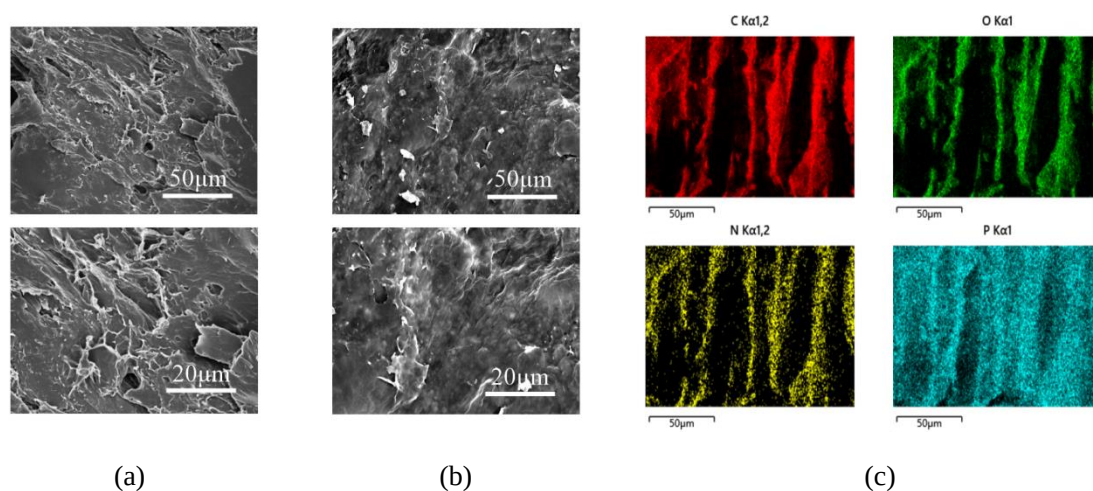


图 3-6 残炭 SEM 图片(a) PA66、(b) GO/CNTs/PA66 以及(c) GO/CNTs/PA66 残炭 EDS

Fig. 3-6 SEM images of residual carbon (a) PA66, (b) GO/CNTs/PA66 and (c) GO/CNTs/PA66

Residual carbon EDS

由图 3-6 (a) 和 (b) 可知，未处理尼龙 66 织物燃烧后的残炭表面疏松多孔，且存在裂纹。相比之下，GO/CNTs/PA66 燃烧后形成了连续且致密的炭层，没有明显的空腔和裂纹，这表明阻燃预警涂层可以有效地促进稳定炭的形成，发挥凝聚相阻燃作用。此外残炭表面存在大量小气泡，由阻燃预警涂层产生的不可燃气体的膨胀作用形成的。结果表明，阻燃预警涂层可以形成 IFR 体系发挥作用。由图 3-6 (c) 可知，在阻燃火灾预警尼龙 66 织物燃烧后形成的残炭中含有 C、O、N、P 元素，也说明了生物质阻燃剂在该体系中发挥了凝聚相阻燃作用。

3.4 本章小结

本章以 GO、CNTs、PA、TA 和 CS 为原材料，通过层层自组装的方法制备了兼具阻燃功能和火灾预警响应功能的阻燃火灾预警尼龙 66 织物（GO/CNTs/PA66）。研究表明，GO/CNTs/PA66 具有优异的阻燃性能，GO/CNTs/PA66 的 LOI 可以达到 30%，相比 PA66 的 24%有明显提高，且燃烧过程中无熔滴产生。GO/CNTs/PA66 的 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙降低了 17.84%和 48.56%。GO/CNTs/PA66 的热稳定性也得到提高，处理后尼龙 66 织物的 $T_{-10\%}$ 、 $T_{\max}$ 和 $R_{\max}$ 较未处理尼龙 66 织物明显降低，GO/CNTs/PA66 的残留量为 16.75%，未处理尼龙 66 织物无残留。表明 GO/CNTs 涂层能促进尼龙 66 织物形成稳定的炭，表现出明显的凝聚相阻燃作用。且该织物具有灵敏的火灾预警响应速度，当遇到高温或者火灾时，阻燃火灾预警尼龙 66 织物可在 1 s 内触发火灾报警装置，并且火灾预警的持续响应时间超过 320 s，表明 GO/CNTs/PA66 具有优异阻燃性能、火灾预警响应灵敏性以及持续火预警响应性能。

第 4 章 三明治结构多功能尼龙 66 织物的制备及其性能研究

4.1 引言

随着现代社会的快速发展，人们的消费观念正在逐步变化，对纺织品产品的要求越来越高。因此，研发多功能纺织品是当下热点。多功能纺织品除了具有保暖、美化的功能外，还具有降温、阻燃、抗菌、抗静电、防皱免烫等其他特殊功能^[102-104]。上一章中制备的阻燃火灾预警尼龙 66 织物，兼具阻燃和火灾预警响应性能；但织物整理呈现深黑色，黑色物体吸收能够所有波长的光，包括可见光和红外线，因此其会吸收所有照射到表面的光能，包括热量，这导致阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面温度极易升高。地球的辐射主要是从 8~13 μm 处辐射到外太空，在这个波段内存在一个透射率较高的透明波段，即大气透明窗口。因此地球上的物体可以通过这个窗口向外太空辐射热量以降低自身温度，而这种不需要能源输入就可以实现被动降温的方法被称为辐射致冷^[105]。结构色涂层可以在大气透明窗口进行选择性的辐射实现被动致冷，可用于改善黑色织物的吸热问题。且结构色因其生态环保的特征被广泛应用于纺织品功能整理，常被应用于防伪、传感、检测、辐射致冷等领域^[106-112]。

本章在上一章制备的阻燃火灾预警尼龙 66 织物基础上，将 SiO_2 纳米微球采用雾化沉积的方式，在其表面构建结构色，制备具有三明治结构的多功能尼龙 66 织物。研究三明治结构对其阻燃性能和火灾预警响应性能的影响；探讨探讨多功能尼龙 66 织物在辐射致冷方面的应用。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料：尼龙 66 织物（130 g/m^2 ），浙江千寻纺织有限公司。

主要化学试剂如表 4-1 所示。

表 4-1 化学试剂

Table 4-1 Chemical Reagents

试剂名称	等级及说明	生产厂家
植酸	50%溶液	黄山市歙县兴诚植酸有限公司
单宁酸	分析纯	上海麦克林生物化学试剂有限公司
氧化石墨烯	-	自制
壳聚糖	90%+粉末	上海泰坦科技股份有限公司
碳纳米管	>90%	上海析研科技服务中心
正硅酸四乙酯	98%试剂级	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
无水乙醇	≥99.7%分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
氢氧化钠	96%片状	广东利美化工有限公司
氨水	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司

4.2.2 实验仪器

主要实验仪器如表 4-2 所示。

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental Instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9420A	上海一恒科学仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限公司
雾化器	WH-2000	广东粤华医疗器械厂有限公司
离心机	H1650	湖南湘仪离心机仪器有限公司
冷冻干燥机	LGJ-12	北京松源华兴科技发展有限公司
计算机测色配色仪	Datacolor Spectro 1050	广州卓谱仪器设备有限公司
极限氧指数测试仪	JF-3	南京江宁分析仪器有限公司
纳米粒度分析仪	Zetasizer Nano S90	英国马尔文仪器有限公司
场发射扫描电镜	S-4800	日本日立公司
X 射线光电子能谱仪	Thermo Kalpha	美国赛默飞世尔科技公司
热重分析仪	Netzsch STA 449 F3	德国 NETZSCH/耐驰公司
红外热像仪	Fluke TiS60+	上海福禄克测试仪器有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司

4.2.3 样品制备

(1) 氧化石墨烯的合成

参照 3.2.3 (1) 氧化石墨烯的合成。

(2) SiO₂ 微球的制备

取适量正硅酸四乙酯 (TEOS)、27 mL 去离子水、75 mL 无水乙醇和适量氨水 (NH₃·H₂O) 加入到锥形瓶中, 室温下磁力搅拌 4 h, 得到 SiO₂ 微球乳液,

离心后经去离子水重复离心洗 3 次，剩余的固体置于 50 °C 下烘干 6 h，经研磨得到 SiO₂ 微球粉末。通过改变正硅酸四乙酯和氨水的比例，可以制备不同粒径的 SiO₂ 微球。当 TEOS 和 NH₃·H₂O 的质量比为 3:2、6:2、5:2 和 7:2 时，制备的 SiO₂ 微球粒径分别为 190 nm、342 nm、255 nm 和 220 nm。

(3) 阻燃火灾预警尼龙 66 织物 (GO/CNTs/PA66) 的制备

参照 3.2.3 (2) 阻燃火灾预警尼龙 66 织物 (GO/CNTs/PA66) 的制备。

(4) 多功能尼龙 66 织物 (SiO₂/GO/CNTs/PA66) 的制备

将 SiO₂ 微球在去离子水中经超声处理 20 min，再磁力搅拌分散 12 h，得到均匀的微球分散液，采用雾化沉积法将 SiO₂ 微球处理到 GO/CNTs/PA66 表面，在 40 °C 下干燥 10 min，得到多功能尼龙 66 织物 (SiO₂/GO/CNTs/PA66)。

4.2.4 性能测试与表征

(1) 傅里叶变换红外光谱测试 (FTIR)

参照 2.2.4 (1) 傅里叶变换红外光谱测试 (FTIR)。

(2) 扫描电镜测试

参照 2.2.4 (2) 扫描电镜测试。

(3) SiO₂ 微球粒径测试

将 SiO₂ 微球乳液分散于去离子水中，制成 0.01 g/L 的微球分散液，通过纳米粒度分析仪测试 SiO₂ 微球粒径大小。

(4) 反射光谱测试

通过计算机测色配色仪表征结构色织物在波长 360-700 nm 的反射光谱。

(5) 辐射致冷性能测试

将面积为 50 mm×50 mm、厚度为 0.2 mm 的 SiO₂/GO/CNTs/PA66 和 GO/CNTs/PA66 分别放置在隔热板上。在室外太阳光直射下测试，测试时间为上午 11:00-12:00，平均气温 36 °C。为了直观地观察被测样品的表面温度分布，采用红外热像仪 (Fluke TiS60+) 对样品织物的表面温度进行监测，记录对应的温度-时间曲线。

(6) 阻燃性能测试

采用 JF-3 型氧指数测定仪，参照 GB /T 5454—1997 《纺织品燃烧性能试验 氧指数法》，测定其极限氧指数(LOI)值。

采用锥形量热仪，按照 ISO 5660-1:2002《耗氧量法测定材料释热及烟雾释放速率方法》测试样品的燃烧性能。

酒精灯燃烧测试，用酒精灯点燃织物（尺寸为 15 mm×20 mm×0.6 mm）持续 12 s，通过数码相机记录样品燃烧的全过程。

（7）热稳定性能测试

参照 2.2.4（4）热稳定性能测试。

（8）火灾预警性能测试

参照 3.2.4（5）预警性能测试。

（9）能谱测试

参照 3.2.4（6）能谱测试。

4.3 结果与讨论

4.3.1 多功能尼龙 66 织物的表面形态及微观结构

对处理前后的尼龙 66 织物进行 FTIR 光谱测试，如图 4-1 所示。

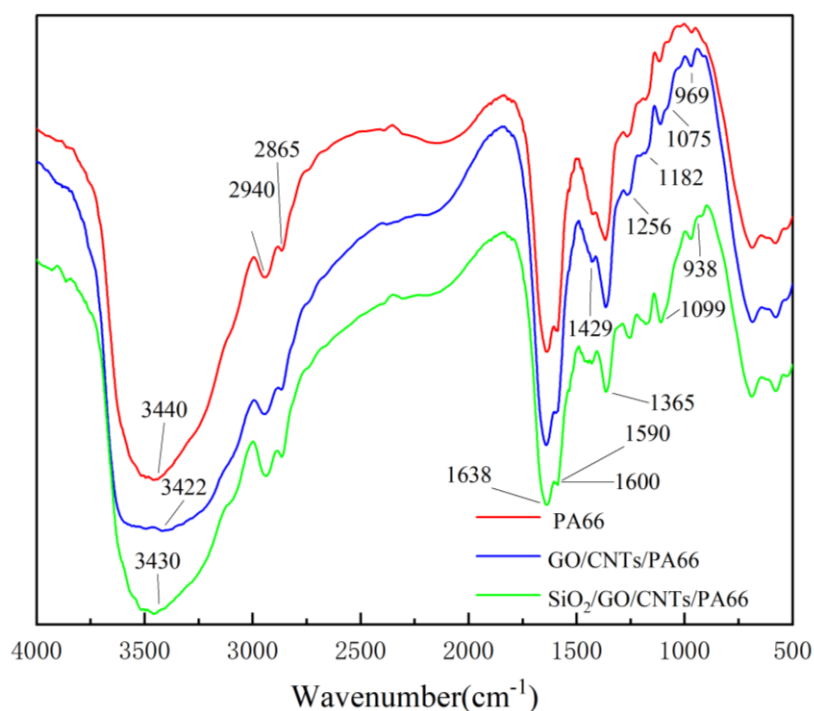


图 4-1 处理前后尼龙 66 织物的 FTIR 曲线

Fig. 4-1 FTIR curves of nylon 66 fabric before and after treatment

由图 4-1 可知，未处理 PA66 的红外光谱曲线中 3440 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于氨基，2940 cm⁻¹ 和 2865 cm⁻¹ 为亚甲基的特征吸收峰，1638 cm⁻¹ 为 C=O 伸缩振动引起的酰胺 I 的吸收峰，1590 cm⁻¹ 为 N-H 变形振动引起的酰胺 II 的吸收峰。

经处理的 GO/CNTs/PA66 在 3422 和 1256 cm^{-1} 处存在特征吸收峰, 分别为-OH 和 C-OH 的特征吸收峰, 表明 GO 成功整理到 PA66 上。在 $3400 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处出现了强而宽的吸收峰, 这是-OH 的伸缩振峰以及 TA 中多个酚羟基缔结而成宽的吸收峰。在 1182 和 969 cm^{-1} 处出现了新的特征吸收峰为 PA 的 P=O 和 P-O 的特征吸收峰。 1600 cm^{-1} 处的 G 峰和 1365 cm^{-1} 处的 D 峰为碳纳米管的特征吸收峰。 1429 cm^{-1} 和 1075 cm^{-1} 为壳聚糖的两个特征吸收峰, 其中 1429 cm^{-1} 为-CH₂- 的特征吸收峰, 1075 cm^{-1} 为 C-O 键的特征吸收峰。经处理的 SiO₂/GO/CNTs/PA66 在 938 cm^{-1} 处为 Si-OH 的特征吸收峰, 1099 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的特征吸收峰。以上结果表明 GO、PA、TA、CS、CNTs 和 SiO₂ 已成功地处理到尼龙 66 织物上。

通过 SEM 观察处理前后尼龙 66 织物的外观形貌, 如图 4-2 所示。

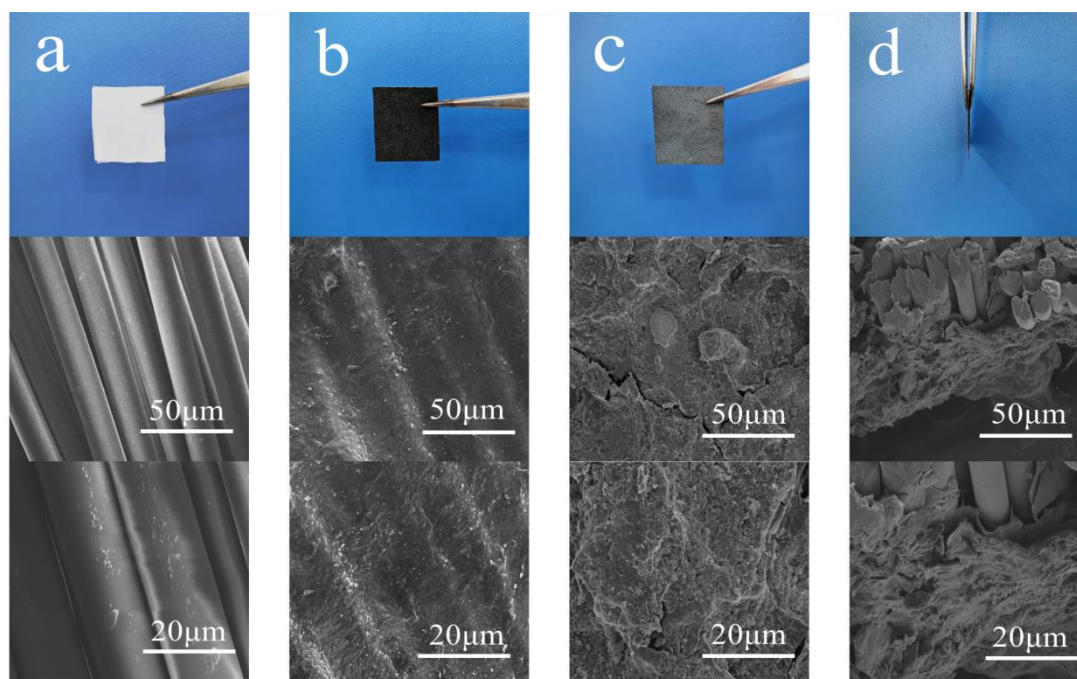


图 4-2 处理前后尼龙 66 织物的光学图片和 SEM 图片(a) PA66、(b) GO/CNTs/PA66、
(c) SiO₂/GO/CNTs/PA66 表面和(d) SiO₂/GO/CNTs/PA66 截面

Fig. 4-2 Optical and SEM images of nylon 66 fabrics before and after treatment (a) PA66, (b) GO/CNTs/PA66, (c) SiO₂/GO/CNTs/PA66 surface and (d) SiO₂/GO/CNTs/PA66 cross section

由图 4-2 可知, GO/CNTs/PA66 表面与未处理 PA66 的表面存在明显的差异, 经 GO/CNTs 处理后尼龙 66 织物表面覆盖了一层涂层, 表面均匀致密, 且可以从横截面观察到层状结构, 由均匀堆叠的 GO 和 CNTs 层形成的。通过雾化沉

积 SiO_2 微球后表面变得粗糙，且有细小的颗粒均匀分布在表面上，说明在尼龙 66 织物表面形成了多功能涂层。

4.3.2 SiO_2 微球及结构色性能表征

通过纳米粒度分析仪测试 SiO_2 微球粒径大小；通过扫描电子显微镜观察处理后尼龙 66 织物的外观形貌，如图 4-3 所示。

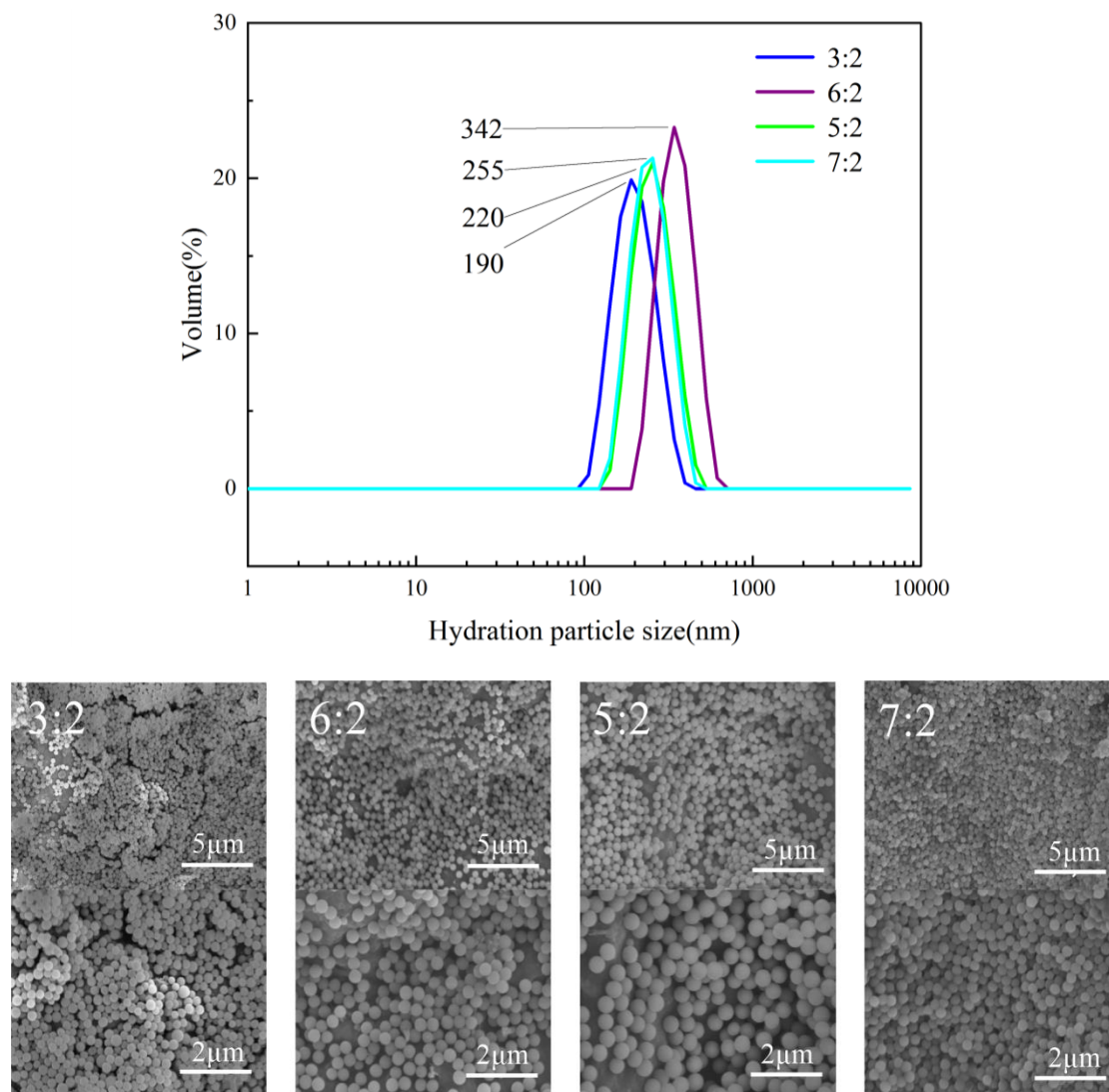


图 4-3 TEOS 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 不同质量比 SiO_2 微球的粒径分布图和 SEM 图片

Fig. 4-3 Particle size distribution and SEM images of SiO_2 microspheres with different mass ratios of TEOS and $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

由图 4-3 粒径分布图可知， SiO_2 微球的粒径分布较窄，说明 SiO_2 微球具有优异的单分散性。当 TEOS 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 3:2 时， SiO_2 微球粒径最小为 190 nm；当 TEOS 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 6:2 时， SiO_2 微球粒径最大为 342 nm；TEOS 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 5:2、7:2 的 SiO_2 微球的粒径分别为 255 nm、

220 nm。由 SEM 图可知 SiO_2 微球粒径均匀、形状规则，微球之间紧密结合在一起，均匀分布在 GO/CNTs/PA66 表面，呈现出短程有序和长程无序排列的微观结构。

不同粒径的 SiO_2 微球雾化沉积在 GO/CNTs/PA66 表面构建的多功能尼龙 66 织物通过数码相机拍照；并采用计算机测色配色仪测定不同颜色的结构色织物在波长 350-700 nm 的反射光谱曲线，如图 4-4 所示。

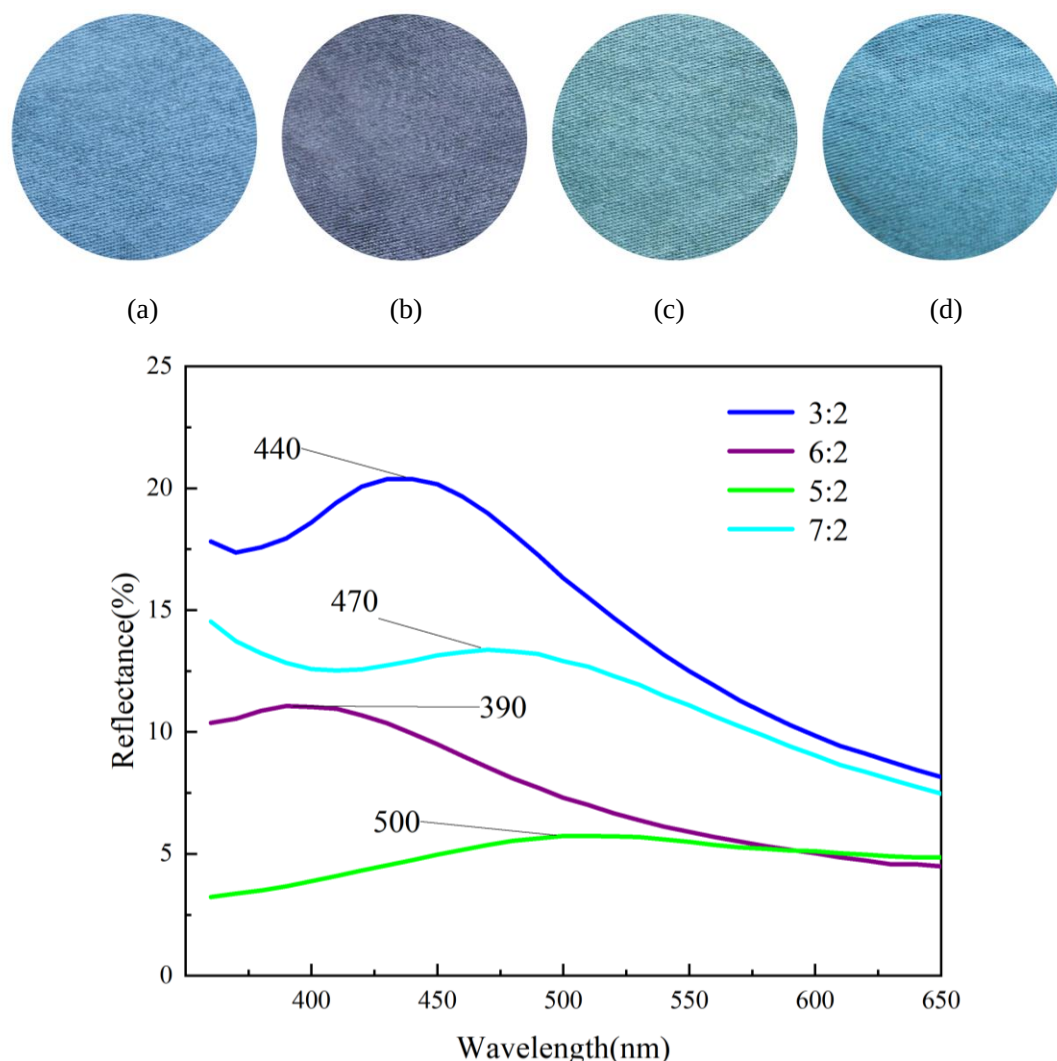


图 4-4 多功能尼龙 66 织物的光学图片(a) 3:2 蓝色、(b) 6:2 紫色、(c) 5:2 绿色、(d) 7:2 青色及反射光谱曲线

Fig. 4-4 Optical pictures of versatile nylon 66 fabrics (a) 3:2 blue, (b) 6:2 violet, (c) 5:2 green, (d) 7:2 cyan and reflectance spectral curves

由图 4-4 可知，TEOS 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 3:2 得到的 SiO_2 微球在 GO/CNTs/PA66 表面形成的结构色为蓝色，对应反射光谱曲线上 440 nm 处存在反射率峰，反射率峰值为 20.38%。TEOS 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 6:2 得到

的 SiO_2 微球在 GO/CNTs/PA66 表面形成的结构色为紫色，其反射率从波长 360 nm 处上升到 390 nm 处出现反射率峰，反射率为 11.07%。TEOS 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 5:2 得到的 SiO_2 微球在 GO/CNTs/PA66 表面形成的结构色为绿色，对应反射率光谱曲线 500 nm 处出现反射率峰，反射率为 5.74%。TEOS 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 7:2 得到的 SiO_2 微球在 GO/CNTs/PA66 表面形成的结构色为青色，其反射率从波长 360 nm 处减少至 410 nm，然后增加到 470 nm 处出现反射率峰，反射率为 13.38%。由此得出，通过改变 TEOS 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 质量比可以得到不同粒径的 SiO_2 微球，可在阻燃火灾预警尼龙 66 织物表面排列形成短程有序和长程无序排列的微观结构，形成不同颜色的结构色。

4.3.3 多功能尼龙 66 织物的辐射致冷性能

采用红外热像仪 (Fluke TiS60+) 对样品的表面温度进行监测，记录对应的温度-时间曲线如图 4-5 所示。

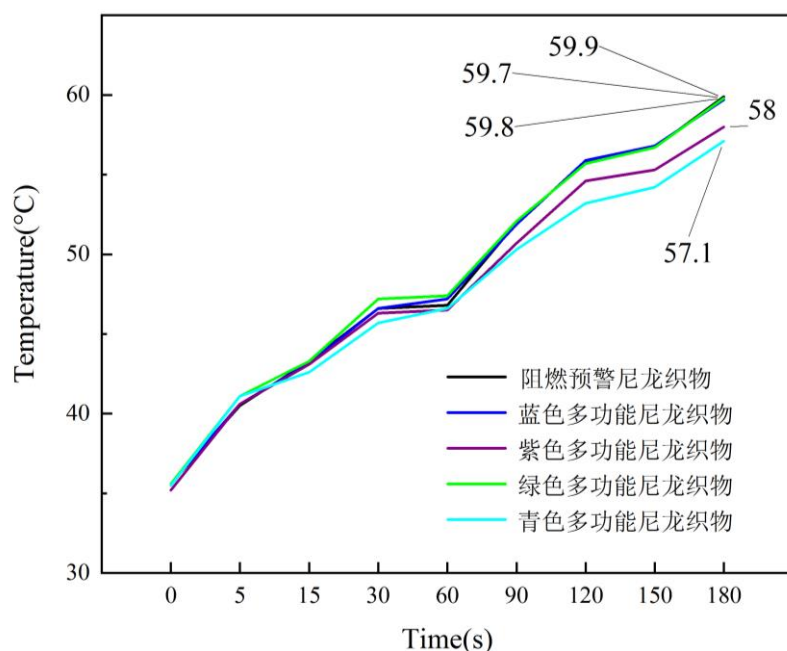


图 4-5 阻燃火灾预警尼龙 66 织物和不同颜色的多功能尼龙 66 织物在太阳光下 180s 的升温曲线

Fig. 4-5 Heat-up curves of flame retardant fire warning nylon 66 fabrics and multifunctional nylon 66 fabrics of different colours under sunlight for 180s

由图 4-5 可知经太阳光直射 180 s 后，GO/CNTs/PA66 的表面温度最高，由最初的 35 °C 上升到 59.9 °C。经雾化沉积 SiO_2 微球的多功能尼龙 66 织物与 GO/CNTs/PA66 相比，最终表面温度都有不同程度降低。蓝色和绿色多功能尼

龙 66 织物表面温度相比 GO/CNTs/PA66 变化并不明显，分别降低 0.2 和 0.1 °C。紫色和青色多功能尼龙 66 织物表面温度相比 GO/CNTs/PA66 下降较明显，可分别降低 1.9 和 2.8 °C。说明在 GO/CNTs/PA66 表面构建 SiO₂ 结构色，有助于反射太阳辐射区的能量，减少对太阳能量的吸收，具有一定的辐射致冷效果^[113]。

4.3.4 热稳定性和阻燃性能

对处理前后尼龙 66 织物分别测定空气和氮气气氛下热失重过程，如图 4-6 所示；对应的热重分析数据如表 4-3 所示。

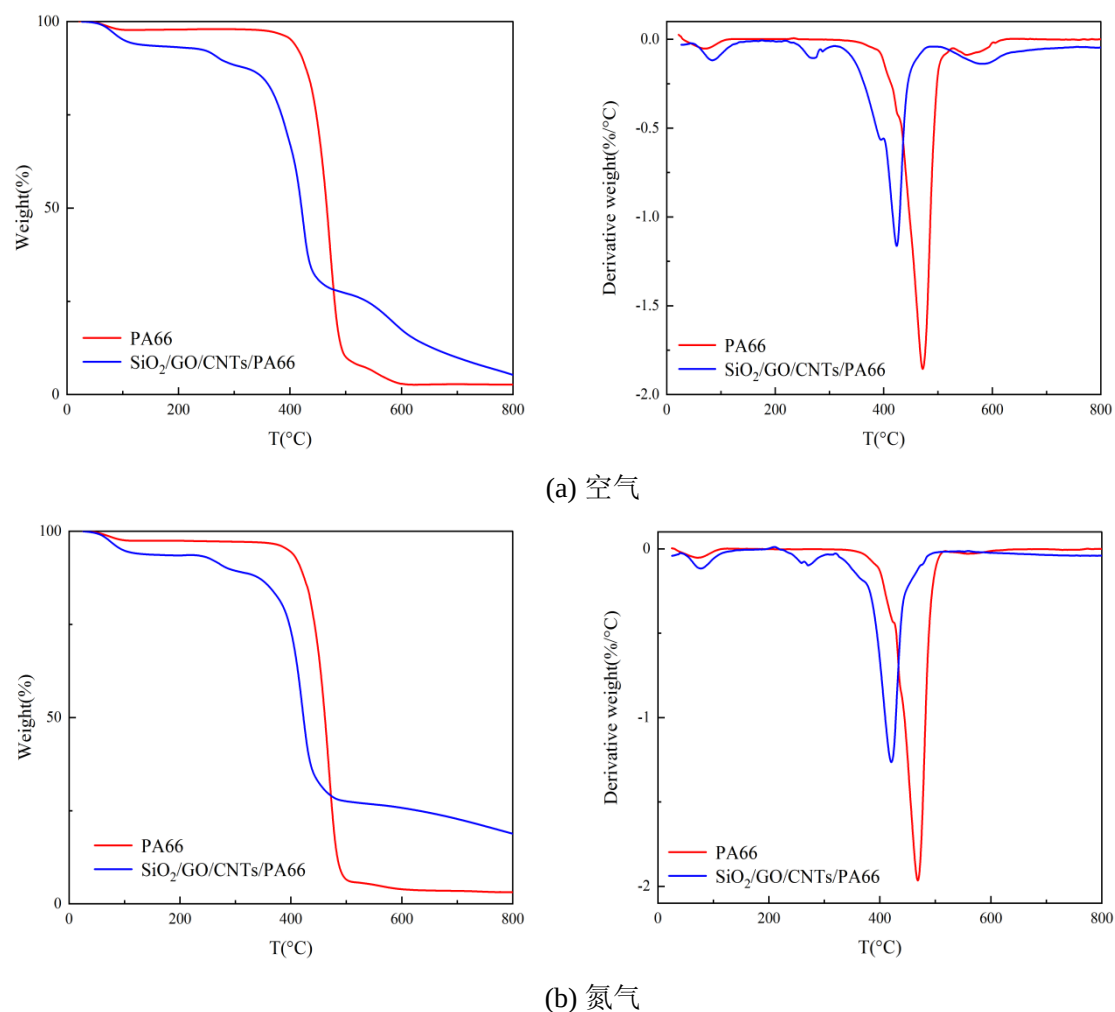


图 4-6 PA66、SiO₂/GO/CNTs/PA66 不同气氛下 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4-6 TG and DTG curves of PA66、SiO₂/GO/CNTs/PA66
under different atmospheres

表 4-3 处理前后尼龙 66 织物 TG 分析数据

Table 4-3 TGA data of nylon 66 fabrics before and after treatment

气氛	试样	T _{-10%} (°C)	第一阶段		第二阶段		700°C 残炭量 (%)
			T _{1max} (°C)	R _{1max} (%/°C)	T _{2max} (°C)	R _{2max} (%/°C)	
空气	PA66	422.76	471.93	1.856	553.24	0.087	2.76
	SiO ₂ /GO/CNTs/PA66	274.47	424.09	1.163	576.73	0.137	9.46
氮气	PA66	417.92	468.13	1.965	-	-	3.47
	SiO ₂ /GO/CNTs/PA66	286.93	420.41	1.263	-	-	22.62

由图 4-6 和表 4-3 可知, 尼龙 66 织物在空气气氛下有两个失重阶段。第一失重阶段是由尼龙 66 分解形成小分子和炭残留物引起的。第二失重阶段为不稳定残炭的进一步氧化降解。SiO₂/GO/CNTs/PA66 的 T_{-10%}、T_{1max} 和 R_{1max} 较未处理尼龙 66 织物明显降低, SiO₂/GO/CNTs/PA66 的 T_{2max} 和 R_{2max} 相比未处理尼龙 66 织物略有提高。700 °C 残炭量由未处理尼龙 66 织物的 2.76% 增加到 SiO₂/GO/CNTs/PA66 的 9.46%。结果表明, 在空气气氛下 SiO₂/GO/CNTs 涂层有利于提高尼龙 66 的高温稳定性, 促进其成炭。

在氮气气氛下, 未处理和处理后尼龙 66 织物仅有一次失重阶段, SiO₂/GO/CNTs/PA66 的 T_{-10%}、T_{1max} 和 R_{1max} 较未处理尼龙 66 织物明显降低。未处理和处理后尼龙 66 织物的 700 °C 残炭量分别为 3.47% 和 22.62%, 说明 SiO₂/GO/CNTs 涂层有利于促进尼龙 66 成炭。因此, 尼龙 66 织物上的 SiO₂/GO/CNTs 涂层可以通过凝聚相作用, 促进稳定炭的形成而发挥作用, 以作为阻隔层抑制可燃气体的扩散和热传递。

对处理前后尼龙 66 织物进行酒精灯燃烧测试和 LOI 测试, 结果如图 4-7 (a) 和 (b) 所示; 对处理前后尼龙 66 织物进行锥形量热测试, 结果如图 4-7 (c) 和表 4-4 所示。

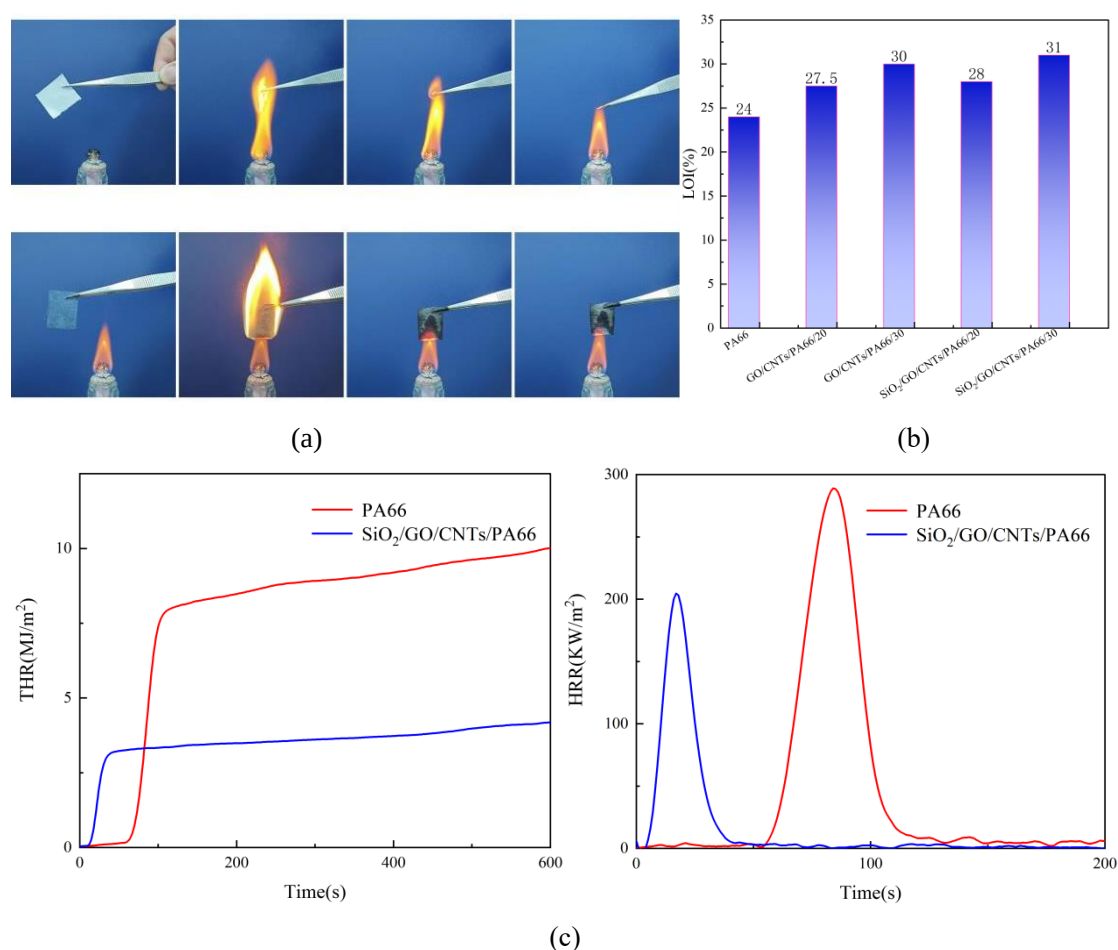


图 4-7 处理前后尼龙 66 织物的 (a) 酒精灯燃烧测试、(b) LOI 测试和 (c) 锥形量热测试

Fig. 4-7 Nylon 66 fabrics before and after treatment (a) alcohol lamp combustion test,

(b) LOI test and (c) Cone calorimetry test

表 4-4 处理前后尼龙 66 织物的 CCT 数据

Table 4-4 CCT data of nylon 66 fabrics before and after treatment

样品	TTI (s)	TTF (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	av-EHC (MJ/kg)	CO ₂ /CO	残留量 (%)
PA66	56	131	289.25	10.05	15.70	71.43	0
SiO ₂ /GO/CNTs/PA66	10	43	206.27	4.21	9.68	38.82	10.47

由图 4-7 (a) 可知, PA66 在火焰中会完全燃烧, 在形成熔滴的同时伴随白烟产生。SiO₂/GO/CNTs/PA66 点燃后燃烧缓慢, 将火源移去后会迅速熄灭, 且燃烧后能形成完整的炭, 结果表明多功能涂层能够提高 PA66 的防火安全性。

由图 4-7 (b) 可知, GO/CNTs/PA66 和 SiO₂/GO/CNTs/PA66 的 LOI 可分别达到 30%和 31%, 且无熔滴产生。结果表明, 将 SiO₂同有机磷 (PA) 相结合, 在尼龙 66 织物表面构建有机-无机复合阻燃涂层, 能明显改善尼龙 66 织物的阻燃性能。

由图 4-7 (c) 和表 4-4 可知, $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 的 TTI 和 TTF 分别为 12 s 和 43 s, 处理后尼龙 66 织物的燃烧提前, 但总燃烧时间减少。 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 的热释放速率峰值 (pHRR) 为 206.27 kW/m^2 , 低于未处理尼龙 66 织物的 289.25 kW/m^2 。 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 的总热释放量 (THR) 从未处理的 10.05 MJ/m^2 显著降低到 4.21 MJ/m^2 。 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 的 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙 66 降低了 28.69% 和 58.11%。结果表明, 尼龙 66 织物经多功能整理后, 其火灾危险性明显降低。 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 的平均有效燃烧热 (av-EHC) 为 9.68 MJ/kg , 低于未处理尼龙 66 的 15.70 MJ/kg 。表明可燃挥发物的燃烧程度降低。 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 体系的 CO_2/CO 由未处理尼龙 66 织物的 71.43 降低到 38.82。其原因可能是不完全燃烧抑制了 CO 向 CO_2 的转化, 从而证实了多功能涂层对尼龙 66 织物的气相阻燃作用。 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 的残留量为 10.47%, 未处理尼龙 66 织物无残留。结果表明, 多功能涂层能促进尼龙 66 织物形成稳定的炭, 表现出明显的凝聚相阻燃作用。

4.3.5 火灾预警性能及机制

通过实验室自制火灾报警装置测试了多功能尼龙 66 织物的火灾预警响应性能, 如图 4-8 所示。

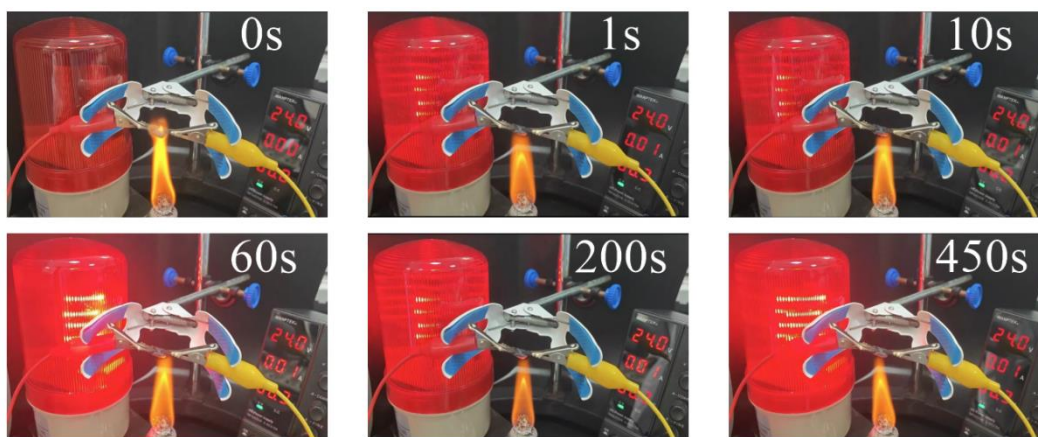


图 4-8 多功能尼龙 66 织物火灾预警响应测试过程的视频截图

Fig. 4-8 Video Screenshot of Multi-Functional Nylon 66 Fabric Fire Warning Response Test Procedure

由图 4-8 可知, $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 在火焰中暴露 1 s 就触发了火灾警报, 表明其具有灵敏的火灾预警响应。其优异的阻燃性能保障了火灾报警装置的持续响应, 点燃后的 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 持续暴露在火焰中, 火灾预警的持续响应时间超过 450 s。低电导率的 GO 暴露在火焰中, 遇到高温其表面的含氧基团

发生热分解，形成还原氧化石墨烯；燃烧过程中同时实现磷和 GO 的热还原，并将磷原子原位掺杂到 RGO 结构中，提高了 GO 的热氧化稳定性^[114,115]。完成还原后 RGO 瞬间与分布在其周围的 CNTs 连通多功能尼龙 66 织物两端的电极，触发火灾报警装置。

4.3.6 燃烧后的残炭结构

采用 SEM 观察处理前后尼龙 66 织物燃烧后残炭的形貌；采用 EDS 测试多功能尼龙 66 织物燃烧后残炭的元素成分，结果如图 4-9 所示。

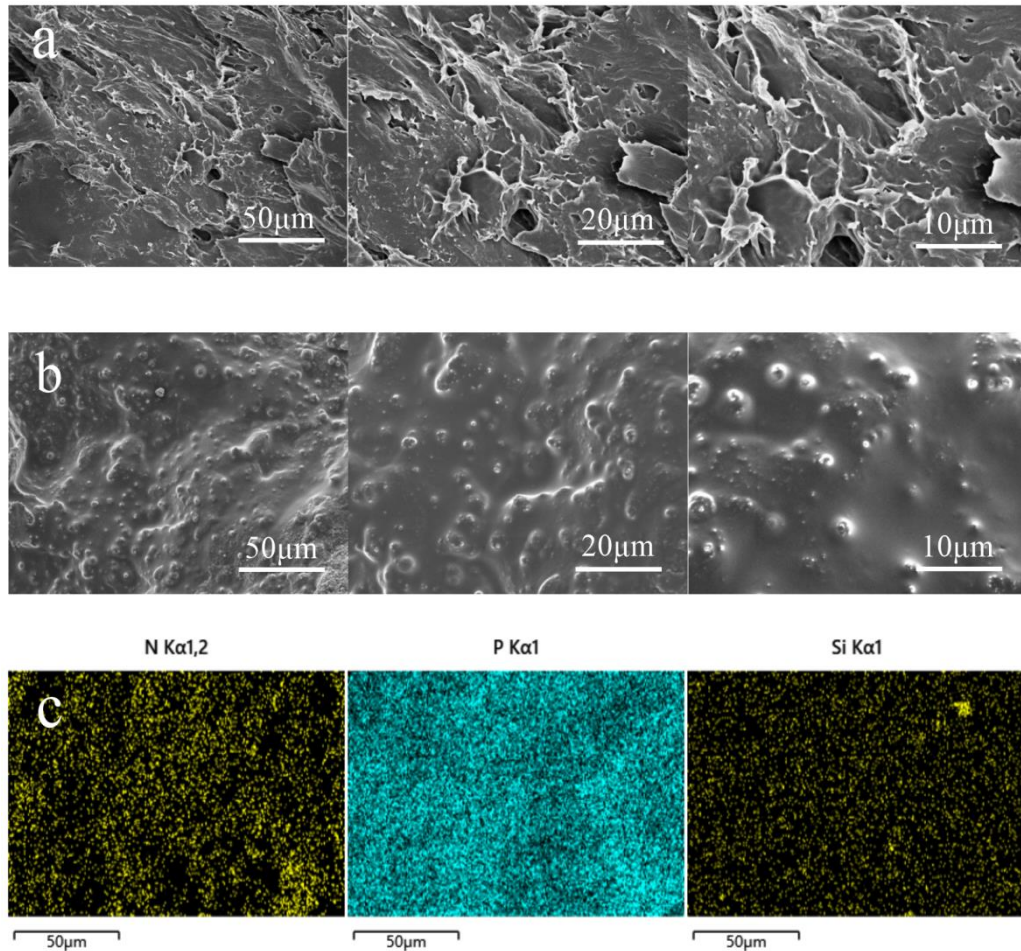


图 4-9 残炭 SEM 图片 (a) PA66、(b) $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 以及 (c) $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 残炭 EDS 图

Fig. 4-9 SEM images of residual carbon (a) PA66, (b) $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ and (c)

$\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ Residual carbon EDS map

由图 4-9 (a) 和 (b) 可知，未处理尼龙 66 织物燃烧后的残炭表面疏松多孔，且存在裂纹。相比之下， $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 燃烧后形成了致密且连续的炭层，没有明显的空腔和裂纹，表明阻燃预警涂层可以有效地促进稳定炭的形成，发挥凝聚相阻燃作用。此外残炭表面存在大量气泡，是由阻燃预警涂层产

生的不可燃气体的膨胀作用形成的。结果表明，阻燃预警涂层可以形成 IFR 体系发挥作用。由图 4-9 (c) 可知，在 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 燃烧后形成的残炭中含有 N、P、Si 元素，说明阻燃剂植酸在该体系中发挥了凝聚相阻燃作用。

4.4 本章小结

本章在阻燃火灾预警尼龙 66 织物基础上，合成不同粒径的 SiO_2 微球采用雾化沉积法在阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面形成不同颜色的结构色，赋予阻燃火灾预警尼龙 66 织物颜色的同时，预期使其具备一定的辐射致冷效果。研究表明：

(1) 多功能尼龙织物 ($\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$) 具有优异的阻燃性能，其 LOI 可以达到 31%，且燃烧过程中无熔滴产生。 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 的 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙 66 降低了 28.69%和 58.11%。

(2) SiO_2 微球通过雾化沉积方法处理到阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面，获得了蓝色、紫色、绿色和青色四种不同颜色的结构色，颜色均匀鲜艳。此外，经太阳光直射 180 s 后，青色多功能尼龙 66 织物的表面温度比阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面温度要低近 3 °C，表明 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 具备一定的辐射致冷效果。

(3) $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 具有优异的火灾预警响应性能。当遇到高温或者火灾时， $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 可在 1 s 内触发火灾报警装置，且火灾预警响应持续时间超过 450 s。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本研究采用生物基的植酸（PA）、单宁酸（TA）等通过后整理的方法处理尼龙 66 织物，研究对其阻燃性能的影响。将生物基阻燃剂与碳纳米管（CNTs）、氧化石墨烯（GO）等结合制备阻燃和火灾预警响应尼龙织物。在此基础上采用雾化沉积的方式将 SiO₂ 微球沉积在其表面构建结构色，制备了具有三明治结构的多功能尼龙 66 织物。通过本课题的研究，具体结论如下：

（1）通过后整理的方式在尼龙 66 织物表面构建 TA/PA/PEI 阻燃涂层，制备了阻燃尼龙 66 织物。处理后的尼龙 66 织物 LOI 达到 39%，其 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙 66 降低了 21.23%和 46.47%，且完全消除了熔滴现象，表现出优异的阻燃性能和抗熔滴性能。处理后的尼龙 66 织物经 4 次水洗后的 LOI 仍能达到 29%，表明处理后的尼龙 66 织物具有良好的耐水洗性。其起始分解温度较 PA66 有所降低；在 700℃ 的残留量为 24.35%，而 PA66 为 2.77%，表明其可形成稳定的炭。残炭扫描电镜结果表明 TA/PA/PEI 可以构建 IFR 体系发挥膨胀阻燃作用。处理后尼龙 66 织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均可达 99%以上，表现出优异的抗菌性能。经 TA/PA/PEI 处理后，尼龙 66 织物的 UPF 值由未处理的 12.105 提高到 264.82，表明尼龙 66 织物经 TA/PA/PEI 处理后的抗紫外性能得到了明显提高。

（2）以 GO、PA、TA、CNTs 和 CS 为原材料，通过层层自组装的方法制备了兼具阻燃功能和火灾预警响应功能的阻燃火灾预警尼龙 66 织物（GO/CNTs/PA66）。研究表明，该阻燃火灾预警尼龙 66 织物具有优异的阻燃性能，GO/CNTs/PA66 的 LOI 可以达到 30%，且燃烧过程中无熔滴产生。GO/CNTs/PA66 的 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙降低了 17.84%和 48.56%。GO/CNTs/PA66 的热稳定性也得到提高，处理后尼龙 66 织物的 $T_{-10\%}$ 、 $T_{\max}$ 和 $R_{\max}$ 较未处理尼龙 66 织物明显降低，GO/CNTs/PA66 的残留量为 16.75%，未处理尼龙 66 织物无残留。表明 GO/CNTs 涂层能促进尼龙 66 织物形成稳定的炭，表现出明显的凝聚相阻燃作用。且该织物具有灵敏的火灾预警响应，当遇到高

温或者火灾时，阻燃火灾预警尼龙 66 织物可在 1 s 内触发火灾报警装置，并且火灾预警的持续响应时间超过 320 s。

(3) 在阻燃火灾预警尼龙 66 织物基础上，采用 SiO_2 微球在阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面构建结构色。多功能尼龙 66 织物具有优异的阻燃性能，其 LOI 可以达到 31%，且燃烧过程中无熔滴产生。 $\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CNTs}/\text{PA66}$ 的 pHRR 和 THR 分别比未处理尼龙 66 降低了 28.69%和 58.11%。多功能尼龙 66 织物可在 1 s 内触发火灾报警装置，并且火灾预警响应的持续响应时间超过 450 s。不同粒径的 SiO_2 微球在阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面形成了蓝色、紫色、绿色和青色四种不同颜色的结构色，颜色均匀鲜艳。经太阳光直射 180 s 后，青色多功能尼龙 66 织物的表面温度比阻燃火灾预警尼龙 66 织物的表面温度要低近 3°C ，使其具有一定的辐射致冷性能。

5.2 展望

本研究在阻燃抗菌抗紫外尼龙 66 织物的制备、阻燃火灾预警尼龙 66 织物的制备、阻燃火灾预警尼龙 66 纤维膜的制备等提高尼龙 66 织物的阻燃性能并赋予其火灾预警响应功能方面进行了系列研究，为多功能尼龙 66 纤维膜的制备提供了良好的实验基础；然而由于时间的限制，本论文仍有许多工作需要进一步研究，具体如下：

(1) 本研究中制备得到了具有阻燃和火灾预警响应功能的尼龙 66 织物，在与火接触时可迅速做出火灾预警响应，但并未对该尼龙织物高温条件下是否具有火灾预警响应性能进行研究，开发具有超早期的火灾预警响应性能的尼龙织物有待于后续进一步研究。

(2) 在阻燃火灾预警尼龙 66 织物上构建 SiO_2 结构色涂层表现出了一定的辐射致冷效应，但该体系温度降低并不明显，基于该三明治结构如何通过结构的优化提高其辐射致冷性能还有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 徐英俊, 王 芳, 倪延朋, 等. 纺织品的阻燃及多功能化研究进展[J]. 纺织学报, 2022, 43(2): 1-9.
- [2] 凌新龙, 巢梦颖, 刘雨鹭. 纺织品生态阻燃技术研究进展[J]. 纺织科学与工程学报, 2023, 40(2): 76-87.
- [3] Felice Q, Klemens K, Sara V, et al. Increased flame retardancy of enzymatic functionalized PET and nylon fabrics via DNA immobilization.[J]. *Frontiers in chemistry*, 2019, 7 : 685.
- [4] 张 帅, 张 隐, 潘明珠. 阻燃预警智能涂层的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 55-66.
- [5] 王姗姗, 潘嵩玥, 孙俊玲, 等. 热阻型氧化石墨烯基火灾早期预警传感器的研究进展[J]. 材料导报, 2023(24): 1-19.
- [6] Wilkie C A. Fire retardancy of polymers[J]. *Materials Today*, 2009, 12(4):46-46.
- [7] Boryniec S, Przygocki W. Polymer combustion processes. 3. flame retardants for polymeric materials[J]. *Progress in Rubber and Plastics Technology*, 2001, 17(2): 127-148.
- [8] Chen L, Wang Y Z. A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(1): 1-26.
- [9] Zhao H B, Zhong Y. Design and synthesis of PET-based copolyesters with flame-retardant and antidripping performance.[J]. *Macromol. Rapid Commun.* 2017, 38, 1700451
- [10] Lazar S T, Kolibaba T J, Grunlan J C. Flame-retardant surface treatments[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(4): 259.
- [11] Camino G, Maffezzoli A, Braglia M, et al. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74(3): 457-464.
- [12] Yaghi, O. M, Guangming, et al. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework.[J]. *Nature*, 1995, 378 , 703.
- [13] Liu H , Neal A T , Zhu Z ,et al. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 4033-4041.
- [14] Wang T, Long M C, Zhao H B, et al. Temperature-responsive intumescent

- chemistry toward fire resistance and super thermal insulation under extremely harsh conditions[J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2021(15): 33.
- [15] Shao Z B, Deng C, Tan Y, et al. Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant: Ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 106: 88-96.
- [16] Tan Y, Shao Z B, Chen X F, et al. A novel multifunctional organic-inorganic hybrid curing agent with high flame-retardant efficiency for epoxy resin[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015: 17919-17928.
- [17] Shao Z B, Deng C, Tan Y, et al. Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34): 13955-13965.
- [18] Shao Z B, Deng C, Tan Y, et al. An efficient mono-component polymeric intumescent flame retardant for polypropylene: preparation and application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7363.
- [19] Yang W, Kan Y, Song L, et al. Effect of organo-modified montmorillonite on flame retardant poly(1,4-butylene terephthalate) composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22, 379.
- [20] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(7): 902-958.
- [21] Gao Y, Wu J, Wang Q, et al. Flame retardant polymer/layered double hydroxide nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 10996-11016.
- [22] Rahatekar S S, Zammarano M, Matko S, et al. Effect of carbon nanotubes and montmorillonite on the flammability of epoxy nanocomposites[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2010, 95(5): 870-879.
- [23] Wang X, Kalali E N, Wan J T, et al. Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017: 22-46.
- [24] Paul D R, Robeson L M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites[J]. *Polymer*, 2008, 49(15): 3187-3204.
- [25] Huang G, Gao J, Wang X, et al. How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites[J]. *Materials Letters*, 2012, 66(1): p.187-189.
- [26] Daniel, Hofmann, Karen-Alessa, et al. Functionalized Graphene and Carbon Materials as Additives for Melt-Extruded Flame Retardant Polypropylene[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, 298(12): 1322-1334.

- [27] Yu B, Wang X, Qian X, et al. Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene[J]. RSC Advances, 2014, 4(60): 31782.
- [28] Dutta D, Fruitwala H, Kohli A, et al. Polymer blends containing liquid crystals: A Review[J]. Polymer Engineering & Science, 1990, 30(17): 1005-1018.
- [29] Wang Y Z, Chen X T, Tang X D. Synthesis, characterization, and thermal properties of phosphorus-containing, wholly aromatic thermotropic copolyesters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(5): 1278-1284.
- [30] Laoutid, Fouad, Brohez, et al. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection[J]. Materials Science & Engineering, R. Reports: A Review Journal, 2017, 117: 1-25.
- [31] Reti C, Casetta M, Duquesne S, et al. Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin[J]. Polymers for advanced technologies, 2008(6): 19.
- [32] Costes L, Laoutid F, Brohez S, et al. Phytic acid-lignin combination: A simple and efficient route for enhancing thermal and flame retardant properties of polylactide[J]. European Polymer Journal, 2017, 94: 270-285.
- [33] Morgan A B . The future of flame retardant polymers-unmet needs and likely new approaches[J]. Polymer Reviews, 2018, 59(1): 1-30.
- [34] Mai Y, Eisenberg A. Selective localization of preformed nanoparticles in morphologically controllable block copolymer aggregates in solution[J]. Accounts of Chemical Research, American Chemical Society, 2012, 45(10): 1657-1666.
- [35] Lazar S T, Kolibaba T J, Grunlan J C. Flame-retardant surface treatments[J]. Nature Reviews Materials, Nature Publishing Group, 2020, 5(4): 259-275.
- [36] Bourbigot S, Jama C, Bras M L, et al. New approach to flame retardancy using plasma assisted surface polymerisation techniques[J]. 1999, 66(1): 153-155.
- [37] Periyasamy A P, Venkataraman M, Kremenakova D, et al. Progress in sol-gel technology for the coatings of fabrics[J]. Materials, 2020, 13(8):1838.
- [38] Holder K M, Smith R J, Grunlan J C. A review of flame retardant nanocoatings prepared using layer-by-layer assembly of polyelectrolytes[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(22): 12923-12959.
- [39] Carosio F, Laufer G, Alongi J, et al. Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric[J]. Polymer Degradation & Stability,

- 2011, 96(5): 745-750.
- [40] 袁必和, 曹承然. 石墨烯火灾预警器的研究进展[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(4): 1490-1495.
- [41] Wang X, Kalali E N, Wan J T, et al. Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials[J]. Progress in Polymer Science, 2017, 69: 22-46.
- [42] Xie H, Lai X, Li H, et al. A highly efficient flame retardant nacre-inspired nanocoating with ultrasensitive fire-warning and self-healing capabilities[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 8-17.
- [43] Huang N J, Cao C F, Li Y, et al. Silane grafted graphene oxide papers for improved flame resistance and fast fire alarm response[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 168: 413-420.
- [44] Wu Q, Gong L X, Li Y, et al. Efficient flame detection and early warning sensors on combustible materials using hierarchical graphene oxide/silicone coatings[J]. ACS Nano, American Chemical Society, 2018, 12(1): 416-424.
- [45] Khan F, Wang S, Ma Z, et al. A durable, flexible, large-area, flame-retardant, early fire warning sensor with built-in patterned electrodes[J]. Small Methods, 2021, 5(4): e2001040.
- [46] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, Nature Publishing Group, 1991, 354(6348): 56-58.
- [47] Li Q, Li Y, Zhang X, et al. Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers[J]. Advanced Materials, 2010, 19(20): 3358-3363.
- [48] Janas D, Cabrero-Vilatela A, Bulmer J, et al. Carbon nanotube wires for high-temperature performance[J]. Carbon, 2013, 64: 305-314.
- [49] Xia L, Lv Y, Miao Z, et al. A flame retardant fabric nanocoating based on nanocarbon black particles@polymer composite and its fire-alarm application[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133501.
- [50] Zheng H, Han X, Wei Q, et al. Biomass-based flexible fire warning sensor with excellent flame retardancy and sensitivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135412.
- [51] Zhu J, Song Y, Ma S, et al. A flexible carboxymethyl chitosan/aminated CNTs/cotton fabric piezoresistive sensor with flame retardancy and fire warning[J]. Materials Letters, 2023, 335: 133771.
- [52] 郭茹月, 鲍艳. 二维导电材料/柔性聚合物复合材料基可穿戴压阻式应变传感器的研究进展[J]. 精细化工, 2021, 38(04): 649-661+859.
- [53] 刘晋, 刘圣洁, 潘也唐. 基于高分子材料的火灾预警传感器及自阻燃传感器

- 研究现状[J]. 高分子通报, 2023, 36(10): 1263-1274.
- [54] Zeng Q, Wang B, Lai X, et al. Multifunctional MXene-coated cotton fabric with enhanced thermopower for smart fire protection[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 164: 107305.
- [55] He H, Qin Y, Liu J, et al. A wearable self-powered fire warning e-textile enabled by aramid nanofibers/MXene/silver nanowires aerogel fiber for fire protection used in firefighting clothing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141661.
- [56] Wang B, Lai X, Li H, et al. Multifunctional MXene/chitosan-coated cotton fabric for intelligent fire protection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society, 2021, 13(19): 23020-23029.
- [57] Xue P, Chen Y, Xu Y, et al. Bioinspired MXene-based soft actuators exhibiting angle-independent structural color[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 15(1): 1.
- [58] Chen Y, Sun B, Zhang H, et al. Synthesis and application of a sulfur-containing phosphoric amide flame retardant for nylon fabric[J]. *Fire & Materials*, 2016, 40(7): 959-972.
- [59] Guo X, Liu L, Feng H, et al. Flame retardancy of nylon 6 fibers[J]. *A Review. Polymers.*, 2023, 15(9): 2161.
- [60] Subbulakshmi M S, Kasturiya N, Hansraj, et al. Production of flame-retardant nylon 6 and 6.6[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2000, 40(1): 85-104.
- [61] 李 超. 新型有机磷阻燃剂在 PA6 中的阻燃应用研究[D]. 山东: 青岛科技大学, 2022.
- [62] 刘 杰, 孙启航, 朱 平, 等. 阻燃尼龙 6 纤维的制备及性能研究[J]. *青岛大学学报(工程技术版)*, 2023, 38(3): 96-100.
- [63] Chen X, Lan W, Dou W. Polystyrene nanospheres coated red phosphorus flame retardant for polyamide 66[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(32): e52772.
- [64] Zhang Y, Zhao Y, Wang Z, et al. Synergistic effect of graphitic carbon nitride and ammonium polyphosphate on the enhanced flame retardant and smoke suppression properties of biobased polyamide 66[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2022, 28: 615.
- [65] 吕成, 周杰睿, 张华鹏, 等. 共聚阻燃尼龙材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(9): 25-28.
- [66] 马亚男. 生物质阻燃剂对棉织物的阻燃改性及其机理研究[D]. 浙江: 浙江理

工大学, 2022.

- [67] Zhang S, Jin X, Gu X, et al. The Preparation of fully bio-based flame retardant poly(lactic acid) composites containing casein[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(33): 46599.
- [68] Jin W J, He W L, Gu L, et al. An eco-friendly and intumescent P/N/S-containing flame retardant coating for polyamide 6 fabric[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 180: 111610.
- [69] Liu Jian, Qi Peng, Meng Dan, et al. Eco-friendly flame retardant and smoke suppression coating containing boron compounds and phytic acids for nylon/cotton blend fabrics[J]. *Industrial Crops & Products*, 2022, 186.
- [70] Kumar Kundu C, Wang W, Zhou S, et al. A green approach to constructing multilayered nanocoating for flame retardant treatment of polyamide 66 fabric from chitosan and sodium alginate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 166: 131-138.
- [71] Kundu C K, Wang X, Hou Y, 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.
- [72] Kulkarni S, Xia Z, Yu S, et al. Bio-based flame-retardant coatings based on the synergistic combination of tannic acid and phytic acid for nylon–cotton blends[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society, 2021, 13(51): 61620-61628.
- [73] Qiu S, Sun J, Li H, et al. A green way to simultaneously enhance the mechanical, flame retardant and anti-ultraviolet aging properties of polylactide composites by the incorporation of tannic acid derivatives[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 196: 109831.
- [74] Yin Y, Huang Z, Wang P, et al. The use of copper ions and tannic acid to enhance the UV protection of cotton fabrics[J]. *Journal of Natural Fibers*, Taylor & Francis, 2022, 19(9): 3492-3501.
- [75] Zhang W, Yang Z Y, Tang R C, et al. Application of tannic acid and ferrous ion complex as eco-friendly flame retardant and antibacterial agents for silk[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119545.
- [76] Zhang W, Yang Z Y, Cheng X W, et al. Adsorption, antibacterial and antioxidant properties of tannic acid on silk fiber[J]. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019, 11(6): 970.
- [77] Deopura B L, Padaki N V. Synthetic textile fibres: polyamide, polyester and

- aramid fibres - scienceDirect[J]. Textiles and Fashion, 2015: 97-114.
- [78] Tian M, Wang Z, Qu L, et al. Enhanced UV photo-stabilization of Nylon 6 filament with reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposite Inks[J]. International Journal of Clothing Science and Technology, 2018, 30(6): 817-827.
- [79] Jin W J, Cheng X W, He W L, et al. Sustainable modification of polyamide 6 fabric by Maillard reaction product for mitigating fire hazards and molten-dripping[J]. Polymer Testing, 2022, 111: 107595.
- [80] Kundu C K, Li Z, Song L, et al. An overview of fire retardant treatments for synthetic textiles: From traditional approaches to recent applications[J]. European Polymer Journal, 2020, 137: 109911.
- [81] Alongi J, Carosio F, Malucelli G. Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106: 138-149.
- [82] Wen O Y, Tohir M Z M, Yeaw T C S, et al. Fire-resistant and flame-retardant surface finishing of polymers and textiles: A state-of-the-art review[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 175: 107330.
- [83] Lazar S T, Kolibaba T J, Grunlan J C. Flame-retardant surface treatments[J]. Nature Reviews Materials, Nature Publishing Group, 2020, 5(4): 259-275.
- [84] Zhang W, Tang R C. Adsorption and flame retardant properties of potassium diphenyl sulfonate on nylon 6 fabric[J]. Reactive and Functional Polymers, 2018, 126: 36-43.
- [85] Li X, Gu X, Zhang S, et al. Improving the fire performance of nylon 6,6 fabric by chemical grafting with acrylamide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(6): 2290-2296.
- [86] Wang M, Yin G Z, Yang Y, et al. Bio-based flame retardants to polymers: A review[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2023, 6(2): 132-155.
- [87] Basak S, Raja A S M, Saxena S, et al. Tannin based polyphenolic bio-macromolecules: Creating a new era towards sustainable flame retardancy of polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 189: 109603.
- [88] Costes L, Laoutid F, Brohez S, et al. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2017, 117: 1-25.
- [89] Xia Z, Kiratitanavit W, Facendola P, et al. A bio-derived char forming flame retardant additive for nylon 6 based on crosslinked tannic Acid[J].

- Thermochimica Acta, 2020, 693: 178750.
- [90] Wang X, Yang G, Guo H. Tannic acid as biobased flame retardants: A review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 174: 106111.
- [91] Qiu S, Sun J, Li H, et al. A green way to simultaneously enhance the mechanical, flame retardant and anti-ultraviolet aging properties of polylactide composites by the incorporation of tannic acid derivatives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 196: 109831.
- [92] Yin Y, Huang Z, Wang P, et al. The use of copper ions and tannic acid to enhance the UV protection of cotton fabrics[J]. Journal of Natural Fibers, Taylor & Francis, 2022, 19(9): 3492-3501.
- [93] Zhang W, Yang Z Y, Tang R C, et al. Application of tannic acid and ferrous ion complex as eco-friendly flame retardant and antibacterial agents for silk[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250: 119545.
- [94] Zhang W, Yang Z Y, Cheng X W, et al. Adsorption, antibacterial and antioxidant properties of tannic acid on silk fiber[J]. Polymers, 2019, 11(6): 970.
- [95] 李 洪. 傅立叶红外光谱(ATR)法鉴别尼龙 6 和尼龙 66[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49 (01): 53-54.
- [96] 马俊魁. 氧化石墨绿色还原技术及其应用研究[D].天津: 天津大学, 2014.
- [97] 朱炎彬. 氧化石墨烯的合成及其在火灾早期预警传感器中的应用[D].广东: 华南理工大学, 2022.
- [98] 林 渊. 单宁酸基聚乙烯醇的阻燃性能及机理研究[D].福建: 福建师范大学, 2022.
- [99] 吴婧譔. PBAT/改性壳聚糖多功能环保阻燃材料的研究[D].天津: 天津理工大学, 2023.
- [100] 黄伟江, 田阿青, 李双照, 等. 壳聚糖基阻燃剂的制备及表征分析[J]. 塑料科技, 2023, 51(08):82-86.
- [101] 刘金如. 可穿戴热引发火灾预警气凝胶电子织物的制备及性能研究[D].湖北: 武汉纺织大学, 2023.
- [102] 赵银桃. 石墨烯阻燃多功能织物的制备及性能研究[D].山东: 青岛大学, 2021.
- [103] Liu B, Zhao H, Wang Y. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials.[J]. Advanced Materials, 2021: e2107905.
- [104] 殷映婷. 纺织品复合功能纳米整理剂的制备、表征及评价[D].湖北: 武汉纺织大学, 2019.
- [105] 姚华伟. 基于 SiO₂ 超材料的日间辐射致冷器的设计和性能研究[D].河南:

郑州大学, 2022.

- [106] Wu L, He J, Shang W, et al. Optical functional materials inspired by biology[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(2): 195-224.
- [107] Yang X, Ge D, Wu G, et al. Production of structural colors with high contrast and wide viewing angles from assemblies of poly-pyrrole black coated polystyrene nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(25): 16289-16295.
- [108] Echeverri M, Patil A, Xiao M, et al. Developing non-iridescent structural color on flexible substrates with high bending resistance[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(23): 21159-21165.
- [109] Freyer P, Wilts B D, Stavenga D G. Reflections on iridescent neck and breast feathers of the peacock, *Pavo cristatus*[J]. *Journal of the Royal Society Interface Focus*, 2019, 9(1): 20180043.
- [110] Meng Y, Liu F, Umair M M, etc. Patterned and iridescent plastics with 3D inverse opal structure for anticounterfeiting of the banknotes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(8): 1701351.
- [111] Chen J, Zhang X, Okabe Y. Beetle elytron plate and the synergistic mechanism of a trabecular-honeycomb core structure[J]. *Science China Technological Sciences*, 2019, 62(1): 87-93.
- [112] Li Q, Zhang Y, Shi L, et al. Additive mixing and conformal coating of non iridescent structural colors with robust mechanical properties fabricated by atomization deposition[J]. *ACS nano*, 2018, 12(4): 3095-3102.
- [113] 匡迎. SiO₂ 辐射制冷涂层的制备及性能研究[D].南京: 南京航空航天大学, 2021.
- [114] 陈公轻. 基于(氧化)石墨烯基复合纸的设计及其早期火灾预警应用研究[D].湖北: 武汉理工大学, 2023.
- [115] 谢华理. 具有火灾预警功能仿珍珠贝结构阻燃纳米涂层的制备与性能[D].广东: 华南理工大学, 2021.

攻读学位期间的成果

1. 发表论文

- [1] Lei C, Fang Y, Liu X. Durable multifunctional modification of nylon fabric with excellent flame retardancy, antibacterial and UV-resistant properties[J]. *Fibers and Polymers*, 2024, 25(2): 515-523.
- [2] Liu X, Lei C, and Fang Y. Fully bio-based chitosan/sodium alginate coating for flame retardant Xuan paper[J]. *BioResources*, 2022, 17(4): 6521-6531.

2. 专利申请

- [1] 方寅春, 刘海龙, 刘新华, 雷程虎. 基于全生物基阻燃剂的高分子阻燃材料及其制备方法[P]. 中国专利: ZL 2022 1 0379056.7, 2022-12-13.
- [2] 高天, 刘新华, 雷程虎, 吴军. 纤维状凝胶制备设备[P]. 中国专利: 2022232972 721, 2022-12-09. (申请中)

3. 获得奖励

- [1] 2023.5.9 安徽工程大学大学生节能减排社会实践与科技竞赛三等奖
- [2] 第九届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛研究生创意组三等奖
- [3] 安徽工程大学第十二届专利发明与创新大赛优秀奖
- [4] 安徽省大学生摄影作品大赛优秀奖

4. 参与项目

- [1] 可发性聚苯乙烯泡沫(EPS)非线性粘弹性本构模型在空调跌落仿真中的研究
- [2] 含氟结构色涂层防尘除尘滤材的开发

致谢

三年的专硕学习即将结束，在这里，我要向这三年期间帮助和支持过我的老师、家人和同学们表示最衷心的感谢。特别感谢我的导师刘新华教授，本论文是在刘老师的悉心指导下完成的，在论文的选题、实验、以及论文的撰写等各方面都离不开刘老师的精心指导与细致关怀。感谢方寅春老师对日常实验和小论文发表的支持与帮助。感谢孙卫昊、严鹏、吴建国、高天、魏志强、陶伟晗、吴军、赵祥瑞等实验室的伙伴在实验中给予的帮助。感谢纺织服装学院所有老师对我的教导和关怀。感谢纺织研 21 的所有同学在研究生三年里对我的帮助。感谢李泉君、戚功勋、唐金好等几位球友在这三年里陪我一起挥洒汗水，让我能继续热爱篮球，享受生活。最后衷心感谢家人的关心与陪伴，以及对我学业的支持。