

纺织染整助剂

# 植酸/三元黏合剂/羽毛角蛋白阻燃机织羊毛织物的制备及性能

刘海龙<sup>1</sup>, 方寅春<sup>1</sup>, 侯广开<sup>1</sup>, 刘新华<sup>1,2\*</sup>, 陈吕鑫<sup>1</sup>, 李前威<sup>1</sup>

(1. 安徽工程大学 纺织服装学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 安徽省纺织行业科技公共服务平台, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:** 针对机织羊毛织物阻燃环保性要求, 以生物质植酸 (PA) 和羽毛角蛋白 (FK) 为原料, 三元黏合剂 [P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA] 为交联剂, 基于浸轧-焙烘工艺, 在机织羊毛织物表面构建了 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃涂层。采用 FTIR、SEM、极限氧指数 (LOI)、TG 对阻燃整理前后机织羊毛织物进行了结构表征和性能测试。结果表明, 采用浸轧-焙烘工艺在机织羊毛织物上成功构建 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃涂层。经过 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃整理后的机织羊毛织物 (C-3) 的 LOI 可达  $32.5\% \pm 0.2\%$ , 损毁长度为 96 mm, 续燃时间比未整理的机织羊毛织物的低。PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃涂层的引入对机织羊毛织物的断裂强力和手感影响较小, 提高了机织羊毛织物的热稳定性, 并形成稳定的炭层。经 15 次水洗, 整理后的机织羊毛织物的 LOI 为  $27.3\% \pm 0.2\%$ , 表现出较好的耐久性。

**关键词:** 植酸; 角蛋白; 三元黏合剂; 阻燃涂层; 机织羊毛织物; 浸轧-焙烘; 耐久性; 染整助剂

中图分类号: TS195.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1257-07

## Preparation and properties of flame retardant woven wool fabric based on phytic acid/ternary binder/feather keratin

LIU Hailong<sup>1</sup>, FANG Yinchun<sup>1</sup>, HOU Guangkai<sup>1</sup>, LIU Xinhua<sup>1,2\*</sup>, CHEN Lyuxin<sup>1</sup>, LI Qianwei<sup>1</sup>

(1. College of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, Anhui, China; 2. Anhui Textile Industry Science and Technology Public Service Platform, Wuhu 241000, Anhui, China)

**Abstract:** In order to meet the requirements of flame retardant and environmental protection of woven wool fabrics, biomass phytic acid (PA) and feather keratin (FK) as well as ternary adhesive [P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA] were used as raw materials and crosslinking agent to construct PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK flame retardant coating on the surface of woven wool fabric by a process of dip rolling and baking. The structure and properties of woven wool fabrics before and after flame retardant finishing were characterized and measured by FTIR, SEM, limiting oxygen index (LOI) and TG. The results showed that PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK flame retardant coating was successfully constructed on woven wool fabric by the process of dip rolling and baking. The LOI of the woven wool fabric (C-3) after PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK flame retardant finishing could reach  $32.5\% \pm 0.2\%$ , the damage length was 96 mm, and after-flame time were shorter than those of unfinished woven wool fabric. The introduction of PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK flame retardant coating had little influence on the breaking strength and hand feel of the fabric, and could improve the thermal stability of the woven wool fabric and form stable carbon layer. After 15 times of washing, the LOI of the finished woven wool fabric was  $27.3\% \pm 0.2\%$ , showing better durability.

**Key words:** phytic acid; keratin; ternary adhesive; flame retardant coating; woven wool fabric; dip rolling and baking; durability; dyeing and finishing auxiliaries

收稿日期: 2021-11-24; 定用日期: 2022-01-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211199

基金项目: 国家自然科学基金 (21302001); 安徽省自然科学基金 (1908085QE225)

作者简介: 刘海龙 (1994—), 男, 硕士生, E-mail: liuhailong10@126.com。联系人: 刘新华 (1964—), 男, 教授, E-mail: liuxinhua66@163.com。

羊毛属于天然蛋白质纤维,不仅有保暖、透气的作用,还有防潮、保健的作用<sup>[1-3]</sup>。现如今,羊毛织物制成毛毯、羊毛衫等制品在生活中随处可见。羊毛织物极限氧指数(LOI)为 26.2%,属于可被点燃、燃烧速度慢的蛋白质纤维,羊毛在燃烧过程中会产生 HCN、SO<sub>2</sub> 等有毒气体,给人们生活带来巨大威胁。因此,研究具有阻燃功能的羊毛织物具有重要意义。

传统羊毛织物阻燃改性中常用阻燃剂主要有卤系和磷系两大类<sup>[4]</sup>,卤系阻燃剂在燃烧过程中会产生二噁英等有毒气体,因此被限制使用。应用最多的磷系阻燃剂会造成环境中磷的富养化。与传统的羊毛阻燃剂相比,生物质阻燃剂具有可再生、易降解等特点,采用植酸(PA)和羽毛角蛋白(FK)等生物质阻燃剂<sup>[5]</sup>可以缓解矿产资源的匮乏,避免传统羊毛阻燃剂在使用过程中产生的环境污染问题。CHENG 等<sup>[6]</sup>以 PA 和聚乙烯亚胺(PEI)为原料合成了聚电解质络合物(PEC)阻燃剂,对羊毛织物进行了阻燃整理,整理后织物阻燃性能明显提高,但 10 次水洗后丧失阻燃性能。ZHOU 等<sup>[7]</sup>以六氯环三磷腈(HCCTP)和 FK 为原料合成了环三磷腈角蛋白(CCTPK)阻燃剂,采用湿法纺丝技术制备了 CCTPK 共混粘胶纤维。含 10% (质量分数) CCTPK 阻燃剂的阻燃粘胶纤维的 LOI 达到 28.6%,CCTPK 阻燃剂可以显著提高粘胶纤维的阻燃性能,但耐久性有待提高。郭路星<sup>[8]</sup>以鸡毛角蛋白、多聚磷酸钠和三聚氰胺为原料,采用浸轧-焙烘工艺在氧化棉织物上构建阻燃涂层。整理后织物阻燃性能明显提高,但整理织物经过 1 次水洗后丧失阻燃性能。研究表明,虽然生物质阻燃剂可以提高织物的阻燃性能,但大多数生物质阻燃剂存在阻燃耐久性差的问题<sup>[9]</sup>,限制了生物质阻燃剂的应用。因此,研究如何提高生物质阻燃剂的耐久性具有重要意义。

为此,本文从来源广泛的鸭毛中提取 FK<sup>[10]</sup>,以 FK 和 PA 为原料,三元黏合剂为交联剂,采用浸轧-焙烘技术在机织羊毛织物表面构建阻燃涂层。研究 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃剂对机织羊毛织物的阻燃性能、白度和力学性能的影响,并探讨其阻燃耐久性,旨在为生物质阻燃剂的耐久性和机织羊毛环保阻燃整理提供实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

精纺机织羊毛织物,克重 300 g/m<sup>2</sup>,南京灵蜀纺织有限公司;PA,质量分数 50%,黄山市歙县兴诚植酸有限公司;鸭绒,芜湖东隆羽毛制品有限公

司;NaOH、尿素,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;雕牌洗衣粉,560 g/袋,市售;三元黏合剂 [P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA] 参考文献<sup>[11]</sup>制备。

JF-3 型极限氧指数测试仪,南京江宁分析仪器有限公司;YG815A 型垂直燃烧测试仪,温州方圆仪器有限公司;YG207 型织物硬挺度测试仪,武汉国量仪器有限公司;THZ-82 型水浴恒温振荡器,金坛市精达仪器制造有限公司;WSB-3A 智能式数字白度计,温州市鹿东仪器厂;IRPrestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪、DTG-60H 型热重分析仪,日本岛津公司;S-4800 型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 FK 的制备

基于化学法(碱处理)<sup>[12]</sup>制备 FK。首先将鸭绒放入质量浓度为 8 g/L 的 NaOH 和质量浓度为 4 g/L 的尿素混合溶液中,浴比 1:20 (羽毛短丝质量与溶液体积之比, g:mL,下同),90 °C 水解 180 min。反应完毕后过滤,将未反应杂质过滤去除,留取滤液,用 6 mol/L 盐酸调溶液 pH 至 3~4,得到沉淀的 FK,然后用去离子水将其水洗至中性,最后将 FK 在 50 °C 下干燥 24 h,研磨得到 FK 粉末。

#### 1.2.2 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 溶液的制备

称取 12.0 g PA 置于 88.0 mL 去离子水中,配制成质量分数为 6% 的 PA 溶液;同时称取 1.0、1.5、2.0 g 三元黏合剂分别置于 99.0、98.5、98.0 mL 去离子水中,配制成质量分数为 1.0%、1.5%、2.0% 的三元黏合剂溶液;称取 1.0、1.5、2.0 g FK 粉末置于去离子水中,分别配制成质量分数为 1.0%、1.5%、2.0% 的 FK 溶液,用浓度均为 6 mol/L 的 NaOH 和盐酸溶液调节 FK 溶液 pH 至 7~8,待用。

#### 1.2.3 阻燃机织羊毛织物的制备

将 5 g 精纺机织羊毛织物依次浸轧 100 mL 质量分数为 6% 的 PA 溶液、100 mL 质量分数为 1.5% 的 P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 溶液、100 mL 质量分数为 1.5% 的 FK 溶液中,室温浸泡 10 min 三浸三轧,轧液率 100%±5%,80 °C 预烘 3 min,160 °C 焙烘 3 min,此为完成一层 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 的组装<sup>[13]</sup>,标记为 C-3。此外,为了对比阻燃效果,将 5 g 精纺机织羊毛织物浸轧 100 mL 质量分数为 6% 的 PA 溶液和 100 mL 质量分数为 1.5% 的 FK 溶液中,标记为 C-1。表 1 为 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 不同配比整理样品,将未经整理的精纺机织羊毛织物标记为 C-0,其中,精纺机织羊毛织物与各组分溶液浴比始终保持为 1:20。图 1 为阻燃机织羊毛织物发生的主要化学反应<sup>[14-16]</sup>。

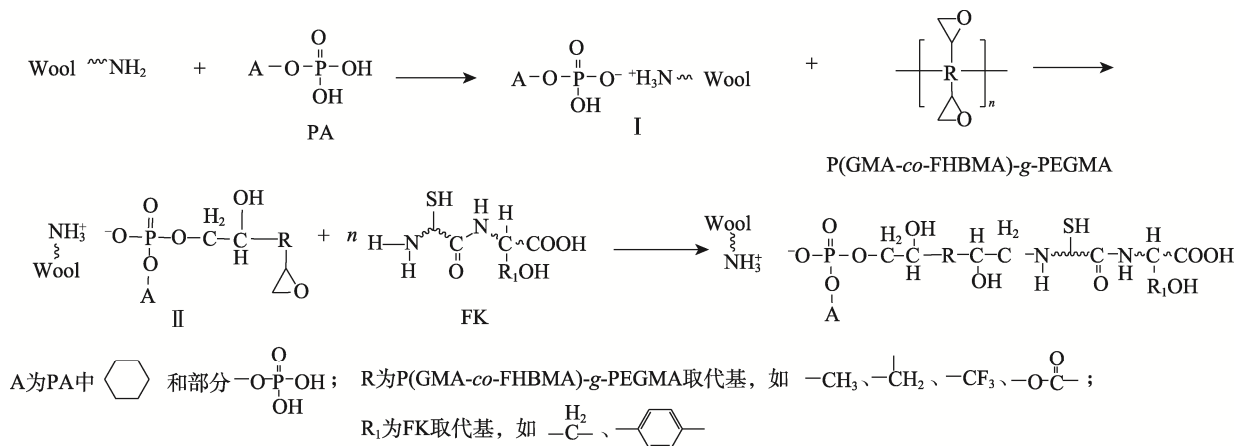


图 1 阻燃机织羊毛织物发生的主要化学反应

Fig. 1 Mainly chemical reaction of flame-retardant woven wool fabrics

表 1 不同 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 配方整理样品

Table 1 Different PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK ratio with different ratio

样品	质量分数/%		
	PA	P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA	FK
C-1	6.0	0	1.5
C-2	6.0	1.0	1.0
C-3	6.0	1.5	1.5
C-4	6.0	2.0	2.0

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 整理机织羊毛织物增重率计算

测试阻燃整理前后机织羊毛织物的质量, 整理后机织羊毛织物增重率 (%) 按式 (1) 计算:

$$\text{增重率} / \% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $m_0$  为精纺机织羊毛织物的质量, g;  $m_1$  为整理后机织羊毛织物的质量, g。

#### 1.3.2 表征方法

将充分干燥至恒重的试样剪碎与 KBr 均匀混合, 经压片机制成薄片后进行 FTIR 测试。将阻燃整理前后机织羊毛织物用导电胶固定在样品台上, 然后喷金处理, 采用 SEM 观察织物的表面微观形貌。

#### 1.3.3 性能测试

LOI 测试: 按照 GB/T 5454—1997, 采用极限氧指数测试仪对试样进行测试。垂直燃烧测试: 按照 GB/T 5455—2014, 采用垂直燃烧测试仪对试样进行测试。物理性能测试: 将所有测试试样在恒温恒湿 [(20±2) °C, 相对湿度 65%±5%] 条件下平衡 24 h 以上, 机织羊毛织物的断裂强度按照 GB/T 3923.1—2013 测定。机织羊毛织物的硬挺度通过织物的抗弯长度来衡量, 按照 GB/T 18318.1—2009 测定, 以评价整理后机织羊毛织物的手感。织物白度按照

GB/T 17644—2008 测定。耐水洗性能测试: 按照 AATCC 61—2006, 对整理机织羊毛织物进行水洗, 测定洗后机织羊毛织物的阻燃性能, 评价其阻燃耐久性, 水洗条件: 洗衣粉质量浓度 2 g/L, 49 °C 水洗 45 min, 浴比 1: 50 (机织羊毛织物质量与洗衣粉溶液体积之比, g: mL) [17]。热性能测试: 采用热重分析仪测试试样随着温度的升高质量发生变化的过程, 测试条件为: N<sub>2</sub> 氛围, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 30~800 °C, N<sub>2</sub> 流速 20 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

机织羊毛织物整理前后的 FTIR 谱图如图 2 所示。

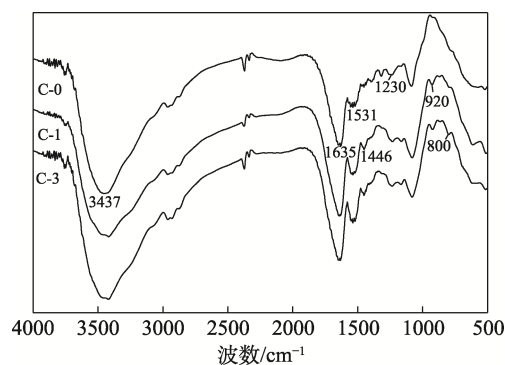


图 2 机织羊毛织物阻燃整理前后 FTIR 谱图

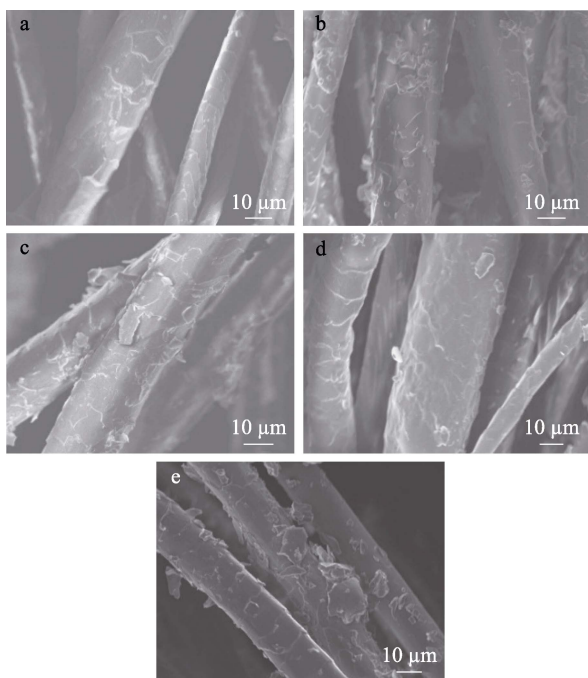
Fig. 2 FTIR spectra of woven wool fabrics before and after flame retardant finishing

从图 2 可知, 样品 C-0 在 3437  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为—OH 键的伸缩振动, 1635  $\text{cm}^{-1}$  处归属于酰胺 I 带的伸缩振动吸收峰, 1531  $\text{cm}^{-1}$  处归属于酰胺 II 带的伸缩振动吸收峰, 1230  $\text{cm}^{-1}$  处归属于酰胺 III 带的伸缩振动吸收峰 [18-19]。样品 C-1 在 1446  $\text{cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰, 归属于 FK 结构中  $\beta$ -折叠构象的 C—H 键的伸缩振动 [20], 920  $\text{cm}^{-1}$  处新的吸收峰归属于

PA 中 P—O 键的伸缩振动<sup>[21]</sup>; 样品 C-3 在  $800\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰, 归属于 P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 结构中 C—F 键的伸缩振动<sup>[22]</sup>。以上结果说明, PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/PK 涂层已经成功整理到机织羊毛织物上。

## 2.2 SEM 分析

阻燃整理前后机织羊毛织物的 SEM 图如图 3 所示。



a—样品 C-0; b—样品 C-1; c—样品 C-2; d—样品 C-3; e—样品 C-4

图 3 机织羊毛织物阻燃整理前后的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of woven wool fabrics before and after flame retardant finishing

由图 3 可知, 样品 C-0 的纤维表面鳞片层结构完整清晰。样品 C-2、C-3 和 C-4 表面变得粗糙, 有明显沉淀存在。且经三元黏合剂交联整理后样品表面鳞片层消失, 随着增重率的增加, 表面沉淀物增加, 形状比较规整。结果表明, PA/P(MA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 成功引入到机织羊毛织物表面。

## 2.3 阻燃性能分析

阻燃整理后机织羊毛织物的燃烧数据如表 2 和图 4 所示。由表 2 可知, 未整理机织羊毛织物在垂直燃烧测试时, 损毁长度为 300 mm, 经阻燃整理后, 机织羊毛织物的损毁长度明显减少, 续燃时间降低。未整理机织羊毛织物的 LOI 为  $26.2\% \pm 0.2\%$ , 阻燃性能较差, 阻燃整理后所有样品的 LOI 均升高。尤其样品 C-3 的 LOI 为  $32.5\% \pm 0.2\%$ , 损毁长度为 96 mm, 说明机织羊毛织物被赋予优异的阻燃性能, 且随着 P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 和 FK 用量的增加, 样品 C-2、C-3、C-4 的增重率逐渐增加。经过燃烧

后, 整理机织羊毛织物表面比未整理机织羊毛织物燃烧后有更多的残炭量, 如图 4 垂直燃烧图所示。

表 2 阻燃整理前后机织羊毛织物的阻燃性能  
Table 2 Flame retardant properties of wool fabrics before and after flame retardant finishing

样品	增重率/%	LOI/%	损毁长度/mm	续燃时间/s	阴燃时间/s
C-0	0	$26.2 \pm 0.2$	300	62.0	0
C-1	15.34	$31.8 \pm 0.3$	115	5.6	0
C-2	13.41	$32.3 \pm 0.3$	107	5.0	0
C-3	15.30	$32.5 \pm 0.2$	96	2.6	0
C-4	19.49	$31.6 \pm 0.3$	124	6.4	0

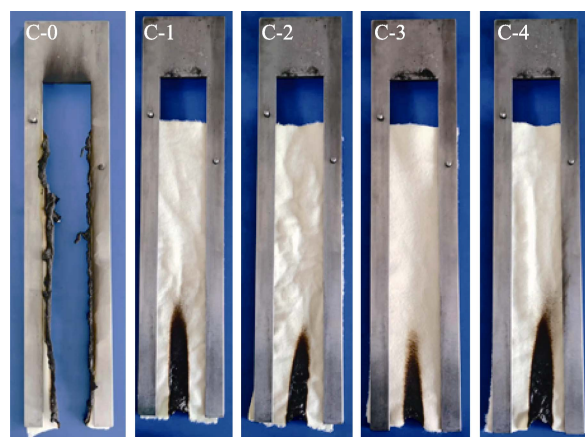


图 4 阻燃整理前后机织羊毛织物垂直燃烧图

Fig. 4 Vertical combustion images of woven wool fabrics before and after flame retardant finishing

## 2.4 白度与力学性能

整理前后机织羊毛织物的白度与力学性能如表 3 所示。

表 3 阻燃整理前后机织羊毛织物的白度与力学性能  
Table 3 Whiteness and mechanical properties of woven wool fabrics before and after flame retardant finishing

样品	白度	断裂强力/N	抗弯长度(径向)/mm
C-0	74.4	320.5	20.6
C-1	54.7	318.9	21.3
C-2	54.1	309.1	20.9
C-3	48.2	307.9	21.6
C-4	47.0	317.8	22.9

从表 3 可见, C-3 断裂强力比未整理机织羊毛织物下降了 12.6 N, 抗弯长度(径向)增加了 1 mm, 白度降低, 但整理对力学性能和手感影响较小。整理后机织羊毛织物断裂强力降低, 可能是因为 FK 溶液的弱碱性导致蛋白质纤维部分降解。白度的降低可能是由 PA 和 FK 固有的黄色及高温焙烘引起的。

2.5 阻燃耐久性分析

为探究阻燃整理后机织羊毛织物的阻燃耐水洗性以及增重率变化, 分别对阻燃整理后的试样进行水洗 5、10、15 次测试, 结果如表 4 所示。

表 4 阻燃机织羊毛织物水洗后的增重率及阻燃性  
Table 4 Weight gain rate and flame retardancy of flame-retardant woven wool fabrics after washing

样品	5 次水洗		10 次水洗		15 次水洗	
	增重率/ %	LOI/%	增重率/ %	LOI/%	增重率/ %	LOI/%
C-1	9.61	28.7±0.2	5.76	26.5±0.3	4.44	26.4±0.2
C-2	10.29	29.0±0.3	8.07	27.2±0.3	6.91	26.7±0.3
C-3	13.74	29.5±0.2	11.71	28.0±0.2	10.58	27.3±0.2
C-4	15.25	29.2±0.3	13.39	27.5±0.3	12.01	27.0±0.2

由表 4 可知, 水洗 5、10 次后, 阻燃整理样品 LOI 和增重率下降趋势较快, 主要是由于机械摩擦使未与机织羊毛织物结合的阻燃剂脱落。而 15 次水洗后样品 C-3 的 LOI 接近未整理机织羊毛织物, 主要是与机织羊毛织物结合的阻燃剂化学键发生一部分断裂导致, 但从 10 次水洗后来看, 样品 C-1 增重率降至 5.76%, LOI 为 26.5%±0.3%, 阻燃性能明显丧失, 而样品 C-3 增重率为 11.71%, LOI 为 28.0%±0.2%, 且 15 次水洗后 LOI 仍在 27.3%±0.2%。整理后 C-3 样品有如此好的耐久性, 主要是由于 P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 中环氧基可以与 PA、FK、机织羊毛织物形成共价键结合, 而非 PA、FK、机织羊毛织物之间形成的离子键, 同时 P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 又含有拒水性 F 元素, 进一步提高阻燃机织羊毛织物的耐久性。

2.6 TG 分析

机织羊毛织物的 TG 和 DTG 曲线如图 5 所示, 测试数据如表 5 所示。

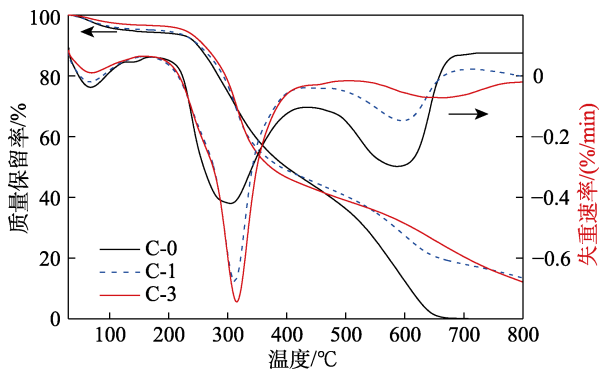


图 5 机织羊毛织物阻燃整理前后 TG-DTG 曲线  
Fig. 5 TG-DTG curves of woven wool fabrics before and after flame retardant finishing

从图 5 可以看出, 整理前后机织羊毛织物均有 3 个失重阶段, 分别对应第 1 阶段水分的损失(150 °C

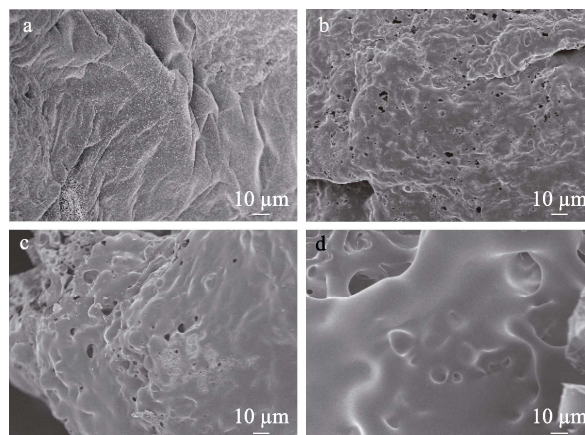
以下), 第 2 阶段机织羊毛织物的热分解及第 3 阶段炭的氧化过程<sup>[23]</sup>。在 N<sub>2</sub> 条件下, 未整理机织羊毛织物的质量损失 10% 时的温度 (T<sub>10%</sub>) 为 260 °C, 而整理后机织羊毛织物 T<sub>10%</sub> 略有提前。样品 C-0 第 2 和 3 阶段的最大热降解速率温度 (T<sub>2max</sub> 和 T<sub>3max</sub>) 分别为 303 和 590 °C, 对应的最大热降解速率 [V<sub>2max</sub> 和 V<sub>3max</sub>] 分别为 0.39%/°C 和 0.16%/°C, 而样品 C-1 和 C-2 的 T<sub>2max</sub>、T<sub>3max</sub> 为 310、596 °C 和 315、650 °C, 对应的 V<sub>2max</sub>、V<sub>3max</sub> 分别为 0.59%/°C、0.07%/°C 和 0.65%/°C、0.05%/°C, 成炭温度升高。这可能是由于阻燃剂在高温条件下可以促进织物脱水成炭, 形成的残炭覆于织物表面, 隔绝热量传递, 抑制机织羊毛织物进一步热分解。在 800 °C 时阻燃整理后样品 C-3 残炭量由样品 C-0 的 0 提高至 12.5%, 表明 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 和 PA/FK 涂层可以促进机织羊毛织物残炭的产生, 提高机织羊毛织物的热稳定性。

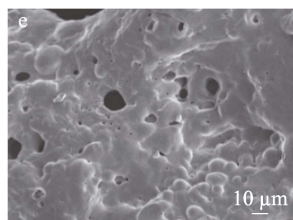
表 5 氮气氛围下羊毛织物热重分析数据  
Table 5 Thermogravimetric analysis data of woven wool fabrics under nitrogen atmosphere

	T <sub>10%</sub>	T <sub>2max</sub> /°C	V <sub>2max</sub> / (%/°C)	T <sub>3max</sub> /°C	V <sub>3max</sub> / (%/°C)	残炭量/ %
C-0	260	303	0.39	590	0.16	0
C-1	250	310	0.59	596	0.07	13.5
C-3	250	315	0.65	650	0.05	12.5

2.7 机织羊毛织物燃烧后残炭形貌分析

图 6 为阻燃整理前后机织羊毛织物垂直燃烧测试后残炭的 SEM 图。由图 6 可见, 未整理机织羊毛织物残炭结构疏松, 破坏程度严重。经阻燃整理后羊毛织物残炭结构紧密, 成炭完整, 且 P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 交联后的阻燃机织羊毛织物结构尚有保存, 意味着在 PA/FK 阻燃体系中引入 P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 可以促进机织羊毛织物表面形成致密性的炭层, 厚的炭层将织物包裹紧密, 起到了隔氧隔热的作用, 因而阻燃性能显著提高。





a—样品 C-0; b—样品 C-1; c—样品 C-2; d—样品 C-3; e—样品 C-4

图 6 整理前后机织羊毛织物残炭的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of carbon residue before and after finishing of woven wool fabrics

### 3 结论

(1) 采用浸轧-焙烘方法,在精仿机织羊毛织物表面构建了 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃涂层。与未整理机织羊毛织物相比,PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 整理机织羊毛织物表面变得粗糙,FTIR 谱图中出现了  $\beta$ -折叠构象的 C—H、P—O、C—F 键等特征吸收峰,表明 PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃涂层成功构建在机织羊毛织物表面。

(2) PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃涂层可以明显改善机织羊毛织物阻燃性能,整理后样品 C-3 的 LOI 可提高至  $32.5\% \pm 0.2\%$ ,损毁长度为 96 mm,续燃时间降低。阻燃整理后机织羊毛织物的物理力学性能测试结果表明,PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃整理对机织羊毛织物断裂强度和手感影响较小。

(3) PA/FK 阻燃整理后机织羊毛织物(C-1)经过 10 次水洗后,其阻燃性能明显丧失;样品 C-3 在经过 15 次水洗后的 LOI 为  $27.3\% \pm 0.2\%$ ,表明 P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 的引入可以提高阻燃机织羊毛织物阻燃耐久性。

(4) TG 结果表明,PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 阻燃整理会使机织羊毛织物起始热分解温度降低,PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 可以促进机织羊毛织物形成稳定的炭,在 800 °C 时,样品 C-3 的残炭量由 C-0 的 0 提高至 12.5%。残炭的 SEM 测试表明,PA/P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA/FK 可在机织羊毛织物表面形成致密性的炭层,从而提高机织羊毛织物的阻燃性能。

P(GMA-co-FHBMA)-g-PEGMA 和 PA/FK 可以增强机织羊毛织物的阻燃耐久性。本课题组将进一步改进 PA/FK 的结合方式,制备系列生物质阻燃剂,以期在得到更好阻燃效果和耐久性的同时,减少阻燃剂对机织羊毛织物白度的降低。

### 参考文献:

[1] XUE R J (薛日杰), WANG S G (王树根), SHI M W (施楣梧).

- Application of  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  composite sol for wool flame retardant finishing[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2017, 38(12): 95-100.
- [2] PAN J (潘健). Application of silicon phosphorus hybrid flame retardant in finishing wool carpet[D]. Urumqi: Xinjiang University (新疆大学), 2020.
- [3] DING J, LAI R H, CHEN W J, *et al.* Environmentally friendly biological nanofibers based on waste feather keratin by electrospinning with citric acid vapor modification[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(18): 50348.
- [4] YU W F (于婉菲). Salt alginate/carboxymethyl cellulose preparation and properties of flame retardant alpaca fabric[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2017.
- [5] YU K X (于凯旋), GUO L J (郭利静), SHI X L (石旭柳), *et al.* Application progress of bio-based flame retardants[J]. Plastics (塑料), 2021, 50(3): 99-105, 120.
- [6] CHENG X W, TANG R C, YAO F, *et al.* Flame retardant coating of wool fabric with phytic acid/polyethyleneimine polyelectrolyte complex[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 336-342.
- [7] ZHOU Z, BAO W R, DI Y B, *et al.* Preparation and characterization of cyclotriphosphazene/keratin/viscose fibers[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(3): 560-564.
- [8] GUO L X (郭路星). Synthesis of feather protein based inflating flame retardant and its applicating to cotton fabric[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University (西安理工大学), 2011.
- [9] WU N J (吴宁晶), MA X B (马小兵), DING J H (于基航), *et al.* Research progress on flame retardants modification and charring of biomaterials[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition) (青岛科技大学学报: 自然科学版), 2021, 42(2): 85-89.
- [10] CHILAKAMARRY C R, MAHMOO S, SAFFE S N B M, *et al.* Extraction and application of keratin from natural resources: A review[J]. 3 Biotech, 2021, 11(5): 1-12.
- [11] ZHENG H L, LIU X H, FANG Y C, *et al.* Construction of the photonic crystal structural colors with high colorfastness using the novel synthesis adhesive[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 585(1): 012048.
- [12] WANG X Y, LU C Q, CHEN C X. Effect of chicken-feather protein-based flame retardant on flame retarding performance of cotton fabric[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 40584.
- [13] CHENG X W, GUAN J P, YANG X H, *et al.* Durable flame retardant wool fabric treated by phytic acid and  $\text{TiO}_2$  using an exhaustion-assisted pad-dry-cure process[J]. Thermochemica Acta, 2018, 665(9): 28-36.
- [14] YANG P X (杨佩鑫), MA X P (马晓谱), WU H G (吴汉光), *et al.* Research progress in the application of phytic acid and phytic acid salt in blend flame retardant modification for polymers[J]. Journal of Beijing Institute of Fashion Technology (Natural Science Edition) (北京服装学院学报: 自然科学版), 2020, 40(3): 88-95.
- [15] YANG H W (杨海伟), WANG Z Q (王宗乾), LI C L (李长龙). Effect of phytic acid on the properties of feather keratin finished polyester fabric[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(3): 613-618, 639.
- [16] ZHANG J (张继), BIAN J C (边金彩), HE Z N (何珍妮), *et al.* Synthesis and application of oligohydroxypropyl ethyl phosphate flame retardant[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(9): 1913-1919, 1927.
- [17] WANG X Y, LU C Q, CHEN C X. Effect of chicken-feather protein-based flame retardant on flame retarding performance of cotton fabric[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 40584.
- [18] MATHUR P, SHEIKH J N, SEN K. Durable flame- retardant wool using sulphamic acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 174(C): 109101.

(下转第 1289 页)