

综述

# 生物质阻燃涂层在涤纶纺织品上的研究进展

赵文靖<sup>1</sup>, 刘延松<sup>1</sup>, 谭伟<sup>1</sup>, 于丹<sup>1</sup>, 任元林<sup>1,2\*</sup>

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

**摘要:** 涤纶纺织品易燃并伴有熔滴现象, 易产生二次危害, 这极大地限制了其广泛应用。因此, 开发阻燃涤纶纺织品意义重大。生物质阻燃剂以其绿色环保、可持续发展等优势成为近年来阻燃剂领域的新秀, 具有很好的发展前景。对国内外生物质阻燃剂在涤纶纺织品中的阻燃研究现状进行了综述, 主要介绍了植酸、壳聚糖、海藻酸盐、蛋白质和其他生物质大分子在涤纶纺织品阻燃改性中的应用, 分析了相应的阻燃机理, 并比较了各种阻燃整理方式的优缺点和不同生物大分子的阻燃效率, 最后对生物质阻燃剂在涤纶纺织品上的研究进行了总结和展望, 指出研究多功能的绿色环保型阻燃涤纶纺织品是未来重要的发展趋势。

**关键词:** 生物质; 阻燃剂; 涤纶纺织品; 阻燃机理; 化学改性

**中图分类号:** TS195.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0065-09

## Research progress of biomass flame retardant coatings on polyester textiles

ZHAO Wenjing<sup>1</sup>, LIU Yansong<sup>1</sup>, TAN Wei<sup>1</sup>, YU Dan<sup>1</sup>, REN Yuanlin<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials, Ministry of Education, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Polyester textiles are flammable and have serious melt dripping during combustion, which is easy to cause secondary damage and greatly limits the widespread application of polyester textiles. Therefore, the development of flame-retardant polyester textiles is greatly significant. Bio-based flame retardants have become a rookie in the field of flame retardants in recent years due to their advantages of green, environmental protection and sustainable development, and have promising prospects. The research status of bio-based flame retardants in polyester textiles at home and abroad are reviewed. The application of phytic acid, chitosan, alginate, protein and other biomass macromolecules in the flame retardant modification of polyester textiles are mainly introduced. The flame retardant mechanisms of the above biomass macromolecules are analyzed. The advantages and disadvantages of various flame-retardant finishing methods and the flame retardant efficiency of different biological macromolecules are compared. Finally, the research direction of bio-based flame retardants on polyester textiles is summarized and prospected. It is pointed that developing multifunctional green and environment-friendly flame-retardant polyester textiles is an important trend in the future.

**Key words:** biomass; flame retardants; polyester textiles; flame retardant mechanism; chemical modification

聚酯纤维(涤纶)是由有机二元酸和二元醇缩聚而成的聚酯经熔融纺丝制得的合成纤维。涤纶作为当前合成纤维的第一大品种,以其强度高、稳定性好等优势广泛应用于纺织业、电器制造业等领域<sup>[1-3]</sup>,但缺点是易燃、易产生熔滴而导致火灾蔓延,这一

弊端使涤纶纺织品的应用存在着极大的安全隐患<sup>[1,4]</sup>。近年来,国内外一直致力于涤纶的阻燃及抗熔滴改性并取得了许多积极的进展<sup>[5]</sup>。

传统的涤纶用阻燃剂如 2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)等共聚型阻燃剂大多采用石油基化合物

合成, 而且对涤纶的物理性能影响较大。相比传统的涤纶用阻燃剂, 生物高分子阻燃剂的开发与使用可有效缓解资源匮乏, 避免石油基材料应用中的环境污染问题<sup>[6-8]</sup>。图 1 为生物大分子的来源及分类。生物质原料, 如植酸 (PA)、海藻酸 (AA)、壳聚糖 (CS)、蛋白质、脱氧核糖核酸 (DNA) 等在构建阻燃体系中发挥重要作用。膨胀型阻燃 (IFR) 体系

由碳源、酸源和气源组成。生物质大分子体系中的 CS、淀粉可作为生物基碳源; PA、AA 可作生物基酸源; 蛋白质常作生物基气源; 而 DNA 本身可构成完整的 IFR 体系。目前, 越来越多的研究致力于生物大分子的提取、改性和应用。在涤纶阻燃领域, 生物质大分子配合功能分子材料, 以涂层的形式构建在涤纶织物表面, 涤纶的阻燃性能得到有效提升。

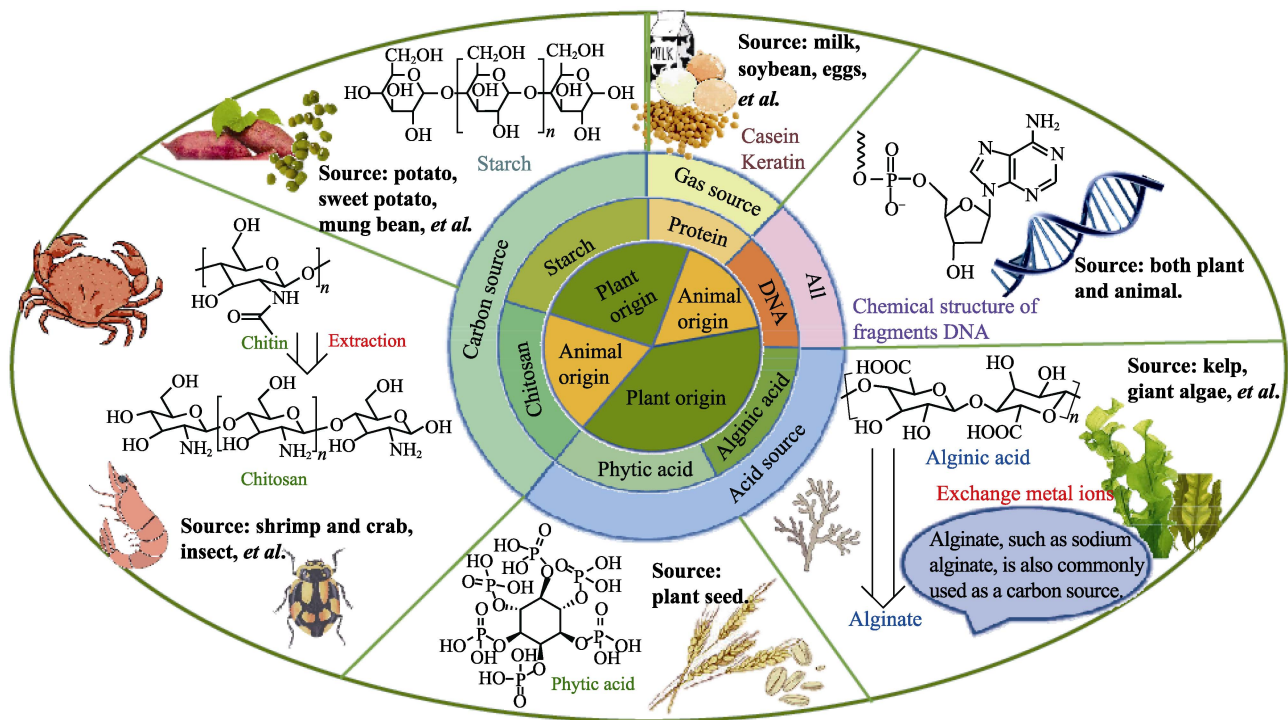


图 1 生物大分子的来源及分类

Fig. 1 Sources and classification of biological macromolecules

阻燃涂层的厚度、层数、层间结合力及其与纤维基体的结合能受不同构建方法的影响。常见的涂层构建方法有浸渍/浸轧法、层层自组装 (LBL) 法和溶胶-凝胶 (Sol-gel) 法。浸渍/浸轧法制备的涂层形式单一, 厚度较薄, 与纤维基体的结合力较差。LBL 技术选用两种及两种以上的化合物为原料构建涂层, 可通过不同化合物间的交联提高层间结合力, 也可通过控制原料、沉积周期构筑不同厚度和层数的阻燃涂层。Sol-gel 法能加强涂层与纤维基体的粘结, 可与 LBL 法搭配使用来提高涂层与涂层、涂层与基体间的结合力。

受生物质大分子结构的限制, 单一的某种生物质只能发挥 IFR 体系中的一种或两种作用, 阻燃效果有限。但通过对生物大分子进行化学结构修饰, 或复配一些在气相和凝聚相均可发挥作用的协效剂, 使得多种阻燃元素集合于同一涂层中, 完善并协同参与 IFR 体系, 可强化生物大分子单一结构的阻燃功效, 加强屏蔽火源与涤纶间的热量传递, 抑制活泼氢、

氧自由基的产生, 减缓聚酯的降解速率<sup>[9-10]</sup>。

本文通过对比关键阻燃指标参数, 如极限氧指数 (LOI)、热释放速率峰值 (PHRR)、总热释放量 (THR)、垂直燃烧实验及织物燃烧后的残炭量等数据, 综述了最新的生物基阻燃剂阻燃涤纶的研究成果, 探究了不同生物阻燃剂改性的阻燃机理及耐久性问题, 为生物基阻燃涤纶的后续研究提供参考。

## 1 PA

PA 是一种从谷物、种子等天然植物中提取出的有机磷化合物, 具有生态友好性、无毒性、生物相容性等优势<sup>[11]</sup>。PA 富含的 6 个高活性磷酸基团脱水炭化能力极强。PA 燃烧时生成的磷酸或多磷酸等物质能催化涤纶脱水成炭, 促进形成致密稳定的炭层。覆盖在涤纶基体上的炭层能有效隔绝燃烧过程中的热交换和可燃气体的流动, 防止涤纶基体的深入燃烧。因此, PA 可作 IFR 体系中的酸源并发挥出色的凝聚相阻燃作用。以 PA 为原料制备阻燃涤纶纺织

品的方式有两种: (1) PA 经改性后获得 PA 基阻燃剂, 通过浸渍或浸轧法涂覆到涤纶织物上; (2) PA 与协效剂复配或与其他涂层叠加, 通过 LBL 技术沉积在涤纶纺织品上。

### 1.1 浸渍/浸轧法

浸渍法是指将涤纶纤维浸渍于阻燃整理液, 脱水干燥后阻燃分子依靠非极性的范德华力粘附在纤维上的工艺过程<sup>[12]</sup>。浸轧法则是添加了压辊挤压的环节, 因此部分阻燃分子在挤压作用下可进入涤纶基体内, 但发挥主要阻燃作用的依然是固着在涤纶织物表面的阻燃分子。

肖文成<sup>[13]</sup>利用三聚氰胺 (Mel) 和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  对 PA 进行改性, 通过浸轧法将改性产物整理到涤纶织物上。当  $n(\text{PA}) : n(\text{Mel}) : n[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1 : 1 : 0.5$  时, 阻燃涤纶织物的 PHRR 下降了 38.26%, THR 下降了 39.51%, 燃烧时无熔滴。但织物的经向断裂强度下降了 18.3%。刘宗法<sup>[14]</sup>以 PA 和聚乙烯醇 (PVA) 为原料, 在 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 的催化下合成了有机磷酸酯阻燃剂 H-PA-PVA, 如图 2 所示。与纯涤纶织物相比, 浸渍后增重率为 40% (质量分数) 的涤纶织物的 PHRR 下降了 52.53%, THR 下降了 34.76%, 相比纯涤纶织物燃烧后残炭率增加了 79.9%。

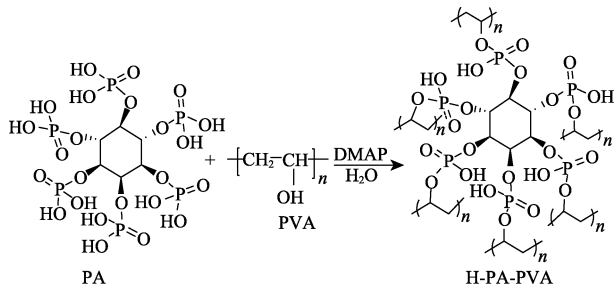


图 2 H-PA-PVA 合成路线<sup>[14]</sup>

Fig. 2 Synthetic route of H-PA-PVA<sup>[14]</sup>

为提高阻燃涤纶的机械性能, TAO 等<sup>[15]</sup>利用 PA 和(3-哌嗪基丙基)甲基二甲氧基硅烷 (GP-108) 的化学反应物 GPA 浸涂在涤纶织物上。图 3 为 GP-108 及 GPA 的结构式。与纯涤纶织物相比, 当反应液中 GP-108 的质量分数为 3% 时, 阻燃涤纶织物的 PHRR 下降了 51.9%, THR 下降了 32.39%, 经向强度增大了 8.8%。这是因为 GPA 涂层在织物表面形成的薄膜可填充纤维间隙, 修复较弱的纤维, 对提高涤纶的拉伸强度起到积极作用。

PA 基阻燃分子通过浸渍/浸轧工艺附着在涤纶织物表面赋予涤纶阻燃性。但由于涤纶无极性基团, 阻燃分子与基体的结合力较差且水洗时易从涤纶纤维表面脱离, 因此, 阻燃涤纶的耐久性差。而且浸渍/浸轧法对阻燃整理液的有效成分含量也有较高的要求, 其整理效率受改性 PA 用量的影响, 在改

性工艺中需要严格控制反应温度、时间等, 因此, 这两种整理方法均存在一定的局限性。

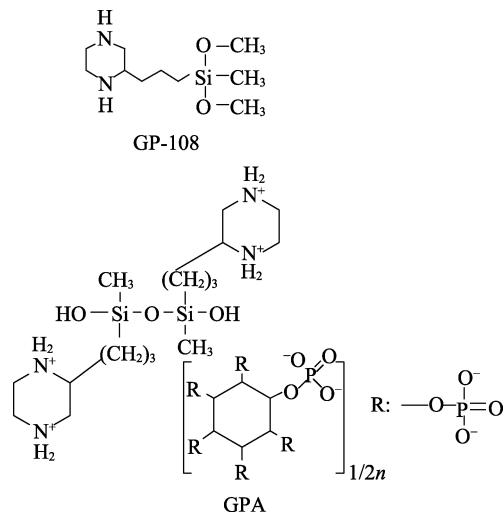


图 3 GP-108 及 GPA 化学结构<sup>[15]</sup>

Fig. 3 Chemical structure of GP-108 and GPA<sup>[15]</sup>

上述工艺中 PA 的改性通常是通过有机基团与 PA 分子的磷酸基团反应以构筑高效的“三源一体”PA 基阻燃剂。除此之外, PA 还可以螯合金属离子形成植酸金属盐<sup>[16]</sup>。植酸金属盐是催化 IFR 体系中碳源与酸源交联成炭的阻燃协效剂。未来应多关注不同价态的金属离子与 PA 的螯合能力、不同植酸金属盐的阻燃效果等, 把植酸金属盐引入到阻燃涤纶的制备中。

### 1.2 LBL 法

LBL 法涂层间的结合主要依靠电解质在水相介质中的静电吸附。生物基 LBL 阻燃涂层的构建机理包括: (1) 带某种电荷的生物大分子与其他带相反电荷的聚电解质之间存在静电作用; (2) 阻燃分子扩散渗透到涤纶中; (3) 涂层附着在涤纶织物上。PA 含 6 个带负电的磷酸根基团, 是聚阴离子电解质, 可采用 LBL 技术与聚阳离子电解质交替沉积在涤纶纺织品上。

PA 可与聚阳离子电解质 CS 构建全生物质阻燃涂层。FANG 等<sup>[17]</sup>通过 LBL 技术构建出 PA/CS 全生物质阻燃涂层。沉积 20 次后, 与原始样相比, 阻燃涤纶织物的 PHRR 降低了 28.87%, THR 减少了 49.16%, 燃烧时无熔滴, 但阻燃涤纶的耐水洗性有待于提高。在此基础上, FANG 等<sup>[18]</sup>采用同样的整理方式, 以 PA 和聚乙烯亚胺 (PEI) 为原料, 制备出含有 PA/PEI 涂层的阻燃涤纶织物。当 PA、PEI 分别在聚阴、阳离子溶液中的添加量 (质量分数) 为 3%、3% 时, 阻燃涤纶的 LOI 高达 29.7%, 燃烧时无熔滴滴落, 水洗后 LOI 仍可达 26.8%, 燃烧时



仍无熔滴现象。

LBL 技术可通过选择不同的沉积原料、叠加多种涂层等方法构建出多功能的阻燃涂层。涤纶织物的复合功能化可有效拓宽涤纶的应用领域。PEI 是 LBL 技术应用最为广泛的聚阳离子之一, 高温下热分解释放  $\text{NH}_3$  等不可燃气体<sup>[19]</sup>, 可有效稀释燃烧区的氧气浓度, 延缓涤纶燃烧<sup>[20]</sup>。WANG 等<sup>[21]</sup>将支链聚乙烯亚胺 (BPEI)、PA 和聚磷酸铵 (APP) 交替自组装, 研制出涂层结构为 BPEI/PA/BPEI/APP/BPEI/PA 的超亲水型阻燃涤纶纺织品。与纯涤纶相比, 整理后阻燃涤纶织物的 PHRR 降低了 63.70%, THR 降低了 42.86%。进一步地, 该团队在涤纶织物表面循环沉积两次 BPEI/PA 后将含氟表面活性剂和  $\text{TiO}_2$  颗粒引入复合涂层。涂层结构为 BPEI/PA/BPEI/APP/BPEI/F-SiO<sub>2</sub> 的涤纶织物兼具阻燃、超疏油和光催化的特性。与纯涤纶织物相比, 该多功能涤纶织物的 PHRR 和 THR 分别降低了 52.59% 和 50.71%<sup>[22]</sup>。LAN 等<sup>[23]</sup>在先后沉积 PA/BPEI 和 APP/BPEI 的涤纶织物上再叠加一层 PDMS/SiO<sub>2</sub> 涂层, 制备出阻燃、超疏水、自清洁、光催化的复合功能型涤纶织物。这一系列研究为多功能阻燃涤纶纺织品的制备提供了许多新方法和研究思路。

LBL 法涂层与涂层间的固结除了依靠聚电解质的静电吸附外, 还能依靠不同涂层间分子与分子的交联作用。JIANG 等<sup>[24]</sup>通过将涤纶织物交替浸泡在 PA 和柔性聚硅氧烷凝胶 (SSP) 的溶液中制备出耐久型阻燃涤纶。由于 PA 的多个酸性羟基能与 SSP 中的羟基发生交联, 因此涂层与涂层结合得比较牢固。相比纯涤纶织物, 阻燃涤纶织物的 PHRR 降低了 65.3%, THR 减少了 59.3%。与未洗涤的阻燃涤纶织物相比, 洗涤 45 次后水洗织物的磷含量仅损失了 3.1%, LOI 仅降低了 1.3%。

研究发现, 基于两种聚电解质组成的复合聚电解质, 整合了单一聚电解质的各种官能团, 无需复杂的化学反应即可提高涤纶纺织品的阻燃性能<sup>[22]</sup>。相比浸渍/浸轧法, 短周期沉积的 LBL 法不仅节省阻燃原料和时间, 避免了常规 LBL 法多次涂覆及效率低的问题, 而且对涤纶纺织品机械性能的负面影响较小, 省去了对 PA 改性的步骤, 能容易地构建理想的阻燃涤纶纺织品。提高 LBL 法涂层的阻燃耐久性不仅可以通过将涂层制成不溶的聚合物薄膜来实现, 还可通过不同涂层间化合物的分子交联来完成。

## 2 CS

CS 通过脱乙酰作用从甲壳质中提取, 是一种天然的含多羟基结构的氨基多糖。在 IFR 体系中, CS

富含的羟基受热时可被酸源的羧基酯化, 进一步脱水成炭。CS 高含碳量及多活性羟基的特性有利于多孔泡沫焦炭层的形成, 提高炭层的质量。而且 CS 含有大量的氮元素, 受热分解出的  $\text{NH}_3$  等不可燃气体能稀释氧气浓度并干扰燃烧区自由基的反应, 从而达到缓解涤纶燃烧的目的。因此, CS 在凝聚相和气相均可发挥阻燃作用。CS 可直接或经改性后作为生物质碳源复配进 IFR 体系。复配法是指两种及两种以上的阻燃剂通过恰当比例的混合, 表现出特定阻燃效果的一种技术。复配组分的协效作用可显著提升阻燃体系的阻燃效率。复配法广泛应用于 CS 及 CS 衍生物基阻燃涂层的制备。

### 2.1 CS 基阻燃涂层

由于 CS 的氨基在酸性条件下质子化而带正电, CS 作为聚阳离子电解质可通过 LBL 技术与聚阴离子电解质交替沉积在涤纶纺织品上。APP 是含磷、氮量较高的聚阴离子电解质, 它的磷酸根基团在酸性条件下可与 CS 的铵根结合形成离子键。图 4 展示了 APP 与 CS 在自组装过程中离子键结合的机理。

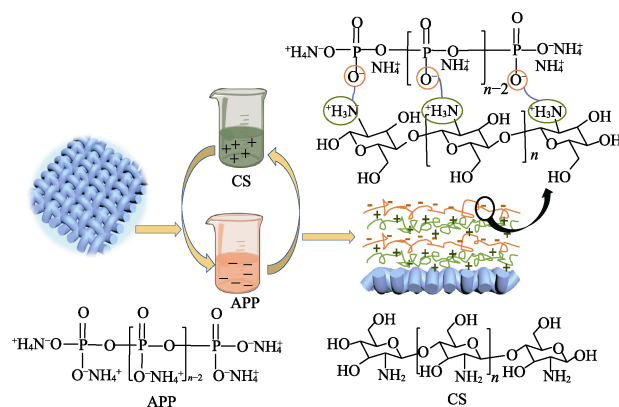


图 4 LBL 技术组装 CS/APP 涂层  
Fig. 4 Preparation of CS/APP coating by LBL technology

CS/APP 体系可直接或添加阻燃协效剂后以涂层的形式组装到涤纶基体, 是涤纶用 CS 基阻燃涂层广泛应用的复配体系。FANG 等<sup>[25]</sup>探究了经 CS/APP 组装后的涤纶织物的燃烧性能。与纯涤纶织物相比, 沉积 20 次后的阻燃涤纶织物燃烧时无熔滴滴落, 燃烧后织物的炭化长度缩短了 13.91%, 600 °C 空气氛围下残炭量增加了 95.8%。为减少沉积周期、节约原料, JORDANOV 等<sup>[26]</sup>将质量分数 13% 的氨基磷酸胍 (GSM) 加入 CS 溶液中, 再把涤纶织物交替浸渍在含 GSM 的 CS 溶液与 APP 溶液中。与纯涤纶织物相比, 阻燃涤纶织物的 PHRR 降低了 61.7%, 600 °C 空气氛围下残炭量增加了 94.2%。原料用量约为 CS/APP 体系实现同样阻燃效果的一半。这是因为, GSM 早期分解有利于促进较厚海绵状炭层的形成, 起到良好的物理屏障作用。涤棉织物由

涤纶短纤维和棉纤维混纺纱线织成, 具有良好的尺寸稳定和耐用性, 是涤纶纺织品中常见的混纺织物。CS/APP 体系同样适用于涤棉织物的阻燃整理, CAROSIO 等<sup>[27]</sup>将 CS/APP 在涤棉织物上组装 20 次后获得了 THR 与 PHRR 比原始样分别低 22.0%、24.7% 的阻燃涤棉。如图 5 所示, ALONGI 等<sup>[28]</sup>用 CS、APP、正/负 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒悬浮液 4 种原料通过 LBL 技术分别制备了结构为 BL(CS/APP)+BL(SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) 和 QL (APP/CS/SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) 的阻燃涂层, 其中 BL 为双层, QL 为四层。表 1 列出了不同涂层结构下阻燃涤棉混纺织物的锥形量热数据。

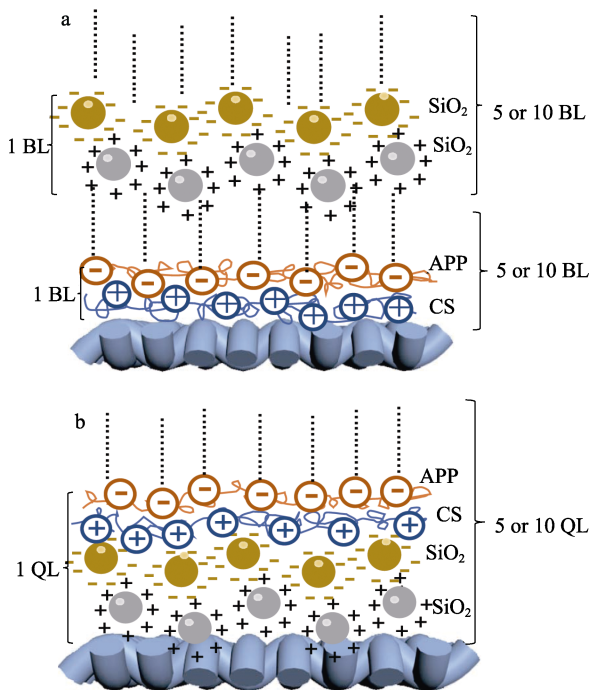


图 5 BL+BL 涂层 (a) 和 QL 涂层 (b) 结构示意图  
Fig. 5 Structural representation of BL+BL (a) and QL (b) coatings

表 1 锥形量热数据

Table 1 Cone calorimetric data

样品	PHRR/(kW/m <sup>2</sup> )	THR/(MJ/m <sup>2</sup> )
涤棉纯样	5.0±0.1	170±3
5+5 BL	4.7±0.1	182±4
10+10 BL	4.8±0.2	177±9
5 QL	4.4±0.1	163±6
10 QL	3.9±0.3	151±7

注: “5+5 BL”代表 5 BL(CS/APP)+5 BL(正 SiO<sub>2</sub>/负 SiO<sub>2</sub>); “10+10 BL”代表 10 BL(CS/APP)+10 BL(正 SiO<sub>2</sub>/负 SiO<sub>2</sub>)。

为改变涂层的实体结构、提高涂层的附着力, 除 CS/APP 复配体系, CS 的其他高效阻燃复配体系也在陆续开发。FANG 等<sup>[29]</sup>在涤纶织物上制备出仿珍珠层的 CS/蒙脱石 (MMT) 阻燃涂层。由无机化合物 MMT 与有机生物大分子 CS 共同构建的特殊实

体结构可赋予仿珍珠质涂层优异的热稳定性。交替沉积 5 次后, 涤纶燃烧时无熔滴; 超过 10 次后涤纶燃烧时可保持原完整形状。LEISTNER 等<sup>[30]</sup>将含 MeI 的 CS 混合溶液与六偏磷酸钠交替沉积在涤棉织物上。当  $m(\text{CS}) : m(\text{MeI}) = 5 : 9$  时, 沉积 15 次的涤棉织物的 THR 比纯涤棉织物降低了 36.84%。陈威<sup>[31]</sup>通过 LBL 技术将 CS 和植酸钠交替沉积到多巴胺改性的涤棉织物上。涤棉织物上的聚多巴胺分子中含有酚羟基和氨基, 这些基团可提高阻燃剂与涤棉织物的结合能力。结果表明, 混纺比 (涤纶纤维与棉纤维干重时的质量比) 为 80 : 20、65 : 35、45 : 55 的涤棉织物阻燃整理后的 PHRR 比原始样分别降低了 61.07%、63.95%、81.28%, THR 分别比原始样降低了 29.6%、77.78%、92.73%。

### 2.2 CS 衍生物基阻燃涂层

CS 难以在中性水相条件中构建阻燃涂层, 这一特性限制了它在 LBL 技术中的应用。为拓展 CS 基阻燃涂层的应用, 已有研究致力于 CS 的改性及构建 CS 衍生物基阻燃涂层。如图 6 所示, 对 CS 的氨基和伯醇官能团改性可以得到 *N*-改性壳聚糖、*O*-改性壳聚糖<sup>[32]</sup>, 从而得到不同性能的 CS 衍生物。

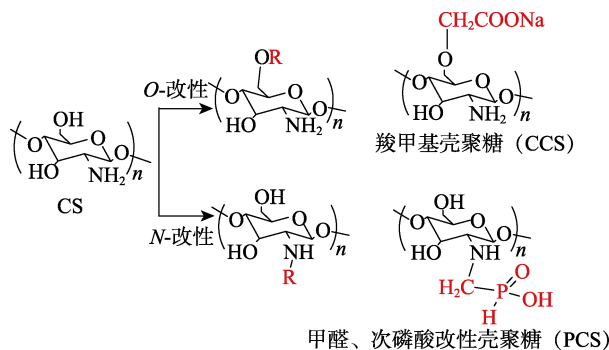


图 6 *O*-改性 CS 和 *N*-改性 CS  
Fig. 6 *O*-Modification and *N*-modification of CS

LIU 等<sup>[33]</sup>以水溶性壳聚糖 (WCS)、PVA 基大分子单体 (PVAM)、丙烯酸 (ACA) 和 Cu<sup>2+</sup>为原料合成出 CS 基阻燃凝胶。与纯涤纶织物相比, 涂覆 WCS (质量分数 30%) /PVAM-ACA/Cu<sup>2+</sup>凝胶涂层的阻燃涤纶织物在 600 °C 的氩气气氛下残炭率增加了 90.36%, PHRR 降低了 57.85%。Cu<sup>2+</sup>不仅与 WCS 有良好的协同效应, 而且可赋予凝胶涂料自愈合的能力, 保护凝胶涂层免受机械损伤。LIU 等<sup>[34]</sup>用次磷酸、甲醛合成出一种含磷壳聚糖衍生物 (PCS), 采用 LBL 技术将 PCS 和 BPEI 交替沉积在涤棉织物上。当 PCS 溶液 (阴离子型溶液) 中 PCS 的添加量 (质量分数) 为 2% 时, 与纯涤棉织物相比, 沉积 20 层后的阻燃涤棉织物燃烧时间由 115 s 缩短至 33 s, 燃烧后织物的炭化长度减少了 67.33%, 无续燃现象。

CS/APP 复配体系是 CS 基阻燃涂层的典型复配体系。添加阻燃协效剂如 GMS、SiO<sub>2</sub> 能促进织物的成炭,提升 CS/APP 体系的阻燃效率。CS 的其他复配体系,如 CS/MMT 涂层能有效改善涤纶纺织品的熔滴问题。对涤纶基体进行表面改性,可使涤纶基体上可反应的基团增加与涂层间的附着力。对 CS 进行磷酸化改性可提高 CS 的水溶性<sup>[35]</sup>,并且可将阻燃元素磷引入 CS 中以提高其阻燃性。因此在构建涂层时,选择磷酸化的 CS 或水溶性的 CS 可有效解决 CS 水溶性差的问题。目前,CS 及 CS 衍生物复配体系已解决涤纶织物燃烧时的熔滴问题,但提高涤纶的阻燃性仍有较大的发展空间。

### 3 海藻酸盐

AA 是一种从褐藻中提取出的天然多糖<sup>[36]</sup>,可与多价金属离子交换形成稳定的海藻酸盐,如海藻酸钙(CA)、海藻酸钠(SA)。海藻酸盐含有大量羟基和羧基,本身具有良好的阻燃性。燃烧时,海藻酸盐中的羧基不仅脱羧产生 CO<sub>2</sub>,还会与羟基反应脱去水分子。水分子在高温下能吸收燃烧区域的热量而汽化,降低涤纶织物表面的温度,并协助 CO<sub>2</sub> 稀释可燃气体,促进熔融体系发泡,延缓涤纶的燃烧速率。另外,海藻酸盐中的金属离子作为增效剂与生物质阻燃剂复配使用时具有良好的协同效果,能显著提升阻燃体系的阻燃效率<sup>[37]</sup>。因此,海藻酸盐的阻燃机理主要包括气相阻燃机理、凝聚相阻燃机理、吸热阻燃机理。

海藻酸盐因其可持续性、无毒和固有的阻燃性<sup>[38]</sup>被开发为生物基阻燃剂应用于涤纶纺织品。LIU 等<sup>[39]</sup>采用交联法制备了一种含 CA 和纳米硼酸钙(PL)复合涂层的涤纶织物(CAB-PL)。相比纯涤纶织物,CAB-PL 的 PHRR 降低了 42.4%,总烟释放量(TSR)降低了 88.6%,拉伸强度增加了 12.5%,燃烧时无熔滴。LIU 等<sup>[40]</sup>通过 LBL 技术在涤纶织物上构建了 SA/WCS/Cu<sup>2+</sup>阻燃涂层。交替沉积 16 层后,阻燃涤纶的 PHRR 比原始样减少了 37.58%,THR 比原始样减少了 16.53%,且阻燃涤纶织物可自熄。王雨霏<sup>[41]</sup>将涤纶织物交替浸泡在含海泡石的 SA 溶液与 CS 溶液中。循环沉积 9 次后,织物的 LOI 可达到 27.4%。与纯涤纶织物相比,阻燃涤纶织物在 700 °C 时的残炭量增加了 57.89%,40 °C 水洗 1 h 后其 LOI 可达到 25%,具有一定的阻燃耐久性。

氧化海藻酸钠(OA)也可用于涤纶织物的阻燃改性,PAN 等<sup>[42]</sup>采用 LBL 技术将聚乙烯酰胺(PBI)和 OA 交替沉积在涤纶织物上,使用次磷酸(HA)对 PBI/OA 涂层进行交联处理后,与未

处理的涤纶织物相比,沉积 10 次的阻燃涤纶织物 PHRR 和 THR 分别降低了 77%和 75%。与未水洗的阻燃织物相比,经 12 次洗涤后的阻燃涤纶织物的 PHRR 仅降低约 1.5%。为进一步突破熔滴问题,PAN 等<sup>[43]</sup>先通过紫外光接枝技术在涤纶织物表面接枝聚丙烯酰胺(PAM),再将 PBI 和 OSA 在织物表面沉积 15 次。AM 能在火焰和涤纶间形成屏障,防止熔化的聚酯滴落。与纯涤纶织物相比,阻燃涤纶织物的 PHRR 和 THR 分别降低了 42.5%和 21.9%,无熔滴现象,12 次洗涤循环后阻燃涤纶织物仍无熔滴现象。

金属离子的类型会影响海藻酸盐的阻燃效果,如:Cu<sup>2+</sup>可加速海藻酸盐脱羧<sup>[44]</sup>;Ca<sup>2+</sup>与 CO<sub>2</sub> 反应生成的碳酸钙可保护涤纶基体<sup>[45]</sup>。因此,以海藻酸盐为原料制备阻燃涤纶纺织品时要选用合适的金属离子。目前,对于耐久型阻燃抗熔滴的涤纶已有较多的研究,但针对阻燃涤纶的耐久性研究较少,未来还需进一步的关注。

### 4 蛋白质

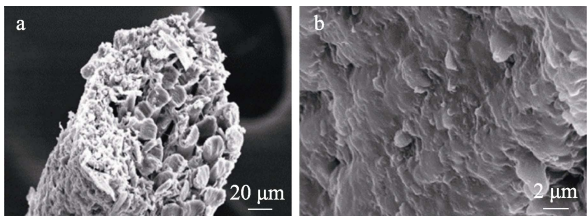
蛋白质是由氨基酸脱水缩合成肽链,再经肽链盘曲折叠而成的有机化合物,其富含碳、磷、氮等阻燃元素。燃烧时,蛋白质中的氨基不仅可促进 IFR 体系中酸源和碳源的酯化进一步促进织物的成炭,受热时形成的不燃气体(NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>)还能稀释或捕捉燃烧区域内的自由基,致使熔融体系膨胀发泡,有利于体系在固化后形成有大量微孔的焦炭层,最终达到抑制燃烧的目的。大多数蛋白质都可发挥气源的作用。研究者们根据蛋白质结构、所含元素种类的差异,选用不同的蛋白质制备适用于涤纶的阻燃剂。

酪蛋白可以从生产脱脂奶的副产品中获得,含磷量较高,是应用较为广泛的蛋白质类阻燃剂<sup>[46-47]</sup>。酪蛋白胶束外壳上的磷酸基团加热时会转变为磷酸,催化涤纶织物脱水成炭<sup>[48]</sup>。CAROSIO 等<sup>[49]</sup>选用酪蛋白对涤纶进行浸渍阻燃整理。相比纯涤纶织物,阻燃涤纶织物的燃烧速率降低了 70%,PHRR 无显著变化,LOI 增加了 23.81%。酪蛋白可增强涤纶和涤纶织物对火焰的抵抗力,减缓织物燃烧速率。

羊毛作为一种天然蛋白质纤维,含有丰富的角蛋白。程远佳<sup>[50]</sup>将羊毛纤维进行粉体化加工提取角蛋白。涤纶长丝缓慢通过超细羊毛粉体与聚氨酯的共混纺丝液,干燥后得到改性。图 7 为改性后 PET 长丝的微观形貌图。改性 PET 长丝燃烧时有烧焦羽毛气味,其滴落物没有引燃脱脂棉,残留物呈现焦脆状而非硬颗粒状。臧文慧<sup>[51]</sup>分别利用浸轧和涂覆方法探究以胶原蛋白(COL)为主体的阻燃体系在涤纶织物上的应用。阻燃液中 COL、APP、氨基磺



酸胺的含量分别为 5%、10%和 10%时,由浸轧工艺制备的阻燃涤纶织物与纯涤纶织物相比, PHRR 和 THR 分别降低了 19.48%、31.58%。涂覆法是将 APP 包覆于 COL 与乙烯类物质共聚生成的胶体中,在涤纶织物表面形成耐久的阻燃水凝胶涂层。这种方法制备的涤纶具有良好的阻燃耐久性。



a—被超细羊毛粉体改性后的长丝截面;b—被超细羊毛粉体改性后的长丝表面

图 7 改性涤纶长丝的截面和表面形貌图<sup>[50]</sup>

Fig. 7 Cross section and surface morphology of modified PET filament<sup>[50]</sup>

许多农业或食品工业中的副产品、废弃物可提取出蛋白质,如在废旧羊毛中提取出角蛋白。此举能实现资源的回收和重新利用。随着生物基阻燃剂的发展,蛋白质的回收利用不仅提供了制备绿色环保阻燃涤纶织物的研究思路,同时拓展了农业及食品工业中废弃物的应用领域<sup>[52]</sup>。

纵比 PA、CS、海藻酸盐和蛋白质四大类生物质大分子,由于其分子结构中阻燃元素、发挥阻燃

作用的官能团不同,因此,这 4 类生物质大分子的阻燃机理不同,阻燃效果也有差异。表 2 归纳并比较了不同生物质大分子改性的涤纶纺织品的燃烧性能,列举了阻燃样相比原始样的相关燃烧参数的变化,如热释放速率峰值变化 ( $\Delta$ PHRR)、总热释放率变化 ( $\Delta$ THR)、热释放能力变化 ( $\Delta$ HRC) 等。结合表 2 可知,PA 基涂层可有效提升涤纶纺织品的 LOI; CS 阻燃体系对降低涤纶纺织品的 PHRR 效果最佳;海藻酸盐类阻燃剂也能有效降低涤纶纺织品的 PHRR 和 THR;而蛋白质类阻燃剂的阻燃效果并不显著。

4 类生物质大分子在涂层制备方法及工业化进展方面也表现出一定的差异。PA 和 CS 作为聚电解质可通过 LBL 技术构建阻燃体系。蛋白质类阻燃剂一般通过浸渍或涂覆法附着在涤纶织物上。LBL 技术环保简捷,操作简单;浸渍或涂覆法往往要先对生物分子进行化学改性,具有一定的难度。CS 基、PA 基涂层在涤纶纺织品上的应用研究最多,工艺比较成熟,解决耐久性和熔滴问题也有一定的技术突破,若合理控制成本,未来有望进一步向工业化生产迈进。蛋白质类涤纶织物用阻燃剂能有效解决涤纶的熔滴问题,但阻燃效果并不理想,未来可通过改性蛋白质的空间结构进一步加强其阻燃性能。

除 PA、CS、海藻酸盐、蛋白质外,其他的生物质分子如淀粉、DNA 也可用于涤纶织物的阻燃研究中。

表 2 生物质阻燃涂层阻燃效果比较

Table 2 Comparison of flame retardant effect of biomass flame retardant coatings

		$\Delta$ PHRR/%	$\Delta$ THR/%	$\Delta$ HRC/%	$\Delta$ LOI/%
PA	浸渍法 <sup>[13-15]</sup>	-52.5 ~ -32.0	-39.5 ~ -6.4	-54.3 ~ -32.0	28.6 ~ 51.0
	LBL 法 <sup>[27,21-22,24]</sup>	-65.3 ~ -29.0	-59.3 ~ -42.3	—	30.2 ~ 61.4
CS <sup>[26-28,31,33]</sup>		-81.3 ~ -22.0	-92.7 ~ -11.2	—	—
海藻酸盐 <sup>[39-40,42-43]</sup>		-77.0 ~ -37.6	-75.0 ~ -16.5	—	—
蛋白质 <sup>[49,51]</sup>		-19.5 ~ -15.0	—	—	10.5 ~ 23.8

注:“—”代表文献未说明燃烧参数。

## 5 其他生物质大分子

淀粉是一种富含羟基的天然多糖,具有生物相容性和亲水性等优良的特性,可用作 IFR 体系中的碳源<sup>[53-54]</sup>。AMANI 等<sup>[55]</sup>通过一步法将淀粉/玉米须双重水凝胶引入到纳米氧化锌功能化的涤纶织物中,赋予涤纶织物阻燃抗熔滴、自清洁及抗菌功能,阻燃织物的燃烧长度比纯涤纶织物减少了 71.4%,燃烧时无熔滴。

DNA 分子含碱基、脱氧核糖和磷酸基体,是天然的膨胀型阻燃剂。磷酸基团和碱基可作 IFR 体系

的酸源和发泡剂,分子中的脱氧核糖又为该阻燃体系增加了碳源,这使 DNA 成为一个完整的 IFR 体系<sup>[56]</sup>。DNA 受热时形成的焦炭<sup>[57]</sup>能阻断火焰和聚合物之间热量和氧气的传递,起到良好的物理屏蔽作用<sup>[58]</sup>。皮婷婷等<sup>[59]</sup>将涤棉织物浸渍在改性蒙脱土与 DNA 的复合凝胶中,当复合溶胶中改性蒙脱土和 DNA 的添加量分别为 0.9 和 0.2 g 时,整理后的涤棉织物的炭化面积比原始样减少了 88.76%,断裂拉伸强力增加了 10.25%。蒙脱土和 DNA 复配制得的绿色环保型复合溶胶,可通过较小的涂敷量使涤棉织物达到较好的阻燃效果,符合绿色环保的生态理念。

## 6 结束语及展望

为改善不可再生石油资源的日益匮乏、能源短缺、加速经济发展，政府颁布和实施了相关政策及方针，如建设“绿色油田”、加快生物质产业发展等。因此，在纺织工业中，生物基聚合物代替石油基聚合物是资源节约、环境保护的必经之路。生物基阻燃剂的开发和应用能促进可再生资源的循环利用，实现能源多元化，具有重大意义。作为农业大国，中国的林业、畜牧业发达，农业废弃物和副产品资源丰富，为阻燃用生物分子的提取提供了便利，这是中国发展生物质阻燃剂的优势所在。

生物基阻燃剂在涤纶纺织品上的研究仍具有较大的空间，今后的技术突破和发展方向可归纳为以下几点：（1）提升涂层耐久性，可对涂敷前的涤纶织物进行表面改性预处理以增强涂层和织物间的结合力，或使用交联剂、可交联聚合物、黏合剂来稳定涂层中的阻燃剂；（2）整理方法的改进，浸渍或浸轧法依靠阻燃分子的渗透扩散赋予涤纶阻燃性能，因此要丰富生物分子的功能化改性，提高阻燃剂的阻燃效率与相容性；LBL 法主要受聚电解质在水相介质中的静电吸附作用控制，未来该法应该向加强层间结合力、简化涂层生长过程等方向不断发展；溶胶-凝胶法在融合多种材料，构建多层次、多元素、多梯度的涂层等方面具有较大优势，未来该法应设计开发新型生物质阻燃剂，与硅溶胶复配使用，制备更具阻燃效率及阻燃能力的涂层；（3）拓展涂层功能，涤纶因其独特的分子结构和聚集态结构，如高结晶度、高取向度等，限制了其功能改性，因此，开发多功能阻燃涤纶可从涂层的成分上突破，通过叠加不同成分及含量的涂层，赋予阻燃涤纶织物其他附加性能，如抑菌、电磁屏蔽等，拓宽其应用领域；（4）加快工业生产速度，尽管某些生物大分子（如 DNA）工业提取的生产力不断增加，但目前价格昂贵，高昂的成本给工业化生产带来了困难，但对于其他生物大分子物质如蛋白质、淀粉、海藻酸类物质，它们的提取工艺较为简单，来源广泛，因此，选用合适的原料和提取工艺、丰富生物质材料的来源、优化改性工艺能有效加快实现生物质阻燃剂工业化生产的步伐。

### 参考文献：

- [1] CHEN X, WANG Y, DAI G L, *et al.* Radiation grafting of glycidyl methacrylate and divinylbenzene onto polyethylene terephthalate fabrics for improving anti-dripping performance[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, 127: 256-263.
- [2] WATTANATANOM W, CHARUCHINDA S, POTIYARAJ P. Flame behavior and mechanical properties of polyester fabrics coated with intumescent coatings via layer-by-layer assembly[J]. *Textile Research Journal*, 2019, 89(21/22): 4691-4701.
- [3] WU Y R, ZHOU X, XING Z Q, *et al.* Metal compounds as catalysts in the intumescent flame retardant system for polyethylene terephthalate fabrics[J]. *Textile Research Journal*, 2018, 89(15): 2983-2997.
- [4] LI T, LI S, MA T J, *et al.* Novel organic-inorganic hybrid polyphosphazene modified manganese hypophosphite shuttles towards the fire retardance and anti-dripping of PET[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 120: 109270.
- [5] HU W D (胡维德). Preparation and properties of flame retardant coating adhesive for polyester[D]. Shanghai: Shanghai University of Engineering Science (上海工程技术大学), 2020.
- [6] ZHANG S, LIU X D, JIN X D, *et al.* The novel application of chitosan: Effects of cross-linked chitosan on the fire performance of thermoplastic polyurethane[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 313-321.
- [7] CAYLA A, RAULT F, GIRAUD S, *et al.* PLA with intumescent system containing lignin and ammonium polyphosphate for flame retardant textile[J]. *Polymers*, 2016, 8(9): 331.
- [8] MENARD R, NEGRELL C, FACHE M, *et al.* From a bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(87): 70856-70867.
- [9] BASAK S, ALI S W. Sustainable fire retardancy of textiles using bio-macromolecules[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133: 47-64.
- [10] KUNDU C K, LI Z W, 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.
- [11] SYKAM K, FORSTH M, SAS G, *et al.* Phytic acid: A bio-based flame retardant for cotton and wool fabrics[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 164: 113349.
- [12] LIU Y S (刘延松), WANG Y (王阳), GUO X (郭寻), *et al.* Research progress of flame retardant cellulose textiles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(11): 2208-2215.
- [13] XIAO W C (肖文成). Flame retardant finishing of polyester fabric based on phytic acid[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2019.
- [14] LIU Z F (刘宗法). Research and development of flame-retardant and anti-dripping polyester fabric based on H-PA-PVA[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2020.
- [15] TAO Y, LIU C, LI P, *et al.* A flame-retardant PET fabric coating: Flammability, anti-dripping properties, and flame-retardant mechanism[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 150: 105971.
- [16] LUO J (罗吉). Preparation of phytic acid metal salt and the synergistic effect with IFR for the flame retardant performance control of PLA[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2020.
- [17] FANG Y C, SUN W H, LI J W, *et al.* Eco-friendly flame retardant and dripping-resistant of polyester/cotton blend fabrics through layer-by-layer assembly fully bio-based chitosan/phytic acid coating[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 175: 140-146.
- [18] FANG Y C, SUN W H, LIU H L, *et al.* Construction of eco-friendly flame retardant and dripping-resistant coating on polyester fabrics[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(8): 1067-1073.
- [19] ZHANG T, YAN H Q, WANG L L, *et al.* Controlled formation of self-extinguishing intumescent coating on ramie fabric via layer-by-layer assembly[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(18): 6138-6146.
- [20] REN Y L, LIU Y S, WANG Y, *et al.* Preparation of durable and flame retardant lyocell fabrics by using a biomass-based modifier derived from vitamin C[J]. *Cellulose*, 2020, 27(11): 6677-6689.
- [21] WANG Y C, LAN Y R, SHI X M, *et al.* Highly efficient fabrication of self-extinguished flame-retardant and underwater superoleophobic coatings through layer-by-layer method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 256: 123590.



- [22] PENG S, WANG Y C, LAN Y R, *et al.* Rational design of multifunctional superoleophobic/superhydrophilic, photocatalytic, and fire-retardant polyethylene terephthalate fabrics through layer-by-layer technique[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 200: 240-245.
- [23] LAN Y R, WANG Y C, ZHANG H, *et al.* A facile approach to achieve multifunctional polyethylene terephthalate fabrics with durable superhydrophobicity, photocatalysis and self-quenched flame retardance[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(33): 14198-14210.
- [24] JIANG Z L, WANG C S, FANG S Y, *et al.* Durable flame-retardant and antidroplet finishing of polyester fabrics with flexible polysiloxane and phytic acid through layer-by-layer assembly and sol-gel process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27): 46414.
- [25] FANG Y C, LIU X H, TAO X C. Intumescent flame retardant and anti-dripping of PET fabrics through layer-by-layer assembly of chitosan and ammonium polyphosphate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 134: 162-168.
- [26] JORDANOV I, MAGOVAC E, FAHAMI A, *et al.* Flame retardant polyester fabric from nitrogen-rich low molecular weight additives within intumescent nanocoating[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 170: 108998.
- [27] CAROSIO F, ALONGI J, MALUCELLI G. Layer by layer ammonium polyphosphate-based coatings for flame retardancy of polyester-cotton blends[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4): 1460-1469.
- [28] ALONGI J, CAROSIO F, MALUCELLI G. Layer by layer complex architectures based on ammonium polyphosphate, chitosan and silica on polyester-cotton blends: Flammability and combustion behaviour[J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 1041-1050.
- [29] FANG Y C, LIU X H, FEI W Q. Nacre-mimetic CH/MMT fabrication coating on PET fabric for improving anti-dripping performance[J]. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 2020, 32(6): 803-812.
- [30] LEISTNER M, ABU-OGEH A A, ROHMER S C, *et al.* Water-based chitosan/melamine polyphosphate multilayer nanocoating that extinguishes fire on polyester-cotton fabric[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 130: 227-232.
- [31] CHEN W (陈威). Flame retardant treatment of dopamine modified polyester/cotton blended fabric via electrostatic layer-by-layer self-assembly method[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2017.
- [32] VERLEE A, MINCKE S, STEVENS C V. Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 164: 268-283.
- [33] LIU X, XIAO C M. Formation of self-healable fire-retardant water-soluble chitosan/chemically cross-linked polyvinyl alcohol/Cu(II) gel[J]. *Environmental Technology and Innovation*, 2020, 20: 101087.
- [34] LIU L X, PAN Y, WANG Z, *et al.* Layer-by-layer assembly of hypophosphorous acid-modified chitosan based coating for flame-retardant polyester-cotton blends[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(34): 9429-9436.
- [35] LIU L X (刘龙祥). Study on preparation and performance of flame-retardant and superhydrophobic polyester-cotton fabric[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科技大学), 2019.
- [36] BENABBAS R, SANCHEZ-BALLESTER N M, BATAILLE B, *et al.* Development and pharmaceutical performance of a novel co-processed excipient of alginic acid and microcrystalline cellulose[J]. *Powder Technology*, 2020, 378: 576-584.
- [37] ZHANG Z H, MA Z Y, LENG Q, *et al.* Eco-friendly flame retardant coating deposited on cotton fabrics from bio-based chitosan, phytic acid and divalent metal ions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 140: 303-310.
- [38] GUI Y G (桂由刚). Research on degradation and stability of alginate[D]. Qingdao: Qingdao University (青岛大学), 2019.
- [39] LIU Z H, LI J, ZHAO X H, *et al.* Surface coating for flame retardancy and pyrolysis behavior of polyester fabric based on calcium alginate nanocomposites[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(11): 875.
- [40] LIU J, XIAO C M. Fire-retardant multilayer assembled on polyester fabric from water-soluble chitosan, sodium alginate and divalent metalion[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119: 1083-1089.
- [41] WANG Y F (王雨霏). The flammability of surface coated polyester fabric[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2020.
- [42] PAN Y, LIU L X, WANG X, *et al.* Hypophosphorous acid cross-linked layer-by-layer assembly of green polyelectrolytes on polyester-cotton blend fabrics for durable flame-retardant treatment[J]. *Carbohydrate polymers*, 2018, 201: 1-8.
- [43] PAN Y, LIU L X, SONG L, *et al.* Durable flame retardant treatment of polyethylene terephthalate (PET) fabric with cross-linked layer-by-layer assembled coating[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165: 145-152.
- [44] XU Y J, QU L Y, LIU Y, *et al.* An overview of alginates as flame-retardant materials: Pyrolysis behaviors, flame retardancy, and applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 260: 117827.
- [45] GUO X (郭寻). Preparation and properties of flame retardant cellulose fiber[D]. Tianjin: Tiangong University (天津工业大学), 2021.
- [46] BRENNER M, WEICHOLO O. Protein hydrolysates from biogenic waste as an ecological flame retarder and binder for fiberboards[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(50): 32227-32233.
- [47] COSTES L, LAOUTID F, BROHEZ S, *et al.* Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection[J]. *Materials Science & Engineering R Reports*, 2017, 117: 1-25.
- [48] MALUCELLI G, BOSCO F, ALONGI J, *et al.* Biomacromolecules as novel green flame retardant systems for textiles: An overview[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(86): 46024-46039.
- [49] CAROSIO F, DI BLASIO A, CUTTICA F, *et al.* Flame retardancy of polyester and polyester-cotton blends treated with caseins[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(10): 3917-3923.
- [50] CHEN Y J (程远佳). Structure and properties of polyester filaments modified with superfine wool powder[D]. Wuhan: Wuhan Textile University (武汉纺织大学), 2014.
- [51] ZANG W H (臧文慧). Thermal stability and flame retardancy of PET fabrics treated with collagen contained combinations[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2016.
- [52] XU F (徐芳). Study of novel amino acid-based or protein-based flame retardants containing phosphonate ester and ammonium phosphonate groups for cotton fabrics[D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2020.
- [53] WANG X, HU Y, SONG L, *et al.* Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant poly(lactic acid)/starch biocomposites[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(2): 713-720.
- [54] WU K, HU Y, SONG L, *et al.* Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant starch-based biodegradable composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(6): 3150-3157.
- [55] AMANI A, MONTAZER M, MAHMOUDIRAD M, *et al.* Low starch/corn silk/ZnO as environmentally friendly nanocomposites assembling on PET fabrics[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 170: 780-792.
- [56] CAROSIO F, CUTTICA F, DI BLASIO A, *et al.* Layer by layer assembly of flame retardant thin films on closed cell PET foams: Efficiency of ammonium polyphosphate versus DNA[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 113: 189-196.
- [57] SURYAPRABHA T, SETHURAMAN M G. Fabrication of a superhydrophobic and flame-retardant cotton fabric using a DNA-based coating[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(26): 11959-11969.
- [58] ALONGI J, MILNES J, MALUCELLI G, *et al.* Thermal degradation of DNA-treated cotton fabrics under different heating conditions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 108: 212-221.
- [59] PI T T (皮婷婷), CHEN H H (陈煌煌), WU W (吴雯), *et al.* Flame-retardant finishing of polyester and cotton blended fabric with montmorillonite and DNA composite sol[J]. *Knitting Industries (针织工业)*, 2016, (9): 52-54.