

纺织染整助剂

磷酸腺苷对蚕丝织物的生物阻燃耐久整理

魏明明, 王晓*, 魏菊, 陈茹, 杜冰

(大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 为了满足对蚕丝织物生态阻燃的需求, 以 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC) 和 *N*-羟基琥珀酰亚胺 (NHS) 为催化剂将磷酸腺苷 (AMP) 引入蚕丝织物制得改性丝织物。采用 FTIR、SEM、EDS 对改性前后丝织物的化学结构、表面形貌和元素含量进行表征, 采用极限氧指数仪、织物阻燃性能测试仪、锥形量热仪和热重分析仪对其阻燃性能和热稳定性进行测试, 同时对改性前后丝织物的拉伸断裂强力、透气性和织物风格进行了测试。结果表明, 改性丝织物表面呈现颗粒状覆盖物, 且均匀分布着磷元素。改性丝织物增重率达 13.31% 时, 极限氧指数达 30.10%, 与原丝织物相比, 其失重率降低 13.06%, 热释放速率降低了 30.6%, 损毁长度减少了 11.1 cm, 并出现明显炭层。经 50 次洗涤后, 改性丝织物极限氧指数仍能达到 25% 以上, 说明改性丝织物具有较好的耐洗性能。

关键词: 蚕丝织物; 磷酸腺苷; 改性; 生物阻燃剂; 阻燃性能; 纺织染整助剂

中图分类号: TS195 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 05-1028-07

Biological flame retardant and durable finishing of silk fabric by adenosine phosphate

WEI Mingming, WANG Xiao*, WEI Ju, CHEN Ru, DU Bing

(School of Textile & Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

Abstract: In order to meet the demand for ecological flame retardancy of silk fabric, adenosine phosphate (AMP) was introduced into silk fabric with 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide hydrochloride (EDC) and *N*-hydroxysuccinimide (NHS) as catalysts. The chemical structure, surface morphology and element content of silk fabric before and after modification were characterized by FTIR, SEM and EDS. The flame retardancy and thermal stability were tested by limit oxygen index tester, fabric flame retardant performance tester, cone calorimeter and thermogravimetric analyzer. The tensile breaking force, air permeability and fabric style of silk fabric before and after modification were tested. The results showed that there were obvious particle-like coverings on the surface of modified silk fabric, and phosphorus elements were evenly distributed. The weight gain rate of modified silk fabric reached 13.31%, the limit oxygen index reached 30.10%. Compared with those of original silk fabric, the weight loss, heat release rate and damage length of the modified silk fabric were decreased by 13.06%, 30.6% and 11.1 cm, respectively. After 50 times of washing, the limit oxygen index of modified silk fabric still was over 25%, indicating that the modified silk fabric had better washing resistance.

Key words: silk fabric; adenosine phosphate; modification; biological flame retardant; flame retardance; dyeing and finishing auxiliaries

蚕丝是一种常用的天然蛋白质纤维, 是由成熟的蚕茧分泌丝液凝固而成^[1], 具有良好的吸湿、散湿、透气、弹性、亲肤等服用性能, 人们对蚕丝织

物的需求量逐年增加。但蚕丝纤维的易燃性限制了其在各类纺织品中的广泛应用^[2]。

丝织物常采用磷系^[3-4]和硅系阻燃剂^[5-6]进行阻燃

收稿日期: 2021-11-30; 定用日期: 2022-01-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211225

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51803017); 辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目 (面上项目) (LJKZ0530)

作者简介: 魏明明 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1422046968@qq.com。联系人: 王晓 (1980—), 女, 副教授, 博士, E-mail: wangxiao@dpu.edu.cn。

整理, 但合成阻燃剂会存在一定的生物毒性问题^[7]。近年来, 学者们利用壳聚糖、植酸和肽类^[8-9]等通过层层组装的方法制备具有生物阻燃功能的蚕丝织物, 当层数过多时会影响织物的物理机械性能, 且耐水洗性有待提高。DNA 生物基阻燃剂自 2013 年起被用于纺织品的阻燃整理研究^[10]。DNA 防火作用的独特性源于 DNA 分子中含有气源、碳源和酸源, DNA 在加热时分解产生膨胀效应, 与典型的膨胀型阻燃添加剂相比, 它能在相对较低温度下经历多腔、泡沫、绝热材料的转变, 这类膨胀残余物在高温下会转变为高度热稳定的类陶瓷材料^[11], 特别是当 DNA 在聚合物表面形成多层结构时, 阻燃效果更为明显^[12]。但是, DNA 阻燃成本高, 阻燃耐久性差, 而作为结构单元的核苷酸成本低, 且容易引入至纤维表面和内部。

本文拟将磷酸、核糖、碱基集三源为一体的生物基阻燃剂磷酸腺苷 (AMP), 以 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐/*N*-羟基琥珀酰亚胺 (EDC/NHS) 为催化剂, 通过酰胺化反应引入到蚕丝织物上, 分析改性前后蚕丝织物的结构形态、阻燃性能和物理机械性能, 以获得生态环保的耐久阻燃纺织品。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蚕丝织物, 上海市纺织工业技术监督所; 乙醚、无水乙醇、二甲基亚砜 (DMSO), AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC), 质量分数 97%, 上海韶远试剂有限公司; 磷酸腺苷 (AMP), AR, 成都华夏化学有限公司; *N*-羟基琥珀酰亚胺 (NHS), 质量分数 98%, 北京百灵威科技有限公司; 缓冲溶液为吗啉乙磺酸一水合物 (MES), 质量分数 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 皂片, 上海制造厂。

SHZ-D(III)型循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司; EMS-8A 型定时数显磁力搅拌器, 天津市欧诺仪器仪表有限公司; LFY-606B 型极限氧指数仪, 山东纺织科学研究院; YG815 型织物阻燃性能测试仪, 山东安丘经纬纺织仪器有限公司; Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 PE

公司; JSM-7800F 型扫描电子显微镜, 日本电子公司; X-Max50 型能谱仪, 英国牛津仪器公司; TGA2 型热失重分析仪, 梅特勒-托利多公司; 6810 锥形量热仪, 苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司; YG065HC 型电子织物强力测试仪, 山东莱州市电子仪器厂; YG461E 型电脑式透气性测试仪, 宁波纺织仪器厂; YG821L 型织物风格仪, 莱州市电子仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 蚕丝织物的预处理

为避免蚕丝织物 (简称丝织物) 上所携带的杂质对改性实验产生影响, 将 2 g 裁剪好的蚕丝织物 (80 mm × 300 mm) 放进索氏提取器用 100 mL 乙醚连续萃取 2 h, 再将萃取后的丝织物用去离子水清洗, 110 °C 恒温干燥 2 h, 装进称量瓶放入干燥釜中恢复室温后进行称重, 备用。预处理后丝织物为空白样, 标记为原丝织物。

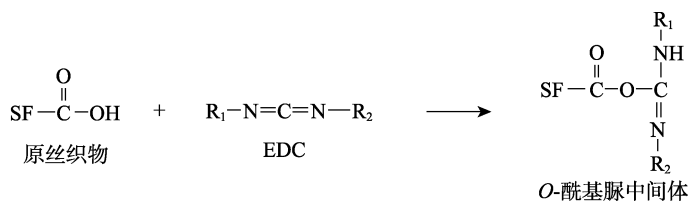
1.2.2 阻燃蚕丝织物的制备

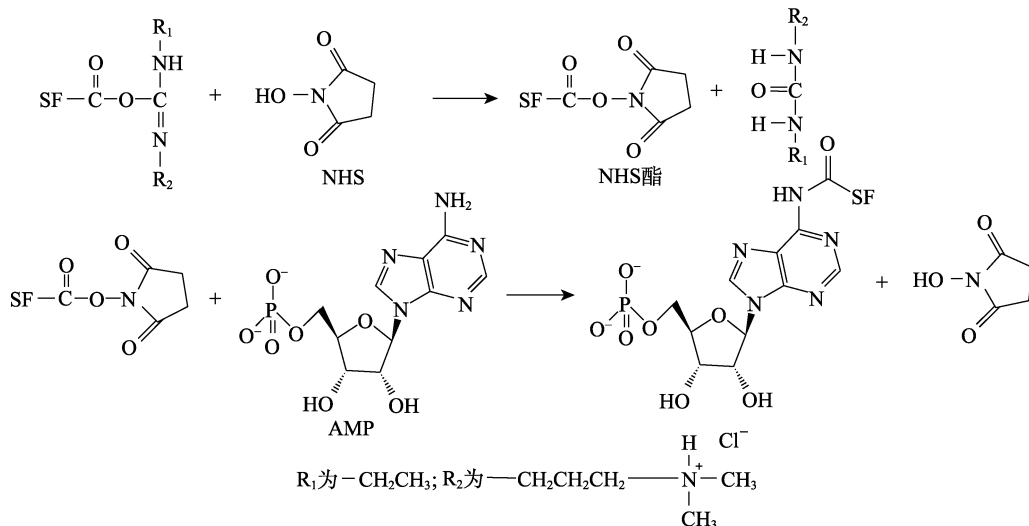
将预处理后丝织物放入到 0.3 mol/L 的 AMP 溶液 (DMSO 为溶剂) 中, 浴比为 1 : 10 (g : g), 在水浴振荡箱中常温吸附 12 h (150 r/min), 取出织物, 经水洗烘干, 所得样品标记为 AMP-丝织物。

将预处理后丝织物放入到 0.3 mol/L 的 AMP 溶液 (DMSO 为溶剂) 中, 浴比为 1 : 10 (g : g), 并按 $m(\text{EDC}) : m(\text{AMP}) = 2 : 5$ 加入 EDC 后, 将反应体系密封, 常温振荡反应 12 h (150 r/min), 取出织物, 经水洗烘干, 所得样品标记为 AMP-丝织物 (EDC)。

将预处理后丝织物放入到 0.3 mol/L 的 AMP 溶液 (DMSO-水为溶剂, 两者体积比为 9 : 1), 浴比为 1 : 10 (g : g), 并按 $m(\text{EDC}) : m(\text{NHS}) : m(\text{AMP}) = 2 : 1 : 10$ 加入 EDC 和 NHS, 以 MES 为缓冲溶液调节 pH 至 5.0。将反应体系密封, 常温振荡反应 12 h (150 r/min), 取出织物, 经水洗烘干, 所得样品标记为 AMP-丝织物 (EDC/NHS), 其制备路线如下所示。

EDC 首先与蚕丝的羧基反应, 形成 *O*-酰基脲中间体。然而, 该中间体在水溶液中很不稳定, 易于水解。通过加入 NHS 可将该中间体转化为具有氨基反应活性的 NHS 酯, 从而大大提高了 EDC 介导的缩合反应效率^[13-14]。最后, 通过酰胺键形成丝织物与 AMP 这两种物质的键合物。





1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 化学结构表征

采用红外光谱 (FTIR) 对改性前后的丝织物进行测试, 对比原丝织物和改性丝织物相关基团的变化情况。测试条件: KBr 压片, 波数范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 表面形貌观察

将待测样品进行喷金处理后, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察丝织物改性前后的纤维表面形貌, 加速电压 3.0 kV 。并通过能谱仪 (EDS) 测定织物上相对元素含量。

1.3.3 热性能测试

将原丝织物和改性丝织物制样后放入热失重分析仪, 分析热失重率、热分解温度和残炭率。通氮气保护, 在 $40\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 内以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温。残炭率计算公式如下:

$$\text{残炭率}/\% = \frac{c}{a} \times 100 \quad (1)$$

式中: c 是残炭的质量, g ; a 是丝织物燃烧前的质量, g 。

1.3.4 极限氧指数测定

根据 GB/T 5454—1997《纺织品燃烧性能实验氧指数法》, 采用极限氧指数测定仪测定原丝织物和改性丝织物的极限氧指数 (LOI)。通入氮气/氧气, 调节 LOI 到 22% 开始点燃测试样。

1.3.5 锥形量热测试

根据 ISO 5660-1《锥形量热仪法》, 加热通量为 $35\text{ kW}/\text{m}^2$, 使用锥形量热仪对 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 改性前后丝织物 (根据测试所需, 改变织物尺寸, 实验条件随织物质量按比例调节, 下同) 进行测试。

1.3.6 阻燃性能测试

根据 GB/T 5455—2014《纺织品燃烧性能实验垂直法》, 将原丝织物、改性丝织物试样裁剪成大小为 $80\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ 的待测试样, 通入液化丁烷气,

调节进气阀, 采用垂直燃烧测试仪对试样的损毁长度进行测试。

1.3.7 增重率测定

将改性前后的丝织物 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 2 h , 放干燥釜中冷却后, 取出称重并计算增重率。增重率计算公式如下:

$$\text{增重率}/\% = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: m_0 、 m 分别为丝织物改性前后的质量, g 。

1.3.8 拉伸断裂强力测定

根据 GB/T 3917.1—2009《电子织物强力测试方法》, 将改性前后丝织物试样裁剪成 $50\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ 的待测试样, 采用电子织物强力测试仪测定拉伸断裂强力, 设置量程为 H, 隔距 100 mm , 初始张力 200 cN , 拉伸速度为 $100\text{ mm}/\text{min}$ 。

1.3.9 透气性测试

根据 GB/T 5453—1997《纺织品织物透气性的测定》, 将改性前后的丝织物试样裁剪成 $200\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ 的待测试样, 采用电脑式透气性测试仪测试, 测试压差为 200 Pa , 测试面积为 20 cm^2 。

1.3.10 织物风格测试

根据 FZ/T 01054.1—1999《织物风格试验方法》, 将改性前后的丝织物试样采用织物风格仪对试样进行摩擦性能和弯曲性能 (弯曲刚性与活泼率) 测试。

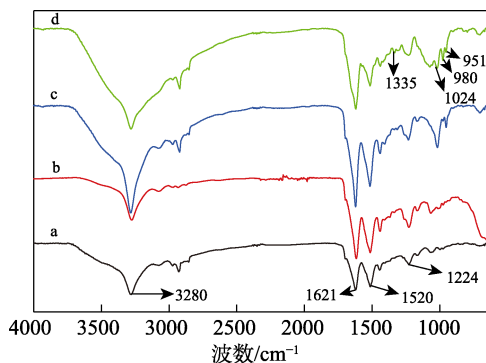
2 结果与讨论

2.1 结构表征

原丝织物、AMP-丝织物、AMP-丝织物 (EDC) 和 AMP-丝织物 (EDC/NHS) 的红外光谱见图 1。

由图 1 可见, 原丝织物在 3280 cm^{-1} 为 N—H 伸缩振动和 O—H 伸缩振动的酰胺 A 带吸收峰; 1621 cm^{-1} 为酰胺 I 带中 C—N 伸缩振动吸收峰^[14]; 1520 cm^{-1} 为 $-\text{NH}_2$ 的特征吸收峰。由 EDC/NHS 交

联机制可知,分子间的酰胺化使对应的 AMP 伯氨基数量减少,织物上酰胺键增加,在改性后蚕丝织物的红外谱线中主要表现为 1520 与 1621 cm^{-1} 处的吸收峰面积比值的降低,吸收峰面积比值的降低表明发生了酰胺化反应^[13]。同时对比发现,改性丝织物在 1335、1024、980 和 951 cm^{-1} 出现了新的特征峰,其中 1335 cm^{-1} 为 P=O 的伸缩振动吸收峰,1024 cm^{-1} 处为 P—O—C 的伸缩振动吸收峰,980 和 951 cm^{-1} 为 P—O 的伸缩振动吸收峰。以上峰的出现说明经 AMP 改性处理的丝织物上已具有 P—O—C 和 P—O 键^[15],在反应过程中有新的共价键生成,说明改性成功。



a—原丝织物; b—AMP-丝织物; c—AMP-丝织物(EDC); d—AMP-丝织物(EDC/NHS)

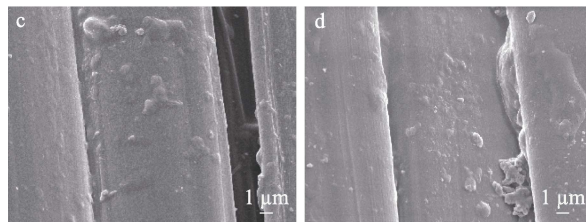
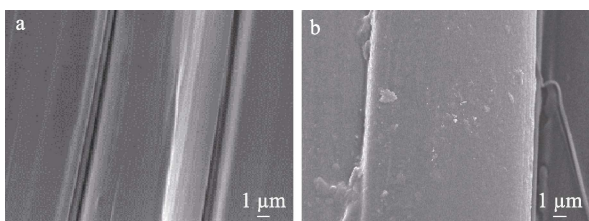
图 1 蚕丝织物改性前后的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of silk fabrics before and after modification

2.2 表面形貌

原丝织物、AMP-丝织物、AMP-丝织物(EDC)和 AMP-丝织物(EDC/NHS)的表面形貌如图 2 所示。可以看出,经乙酰抽提过的蚕丝纤维表面光滑且表面没有任何颗粒状物质,而改性丝织物的纤维表面呈现颗粒状或条状覆盖物。AMP-丝织物、AMP-丝织物(EDC)和 AMP-丝织物(EDC/NHS)3 种改性丝织物表面颗粒状或条状覆盖物的密集程度逐渐增大,说明在 EDC/NHS 的催化作用下更多的 AMP 被引入到蚕丝纤维中。

AMP-丝织物(EDC/NHS)的元素分析结果如图 3 所示,C 原子数占比超 50%,原因是蛋白质主要以碳链为骨架。AMP 改性阻燃丝织物表面存在 C、H、O、N、P、Na 6 种元素,且 P 元素在纤维表面分布比较均匀^[16]。



a—原丝织物; b—AMP-丝织物; c—AMP-丝织物(EDC); d—AMP-丝织物(EDC/NHS)

图 2 蚕丝织物改性前后的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of silk fabrics before and after modification

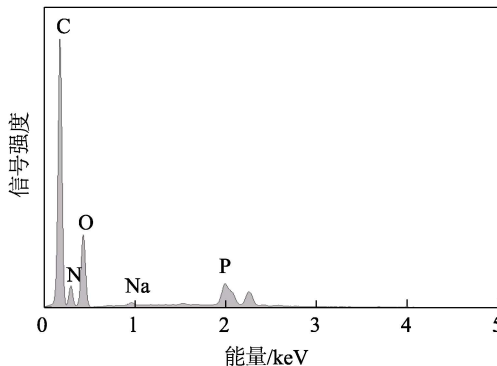
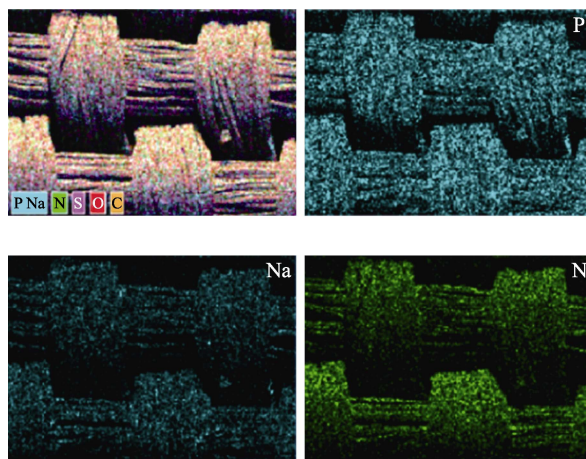


图 3 AMP-丝织物(EDC/NHS)的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS spectra of AMP-silk fabric (EDC/NHS)

2.3 热性能分析

原丝织物、AMP-丝织物、AMP-丝织物(EDC)和 AMP-丝织物(EDC/NHS)在氮气气氛中的热重数据如图 4 和表 1 所示。蚕丝织物热失重约 5% 的温度为 40~100 $^{\circ}\text{C}$,该过程是水分子的失去引起的,蚕丝织物失重主要发生在 250~500 $^{\circ}\text{C}$,主要是由于主链和侧链基团^[17]发生裂解和降解,使织物质量大幅减少^[18]。500 $^{\circ}\text{C}$ 以上,蚕丝织物进一步分解,形成碎渣和气体,最终转化为残炭^[19]。AMP-丝织物(EDC)和 AMP-丝织物(EDC/NHS)的总失重率(70.63%和 66.49%)小于 AMP-丝织物的总失重率(71.81%),AMP-丝织物(EDC/NHS)相比于原

丝织物失重率降低 13.06%。失重率的降低对应着残炭率的增加,残炭量的增加是由于 AMP 在阻燃纺织品受热分解产生液态磷酸,在热作用下,磷酸脱水生成的偏磷酸能进一步聚合生成聚偏磷酸,它能够降低纺织品中纤维大分子的热分解、裂解温度,使纤维迅速脱水及炭化后,在纺织品表面形成残炭覆盖层,同时核糖在聚偏磷酸的作用下也会发生炭化而形成炭层。当 AMP 整理到丝织物上越多,残炭量越高,失重率越小,阻燃效果越好。AMP-丝织物最大热分解温度 334.71 °C 低于 AMP-丝织物 (EDC) 和 AMP-丝织物 (EDC/NHS),说明吸附于丝织物的 AMP 相比于经催化后键合于丝织物的 AMP,更容易提前发生热分解^[20]。

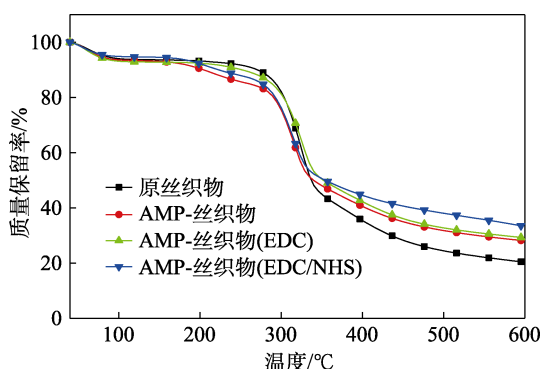


图 4 蚕丝织物改性前后的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of silk fabrics before and after modification

表 1 蚕丝织物改性前后的热重数据

Table 1 Analysis of TGA data of silk fabrics before and after modification

样品	失重率/%			残炭率/%	最大热分解温度/°C
	40~100 °C	250~500 °C	总计		
原丝织物	5.84	67.29	79.55	20.45	363.04
AMP-丝织物	5.65	54.31	71.81	28.19	334.71
AMP-丝织物 (EDC)	6.76	57.40	70.63	29.37	357.38
AMP-丝织物 (EDC/NHS)	5.08	49.88	66.49	33.51	345.04

2.4 锥形量热分析

为更直观地评估改性后丝织物的燃烧性能,采用锥形量热仪对改性后丝织物的燃烧行为进行研究,结果列于表 2。热释放速率 (HRR) 是描述材料单位面积热释放量大小的参数, HRR 越小,燃烧时放出的热量越少,表明材料的阻燃性能越好^[21]。原丝织物的 HRR 为 103.87 kW/m²,随着添加 AMP 和不同催化剂的作用,改性后丝织物的 HRR 逐渐降低,采用 EDC/NHS 催化时 HRR 降到 72.07 kW/m²,与原丝织物相比降低了 30.6%,这可能是因为 AMP

受热作用下,磷酸脱水生成的偏磷酸进一步聚合成聚偏磷酸,它能够降低纺织品中纤维大分子的热分解,在纺织品表面形成残炭覆盖层,从而减缓织物在燃烧过程中热量的释放,降低了 HRR。烟雾释放量 (TSR) 反映丝织物燃烧不完全产生低相对分子质量有机物 SO₂ 等有害气体,所以在阻燃过程中抑烟很重要,由表 2 可见,AMP-丝织物 (EDC/NHS) 单位面积产烟量只有原丝织物产烟量的 13.5%。可能是由于 AMP 分解的含氮碱基在热作用下生成 NH₃ 等不可燃性气体,这些气体可以稀释氧气和纤维热解生成的可燃性气体的浓度,减少了有害气体的释放^[22]。有效燃烧热 (EHC) 是热释放速率与质量损失速率之比,AMP-丝织物 (EDC/NHS) 相对于原丝织物下降 25.42 MJ/kg,因为引入的 AMP 分解的核糖在聚偏磷酸的作用下发生炭化而形成炭层,增加炭层对纤维的包覆性,使有效燃烧热降低。

表 2 改性前后丝织物的锥形量热测试结果

Table 2 Results of cone calorimetry of silk fabrics before and after modification

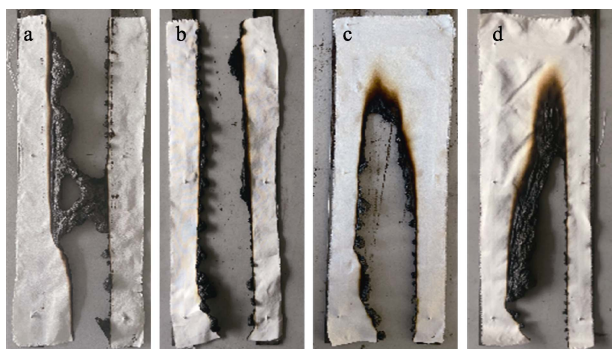
样品	HRR/(kW/m ²)	TSR/m ²	EHC/(MJ/kg)
原丝织物	103.87	8.30	89.13
AMP-丝织物	93.89	3.09	86.98
AMP-丝织物 (EDC)	86.28	1.63	73.91
AMP-丝织物 (EDC/NHS)	72.07	1.12	63.71

2.5 阻燃性能分析

原丝织物和改性丝织物燃烧后的残炭图片如图 5 所示,阻燃性能数据列于表 3。由图 5 可见,原丝织物和 AMP-丝织物几乎损毁烧尽。AMP-丝织物 (EDC) 和 AMP-丝织物 (EDC/NHS) 损毁长度减少,且 AMP-丝织物 (EDC/NHS) 损毁长度相比与原丝织物减少 11.1 cm。由表 3 可以看出,原丝织物的极限氧指数 (LOI) 约为 23.30%,AMP-丝织物极限氧指数为 25.56%,AMP-丝织物 (EDC) 和 AMP-丝织物 (EDC/NHS) 的极限氧指数分别达到 29.20% 和 30.10%,其增重率分别为 11.01% 和 13.31%,LOI 和增重率增加趋势一致。这是由于催化后引入更多的 AMP,燃烧时在丝纤维表面迅速形成大量的残炭包覆纤维主体,产生的不燃性气体对纤维周围的氧气和纤维热裂解产生的可燃性气体进行稀释,提高了阻燃性能^[23]。相比于乙烯基磷氮类阻燃剂改性蚕丝织物^[24],AMP-丝织物 (EDC/NHS) 极限氧指数提高 1.6%,具有较好的阻燃性能。

改性丝织物样品的阻燃耐久性见图 6、7。随着水洗次数的增加,AMP-丝织物的极限氧指数变化不

大,说明 AMP 经范德华力、氢键和盐式键也可以较好地固着于丝纤维表面。AMP-丝织物 (EDC) 和 AMP-丝织物 (EDC/NHS) 水洗 5 次后, LOI 变化较小, 损毁长度在 19 cm 左右; 水洗 15 次后测得 LOI 在 26%~28% 之间, 但损毁烧尽, 由于 LOI 仍在 25% 以上, 所以依然具有较好的阻燃性能; 再增加洗涤次数至 50 次, LOI 稳定保持在 26.50% 左右, 说明催化剂的加入, 尤其是 NHS 的使用降低了反应过程中副产物脲的生成, 促进了 AMP 和丝织物的酰胺化反应, 提高了产物的增重率。但洗涤次数超过 15 次, 酰胺键在洗涤的过程中会发生水解^[25]。



a—原丝织物; b—AMP-丝织物; c—AMP-丝织物 (EDC); d—AMP-丝织物 (EDC/NHS)

图 5 丝织物垂直燃烧测试后的残炭图片

Fig. 5 Carbon residue photos of silk fabrics after vertical burning test

表 3 改性前后丝织物的阻燃性能

Table 3 Flame retardant properties of silk fabrics before and after modification

样品	增重率/%	极限氧指数/%
原丝织物	0	23.30
AMP-丝织物	7.43	25.56
AMP-丝织物 (EDC)	11.01	29.20
AMP-丝织物 (EDC/NHS)	13.31	30.10

2.6 物理机械性能分析

表 4 为原丝织物和改性丝织物的物理机械性能测试结果。相比原丝织物, 改性丝织物的经纬向弯

表 4 改性前后丝织物的物理机械性能

Table 4 Physical and mechanical properties of silk fabrics before and after modification

样品	弯曲刚性/(cN/mm)		活泼率/%	拉伸断裂 强力/N	断裂伸长率 /%	最大静摩擦力/N	透气率/(mm/s)
	纬向	经向					
原丝织物	0.25	0.17	85.10	512	9.10	204.68	454.50
AMP-丝织物	0.37	0.18	58.50	485	10.80	230.18	393.60
AMP-丝织物 (EDC)	0.42	0.18	51.87	484	14.05	233.81	372.10
AMP-丝织物 (EDC/NHS)	0.44	0.18	49.57	402	12.11	236.93	364.70

曲刚性、最大静摩擦力均增加, 活泼率、透气率均降低, AMP 的引入使纤维表面粗糙, 最大静摩擦力增大, 降低了织物的活泼性和透气性。改性后丝织物的透气率绝对值在 364.70 mm/s 以上, 大于 300 mm/s^[26], 且反应单体磷酸腺苷即 AMP 为亲水性的, 所以天然纤维蚕丝织物经过 AMP 改性后吸湿透气的特性仍保留下来。改性丝织物拉伸断裂强力降低, 但是断裂伸长率有所增加, 说明改性过程中可能对丝纤维的无定形区和结晶区边缘有一定程度的破坏, 使其拉伸断裂强力下降, 弹性略微提高^[27]。

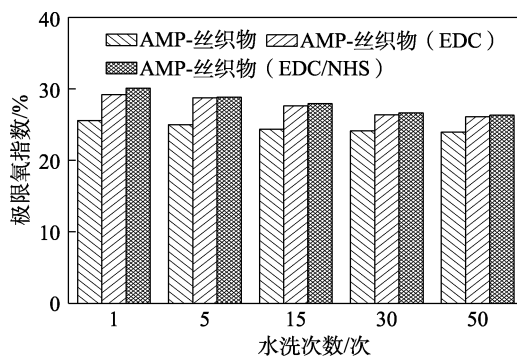


图 6 改性丝织物洗涤 1、5、15、30、50 次的极限氧指数柱状图

Fig. 6 Histograms of limit oxygen index of modified silk fabrics after washing 1, 5, 15, 30 and 50 times

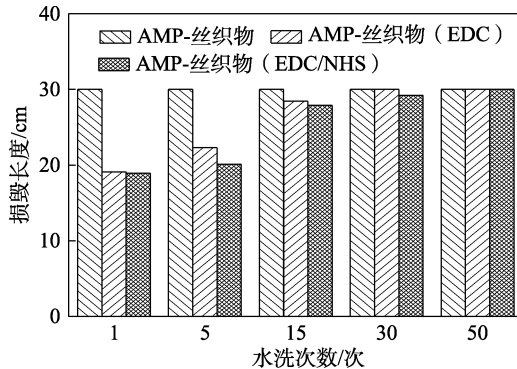


图 7 改性丝织物不同洗涤 1、5、15、30、50 次的损毁长度柱状图

Fig. 7 Histograms of damaged length of modified silk fabrics after washing for 1, 5, 15, 30 and 50 times

3 结论

以 EDC/NHS 为催化剂, 采用生物阻燃剂 AMP 对蚕丝进行改性, 制备生态阻燃耐久性丝织物。改性丝织物 FTIR 谱图中存在 P—O—C 和 P—O 的特征吸收峰, 纤维表面存在颗粒状覆盖物, 证明 AMP 成功整理到丝织物上。相较于原丝织物, AMP-丝织物 (EDC/NHS) 失重率降低 13.06%, HRR 降低 30.6%, EHC 下降 25.42 MJ/kg, TSR 降低 86.5%, LOI 达到 30.10%, 说明阻燃剂 AMP 具有热分解吸热量大、消烟性和离火自熄性等优点。水洗 50 次仍能达到难燃等级, 具有良好的耐洗牢度。本文制备的阻燃蚕丝织物耐久性良好, 安全无污染, 生态环保, 未来在家装等方面具备广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] CAI H H (蔡海华), CHENG L (程岚), LI Z (李智), *et al.* Research progress on preparation of modified silk by feeding method[J]. Materials Reports (材料导报), 2020, 34(23): 194-202.
- [2] ZHANG H Q (张华强), ZHANG W (张维), LI T S (李天舒), *et al.* Flame retardant property of silk fabric after treatment with ammonium borate doped with silica sol[J]. Silk (丝绸), 2015, 52(1): 8-13.
- [3] PAN J J (潘建军), ZHANG X T (张晓婷), LU X Y (陆勋元), *et al.* Research progress on the application and testing methods of organophosphorus flame retardants in textiles[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal (染整技术), 2019, 41(4): 7-10, 16.
- [4] ROSACE G, COLLEONI C, TROVATO V, *et al.* Vinylphosphonic acid/methacrylamide system as a durable intumescent flame retardant for cotton fabric[J]. Cellulose, 2017, 24(7): 3095-3108.
- [5] WEI D D (魏东东). Preparation and application of flame retardant antibacterial hydrophobic organosilicon functional additives for cotton fabrics[D]. Qingdao: Qingdao University (青岛大学), 2019.
- [6] LIU C (刘纯). Synergistic effect and mechanism of modified silica sol flame retardant systems on silk fabric[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2019.
- [7] ROVIRA J, DOMINGO J L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review[J]. Environmental Research, 2019, 168(1): 62-69.
- [8] CHENG X W, GUAN J P, YANG X H, *et al.* Improvement of flame retardancy of silk fabric by bio-based phytic acid, nano-TiO₂, and polycarboxylic acid[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 112: 18-26.
- [9] ZHANG W, WANG M, GANG J P, *et al.* Casein phosphopeptide-metal salts combination: A novel route for imparting the durable flame retardancy to silk[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 101: 1-7.
- [10] ALONGI J, DI BLASIO A, CUTTICA F, *et al.* Bulk or surface treatments of ethylene vinyl acetate copolymers with DNA: Investigation on the flame retardant properties[J]. European Polymer Journal, 2014, 51: 112-119.
- [11] XIA S S (夏双双), WU L (吴丽), PI T T (皮婷婷), *et al.* Fire-retardant finishing of polylactic acid fabrics with DNA hydrosol[J]. China Fiber Inspection (中国纤检), 2016, (2): 142-144.
- [12] DONG F Y (董凤英). Synthesis, structure, supramolecular assembly and interaction with DNA of complexes containing C, N, O coordination atoms[D]. Qingdao: Ocean University of China (中国海洋大学), 2008.
- [13] WANG Y J (王迎军), YANG C R (杨春蓉), WANG L Y (汪凌云), *et al.* Influence of EDC/NHS crosslinking on physicochemical properties of collagen[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报: 自然科学版), 2007, (12): 66-70.
- [14] SUN F C (孙范忱), GUO J (郭静), YANG Q (杨强), *et al.* Preparation and biocompatibility of EDC-NHS crosslinked chitosan-polyethyleneoxide-silk fibroin electrospun nanofibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2020, 37(11): 8.
- [15] WU K, HU Y, SONG L, *et al.* Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant starch-based biodegradable composites[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 48: 3150-3157.
- [16] PAL N, SAXENA N, DIVYA L K V, *et al.* Interfacial behaviour, wettability alteration and emulsification characteristics of a novel surfactant: Implications for enhanced oil recovery[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 187(1): 200-212.
- [17] TSUKADA M, KHAN M, TANAKA T, *et al.* Thermal characteristics and physical properties of silk fabrics grafted with phosphorous flame retardant agents[J]. Text Res J, 2011, 81: 1541-1548.
- [18] LYU Z (吕仲), YANG Y C (杨砚超), GUAN J P (关晋平), *et al.* Layer-by-layer self-assembly preparation of flame retardant silk fabric with chitosan/sulfonated lignin/sodium phytate[J]. China Dyeing and Finishing (印染), 2019, 45(17): 7-12.
- [19] ZOU X (邹旭), WANG Q Q (王倩倩), ZHU P (朱平). Synthesis of phosphorus nitrogen flame retardant and the properties of treated cotton fabrics by it[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(4): 815-820, 833.
- [20] DING Y M (丁彦铭), ZHANG X T (张雪婷), DU W Z (杜文州), *et al.* Simulation of charring solid combustion based on multiple pyrolysis gases[J]. China Safety Science Journal (中国安全科学学报), 2020, 30(9): 159-167.
- [21] FENG Y Z, HE C G, WEN Y F, *et al.* Superior flame retardancy and smoke suppression of epoxy-based composites with phosphorus/nitrogen co-doped graphene[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 346: 140-151.
- [22] AN W (安文), MA J Z (马建中). Preparation and flame retardant properties of casein-based RGO composite emulsion[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(5): 1045-1052.
- [23] CHEN Y B (陈云博), CHEN G Q (陈国强), XING T L (邢铁玲). Flame retardant finishing of silk fabrics with boron phosphate doped silica sol[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2017, 38(8): 96-101.
- [24] WANG Z Y (王紫颖), JIN G B (金国标). The synthesis and application of vinyl phospho-nitrogen flame retardants[J]. Modern Textile Technology (现代纺织技术), 2015, 23(1): 28-32.
- [25] WEN X X (文星星), LI Y (李勇), WANG M K (王明凯), *et al.* Preparation and properties of styrene butadiene rubber crosslinked by amide bond[J]. Special Purpose Rubber Products (特种橡胶制品), 2021, 42(5): 15-19.
- [26] XIE H D (谢洪德), WANG H W (王红卫), LI N (李宁), *et al.* Studies on change of properties of tussah fabric after graft modification by plasma treatment[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2005, (5): 28-30.
- [27] JIANG D W (姜大伟), XU Q L (徐庆玲), REN B B (任彪彪), *et al.* Na⁺ flame retardant modified flax fiber and effect on fiber properties[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(9): 1809-1815.