

http://pmse.scu.edu.cn

植酸/壳聚糖层层自组装阻燃羽绒的制备与性能

张宝根¹, 徐乙梅¹, 李林刚^{2,3}, 余学永³, 蔡以兵^{1,3}

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 皖西学院材料与化工学院, 安徽 六安 237012;

3. 安徽省生物蛋白纤维复合材料工程研究中心, 安徽 六安 237012)

摘要:以植酸(PA)和壳聚糖(CS)分别为聚阴离子层和聚阳离子层,对羽绒纤维(Down fibers)进行层层自组装(LBL)改性制得具有良好阻燃性能的羽绒纤维。利用冷场发射扫描电子显微镜、热重分析仪、微型燃烧量热仪和显微共聚焦拉曼光谱仪等对改性前后羽绒纤维的结构与性能进行了表征。结果表明,经过10层的LBL改性后,羽绒纤维的热稳定性和阻燃性能显著提升;改性后羽绒纤维的热释放速率峰值和总热释放分别为106.6 W/g和12.2 kJ/g,较原始羽绒纤维的154.9 W/g和15.9 kJ/g分别降低了31.2%和23.3%;改性后的羽绒纤维在高温时的残炭量更多、石墨化程度更高。此外,改性后的羽绒纤维整体结构几乎没有损伤,仍具有优异的蓬松性,不会影响羽绒纤维的实际使用。

关键词:羽绒纤维;层层自组装;植酸;壳聚糖;阻燃改性

中图分类号:TS195.5'92

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2024)12-0045-07

羽绒纤维是来源于某些动物身上的高品质天然蛋白质纤维,与其他蛋白质纤维相比有着质轻、柔软、蓬松度高的特点^[1-3]。羽绒纤维有着独特的三维结构,其绒丝围绕着绒核生长,同时彼此之间缠绕交错,能持有大量的静止空气,因此羽绒纤维有着其他天然纤维无法比拟的保暖性,被广泛地应用于冬季保暖用品中充当填料,诸如羽绒服、羽绒被、羽绒枕头等^[4,5]。

随着服装轻量化、简易便捷的发展趋势和消费者对于服装品质日益上升的高要求,对羽绒纤维进行功能化改性引起了越来越多的学者的关注^[6]。Qiang等^[7,8]使用氨基聚硅氧烷化合物SI-G和碱性硫酸锆2种物质的改性来提高羽绒纤维的蓬松度,进而提高羽绒纤维的保暖性能;万颖萍等^[9]通过在羽绒纤维的水洗过程中加入抗菌整理剂来赋予羽绒纤维优秀的抗菌性能;Wang等^[10]利用植酸(PA)对锆离子的配位作用,使用层层自组装(LBL)的方法在羽绒纤维表

面组装不同层数的锆离子,制备出具有良好辐射加热性能的羽绒纤维。

但对于纺织品而言,易燃性是最先要考虑的问题之一,易燃的纺织品会带来严重的火灾隐患,极大地威胁人们的生命财产安全^[11],并且羽绒纤维的大部分使用场景是在冬季,而冬季正是火灾高发的季节。因此,为了满足羽绒制品在使用中的安全需求,对其进行阻燃性能的改善是必不可少的。目前学者已经对提高羽绒纤维的阻燃性能进行了诸多研究,如井丽^[12]和王欢等^[13]使用三聚氰胺和氟钛酸钾对羽绒纤维进行阻燃改性,使羽绒纤维的极限氧指数(LOI)从23%分别提升到29%和36.5%~41.8%;王迎娣等^[14]利用钨酸钠、氟钛酸钾及其复配体系来提高羽绒纤维的阻燃性,其中复配体系的改性效果优于二者的单独改性,使羽绒纤维的LOI从23%~24%提升到50%~51%,而且对羽绒纤维的表面结构和白度没有产生较大的影响。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0223

收稿日期:2023-11-27

基金项目:江苏省第六期“333高层次人才培养工程”(2022)3-16-216;江南大学国家大学生创新训练计划项目(202410295030Z);

六安市海洋羽毛有限公司产学研合作项目(210187)

通讯联系人:蔡以兵,主要从事纤维复合材料研究,E-mail: yibingcai@163.com

本文使用具有天然来源的PA和壳聚糖(CS)分别为聚阴离子层和聚阳离子层,先利用较高浓度的PA对羽绒纤维进行预处理,再通过层层自组装方法在羽绒纤维表面构建一层具有阻燃效果的涂层,制备出阻燃羽绒纤维,流程简单,并且无有害化学物质的使用,对环境无污染。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

羽绒纤维(鹅绒):六安市海洋羽毛有限公司;植酸(PA, 70%)、壳聚糖(CS, 脱乙酰度 80%~95%)、乙酸(分析纯):国药集团化学试剂有限公司;去离子水:实验室自制。

冷场发射扫描电子显微镜(FESEM):SU8100型,日本日立公司;热重分析仪(TG):TA-Q500型,美国TA仪器公司;微型燃烧量热仪(MCC):FTT0001型,英国Fire Testing Technology Limited(FTT)公司;显微共聚焦拉曼光谱仪:inVia Reflex型,英国雷尼绍公司。

1.2 阻燃羽绒纤维的制备

1.2.1 羽绒纤维的预处理:将羽绒纤维浸入在去离子水中,加热至60℃,持续搅拌使羽绒纤维完全浸润,取出后用去离子水冲洗3次。之后用去离子水稀释70%的PA溶液得到浓度为3%的PA溶液,再将羽绒纤维浸入3%的PA溶液中,振荡30 min,取出后用去离子水冲洗,离心脱水,得到PA预处理羽绒纤维。

1.2.2 阻燃羽绒纤维的制备:用去离子水稀释70%的PA溶液得到浓度为1%的PA溶液;将CS溶于4%

乙酸溶液中,搅拌过夜得到浓度为0.4%的CS溶液。将上一步得到的PA预处理羽绒纤维浸入CS溶液中5 min后用大量去离子水冲洗,然后将样品浸入PA溶液中,5 min后用大量去离子水冲洗,最后在60℃烘干,按这样的方法得到的样品命名为DF-1。重复上述步骤,分别制备出DF-5和DF-10的样品,实验中所有浴比均为1:100。

1.3 测试与表征

1.3.1 冷场发射扫描电子显微镜分析:样品的表面形貌和微观结构用SU8100型冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察。电压为4 kV,放大倍数为1000倍和10000倍。

1.3.2 热失重分析:在N₂气氛中,采用热重分析仪(TG)对改性前后的样品进行热分析。测试样品质量约3 mg,温度范围为30~800℃,升温速率为20℃/min。记录样品在该范围内的质量变化,以此来表征样品改性前后的热稳定性。

1.3.3 蓬松度测试:将1 g羽绒纤维加入内径约9 cm的量筒中,上方平稳放上一块直径约8 cm、质量2.5 g的圆盘状重物,静置一段时间直至圆盘不再能下压纤维样品,记录此时量筒中羽绒纤维的高度值,为样品的蓬松度数值。

1.3.4 燃烧性能测试:采用微型燃烧量热仪测试样品的燃烧性能。称量5 mg左右的样品置入仪器中,然后在模拟空气的混合气氛中(N₂约为80%,O₂约为20%)对样品进行加热。测试时,炉体温度保持在900℃,升温速率为1℃/s,温度范围为75~700℃。

1.3.5 残炭分析:将不同样品经过微型燃烧量热仪

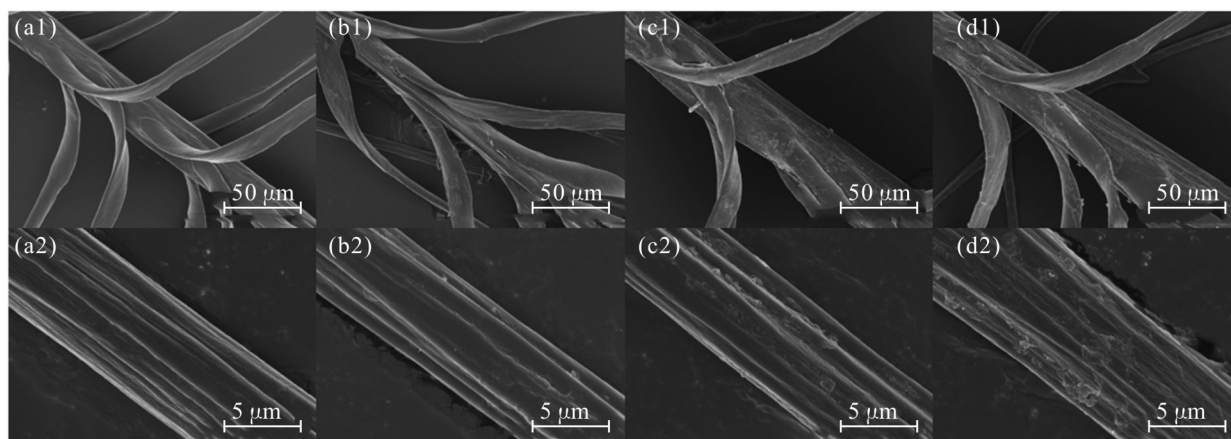


Fig. 1 Morphology of down fibers before and after modification: (a1, a2) DF; (b1, b2) DF-1; (c1, c2) DF-5; (d1, d2) DF-10

测试后的炭渣残留物用SU8100型冷场发射扫描电子显微镜观察,电压为4 kV,放大倍数为100倍;使用inVia Reflex型显微共聚焦拉曼光谱仪表征炭渣残留物的石墨化程度,测试范围为500~2500 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

改性前后羽绒纤维的外观形貌如图1所示。未改性的羽绒纤维表面呈现出立体枝叉形貌,表面纹理清晰,且布满了沟壑形貌的凹槽。经过LBL改性后,羽绒纤维表面和绒枝的凹槽中出现斑驳的涂层,随着LBL层数的增多,涂层逐渐遍布在羽绒纤维表面,几乎填满纤维表面的细小凹槽。尽管如此,改性后羽绒纤维的主体形态基本没有变化,羽绒纤维的绒枝结构得到了完整的保留,也没有在羽绒纤维上观察到明显的裂纹和损伤。综上所述,改性仅对羽绒纤维的表面产生了轻微的影响,并没有对羽绒纤维的整体结构造成过多的伤害。

2.2 热稳定性分析

改性前后羽绒纤维的TG曲线如图2所示。在 N_2 气氛中,无论是经过改性还是未改性的样品都显示出类似的3个降解阶段:第1阶段的质量损失主要是由于羽绒纤维内水分的挥发;第2阶段是羽绒纤维的热解阶段,此时纤维迅速失重,主要是因为构成羽绒纤维的蛋白质在高温发生热解;第3阶段为羽绒纤维的炭化阶段,在这一阶段纤维失重变缓,留下一些

残炭直至质量基本保持不变。经过10层的LBL改性,DF-10样品的残炭量从DF的21.90%提高至32.82%。这可能是因为磷酸基团参与形成的炭层在氮气气氛中具有更高的热稳定性。以上结果表明,改性有助于羽绒纤维在热解过程中形成更为稳定的炭层,从而抑制羽绒纤维的热解,提高羽绒纤维的阻燃性能。

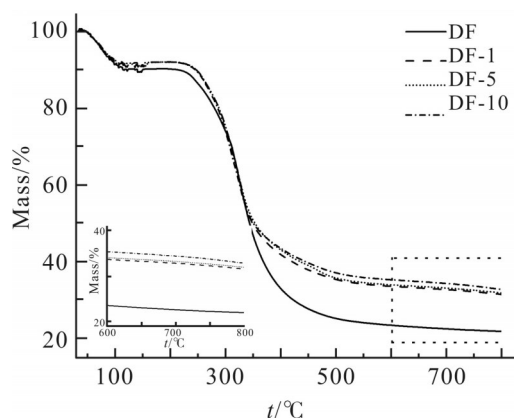


Fig. 2 TG curves of down fibers before and after modification

2.3 蓬松度分析

改性前后羽绒纤维的蓬松高度如图3所示。1 g未改性羽绒纤维在玻璃量筒中自然蓬松的高度约为 (7.43 ± 0.09) cm,而经过不同层数的LBL改性后,阻燃羽绒纤维的蓬松高度均出现一定程度的降低。这种现象可能是由于改性过程中在羽绒纤维表面负载了具有一定质量的涂层,导致羽绒纤维的绒枝质量增加,不足以支撑羽绒纤维恢复至未改性状态下的蓬松高度。然而,即使经过10层组装,DF-10样品

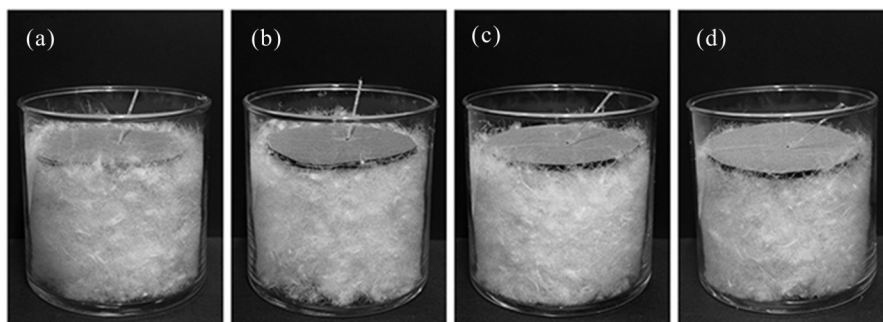


Fig. 3 Fluffy height of down fibers before and after modification: (a) DF; (b) DF-1; (c) DF-5; (d) DF-10

Tab. 1 Fluffy height of down fibers before and after modification

Samples	DF	DF-1	DF-5	DF-10
Fluffy height/cm	7.43±0.09	7.30±0.07	7.28±0.14	7.14±0.06

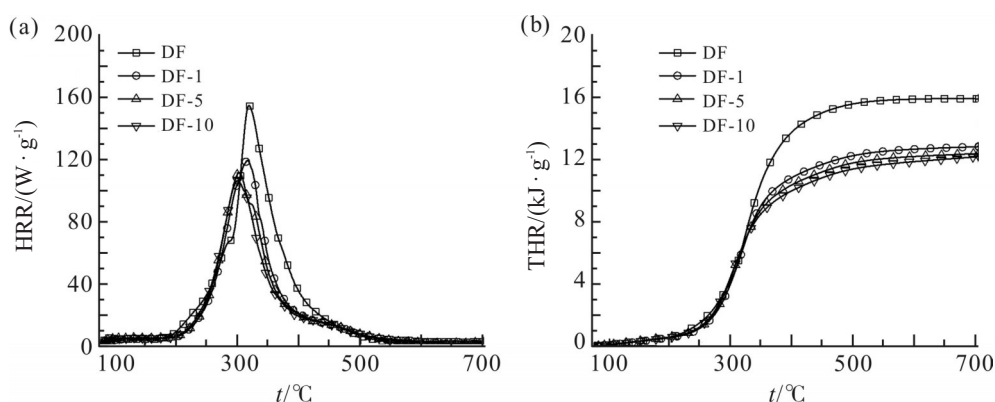


Fig. 4 (a) Heat release rate and (b) total heat release curves of down fibers before and after modification

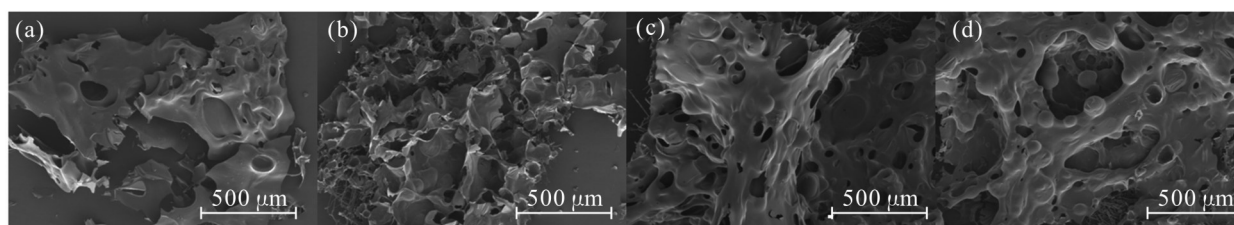


Fig. 5 FESEM images of char residues of down fibers after combustion: (a) DF; (b) DF-1; (c) DF-5; (d) DF-10

的蓬松度仍接近DF的蓬松高度,约为 (7.14 ± 0.06) cm,下降不足4%。因此,通过PA和CS的LBL改性,羽绒纤维的蓬松度仅略有轻微恶化,几乎不影响使用。

Tab. 2 Combustion data of down fibers before and after modification

Samples	pHRR/(W·g ⁻¹)	THR/(kJ·g ⁻¹)	T _{max} /°C
DF	154.9	15.9	318.2
DF-1	119.5	12.8	316.5
DF-5	111.6	12.4	301.8
DF-10	106.6	12.2	300.9

2.4 燃烧性能分析

改性前后羽绒纤维的MCC测试结果如图4所示。可以看到,改性后的羽绒纤维的热释放速率(HRR)曲线与未改性样品相似,均在大约200 °C左右迅速上升。未改性的羽绒纤维的pHRR在318.2 °C时达到最大值,约为154.9 W/g。经过LBL改性后,各样品的HRR都有所降低,DF-1,DF-5和DF-10的pHRR分别为119.5 W/g,111.6 W/g和106.6 W/g,相比未经改性的羽绒纤维,分别降低了22.9%,28.0%和31.2%。同时,总热释放量(THR)也从DF的15.9 kJ/g下降到12.8 kJ/g,12.4 kJ/g和12.2 kJ/g,

其中DF-10的降幅最大,降低了23.3%。即通过改性,羽绒纤维的燃烧速率和燃烧强度都得到了改善,表明在火灾环境中,改性后的羽绒纤维的潜在危险性降低。

2.5 残炭形貌分析

改性前后的羽绒纤维经过燃烧测试后的残炭形貌如图5所示。可以看出,在空气气氛中燃烧后,未经改性的羽绒纤维几乎被完全烧尽,仅残留少量薄且光滑的炭层,由于羽绒纤维本身含有少量的磷,因此在炭层上能发现少量的气泡结构,但无法阻止羽绒纤维的热解。而经过LBL改性后的羽绒纤维在燃烧后观察到了更多的残留炭层,并且在残炭上发现了大量气泡状的膨胀结构,同时在炭层下观察到一些纤维状的成炭样品,可能是由于组装PA后样品表面含有大量的磷元素,与CS及羽绒纤维所含氮元素的协同作用使得羽绒纤维在燃烧时不能完全分解,形成一些新的纤维炭^[15]。这意味着改性能很好地抑制羽绒纤维在高温下的降解,赋予羽绒纤维优异的阻燃性能。

2.6 残炭拉曼分析

改性前后的羽绒纤维经过燃烧测试后的残炭的拉曼光谱如图6所示。图中1370 cm⁻¹和1580 cm⁻¹

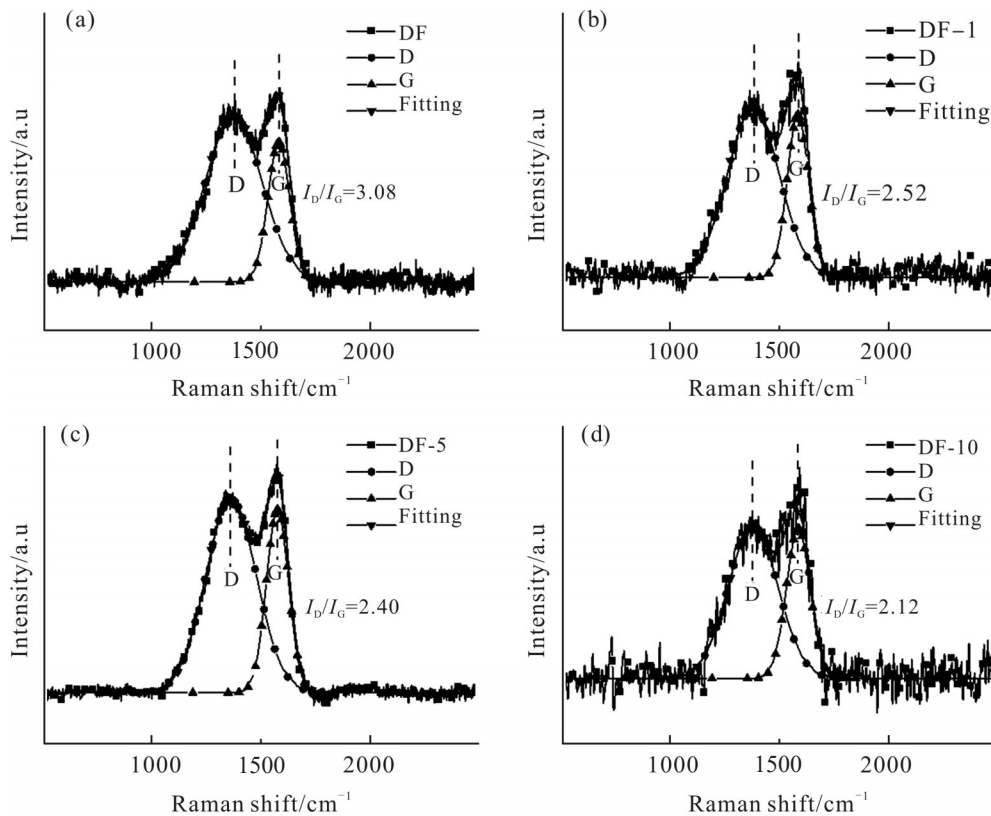


Fig. 6 Raman spectra of down fibers after combustion: (a) DF; (b) DF-1; (c) DF-5; (d) DF-10

附近的2个特征吸收带分别为D带的无定形碳和G带的石墨相结构,D带与G带的强度比(I_D/I_G)越低意味着残炭的石墨化程度越高^[16],未经改性的羽绒纤维 I_D/I_G 为3.08,而经过LBL改性后,DF-1,DF-5和DF-10的 I_D/I_G 分别降低至2.52,2.40和2.12,这表明改性促进了羽绒纤维在燃烧过程中炭层向石墨相的转变,结合残炭的SEM图像也证实了改性之后的羽绒纤维燃烧后的残炭更加致密,同时高度石墨化。

3 结论

以植酸(PA)和壳聚糖(CS)分别为聚阴离子层和聚阳离子层,对羽绒纤维进行了LBL改性,成功制备了具有阻燃性能的羽绒纤维,对阻燃羽绒纤维的形貌结构、热稳定性、蓬松度和燃烧性能进行了表征。结果表明,LBL涂层成功地负载在了羽绒纤维的表面,并且改性显著提高了羽绒纤维在高温下的热稳定性,同时对羽绒纤维本身的蓬松性影响较小。燃烧测试表明,改性后羽绒纤维的热释放速率峰值从154.9 W/g下降至106.6 W/g,总热释放从

15.9 kJ/g下降至12.2 kJ/g,呈现出优异的阻燃性能,主要归因于改性后羽绒纤维高的成炭量和致密的石墨化炭层结构。这项研究为羽绒纤维的功能化改性提供了一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 刘喜梅,冯岑.羽绒纤维的性能及应用进展[J].现代丝绸科学与技术,2010,25(5):12-14.
Liu X M, Feng C. Performance and application progress of down fiber[J]. Modern Silk Science & Technology, 2010, 25(5): 12-14.
- [2] Shentu X, Guan Y, Wang L, *et al.* Preparation of antibacterial down fibers by chemical grafting using novel guanidine salt oligomer[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 4082-4093.
- [3] Li H, Qi L, Li J. Preparation and warmth retention of down fiber grafted with zirconium oxychloride[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2017, 12: 155892501701200201.

- [4] Yang S, Li M, Shen X. Fractal approach to structure and thermal property of down fiber assembly[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2018, 15: 853-859.
- [5] 王琳琳, 王艺博, 李林刚, 等. 蓄热调温羽绒羽毛的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(11): 8-14.
- Wang L L, Wang Y B, Li L G, *et al.* Preparation and performance of thermal storage and temperature regulation down feather[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(11): 8-14.
- [6] 应丽丽, 李长龙, 王宗乾, 等. 植酸作用下锆离子修饰羽绒及其保温性能[J]. *纺织学报*, 2020, 41(10): 94-100.
- Ying L L, Li C L, Wang Z Q, *et al.* Zirconium ion modified down and its thermal insulation performance under the action of phytic acid[J]. *Journal of Textile Research*, 2020, 41(10): 94-100.
- [7] Qiang T, Pu Y, Zhang Q. A clean and efficient down processing technology based on two physical methods[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2020, 15: 1558925020949967.
- [8] Qiang T, Zhang Q, Chen L. A clean and economical processing system to improve the fluffiness of down fibers based on alkalinized $Zr(SO_4)_2$ [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 236: 117625.
- [9] 万颖萍, 王宗乾, 王英沅, 等. 抗菌羽绒的短流程制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2023, 44(1): 149-155.
- Wan Y P, Wang Z Q, Wang Y F, *et al.* Short-process flow preparation and performance of antibacterial down[J]. *Journal of Textile Research*, 2023, 44(1): 149-155.
- [10] Wang Z, Wan Y, Zheng X, *et al.* Enhancing the radiative heating performance of down fibers by layer-by-layer self-assembly[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 298: 126760.
- [11] Zhu F, Chen L, Feng Q. Waste gelatin based layer by layer assembly for sustainable solution to cotton fabrics flame retardancy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106688.
- [12] 井丽, 齐鲁. 三聚氰胺和磷酸接枝改性羽绒纤维的阻燃性能[J]. *毛纺科技*, 2017, 45(8): 4-7.
- Jing L, Qi L. Flame-retardant properties of down fiber grafted by melamine and phosphoric acid[J]. *Wool Textile Journal*, 2017, 45(8): 4-7.
- [13] 王欢, 齐鲁. 氟钛酸钾接枝改性羽绒纤维的阻燃性能[J]. *消防科学与技术*, 2013, 32(1): 71-74.
- Wang H, Qi L. Flame-retardant properties of down fiber modified by grafting K_2TiF_6 [J]. *Fire Science and Technology*, 2013, 32(1): 71-74.
- [14] 王迎娣, 齐鲁. 钨酸钠及其复配体系对羽绒纤维阻燃性能的影响[J]. *毛纺科技*, 2014, 42(6): 6-9.
- Wang Y D, Qi L. Flame-retardant properties of down fiber modified by sodium tungstate and mixed system[J]. *Wool Textile Journal*, 2014, 42(6): 6-9.
- [15] Cheng X W, Guan J P, Chen G, *et al.* Adsorption and flame retardant properties of bio-based phytic acid on wool fabric[J]. *Polymers*, 2016, 8: 122.
- [16] Chen F, Qi P, Liu J, *et al.* Fully bio-based flame retardant and antibacterial coating for polyethylene terephthalate fabric[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 182: 107637.

Preparation and Property of Phytic Acid/Chitosan Layer-by-Layer Self-Assembled Flame-Retardant Down Fibers

Baogen Zhang¹, Yimei Xu¹, Lingang Li^{2,3}, Xueyong Yu³, Yibing Cai^{1,3}

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles of the Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, West Anhui University, Liu'an 237012, China;

3. Anhui Engineering Research Center for Bioprotein Fiber Composites, Liu'an 237012, China)

ABSTRACT: The down fibers with excellent flame retardancy were fabricated by layer-by-layer self-assembly (LBL) modification, using phytic acid (PA) as poly-anionic and layer chitosan (CS) as poly-cationic layer. The structure and properties of the down fibers before and after modification were characterized by cold field emission scanning electron microscopy, thermogravimetric analyzer, micro combustion calorimeter, and microscopic confocal Raman spectrometer. The results show that the thermal stability and flame retardancy of the down fibers with 10 layers of LBL modification are significantly improved. The peak heat release rate (pHRR) and total heat release (THR) of the modified down fibers are 106.6 W/g and 12.2 kJ/g, respectively, which are reduced by 31.2% and 23.3% compared to 154.9 W/g and 15.9 kJ/g of the pristine down fibers. Meanwhile, the modified down fibers exhibit higher char residue and greater graphitization degree at high temperature. In addition, the overall structure of the modified down fibers remains almost undamaged and still retains excellent fluffiness, which will not affect the practical use of down fibers.

Keywords: down fibers; layer-by-layer self-assembly; phytic acid; chitosan; flame retardant modification