

阻燃剂的复配协效技术及纺织品的阻燃整理

李金凤, 蒋 巍*

(吉林化工学院, 材料科学与工程学院, 吉林 132022)

摘要: 环保型纺织品阻燃剂对人体和环境危害较小, 符合绿色发展的理念。传统的阻燃剂如卤素阻燃剂阻燃效率较高, 但在使用时会释放大量的有毒及腐蚀性气体。氮系、磷系、硼系、硅系等阻燃剂在单独使用时, 阻燃效果并不理想, 而且成本高, 因此需与其它阻燃剂复配协效使用才能达到阻燃效果。复配协效技术避免了使用单一阻燃剂的缺陷, 综合了各种阻燃剂的优势, 减少了阻燃剂的添加量, 改善了纺织品的阻燃性能。为了进一步提高纺织品的阻燃性能, 可以通过优化纺织品的阻燃整理方法, 本文介绍了各种表面处理技术, 如溶胶-凝胶法、纳米粒子吸附、层层自组装法、等离子体处理、生物大分子沉积及接枝共聚改性法, 将阻燃剂的复配协效技术应用到阻燃整理的各种表面处理技术中, 改善了纺织品的阻燃性、耐洗性, 同时保持了纺织品的原有性能。本文详述了阻燃剂复配协效技术的研究, 简述了当前阻燃行业存在的问题, 提出了相应的解决思路。最后指出了生物基阻燃剂、多功能化的阻燃纺织品是未来纺织品的发展趋势。

关键词: 阻燃剂; 纺织品; 复配协效; 阻燃整理; 趋势

引言

随着科技的发展和纺织品工业的进步, 纺织品由于具有良好的透气性、耐磨性^[1]、生物降解性^[2]、热绝缘性^[3]及低成本^[4]等优势, 被广泛用于日常生活中的穿戴、军队(防护作战训练服、军队集体防护掩体、武器长袍等)、工业(消防服、炼钢工作服、焊接工作服、医疗防护服等)、修饰布(建筑纺织品、车辆装饰纺织品等)和家庭生活(家庭装饰纺织品、服装等)中等^[5]。但纺织品一般都易燃, 极限氧指数(Limiting oxygen index, LOI)大多低于 21%, 可能引起严重的火灾, 导致人类财产、生命安全受到威胁。因此, 对纺织品阻燃处理的需求越来越大, 以抑制火灾传播速率, 从而降低纺织品的火灾危险性^[6]。据统计, 全球的阻燃剂用量一直呈增长趋势, 2008 年全球总消费量约为 195 万吨, 2010 年为 230 万吨, 2011 年达到 241 万吨^[7,8], 2016 年有关报道显示 2014 年年底达到 262 万吨, 销售额达到 61 亿美元^[9]。

有关阻燃剂的规定越来越严格, 传统开发的卤素阻燃剂对生态系统有害, 在使用中受到限制甚至被禁止, 因此有必要开发安全、可持续的阻燃剂来取代传统的卤素阻燃剂^[10]。即使大大减少了卤素阻燃剂的使用, 目前市场上的众多阻燃剂仍存在许多棘手的问题, 如无机阻燃剂相容性差, 阻燃效率低, 添加量大, 有时需要添加到基材的 150% 才能达到垂直燃烧测试的 V-0 级。因此, 许多改性方法被用来提高无机阻燃剂的阻燃效率^[11]; 氮系阻燃剂单独使用时阻燃效果并不理想, 并且影响了纺织品原有的力学性能^[12]; 磷系阻燃剂目前大多以物理添加的方式整理到纺织品上, 没有形成稳定的化学键, 存在着耐热性差、易水解和有毒含磷中间体的产生等问题^[13]; 硼系阻燃剂价格较贵且阻燃效率不高, 一定程度上限制了它的应用, 通常与聚硅氧烷并用才能达到较好的效果; 硅系阻燃剂由于成本昂贵、合成工艺还不成熟等缺陷还不能大批量的生产, 通常与其它阻燃剂复配协效使用达到阻燃效果^[14]。开发新型阻燃剂一直是阻燃界研究的热点, 复配协效技术避免了使用单一阻燃剂的缺陷, 可以利用各种阻燃剂之间发挥协同作

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.01.006

收稿: 2020-12-10; 修回: 2021-09-09;

基金项目: 吉林省科技厅 2013 年科技基金项目 (20130206070GX);

作者简介: 李金凤 (1995-), 女, 硕士, 研究方向为阻燃性高分子材料;

* 通讯联系人: 蒋巍 (1970-), 女, 教授, 主要从事高分子材料的合成、改性及表征等方面的研究。E-mail: jiangweijl@163.com.

用,达到了更高的阻燃效果^[15],为目前阻燃剂行业存在的问题提供了新的解决思路。

目前,阻燃纺织品的开发正处于快速发展阶段,阻燃剂的复配协效技术使纺织品的阻燃性能得到了一定的提升,但纺织品在阻燃整理阶段由于受到加工工艺和成本等诸多因素的制约,尚未出现较为成熟的加工工艺,而传统的纺织品阻燃整理方法已不能满足人们的需求。本文介绍了各种表面处理技术的特点,列举了较为典型的研究方案,旨在说明各种阻燃整理方法的优势及目前存在的问题,指出纺织品未来的研究方向。在复配协效的基础上再对纺织品的阻燃整理方法进行改善,为后续的深入研究工作提供参考。

1 阻燃剂的复配协效技术

常用的阻燃剂复配协效技术有磷-氮、磷-氮-硅、硅-硼、无机、有机-无机之间的复配协效技术等,在降低阻燃剂添加量和成本的同时改善了纺织品的阻燃性和耐洗性。

1.1 磷-氮复配协效阻燃剂

多项研究表明,磷-氮复配协效的阻燃效果优于仅含磷的阻燃效果^[16],氮的存在有助于控制磷酸交联反应中的 pH^[17,18],通过将 pH 控制在可接受的范围内,可优化交联反应的条件,提高残炭率,从而改善纺织品的阻燃性。

Li 等^[19]用二乙醇胺、磷酸、尿素等为原料,利用磷-氮之间的复配协效合成了一种具有反应性—P=O(OH)₂ 和—OH 基团的新型阻燃剂乙醇胺(亚甲基膦酸)乙烯有机磷酸铵盐(Ammonium salt of cholamine (methylenephosphonic acid) ethylene-organic phosphate acid, ACMPEP),用质量浓度分别为 20%、25%和 30%的 ACMPEP 处理棉织物,LOI 分别改善至 39.2%、40.1%和 42.0%,均高于原棉织物的 LOI(17.8%),经过 50 次循环洗涤后,LOI 分别为 26.0%、28.0%和 30.0%。垂直燃烧实验表明处理棉织物的炭化长度分别为 35mm、38mm 和 45mm,经过 50 次循环洗涤后的炭化长度分别为 93mm、81mm 和 60mm,这些结果表明 ACMPEP 促进了棉织物的脱水和成炭。锥形量热仪(Cone calorimeter, CONE)实验表明 ACMPEP 处理的棉织物在热通量为 35kW/m² 的条件下,处理棉织物的热释放速率峰值(The peak of heat release rate, PHRR)由 196kW/m² 降至 13.4kW/m²,到达 PHRR 的时间(T_{PHRR})由 20s 升至 40s,总热释放量(Total heat release, THR)由 2.84MJ/m² 降至 1.38MJ/m²,火灾增长率(Fire growth rate, FGR=PHRR/T_{PHRR})由 10kW/(m²s)降至 0.34kW/(m²s),可见处理棉织物的阻燃性能得到了改善。傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FT-IR)分析证实了 ACMPEP 分子和棉织物之间的交联反应,处理后的棉织物抗拉强度略有下降,但不影响棉织物的正常使用。

磷-氮复配协效阻燃剂提高了纺织品的阻燃性能,且发烟量小,可自熄,不显著影响纺织品的原有性能^[20],是今后阻燃剂发展的主流方向之一。但仍有一些问题需要注意,如在合成阻燃剂的过程中使用到了甲醛原料,可能导致处理纺织品的游离甲醛太多超过相关标准规定^[12]。因此在磷-氮复配协效的基础上可以尝试着再与其它阻燃元素进行复配协效。

1.2 磷-氮-硅复配协效阻燃剂

磷-氮-硅复配协效阻燃剂是近年来少数国家开发的一种无卤、低毒、低烟、防熔滴的环保型阻燃剂。该类阻燃剂兼有有机阻燃剂的高效和无机阻燃剂的低烟、低毒、环保等优势,减少了阻燃剂的添加量,降低了成本,提升了阻燃性能,且磷、氮、硅是地球上较为丰富的元素,符合绿色发展的理念。

涤/棉(Polyester/Cotton, T/C)混纺织物综合了棉和涤纶的优点,在纺织品工业中得到了广泛的应用,然而,由于熔融涤纶和非熔融棉织物的脚手架效应,T/C 混纺织物是高度易燃的。

为了降低 T/C 混纺织物的可燃性,Wang 等^[21]制备了一种由硅溶胶和聚磷酸盐组成的磷、氮、硅纳米涂层,结果表明,未经处理的 T/C 混纺织物燃烧剧烈,燃烧后留下少量熔融滴落,所有涂层 T/C 混纺织物的火焰传播速度较慢,余火时间较长,燃烧后保留了大量的残炭,无熔融滴落和余辉现象。CONE 实

验表明,与未经处理的 T/C 混纺织物相比,涂层 T/C 混纺织物的 PHRR 由 204.1 kW/m^2 降至 110.8 kW/m^2 ,THR 由 8.8 MJ/m^2 降至 6.5 MJ/m^2 ,残炭量由 0 升至 11%,点燃时间(Time to ignition, TTI)由 23s 升至 31s,而不是像普通阻燃系统那样过早点燃,这是因为涂层能够在着火初期保护底层 T/C 混纺织物,表明含磷-氮-硅纳米涂料能有效地延缓 T/C 混纺织物的火焰蔓延,使其具有良好的阻燃性能。此外,与未处理的 T/C 混纺织物相比,涂层 T/C 混纺织物的总发烟量(Total smoke production, TSP)、总烟气释放量(Total smoke release, TSR)均略有增加,这是由于涂层 T/C 混纺织物燃烧不完全所致。

磷-氮-硅复配协效的研究提高了纺织品的阻燃性能,降低了磷-氮阻燃剂的毒性和硅系阻燃剂的成本,不仅提高了纺织品的阻燃性能,还改善了纺织品的其它性能(如加工性能、拉伸强力、耐热性等),满足了人们对阻燃纺织品的要求,是今后阻燃行业发展的重要方向,但阻燃剂中的杂质会影响纺织品的可纺性,因此阻燃剂溶于水后需要进行过滤。

1.3 硅-硼复配协效阻燃剂

硅系阻燃剂有着无卤无甲醛、低烟、易成炭等优势^[22],但硅系阻燃剂在纺织品领域的研究还处于萌芽阶段,硼系阻燃剂目前单独使用时存在着严重的水解不稳定性,导致纺织品的耐洗性及阻燃效果得不到保证,硅-硼复配协效阻燃剂有效克服了上述两种阻燃剂存在的问题^[23]。

Zhang 等^[24]以四乙氧基硅烷(Tetraethoxysilane, TEOS)为前驱体,硼酸(H_3BO_3)为阻燃添加剂,采用溶胶-凝胶法制备了杂化硅溶胶,并将其应用于真丝织物上,为使真丝具有持久的阻燃性能,采用 1,2,3,4-丁烷四羧酸(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid, BTCA)作为交联剂,使杂化硅溶胶与真丝织物形成强连接。结果表明,经处理的真丝织物具有良好的阻燃性和抑烟性,溶胶在纺织品表面形成了完整的致密网络膜,LOI 从最初的 25.0%改善至 32.0%。CONE 实验表明 PHRR 从约 140 J/gK 降低到约 90 J/gK ,THR 从 8.6 kJ/g 降低到约 6.2 kJ/g ,烟密度降低了 46.1%,且拉伸性能几乎不改变,但溶胶处理样品的手感明显下降,阻燃整理后的真丝织物不耐水洗,数次洗涤后 LOI 有了很大程度的下降,阻燃性能几乎消失。

硅-硼复配协效阻燃体系在一定程度上克服了单独使用硅系或硼系阻燃剂时所带来的问题,但仍有一些问题需要注意,如处理后的真丝织物的手感明显下降,这可能与真丝织物表面的 SiO_2 网状结构的刚性有关,今后可以尝试在阻燃剂中添加有机物来改善织物的手感与耐洗性。

1.4 氢氧化镁(Magnesium hydroxide, MH)和微胶囊化红磷(Microencapsulated red phosphorus, MRP)复配协效

MH 由于环境友好、无毒、吸热分解温度高(一般在 $340^\circ\text{C} \sim 490^\circ\text{C}$ 间分解)、无腐蚀性等优势且可以抑制燃烧中有毒和腐蚀性烟雾的产生,引起了人们的广泛关注。MH 作为填料不仅可以增强基体的力学性能还可以作为阻燃剂和抑烟剂,在气相中释放 H_2O 以稀释可燃性气体,在凝聚相中生成大量无机残留物促进炭化达到阻燃效果^[25,26]。然而,MH 最大的缺点是需要超过 60%的负载才能满足材料的阻燃性能,这可能不利于材料的加工并会对材料原有的力学性能造成影响。红磷(Red phosphorus, RP)长期在空气中易氧化变质,受热分解时会释放出剧毒的 PH_3 气体,使所得制品颜色较深,且 RP 自身吸水、易着色、与纺织品相容性差等缺点限制了 RP 的使用^[27],目前可以采用微胶囊化来对红磷进行改性^[28]。相关研究表明 MH 和 MRP 复配协效使用可有效改善材料的阻燃性并且不显著影响材料的原有力学性能。

Liu 等^[29]研究了含有 MH 和 MRP 的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯(High impact polystyrene, HIPS)复合材料的阻燃性能。结果表明,同时含有 MH 和 MRP 的聚苯乙烯复合材料在火焰中降解后产生光滑、致密、连续、稳定的炭化残留层,不含阻燃剂的 HIPS 的 LOI 仅为 18.1%,在空气中是易燃的。当阻燃剂的质量分数为 50%时,HIPS/MH100 复合材料、HIPS/MRP100 复合材料和 HIPS/MH80/MRP20 复合材料的 LOI 分别为 24.0%、23.1%和 27.1%,HIPS/MH80/MRP20 复合材料的 LOI 高于其它两种复合材料,MH 和 MRP 的结合增强了复合材料的阻燃性。单独使用 MH 或 MRP 阻燃剂时,两种复合材料均

未达到垂直燃烧测试的 V-0 级,MH 和 MRP 的结合提高了 HIPS 的阻燃性,且达到了垂直燃烧测试的 V-0 级,即使阻燃剂的质量分数从 50%降至 29.6%,HIPS/MH/MRP 复合材料的阻燃性仍能达到垂直燃烧测试的 V-0 级,表明 MH 和 MRP 对 HIPS 的阻燃性确实有协效作用。通过加入适量的两种阻燃剂,可以显著降低阻燃剂的用量,提高复合材料的炭化性能和阻燃性能,显著降低了阻燃剂的负载量,阻燃效果主要发生在凝聚相。

目前已经对 MH 与其它无卤协同剂结合进行了研究,以提高 MH 的阻燃性能,降低 MH 的高负载水平。在各种无卤阻燃添加剂中,MRP 是一种强力阻燃剂,广泛应用于聚乙烯、涤纶、尼龙等。少量 MRP 与 MH 结合可显著提高聚合物的阻燃性。然而,由于聚合物燃烧的复杂性,MH 与 MRP 之间相互作用的详细机制尚不清楚。

1.5 氢氧化铝(Aluminum hydroxide, ATH)与可膨胀石墨(Expandable graphite, EG)、RP 复配协效

在现代阻燃剂中,“阻燃”和“抑烟”同等重要,据调查,在发生火灾的情况下,由于烟雾窒息导致伤亡的人数占到 80%以上。ATH 有着阻燃、抑烟、填充的三大功能,且具有无毒、无腐蚀、稳定性好、不挥发等优点。EG 低毒、低烟,作为发泡剂和抑烟剂在阻燃领域中应用越来越广泛^[30]。但 ATH 添加量较大,研究表明 ATH、EG、RP 复配协效使用可有效改善材料的阻燃效果。

Xu 等^[31]研究了高密度聚乙烯(High density polyethylene, HDPE)复合材料中 ATH 与无卤阻燃剂的协同阻燃效果,结果表明 ATH 有助于提高 HDPE 复合材料的阻燃性,添加 RP 和 EG 等无机阻燃剂后,ATH 阻燃 HDPE 复合材料在提高阻燃性能方面表现出明显的复配协效作用。CONE 实验表明,与纯 HDPE 相比,含 40%ATH、35%ATH/5%EG、35%ATH/5%RP、30%ATH/5%EG/5%RP 的 HDPE 复合材料的 PHRR 分别为 543.9kW/m²、280.9kW/m²、442.5kW/m²、280.3kW/m²,PHRR 分别降低了 59.56%、79.12%、67.10%、79.16%,THR 由原来的 158.9MJ/m² 分别降至 142.6MJ/m²、123.2MJ/m²、109.9MJ/m²、6.6MJ/m²。LOI 由原来的 17.5%分别改善至 21.6%、25.6%、24.4%、30.1%。其中,EG 能促进成炭,RP 在气相和凝聚相中都是活性的,RP 的加入可以进一步提高了复合材料的阻燃性能,且 30%ATH/5%EG/5%RP 的 HDPE 复合材料的 LOI 为 30.1%,达到了垂直燃烧测试的 V-0 级。

ATH 有助于提高 HDPE 复合材料的阻燃性,降低 PHRR、THR 和质量损失率。添加 RP 和 EG 等无机阻燃剂后,ATH 阻燃 HDPE 复合材料在提高阻燃性能方面表现出明显的复配协效作用。然而,ATH 与 MH 之间没有协同作用,目前 ATH、EG、RP 的复配协效技术还并未用于纺织品上,后续的科研工作可以继续阻燃纺织品方面做进一步的探究。

1.6 有机-无机复配协效阻燃剂

常用的无机阻燃剂如 ATH、MH 和硅系化合物等,具有安全、低毒、低烟、稳定性好、成本低等优势,但由于其具备较强的极性和亲水性导致与非极性纺织品相容性差,在纺织品中的添加量较大,一般在 40%~70%之间,导致纺织品的力学性能和加工性能下降,影响了其阻燃性能。有机阻燃剂与纺织品的相容性好、阻燃效率高,但在使用时会产生大量烟雾和有毒腐蚀性气体,有机阻燃剂与无机阻燃剂的复配协效使用是近年来国内外研究的重要课题^[32]。

Li 等^[33]开发了一种新型的有机-无机杂化涂层,用于制备疏水和膨胀型阻燃棉织物。首先,采用层层自组装工艺,在棉织物上沉积了由聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)包裹纳米 SiO₂ 和聚磷酸(Polyphosphoric acid, PPA)组成的膨胀阻燃涂层,然后,通过连续的浸垫固化工艺将防水剂 REPELLAN FF 涂在棉织物上,涂层棉织物获得了良好的热性能和阻燃性能。结果表明,引入 SiO₂-PEI/PPA/REPELLAN FF 涂层大大提高了棉织物的阻燃性和疏水性。涂层棉织物在 600℃时的残炭率为 41%,具有较高的热稳定性,而原棉织物在 600℃时残炭率仅为 8%。此外,涂层棉织物的炭长为 9.2cm,无余焰或余辉现象,LOI 从原棉织物的 18.2%改善至 28.2%。SiO₂-PEI/PPA/REPELLAN FF 涂层棉织物具有优异的疏水性,水接触角为 142°±1°,断裂强度略微下降,不会影响涂层织物的实际应用。

目前,有机-无机复配协效的使用在国内外得到了一定的发展,但有机-无机阻燃剂的复配比例、复配种类及后整理工艺等技术仍需进一步探讨。

2 纺织品的阻燃整理方法

传统的纺织品阻燃整理有两种途径,一种是将阻燃剂与纺织品的原料进行混合,纺丝制备,进而得到具有阻燃性能的纺织品,这种方法阻燃效果明显,耐洗性好,但成本相对较高。另一种是对纺织品进行后整理,主要包含浸渍法、浸轧焙烘法、涂层法及喷雾法等,纺织品后整理成本较低,但耐洗性差,并且长期使用阻燃效果会受到水、光等条件的影响而降低^[34]。目前各种表面处理技术,如溶胶-凝胶法、纳米粒子吸附、层层自组装法、等离子体处理、生物大分子沉积、接枝共聚改性法等^[35~37],在阻燃剂的复配协效技术基础上已用于制备具有阻燃、抗菌、防水、防紫外、自洁性的多功能性纺织品。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是通过改变分子构件模块的化学成分和排列以及通过调整它们的纳米和微米结构来实现的,在织物表明形成溶胶来隔绝 O_2 ,阻止自由基的逸出,从而提高纺织品的阻燃性。溶胶-凝胶法有着工艺简单、效率高、反应条件温和、成膜性好以及易于在溶胶阶段进行物理或化学改性等优点。此外,还可实现基材的环境友好表面功能化,根据网络修饰部分的化学结构,可以在纺织品表面裁剪出不同的功能性质。在纺织品的抗菌、防紫外线、固定生物分子、染色牢度、抗皱整理、超疏水性、抗静电性能等方面发挥了作用^[38,39]。

Castellano 等^[40]为了提高棉织物的阻燃性能,合成了一种新型的含磷、氮、硅的无卤无甲醛阻燃涂料。以正硅酸乙酯(Tetraethylorthosilicate, TEOS)为硅烷连接剂,与溶胶-凝胶前驱体(3-Glycidyloxypropyl triethoxysilane modified *N*-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid, PGPTES)水解缩合,制备了自熄型棉织物涂层。热重(Thermogravimetry, TG)分析表明,该涂料能在较低温度下催化纤维素基聚合物脱水成炭,与原棉相比,残炭率由不足 6%升至 38%。改性前驱体中磷的降解速度较快,由于磷酸盐的热分解产生酸性中间体能与纤维织物进一步反应,从而提高了棉织物的阻燃性能。CONE 实验表明与原棉相比,涂层棉织物的 PHRR 由 154 kW/m^2 降至 135 kW/m^2 , THR 由 3.9 MJ/m^2 降至 2.3 MJ/m^2 。垂直燃烧测试表明,在燃烧结束时,原棉在试验过程中完全燃烧,涂层棉织物在火焰消失后几乎完全停止了火焰的传播。燃烧性能指数(Flammability performance index, FPI)为 $12.44\%/s$,获得了自熄等级,结果再次证实了含磷和含氮溶胶-凝胶涂层在棉织物上的良好阻燃性能。

目前,溶胶-凝胶法已经在抗静电、抗菌、抗紫外以及超疏水等方面有了大量的研究成果,而在纺织品阻燃方面的应用才刚刚起步,并且由于纺织品表面形成的凝胶量有限且单一溶胶组分的阻燃能力有限,阻燃效果并不明显,还需与各种阻燃剂复配协效使用来达到阻燃效果,如硅溶胶与含磷-氮或者硼系阻燃剂复配协效使用时才能获得更高的阻燃性能,因此还需开发出复配协效的溶胶,不同种类的溶胶相互发挥优势,提高阻燃性能。此外,随着涂层层数的增加,阻燃性能也随之改善,但同时也影响了织物的舒适性及耐洗性,研究工作者已尝试在溶胶内部添加其它有机组分来提高阻燃剂与纺织品的相容性,改善纺织品的原有性能。

2.2 纳米粒子吸附

纳米材料具有环境友好、无毒等特性,在阻燃领域得到了广泛的应用,纳米粒子吸附是将材料浸没到含纳米颗粒的悬浮液中,使纳米粒子吸附在材料的表面上,纳米颗粒粒径小,比表面积大,可以使材料表面发生改性,形成致密均匀的纳米涂层,起到隔绝材料表面热量和可燃性气体的传播。如纳米级 MH 纯度高、粒度超细化有着较好的阻燃性能,不仅保护了材料,也改善了材料的阻燃性能。

Shen 等^[41]采用新型撞击流-旋转填充床(Impinging stream-rotating packed bed, IS-RPB)反应器,在超重力环境下,用一步法合成了具有层状结构的疏水性 MH 纳米粒子,结果表明纳米粒子吸附提高了

MH 的热稳定性,所得疏水性 MH 纳米颗粒使聚丙烯(polypropylene, PP) PP/MH 复合材料的阻燃性能和力学性能均有显著提高,当含有 30% 的 MH 疏水纳米粒子时 PP/MH 复合材料的 LOI 改善至 29.3%;TG 分析表明,疏水性 MH 的总失重率(35.98%)高于空白 MH(33.18%);说明阻燃效果有所提高。

纳米粒子吸附于材料表面在有效地阻止 O_2 和热量传播的同时,也抑制了材料受热裂解时产生的自由基和可燃性气体的逸出,从而有效地降低了材料燃烧的可能性,提升了阻燃性能。但纳米粒子吸附在纺织品的应用方面还鲜有报道,是科研工作者日后的研究方向。

2.3 层层自组装

在纺织品和其它领域的阻燃整理中,层层自组装技术因其操作简单、易于控制和环境友好而被广泛应用^[42],是制备多功能涂层的一种简单、通用的技术,这些涂层是通过反复沉积相反电荷材料的交替层而形成的,交替层经历了吸引力,并受到静电斥力在个别层内进行自我调节。层层自组装可以在纺织品表面均匀涂覆,获得阻燃性能,已被用作涤纶织物、棉织物、聚酰胺和真丝织物的有效阻燃技术。

Zhong 等^[43]使用壳聚糖和维生素 B2 作为层层自主装组装剂,研究了组装双层数对真丝织物的可燃性的影响,并评估了处理后真丝织物的抗菌活性。在 5 和 10 个组装双层中,处理过的真丝织物的 LOI 分别为 28.9% 和 32.8%,并且它们在垂直燃烧试验中的残余炭长度短于 15cm,表明它们具有良好的阻燃性。对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑制率均高于 90%,表明处理过的真丝织物显示出极大的抗菌能力。

Jiang 等^[44]基于层层自组装工艺和溶胶-凝胶处理,开发了一种新型的柔性聚硅氧烷涂层系统,以避免涤纶织物固化后多层功能涂层开裂,大大降低了涤纶织物的熔滴性能。首先,采用溶胶-凝胶法制备了柔性聚硅氧烷凝胶,采用端羟基聚二甲基硅氧烷(Hydroxy-terminated polydimethylsiloxane, PDMSOH)来提高聚硅氧烷的柔韧性。随后,通过层层自组装,在聚酯表面沉积了由柔性聚硅氧烷凝胶和植酸(Phytic acid, PA)组成的多层涂层,将聚硅氧烷凝胶和 PA 沉积在交替层中,第一层为聚硅氧烷凝胶,第二层为 PA,第三层同样为聚硅氧烷凝胶。在整个制备过程中,涤纶织物样品仅在 PA 中浸泡一次,在 PA 溶液中浸泡 20min 后,由于 PA 吸收了活性自由基,降低了火焰燃烧速率。垂直燃烧试验表明,涂层涤纶织物在垂直火焰试验中表现出自熄性和抗滴效应。CONE 实验表明涂层涤纶织物的 PHRR 降低 65%,TSR 降低 72%。涂层涤纶织物洗涤 45 次后,磷含量和极限氧指数无明显下降。该方法使用由层层自组装工艺组装的三层功能涂层,既避免了阻燃性能的损失,又解决了涂层涤纶织物上无机溶胶的开裂问题,用柔性聚硅氧烷和 PA 处理的涂层涤纶织物在洗涤中也表现出较好的耐洗性。

需要指出的是,纺织品需要获得多层涂层才能具有良好的阻燃性能,这不利于涂层样品的制备^[45]。为了形成这些涂层,正电荷和负电荷溶液应该吸附在纺织品表面上,且不应损坏纺织品表面,同时层层自组装过程要求正电荷和负电荷溶液的薄膜以纳米层的形式多次沉积和吸附。因此,这个制备过程是复杂和耗时的,需要快速形成耐火涂层的方法。这种方法需要解决的主要问题是保持处理过的织物的摩擦和耐洗性。此外,涂层与纺织品的吸引、结合等方式并未有明确的结论,未来应加大关注力度。

2.4 等离子体处理

等离子体是物质的第四状态,是一个气态体,包含离子、自由电子、自由基和可见紫外红外辐射的能量分类^[46]。等离子体在纺织品中的一个潜在应用是在等离子体放电中使用这些活性物种来驱动单体的自由基接枝,通过等离子体处理可以有效地改善阻燃剂与纺织品之间的附着力,在提高阻燃性能的同时保持纺织品原有的力学性能^[47]。

Lam 等^[48]将有机磷化合物(阻燃剂)与三聚氰胺树脂(交联剂)、磷酸(催化剂)和 ZnO(助催化剂,ZnO/纳米 ZnO)相结合,阻燃剂-交联剂-催化剂处理的棉织物显示出优异的阻燃性,通过等离子体预处理和 ZnO/纳米 ZnO 助催化剂可进一步提高阻燃性。但是,由于使用的交联剂的副作用,与原棉织物相比,用阻燃剂处理的棉织物的断裂载荷和撕裂强度更低,而等离子体预处理和 ZnO/纳米 ZnO 助催化剂

可能弥补了这种缺陷,减少由阻燃剂引起的力学性能下降问题。

Edwards 等^[49]采用常压介质阻挡放电(Dielectric barrier discharge, DBD)等离子体技术合成了两种新型磷酸胺阻燃剂单体,并用 FT-IR 对其分子结构进行了表征,研究了等离子体暴露时间、单体浓度、交联剂化学、交联剂浓度和光引发剂浓度对接枝率的影响,并对接枝率进行了优化。经过处理棉织物的 SEM 图像显示,接枝聚合物层共价结合到棉织物的聚合物结构上,经过较长时间的萃取过程,去除未接枝的均聚物和/或未反应单体。TG 分析表明,处理后的棉织物在较低的温度下开始降解,在高温下焦残留量显著增加。垂直燃烧试验表明,即使处理棉织物不是自熄性的,接枝含磷聚合物仍能促进残炭的形成。对处理棉织物磷含量的测量证实,使用这种应用策略的附加物太低,不适合自熄性,但其余证据表明,这些化合物在阻燃方面具有潜在的应用潜力,需要开发出更合适的应用策略来进一步提高接枝率。

利用等离子体产生纺织品的物理化学表面修饰已经成为一种新颖的方法来取代或加强传统的湿处理技术。但等离子体部分电离气体,含有电子、离子和带电中性粒子,产生的活性物种能量较高会引起蚀刻效应,改变纺织品表面的特征。

2.5 生物大分子沉积

生物大分子作为新型绿色阻燃剂,用于改善纺织品的阻燃性能,以棉织物为例,经过层层自组装的脱磷酸催化棉织物脱水交联,当棉织物暴露在火焰中时,大分子沉积促进了棉织物燃烧过程中残炭的形成,隔绝 O₂ 并抑制了可燃性气体的产生,从而提高了棉织物的阻燃性^[50]。

Alongi 等^[51]研究了 DNA 大分子对棉织物阻燃性的影响,分别用 5%(wt)、10%(wt)和 19%(wt)的 DNA 处理棉织物之后,评估了火焰对棉织物施加 3s 和对辐射热通量的抵抗力,结果表明当施加火焰时,10%(wt)表所需的最小添加量,并且只有 19%(wt)的抗辐射热通量能够达到 35kW/m²,所有 19% DNA 的棉织物样品都不会在锥形量热仪上燃烧,5 个样品中有 2 个使用较低的添加量(10%(wt))燃烧。此外,在 35kW/m² 的辐射热通量下,棉织物不是燃烧,而是由于存在吸收热量并释放惰性气体的 DNA 分子而热解,DNA 分子发挥了保护作用,沉积的涂层吸收热量降低织物的温度,达到阻燃效果。

然而,生物大分子沉积的缺点是耐洗性差,使阻燃性能受到了一定的影响,因此,需要开发具有反应基团的新型阻燃剂,以使纺织品获得良好的耐洗性能,而接枝共聚改性法被认为是制备耐洗阻燃剂的有效方法^[52]。

2.6 接枝共聚改性法

接枝共聚改性法对纺织品进行阻燃改性是指通过化学引发剂、等离子体等的作用,在纤维大分子主链上加入相应的阻燃功能单体,接枝单体与纤维大分子之间通过共价键结合,从而进而使纤维织物获得良好的阻燃性和耐久性,相对于传统的纺织品整理方法,接枝共聚改性法能更好地保持纺织品原有的力学性能,目前的常用接枝方法有化学接枝、等离子体接枝、紫外光接枝等^[53]。

紫外诱导的光接枝技术可用于将功能单体接枝到纺织品表面,使纺织品的体积性能受到很小或不受到损害^[54,55]。Ren 等^[56]为了提高聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)的阻燃性能,采用紫外诱导接枝共聚与化学改性相结合的方法将甲基丙烯酸羟乙酯(Hydroxyethyl methacrylate, HEMA)接枝到 PAN(PAN-g-HEMA)表面,然后用尿素催化磷酸对接枝的 PAN-g-HEMA 纤维进行化学改性。研究了单体浓度、引发剂浓度、光照时间、光照距离、反应温度对接枝率的影响,成功地制得了阻燃(Flame retardant, FR)PAN(FR-PAN-g-HEMA),得到了接枝的最佳工艺条件。TG 分析表明,FR-PAN-g-HEMA 的磷酸基团的降解导致磷酸物质的产生,促进了芳香物质的环化,从而促进了残炭的增加。在 800℃时,接枝后的 PAN-g-HEMA 的残炭率从 28.9%增加到 40.55%,LOI 由原来的 17.1%改善至 32%,且具有良好的阻燃耐洗性。

Gawłowski 等^[57]以硅磷化合物水溶液为阻燃剂,用类似于分散染料染色纤维的高温浴法生产阻燃涤纶织物。经过上述改性,标准涤纶织物具有耐久的阻燃性能,16%的环状有机磷和膦酸盐(Cyclic organophosphates and phosphonates, PES)和 4%水玻璃(Water glass, WG)是应用于改性涤纶织物的

最佳条件,涤纶织物的平均断裂强度由 $53.7\text{cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ 降至 $44.0\text{cN}\cdot\text{tex}^{-1}$,断裂伸长率平均值由 23.1% 降至 18.7%,对其力学性能影响不大,改性涤纶织物的 LOI 由 21.2% 改善至 29.8%,提升了涤纶织物的阻燃性能。

纺织品接枝改性后,随接枝率的提高,纺织品的拉升强力、断裂强力有所降低,且对纺织品的白度、手感影响较大,同时接枝一些含有卤素或者甲醛的阻燃剂时会对人体造成一定的伤害。因此,合成无毒环保阻燃剂、丰富接枝方法(如紫外光接枝、等离子体接枝等)、平衡织物的接枝率与其它性能关系,获得良好手感及耐久阻燃织物成为今后的研究方向,但接枝共聚改性法的反应条件比较苛刻、接枝率不高、实际应用比较困难,目前并没有实现工业化的应用^[58]。

3 结语与展望

阻燃剂的复配协效技术改善了纺织品的阻燃性能,各种表面处理技术使纺织品的阻燃性、耐洗性以及力学性能在阻燃整理阶段得到了进一步的改善,阻燃剂的复配协效技术与各种表面处理技术相结合达到了到阻燃剂的实际应用价值。随着人们对环保、绿色发展的理念不断深入,各类阻燃剂未来的发展趋势应从下面几个方面考虑:

(1)改进阻燃剂自身的缺点,如无机阻燃剂在纺织品中添加量大,严重影响了纺织品的原有性能,降低了阻燃效果,目前这类阻燃剂可以通过改进造粒、纳米化和微胶囊化等表面处理技术以达到改良的目的,如美国索莱姆公司推出了一系列经过硅烷偶联剂、硬脂酸表面处理的 ATH 及经过改良的 MH 新产品;

(2)开发无卤环保、低毒、低烟、高效及多功能化阻燃剂的同时,还要求阻燃剂与纺织品的相容性好、耐洗性好、不显著影响纺织品的加工性能和力学性能,但目前还没有哪一种阻燃剂可以同时满足以上条件,因此需要开发含不同元素的阻燃剂,不同种类的阻燃剂进行复配协效,各自发挥优势提高阻燃效果,较为突出的复配协效成果是降低了无机阻燃剂的添加量,使硅系阻燃剂在复配协效的使用下降低成本,复配协效技术避免了使用单一阻燃剂的缺陷,提升了纺织品的耐洗性,改善了阻燃剂与纺织品的相容性,既提升了阻燃性能,又满足了安全环保的需求;

(3)新型阻燃纺织品的研发不仅要考虑阻燃性能,还要根据纺织品的应用领域不同对其提出不同的要求。如医疗卫生领域除阻燃要求外还要求其具备抗菌、拒水拒油等功能,在军警部队领域,作战服除阻燃要求外还必须具备防仿、抗静电等功能。确保纺织品获得阻燃性的同时朝着抗菌、抗紫外、抗静电、防仿、自清洁等方向发展。现阶段针对多功能化纺织品的研究较少,技术也不够成熟,多功能化纺织品的提出可为今后的科研工作提供参考;

(4)阻燃剂及交联剂的添加是否会对纺织品和环境造成影响也是我们需要关注的问题,阻燃剂以及交联剂等原材料如果质量较差或加工工艺选择不当会严重影响纺织品的舒适性、耐洗性以及环保性。此外,经过阻燃剂阻燃整理后,要求纺织品经过 50 次循环洗涤后不会显著影响纺织品原有的白度、断裂强力、耐磨性及纺织品的手感等。为了响应国家绿色发展的号召,阻燃纺织品的国家标准还需不断改进,为建设我国的资源节约型、环境友好型社会做出贡献。

基于绿色环保理念,动物基大分子如乳清蛋白、酪蛋白、疏水蛋白、脱氧核糖核酸^[59],植物基大分子如多糖、PA^[60]以及茶茎提取物^[61]等生物基大分子材料作为绿色阻燃剂的原材料,可以通过溶胶-凝胶法、接枝共聚改性法等技术赋予纺织品良好的阻燃性能,在符合环保阻燃的同时,也符合社会绿色发展理念,具有优良的发展前景,为目前阻燃行业存在的后整理问题提供了新的解决思路。目前的新型阻燃整理方法虽然改善了纺织品的阻燃性能,但在一些方面仍然存在一定的问题,如溶胶-凝胶法溶胶-凝胶法由于纺织品表面形成的凝胶量有限且溶胶单一阻燃效果并不明显,还需与层层自组装法协同使用来达到阻燃效果;层层自组装的制备过程比较复杂,涂层与纺织品的吸引、结合等方式、交联剂的选择、交联剂的

添加量均未深入研究,未来应加大关注力度;生物大分子沉积洗涤耐洗性差,使阻燃性能受到了一定的影响,还需要开发具有反应基团的新型阻燃剂,以使纺织品获得良好的耐洗性;接枝共聚改性后纺织品阻燃效果得到了提升,但纺织品的力学性能、白度、舒适度等均受到了影响,可以从影响接枝共聚改性的主要因素如聚合物基体、接枝单体、光引发剂等方面加以改进。

将上述各种阻燃整理方法在阻燃剂的复配协效技术基础上加以改进或者协效使用以充分发挥各自的优势,提升纺织品的阻燃性和耐洗性,且避免其它性能的损伤,已成为阻燃纺织品开发的重要趋势。

参考文献:

- [1] Pan Y, Liu L, Wang X, Song L, Hu Y. Carbohydr Polym, 2018, 201:1~8.
- [2] Alongi J, Camino G, Malucelli G. Carbohydr Polym, 2013, 92(2):1327~1334.
- [3] Xie K L, Gao A Q, Zhang Y S. Carbohydr Polym, 2013, 98(1):706~710.
- [4] Zhao P H, Xiong K K, Wang W T, Liu Y Q. Chinese J Chem Eng, 2017, 25(9):1322~1328.
- [5] Cheema H A, El-Shafei A, Hauser P J. Carbohydr polym, 2013, 92(1):885~893.
- [6] 蒋巍,李金凤,张晓岩. 毛纺科技,2021, 49(4):37~40.
- [7] 中研普华公司. 2013~2017 年中国阻燃剂行业产销需求与投资预测分析报.
- [8] 中国市场情报中心. 2013~2014 年中国阻燃剂行业全景调研及未趋势分析报告. 2014~01~15.
- [9] 王玉忠,陈力. 新型工业化,2016, 6(1):38~61.
- [10] Jiang W, Li J F, Li Z Y, Zhang X Y, Jin F L, Park S J. Korean J Chem Eng, 2021, 38(4):872~884.
- [11] Liu Y, Gao Y S, Wang Q, Lin W R. Dalton T, 2018, 47(42):14827~14840.
- [12] 卢春阳. 磷-氮系阻燃剂的合成与表征. 上海:上海师范大学,2015.
- [13] Savas L A, Dogan M. Polym Degrad Stab, 2019, 165:101~109.
- [14] 肖文成. 基于植酸对涤纶织物的阻燃整理. 苏州:苏州大学,2019.
- [15] 宋英豪. 聚磷酸铵包覆碳微球复合阻燃剂的构建及对涤纶织物的阻燃性能研究. 太原:太原理工大学,2019.
- [16] Nguyen T M D, Chang S, Condon B, Uchimiya M, Fortier C. Polym Advan Technol, 2012, 23:1555~1563.
- [17] Duan L J, Yang H Y, Song L, Hou Y B, Wang W, Gui Z, Hu Y. Polym Degrad Stab, 2016, 134:179~185.
- [18] Bourbigot S, Bras M L, Duquesne S, Rochery M. Macromol Mater Eng, 2004, 289: 499~511.
- [19] Li S N, Zhong L, Huang S, Wang D F, Zhang F X, Zhang G X. Polym Degrad Stab, 2019, 164:145~156.
- [20] 梁娟. SBA-15 协同膨胀型阻燃剂调控制备与无卤阻燃聚乳酸的研究. 上海:华东理工大学,2020.
- [21] Wang B, Xu Y J, Li P, Zhang F Q, Liu Y, Zhu P. Appl Surf Sci, 2020, 509:1~7.
- [22] 宋远超,陈国文,姚慧玲,赵丹南. 有机硅材料,2018, 32(6):496~500.
- [23] 张强华. 改性硼硅溶胶对真丝织物的阻燃整理及其性能研究. 苏州:苏州大学,2016.
- [24] Zhang Q H, Gu J L, Chen G Q, Xing T L. Appl Surf Sci, 2016, 387:446~453.
- [25] Zhou K Q, Zhou Q Q, Gong K L, Zhang J S. Compos Commun, 2020, 19:173~176.
- [26] Lu Y H, Wu C F, Xu S A. Compos Part A:Appl S, 2018, 113:1~11.
- [27] 范宝养,丁颖,沈勇,赵园林. 上海工程技术大学学报,2017, 1 (31):36~40.
- [28] 洪晓东,韦宝权,梁兵. 高分子通报,2012, 7:51~56.
- [29] Liu J C, Yu Z L, Chang H B, Zhang Y B, Shi Y Z, Luo J, Pan B L, Lu C. Polym Degrad Stab, 2014, 103:83~95.
- [30] 赵利,焦传梅. 青岛科技大学学报(自然科学版),2018, 1 (39):59~64.
- [31] Xu Z S, Yan L, Chen L. Procedi Eng, 2016, 135:631~636.
- [32] 刘建伟. 新材料与新技术,2018, 6 (44):66~67.
- [33] Li S S, Lin X H, Li Z G, Ren X H. Compos Commun, 2019, 14:15~20.
- [34] 丁佩佩. 新型磷系膨胀型阻燃剂的合成及其性能研究. 上海:东华大学,2010.
- [35] Lin D M, Zeng X R, Li H Q, Lai X J, Wu T Y. J Colloid Interf Sci, 2019, 533:198~206.
- [36] Pan Y, Liu L, Song L, Hu Y, Jiang S D, Zhao H T. Cellulose, 2019, 26:3183~3192.
- [37] Liu Z, Xu M, Wang Q, Li B. Cellulose, 2017, 24(9):4069~4081.
- [38] Kundu C K, Wang X, Liu L X, Song L, Hu Y. Prog Org Coat, 2019, 129:318~326.
- [39] Vasiljevic J, Hadzic S, Jerman I, Cerne L, Tomsic B, Medved J, Godec M, Orel B, Simoncic B. Polym Degrad Stab, 2013, 98 (12):2602~2608.

- [40] Castellano A, Colleoni C, Iacono G, Mezzi A, Plutino M R, Malucelli G, Rosace G. *Polym Degrad Stab*, 2019, 162:148~159.
- [41] Shen H Y, Liu Y Z. *Chinese J Chem Eng*, 2018, 26(10):2199~2205.
- [42] Choi K, Seo S, Kwon H, Kim D, Park Y T. *J Mater Sci*, 2018, 53:11433~11443.
- [43] Lv Z, Hu Y T, Guan J P, Tang R C, Chen G Q. *Mater Lett*, 2019, 241:136~139.
- [44] Jiang Z L, Wang C H, Fan S Y, Ji P, Wang H P, Ji C C. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(27):1~10.
- [45] Kwak W, Oh M, Gong M. *Carbohydr Polym*, 2015, 115:317~324.
- [46] Thomaniso C, Cuomo J J, Smith C B. *J Ind Text*, 1995, 25:115~127.
- [47] Morent R, Geyter N D, Verschuren J. *Surf Coat Technol*, 2008, 202:3427~3449.
- [48] Lam Y L, Kan C W, Yuen C W M. *Cellulose*, 2011, 18(1):151~165.
- [49] Edwards B, Ei-Shafei A, Hauser P, Malshe P. *Surf Coat Tech*, 2012, 209:73~79.
- [50] Basak S, Ali S W. *Int J Bilo Macromol*, 2018, 114:169~180.
- [51] Alongi J, Carletto R A, Blasio A D, Cuttica F, Carosio F, Bosco F, Malucelli G. *Carbohydr Polym*, 2013, 96(1):296~304.
- [52] Wang S, Sui X F, Li Y Z, Li J W, Xu H, Zhong Y, Zhang L P, Mao Z P. *Polym Degrad Stab*, 2016, 128:22~28.
- [53] 梁慕媛. 尼龙织物的活化改性及其阻燃整理. 苏州:苏州大学,2019.
- [54] Deng J P, Wang L F, Liu L Y, Yang W T. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(2):156~193.
- [55] Yu L H, Zhang S, Liu W, Zhu X J, Chen X P, Chen X S. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95(9):1934~1942.
- [56] Ren Y L, Gu Y T, Zeng Q, Zhang Y. *Eur Polym J*, 2017, 94:1~10.
- [57] Gawlowski A, Fabia J. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 125(3):1327~1334.
- [58] 张秋艳. 环境友好型阻燃剂对 LYOCELL 纤维及棉织物的阻燃性能研究. 天津:天津工业大学,2018.
- [59] Alongi J, Bosco F, Carosio F, Blasio A D, Malucelli G. *Mater Today*, 2014, 17(4):152~153.
- [60] Zhang X B, Zhou X Y, Cheng X W, Tang R C. *J Clean Prod*, 2018, 198:1044~1052.
- [61] Cheng T H, Liu Z J, Yang J Y, Huang Y Z, Tang R C, Qiao Y F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7:18405~18413.

Compound Synergistic Technology of Flame Retardant and Flame Retardant Finishing of Textiles

LI Jin-feng, JIANG Wei*

(*School of Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China*)

Abstract: Environmental friendly flame retardants for textiles had less harm to human body and environment, which was in line with the concept of green development. Traditional flame retardants such as halogen flame retardants had higher flame retardant efficiency, but they could release a lot of toxic and corrosive gases when used. Nitrogen, phosphorus, boron, silicon and other flame retardants were not ideal when they were used alone, and the cost was high. Therefore, they need to be combined with other flame retardants to achieve the flame retardant effect. The compound synergistic technology avoided the defect of using a single flame retardant, integrates the advantages of various flame retardants, reduces the addition of flame retardants, and improves the flame retardant performance of textiles. In order to further improve the flame retardancy of textiles, we can optimize the flame retardant finishing methods of textiles. Various surface treatment technologies, such as sol-gel method, nanoparticle adsorption, layer by layer self-assembly, plasma treatment, biological macromolecule deposition and graft copolymerization modification, are introduced in this paper. The synergistic technology of flame retardant was applied to various surface treatment technologies of flame retardant finishing, which improved the flame retardancy and washing resistance of textiles, and maintained the original properties of textiles. In this paper, the research on synergistic technology of flame retardant compounding was described in detail, the problems existing in the current flame retardant industry were briefly described, and the corresponding solutions were put forward. Finally, it was pointed out that bio based flame retardant and multifunctional flame retardant textiles are the development trend of textiles in the future.

Key words: Flame retardant; Textiles; Compound synergistic effect; Flame retardant finishing; Trend