

研究简报

阻燃抗菌羊毛织物的制备及其性能

郭永梅^{1*}, 郭海玲²

(1. 闽江学院 福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室, 福州 350108;

2. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 青岛 266580)

摘要:利用分子间氢键和电荷相互作用力,通过层层喷涂组装技术,将带负电的氧化石墨烯(GO)与带正电的支化聚乙烯亚胺(bPEI)交替沉积到羊毛织物表面,制备(GO/bPEI)_n涂层,再喷涂上一层聚磷酸铵(APP),获得(GO/bPEI)_n-APP修饰的阻燃抗菌羊毛织物。通过阻燃性能测试、热失重分析、导热性能测试和抗菌性能分析证明:相比于纯羊毛织物,通过层层喷涂组装技术获得的(GO/bPEI)_n-APP修饰的羊毛织物的阻燃和抗菌性能显著提高。(GO/bPEI)₇-APP修饰的羊毛织物的极限氧指数为30%,对金黄色葡萄糖球菌的抗菌率47%。实验进一步证实,将氧化石墨烯还原成还原氧化石墨烯(rGO)后,(rGO/bPEI)₇-APP修饰的羊毛织物由于表面吸附更多的APP,所以其极限氧指数高达35%,对金黄色葡萄糖球菌的抗菌率也得到提升(64%)。

关键词:氧化石墨烯;聚乙烯亚胺;聚磷酸铵;阻燃;抗菌;羊毛织物

羊毛主要成分是蛋白质,回潮率比一般纤维高且含有P元素和N元素,不易燃^[1,2]。虽然羊毛天生自带阻燃性^[3],但是在一些专用领域所使用的纺织品要求极限氧指数必须大于28%,如高铁座椅、遮光布、家用窗帘、军装等领域,要求达到较高级别的阻燃水平^[4]。同时,由于羊毛纤维具有蛋白质的特性,常受到温度与湿度等环境因素的影响^[5,6](如潮湿环境下的窗帘、帷幕、服用、沙发或床单等),促使其容易寄生和传播一些细菌及真菌,对人体健康产生一定的威胁。因此,提高羊毛织物的阻燃性和抗菌性对我们的生产生活都具有重要意义。

目前羊毛织物的阻燃功能主要是通过后整理^[7]方法实现,即利用分子间的相互作用力将功能性的高分子化合物修饰到织物表面,形成一层或多层薄膜的加工方法^[8],包括接枝共聚法^[4,9,12]、浸轧法^[10,13]、涂覆法^[11]等。杨晓琴等^[12]将合成的烯丙基磷酸二乙酯通过自由基共聚的方法对客舱用羊毛织物进行阻燃整理,整理后羊毛织物的极限氧指数达32%。薛日杰等^[13]通过浸轧法将TiO₂-SnO₂复合溶胶修饰到羊毛织物表面,难燃的金属氧化物薄膜隔绝了热量和空气,保护炭层不易被氧化,提高了羊毛的阻燃性能。李杰^[14]采用具有阻燃效果的芳纶与羊毛纤维按20/80的比例混纺后,再使用FK110阻燃助剂对混纺织物进行浸渍整理获得极限氧指数为29%~30%的阻燃混纺织物。后整理法因其工艺流程短、操作简单、功能性化合物种类多,被广泛应用于各种功能性羊毛织物的制备。

此外,提高羊毛织物的抗菌性也有广泛的研究。Mousa等^[15]合成了壳聚糖-丙烯酰胺复合物,通过轧-烘-焙的方式将其接枝到羊毛织物表面,制备了对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好抗菌性能的羊毛织物。Fatma等^[16]通过吸浸法将聚乙二醇(PEG)修饰到羊毛织物表面,然后在超声条件下,将二氧化硅(SiO₂)与PEG交联,制备了具有优异的抗菌性能的PEG/SiO₂羊毛织物。

以上方法虽然在一定程度上促进了功能性羊毛织物的制备和发展,然而,随着社会经济发展和人民生活水平的提高,单一功能织物已不能满足人们的需求,多功能复合的织物逐渐成为发展趋势^[17]。现在

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.01.007

收稿:2020-11-18;修回:2021-09-02;

基金项目:福建省科技厅自然科学基金(基金号2019J01770),福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室开放基金(基金号FKLTfM1805),闽江学院引进人才科技预研项目(项目号MJY18009);

* 通讯联系人:郭永梅,副教授/博士,主要从事功能性高分子材料的制备与性能研究。E-mail:yongmeiguo@mju.edu.cn.

人们已经发展了多种复合功能的羊毛织物,如 Salwa 等^[18]采用原位还原法将银离子负载到羊毛织物表面制备具有抗菌和防紫外线复合功能的羊毛织物;Hu 等^[19]以三(2-巯基乙基)膦盐酸盐为还原剂,将羊毛织物中的硫元素还原成硫醇基,然后利用硫醇基和环氧基团间的巯基-环氧反应将缩水甘油三甲基氯化铵共价交联到羊毛织物表面制备了具有良好抗菌和抗静电性能的羊毛织物;Mohammad 等^[20]在超声条件下将氧化石墨烯悬浊液中的异丙醇钛水解,然后再用连二硫酸钠将氧化石墨烯还原制备自清洁、抗菌、抗静电等多功能的石墨烯/二氧化钛羊毛织物。

虽然人们已经发展了多种复合功能的羊毛织物的制备方法,但是目前为止,关于阻燃和抗菌复合功能的羊毛织物的研究还比较少。支化聚乙烯亚胺侧链上含有大量的带正电荷的氨基基团,在高温下容易碳化并释放出氨气^[21],常与阴离子型聚合物如聚磷酸铵等通过层层组装的方法作用到织物表面制备阻燃涂层^[22]。喷涂组装作为层层组装中的一种方法,具有操作简单、快速、便于工业化生产的优点。本研究运用层层喷涂组装技术将具有良好抑菌性能的氧化石墨烯(GO)^[23~25]引入到支化聚乙烯亚胺(bPEI)和聚磷酸铵(APP)体系中,通过分子间的氢键和静电力相互作用,在羊毛织物表面构筑具有阻燃和抗菌复合功能的(GO/bPEI)_n-APP 和(rGO/bPEI)₇-APP 涂层,并对其性能进行研究探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

纯羊毛织物,购于中纺标检验认证股份有限公司,裁剪成 20cm×10cm 的试样。天然石墨粉(1000 目),购于阿拉丁科技有限公司。支化聚乙烯亚胺(bPEI Mw 25000),聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDDA 20%(wt) in H₂O),购于 Sigma-Aldrich 公司。聚磷酸铵(APP),购买于北京伊诺凯科技有限公司。浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、双氧水均购买于上海化学试剂有限公司。紫外灯功率为 365W。实验中使用的试剂都是购买后直接使用,没有经过任何的处理。实验中使用的水均为去离子水(18.2MΩ)。

表面形貌表征和元素分析采用日本日立 US8010 场发射扫描电子显微镜;红外测试采用美国 Thermo Fisher 傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet is5;极限氧指数测定使用 JF-3 氧指数测定仪(南京市江宁区分析仪器厂);抗菌性能测试采用平板计数法,测试织物样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能;热重分析采用德国耐驰同步热分析仪 STA449F3 Jupiter;导热系数测定使用 TC3000E 导热系数仪(西安夏溪电子科技有限公司);喷涂气泵 U-601G(优速达模型工具有限公司)。

1.2 氧化石墨烯的制备

采用传统的 Hummers' 方法制备氧化石墨烯:称取 3.0g 石墨粉、1.5g 硝酸钠,缓慢倒入 500mL 的三口烧瓶中,加入 144mL 浓硫酸,此过程温度不高于 5℃,搅拌 30min;称取 9.0g 高锰酸钾,依次用药勺取少量分多次加入浓硫酸溶液中,此过程要保持反应温度不高于 15℃,搅拌条件下持续反应 60min;将溶液升温至 50℃,继续搅拌 30min;用滴管缓慢少量多次滴入 144mL 去离子水,保持内部反应温度不高于 70℃,然后将溶液升温至 98℃,继续搅拌 15min;边搅拌边将三口烧瓶内部混合液倒入 600mL (400mLH₂O+200mLH₂O₂)混合溶液中,98℃持续反应 15min 后,玻璃棒持续搅拌 5min,静止放置,使溶液沉降;去离子水多次洗涤至溶液 pH 值为 7,低温密封保存。

1.3 阻燃抗菌涂层的制备

往合成的氧化石墨烯(GO)分散液中加入去离子水,配置浓度为 5.0mg/mL、pH 7~8 的 GO 分散液超声溶解备用。配置 4mg/mL、pH 9 的支化聚乙烯亚胺(bPEI)溶液。配置 20mg/mL、pH 5 的聚磷酸铵(APP)溶液。配置 1mg/mL 的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDDA)溶液。

喷涂过程中所用喷枪参数:喷涂压力 2bars,流体通量 0.2mL/s,喷涂距离 15cm。取去离子水清洗过的羊毛织物样品,在表面喷涂上一层 GO(5.0mg/mL、pH 7~8),使表面吸附一层带负电荷的 GO,吹干,再喷涂一层 bPEI(4mg/mL、pH 9),吹干,上述过程为一个循环,循环 n 个周期,最后在样品表面喷涂一

层 APP(20mg/mL、pH 5),获得样品(GO/bPEI)_n-APP。

1.4 抗菌性能测试方法

抗菌性能采用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行检测,具体包括以下实验步骤:①将一片无菌样品(8mm×8mm)作为实验组置于 24 孔板中,并加入 1mL 分散在 LB 液体培养基中的细菌悬浮液(600nm 处的吸光度为 0.2,用于表示细菌浓度),并在 37℃、120rpm 条件下共孵育 2h,然后,细菌悬浮液用无菌的磷酸盐缓冲溶液稀释 40000 倍,以终止实验。②将稀释后的细菌悬浮液涂布在 LB 琼脂上,并在 37℃ 恒温箱中倒置培养 18h 后,对菌落数进行计数。

在步骤①中,用空白布处理的细菌悬浮液的作为对照组。抗菌率按下列公式计算: $(C_0 - C)/C_0 \times 100\%$, C_0 和 C 分别表示对照组和实验组中的菌落数。

1.5 阻燃性能测试方法

依据《GB/T 5454—1997 纺织品 燃烧性能试验氧指数法》,通过氧指数测定仪测试织物的极限氧指数(LOI)。在燃烧夹具上固定织物(10cm×4cm),不断调整氧气和氮气比例,采用点火器点燃织物,记录数据,直至织物在该浓度下能够完全燃烧,此时氧气浓度为极限氧指数。

2 结果与讨论

2.1 组装过程表征

去离子水清洗的羊毛织物样品放入 1mg/mL 的 PDDA 溶液浸泡 1h,使织物表面带上正电荷,在羊毛织物表面喷涂上一层 GO,GO 片层两侧的羧酸基团带有负电荷,通过静电相互作用吸附到羊毛织物表面,然后在织物表面喷涂一层 bPEI,bPEI 侧链上的氨基基团与 GO 中的羧酸、羟基基团通过静电力和氢键相互作用,吸附在 GO 表面,这样重复 1、3、5、7 个循环,我们就得到了(GO/bPEI)_n 多层膜,最后再喷涂上一层带负电荷的 APP,获得(GO/bPEI)_n-APP 涂层。我们通过 SEM 观察了组装过程的微观结构,在图 1a 中,可以看到空白羊毛织物的纤维表面具有明显的鳞片结构,没有东西包覆,纤维表面清晰可见,纤维直径约为 15μm。图 1b 中,(GO/bPEI)₁-APP 修饰的羊毛织物表面的纤维结构仍旧可见,纤维表面分散着颗粒状的 APP。如图 1b、1c、1d、1e 所示,随着组装层数的增多,(GO/bPEI)_n 涂层逐渐覆盖羊毛织物的纤维表面,(GO/bPEI)_n 涂层表面吸附的 APP 数量逐渐增多。如图 1e 所示,当组装到 7 层时,(GO/bPEI)₇ 涂层几乎完全覆盖羊毛织物表面,(GO/bPEI)₇ 涂层表面不但吸附了较多的 APP 颗粒,且 APP 颗粒间形成了大的聚集体。将修饰了(GO/bPEI)₇ 涂层的羊毛织物置于 365nm 紫外光照射 13h 后,氧化石墨烯(GO)被还原成还原氧化石墨烯(rGO),得到(rGO/bPEI)_n 涂层。氧化石墨烯(GO)的六方晶格结构被破坏,表面形成许多空穴,(rGO/bPEI)_n 涂层内部的 bPEI 链段穿过空穴运动到表面,表面 bPEI 链段增多,可与 APP 作用的氨基位点增多,涂层表面 APP 的吸附量增多,大的颗粒状的 APP 聚集体也随之增多。

我们利用红外谱图对组装过程进一步跟踪。如图 2 所示,a 为纯羊毛织物样品的红外谱图,1242cm⁻¹ 处的特征峰为羊毛角蛋白酰胺 III 键的 C—N 伸缩振动和 N—H 弯曲振动,1534cm⁻¹ 处为酰胺 II 键的 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动,1640cm⁻¹ 处为酰胺 I 键的 C=O 伸缩振动,3285cm⁻¹ 处的特征峰为角蛋白的氨基酸(如丝氨酸和络氨酸)的羟基振动^[4,26]。谱图 b 和 c 羊毛角蛋白的特征峰消失,分别在 1050cm⁻¹、1245cm⁻¹、1730cm⁻¹ 和 3200cm⁻¹~3500cm⁻¹ 处出现 GO 的特征峰^[27],说明 GO 组装在了羊毛织物表面,且 GO 特征峰的强度随组装层数增加而增强,说明随组装层数增加,GO 组装量增加。此外,b 和 c 在 880cm⁻¹ 处均出现明显特征峰,为 APP 中的 P—O—P 键的伸缩振动,APP 的另一特征峰 P=O 的伸缩振动在 1245cm⁻¹ 左右^[28],与 GO 的特征峰重合,所以 b、c 在 1245cm⁻¹ 处峰值强度增加更为明显。而 d 在 1050cm⁻¹、1245cm⁻¹、1730cm⁻¹ 处的特征峰的峰强都发生了明显的下降,3200cm⁻¹~3500cm⁻¹ 处特征峰几乎消失,是因为 GO 被还原成 rGO^[27],但是在 880cm⁻¹ 处峰值却有所

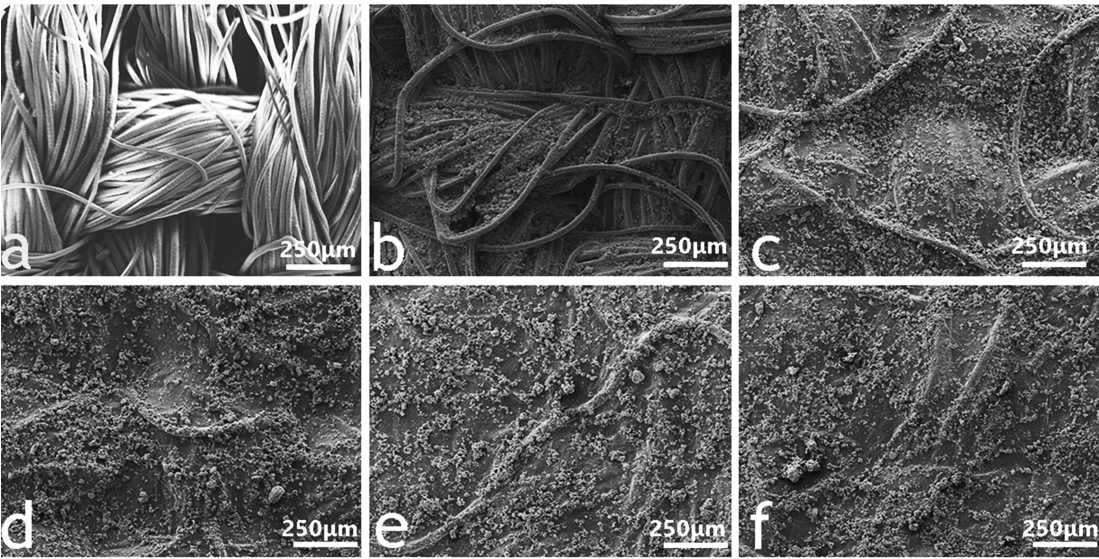


图 1 SEM 表面形貌图: (a) 纯羊毛织物, (b) (GO/bPEI)₁-APP 修饰羊毛织物, (c) (GO/bPEI)₃-APP 修饰羊毛织物, (d) (GO/bPEI)₅-APP 修饰羊毛织物, (e) (GO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物, (f) (rGO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物

Figure 1 Top view SEM images of (a) uncoated and coated wool fabrics: (b) (GO/bPEI)₁-APP, (c) (GO/bPEI)₃-APP, (d) (GO/bPEI)₅-APP, (e) (GO/bPEI)₇-APP, (f) (rGO/bPEI)₇-APP

增加,说明 GO 被还原成 rGO 后, (rGO/bPEI)₇ 表面吸附的 APP 增多,这与我们前面 SEM 的分析结果是一致的。

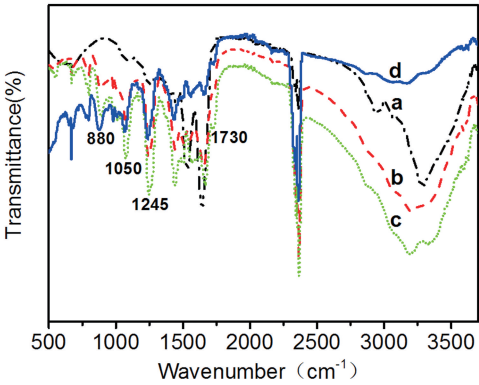


图 2 ATR-FTIR 谱图: (a) 纯羊毛织物, (b) (GO/bPEI)₃-APP 修饰羊毛织物, (c) (GO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物, (d) (rGO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物

Figure 2 ATR-FTIR spectra of (a) uncoated and coated wool fabrics: (b) (GO/bPEI)₃-APP, (c) (GO/bPEI)₇-APP, (d) (rGO/bPEI)₇-APP

2.2 阻燃性能

由表 1 可知, 未经过处理的纯羊毛织物的极限氧指数为 22%。随着组装层数的增多, (GO/bPEI)_n-APP 修饰的羊毛织物的极限氧指数逐渐升高。当 n 等于 3、5、7 时, (GO/bPEI)_n-APP 修饰的羊毛织物的极限氧指数均大等于 28%, 达到难燃材料标准。其中, (rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物极限氧指数值最高, 达到 35%, 属不燃材料。在实验过程中我们发现, (GO/bPEI)_n-APP 修饰的羊毛织物在燃烧时没有大量的烟出现, 燃烧的部位变黑、变脆。我们认为, 这是因为在燃烧过程中, 羊毛织物表面的 GO、bPEI、APP 三种物质协同作用, 在表面形成一层致密的碳层结构, 阻止燃烧进一步进行。如图 3 所示, 未经过修饰的纯羊毛织物燃烧后的残炭为破碎的片状结构, 片层结构上出现大小不一、形状各异的孔洞。

而(GO/bPEI)₃-APP、(GO/bPEI)₇-APP 和(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的表面均形成了致密的碳层,碳层将下层的织物完全覆盖,起到了阻隔氧气,防止底层织物被火焰侵蚀的作用。在实验中发现,(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物极限氧指数值高于(GO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物(见表 1),我们认为一方面是由于 rGO 的片层结构中的氧原子数量减少不利于燃烧,另一方面是由于 bPEI 在 rGO 片层间的空穴穿插效应,使得织物表面吸附的 APP 数量增多,在燃烧过程形成较多的无机酸在表面沉积,使致密碳层变厚,有效阻止燃烧的进行。这一点可以从不同织物燃烧后的 EDS 能谱分析中得到进一步的证实。如图 4a 所示,纯羊毛织物残炭中的 P 元素含量为 0.20%,这可能是羊毛织物中自带的 P 元素燃烧产生的残留物。如图 4b、图 4c 所示,(GO/bPEI)₃-APP 修饰的羊毛织物的残炭中的 P 元素含量为 1.05%,P/C 比和 P/O 比分别为 1.26 和 16.62,而(GO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的残炭中的 P 元素含量为 2.48%,P/C 比和 P/O 比分别为 3.42 和 9.92,说明在燃烧过程中 APP 不但参与了成碳反应,并且随着组装层数的增加,(GO/bPEI)_n-APP 修饰的羊毛织物的残炭中的 P 元素含量也逐渐增多。由图 4d 可见,燃烧后(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的 P/C 比和 P/O 比均高于(GO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物,说明(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物表面形成了较多的 APP 聚集体。

表 1 纯羊毛织物和 (GO/bPEI)_n-APP 修饰羊毛织物的极限氧指数
Table 1 The limit oxygen index of wool fabrics before and after modification

样品	极限氧指数 (%)
纯羊毛织物	22
(GO/bPEI) ₁ -APP 修饰羊毛织物	25
(GO/bPEI) ₃ -APP 修饰羊毛织物	28
(GO/bPEI) ₅ -APP 修饰羊毛织物	29
(GO/bPEI) ₇ -APP 修饰羊毛织物	30
(rGO/bPEI) ₇ -APP 修饰羊毛织物	35

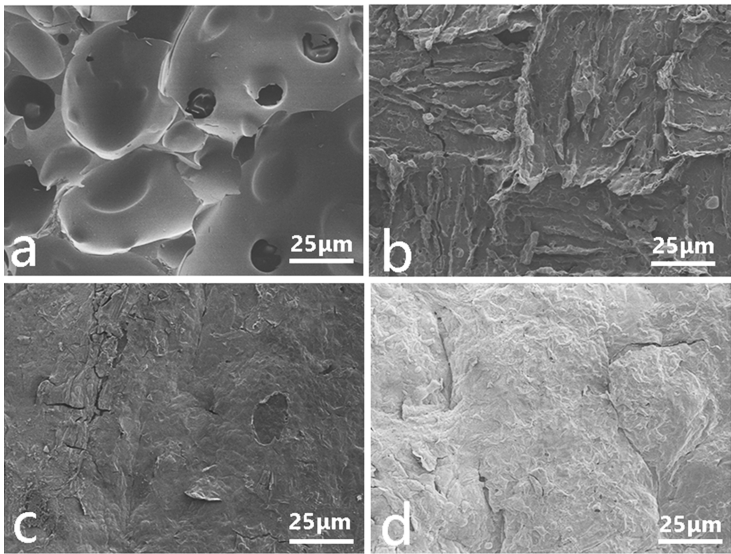


图 3 羊毛织物燃烧后的 SEM 表面形貌图:(a) 纯羊毛织物,(b) (GO/bPEI)₃-APP 修饰羊毛织物, (c) (GO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物,(d) (rGO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物

Figure 3 Top view SEM images of (a) uncoated and coated of wool fabrics: (b) (GO/bPEI)₃-APP, (c) (GO/bPEI)₇-APP, (d) (rGO/bPEI)₇-APP after burning

2.3 导热性能

如前所述,对于阻燃材料来说,导热系数越低,隔热性能越好。按照标准《GB 4272-92 设备及管道保

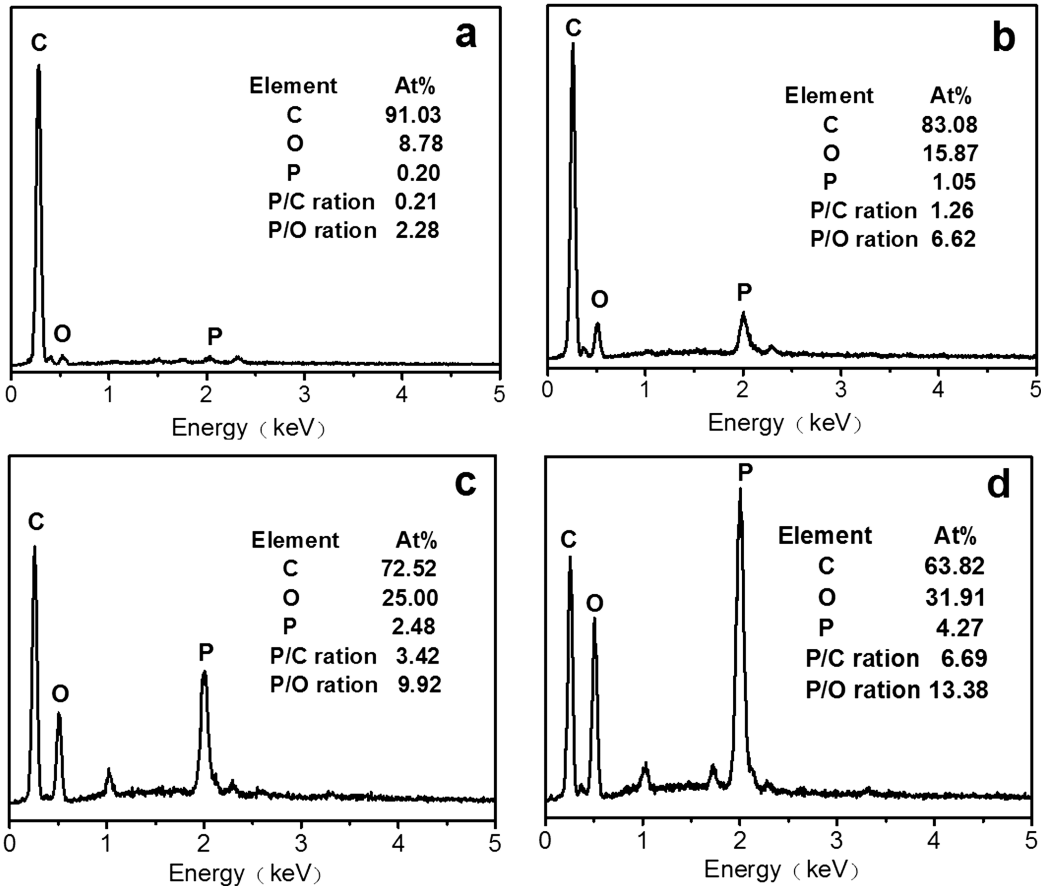


图 4 羊毛织物燃烧后的 EDS 谱图:(a) 纯羊毛织物,(b) (GO/bPEI)₃-APP 修饰羊毛织物,
(c) (GO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物,(d) (rGO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物
Figure 4 EDS spectra of (a) uncoated and coated of wool fabrics:(b) (GO/bPEI)₃-APP,
(c) (GO/bPEI)₇-APP, (d) (rGO/bPEI)₇-APP after burning

温技术通则》要求,保温防火材料的导热系数应不高于 0.12。羊毛本身的保暖性较为优良,因此羊毛织物的导热性也相对较低。由表 2 可知,与修饰过的羊毛织物相比,纯羊毛织物的导热系数最高,为 0.1616。随着组装层数的增多,(GO/bPEI)_n-APP 修饰的羊毛织物的导热系数逐渐降低,(GO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的导热系数最低,为 0.0943。将(GO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物置于 365nm 紫外光照射后,GO 被还原成 rGO,(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的导热系数略微升高,为 0.1055,但仍旧低于 0.12 的标准,符合了保温防火材料的导热系数要求。因此,通过(GO/bPEI)_n-APP 修饰的羊毛织物,有效地降低了羊毛织物的导热性能,提升了羊毛织物的隔热和阻燃性能。

表 2 纯羊毛织物和 (GO/bPEI)_n-APP 修饰羊毛织物的导热系数

Table 2 Thermal conductivity of the wool fabrics before and after (GO/bPEI)_n-APP modification

样品	导热系数(w/(m·℃))			平均导热系数(w/(m·℃))
纯羊毛织物	0.1628	0.1639	0.1580	0.1616
(GO/bPEI) ₁ -APP 修饰羊毛织物	0.1183	0.1153	0.1125	0.1154
(GO/bPEI) ₃ -APP 修饰羊毛织物	0.1103	0.1074	0.1086	0.1087
(GO/bPEI) ₅ -APP 修饰羊毛织物	0.0989	0.0990	0.0962	0.0980
(GO/bPEI) ₇ -APP 修饰羊毛织物	0.0933	0.0957	0.0939	0.0943
(rGO/bPEI) ₇ -APP 修饰羊毛织物	0.1055	0.1086	0.1023	0.1055

2.4 热降解行为

图 5 为(GO/bPEI)₇-APP 和(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物在氮气氛围下的热失重曲线。由图 5 可以看出,当温度到达 800℃时,修饰过的羊毛织物的残炭率均比空白样高,残炭率大,炭层结构就更加细致紧密,致密的炭层不但可以防止基材与外界氧气的接触,还可以很好地减缓基材与外界的热交换,使基材具有良好的阻燃性能。

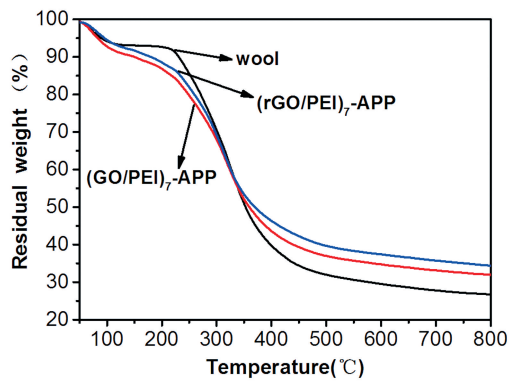


图 5 (GO/bPEI)₇-APP 和(rGO/bPEI)₇-APP 修饰羊毛织物的热失重曲线

Figure 5 TGA curves for the wool fabrics after (GO/bPEI)₇-APP and (rGO/bPEI)₇-APP modification

将(GO/bPEI)₇-APP 和(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的热失重率与相应的温度列于表 3。结合图 5 和表 3 可以看出,当样品的失重率为 15%~25%时,修饰过的羊毛织物的热分解温度均低于羊毛织物空白样品,这可能是在燃烧初期,APP 中的磷酸根发生了脱水、酯化反应。当样品的失重率为 35%~45%时,三个样品的热失重温度趋于接近,如热失重率 35%时的温度变化为 308℃~313℃,在这一过程中,(GO/bPEI)₇-APP 和(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物表面的 GO 中的碳源发生酯化反应,逐渐形成膨胀层。当时热失重率超过 55%以后,修饰过的羊毛织物的热失重温度高于空白样品。当热失重率达 65%时,(GO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的热失重温度为 584℃,(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的热失重温度达 751℃,说明(rGO/bPEI)₇-APP 试样的热稳定性高于(GO/bPEI)₇-APP 试样。这与前面所述的阻燃性能的测试是相符合的。

表 3 (GO/bPEI) ₇ -APP 和(rGO/bPEI) ₇ -APP 修饰羊毛织物的热性能						
Table 3 Thermal properties of the wool fabrics after (GO/bPEI) ₇ -APP and (rGO/bPEI) ₇ -APP modification						
样品	15%(℃)	25%(℃)	35%(℃)	45%(℃)	55%(℃)	65%(℃)
纯羊毛织物	251	286	313	338	370	440
(GO/bPEI) ₇ -APP 修饰羊毛织物	216	271	308	338	388	584
(rGO/bPEI) ₇ -APP 修饰羊毛织物	233	281	311	341	413	751

2.5 抗菌性能

我们选用具有代表性的革兰氏阴性及阳性细菌,即大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,对具有良好阻燃性能的(GO/bPEI)₇-APP 和(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物进行抗菌性能测试。研究发现,修饰后的羊毛织物对大肠杆菌无抗菌性,对金黄色葡萄球菌却表现了良好的抗菌性能。这可能与两种细菌的细胞壁的成分和结构有关,大肠杆菌的细胞壁的脂肪含量较高,结构较为复杂;金黄色葡萄球菌的细胞壁含有大量的肽聚糖和磷壁酸,结构简单,GO 或 rGO 易与细胞壁黏附形成包裹杀死细菌。如图 6 和表 4 所示,(rGO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物抗菌性能最好,抗菌率达 64%,(GO/bPEI)₇-APP 修饰的羊毛织物的抗菌率略低,为 47%,纯羊毛织物样品不具抗菌性能。将(GO/bPEI)₇-APP 涂层中的 GO 还原成 rGO

后,由于氧原子的流失,表面会形成多个不规则柱状或尖状突起物,在与细菌作用时,可刺破细菌的细胞膜,导致胞内物质外流杀死细菌,因而 $(\text{rGO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰的羊毛织物具有较为良好的抗菌性能。

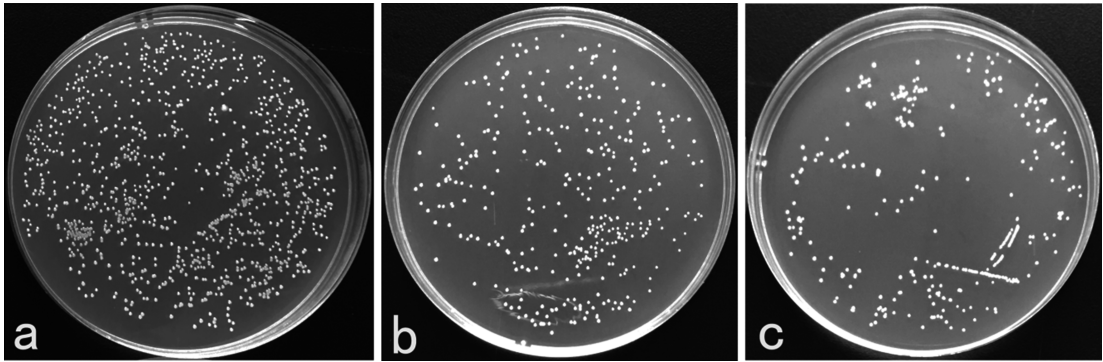


图 6 羊毛织物的抗菌性能:(a) 纯羊毛织物,(b) $(\text{GO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰羊毛织物,
(c) $(\text{rGO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰羊毛织物

Figure 6 The antibacterial activity (a) uncoated and coated of wool fabrics: (b) $(\text{GO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$,
(c) $(\text{rGO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ against *S. aureus*

表 4 $(\text{GO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 和 $(\text{rGO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰羊毛织物的抗菌率

样品	抗菌率 (%)
纯羊毛织物	—
$(\text{GO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰羊毛织物	47
$(\text{rGO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰羊毛织物	64

3 结论

利用层层喷涂组装技术,通过分子间的氢键和静电力相互作用将带有相反电荷的 GO 和 bPEI 组装到羊毛织物表面,最后再修饰上一层绿色环保的含磷膨胀型阻燃剂 APP,获得了具有阻燃和抗菌双功能的羊毛织物。实验证明,修饰后的羊毛织物具有良好的阻燃性能, $(\text{GO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰的羊毛织物的极限氧指数达 30%,将 GO 置于 365nm 紫外光照射还原后, $(\text{rGO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰的羊毛织物的阻燃性能进一步提升,极限氧指数达 35%;修饰后的羊毛织物对金黄色葡萄球菌表现出良好的抗菌性能, $(\text{GO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰的羊毛织物的抗菌率达 47%, $(\text{rGO}/\text{bPEI})_7\text{-APP}$ 修饰的羊毛织物的抗菌率达 64%。

综上所述,通过层层喷涂组装的方法在羊毛织物表面制备氧化石墨烯-支化聚乙烯亚胺-聚磷酸铵涂层,可以有效提升羊毛织物的阻燃性能和抗菌性能。该方法耗时短,操作简单,对环境污染小,便于工业化生产。

参考文献:

[1] Shahidi S, Ghoranneviss M, Dalalsharifi S. J Text I, 2015, 106(10): 1127~1134.
[2] Tawiah B, Yu B, Ullah S, Wei R, Yuen R K K, Xin J H, Fei B. Express Polym Lett, 2019, 13 (8): 697~712.
[3] Mohammad M H. RSC Adv, 2020, 10: 17515~17523.
[4] Hassan M M, McLaughlin J R. New J Chem, 2018, 42: 18919~18927.
[5] Forouharshad M, Montazer M, Moghadam M B, Saligheh O. Thermochemica Acta, 2011a, 516: 29~34.
[6] Hee Y K, Jong H K, Soon C K, Sung H J. J Mater Sci, 2007, 42: 8020~8024.

[7] 杨陈. 国际纺织导报, 2018, 1: 36~38.

[8] 王忍, 杜文琴. 纺织导报, 2011, 2: 58~62.

[9] Mazeyar P G, Sara V Ar, Arash Mi, Amir K. Fiber Polym, 2015, 16(3): 585~592.

[10] Cheng X W, Tang R C, Yao F, Yang X H. Prog Org Coat, 2019, 132: 336~342.

[11] Cheng X W, Guan J P, Yang X H, Tang R C, Yao F J. Mater Res Technol, 2020, 9(1): 700~708.

[12] 杨晓琴, 顾 欣, 邓 桦. 产业用纺织品, 2015, 4(311): 39~43.

[13] 薛日杰, 王树根, 施楣梧. 纺织学报, 2017, 12, (38): 95~100.

[14] 李杰. 芳纶/羊毛混纺特种阻燃面料开发与性能. 西安: 西安工程大学, 2013.

[15] Mousa S Ki, Siyamak S, Fatemeh G A. Int J Biol Macromol, 2019, 134: 1170~1178.

[16] Fatma A, Rehab A A, Amany A A, Mona M K. Fiber Polym, 2018, 19(10): 2103~2111.

[17] 王曙光, 董朝红, 吕洲, 朱平, 哈尔祺. 纤维素科学与技术, 2015, 23(4): 30~36.

[18] Salwa M, Hany K, Amany A, Karima H, Mohamed R. Environ Sci Pollut R, 2018, 25: 29054~29069.

[19] Hu Y, Wang W, Yu D. Fiber Polym, 2016, 17(1): 30~35.

[20] Mohammad A S, Loghman K, Mohammad M. Fiber Polym, 2016, 17(2): 220~228.

[21] Zhang T, Yan H, Wang L, Fang Z P. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(18): 6138~6146.

[22] Holder K M, Smith R J, Grunlan J C. J Mater Sci, 2017, 52: 12923~12959.

[23] Fatemeh Y, Esmaeil S. Fiber Polym, 2019, 20(6): 1155~1160.

[24] Singh M, Bajaj N K, Bhardwaj A, Singh P, Kumar P, Sharma J. Adv Compos Hybrid Mater, 2018, 1: 759~765.

[25] Aunkor M T H, Raihan T, Prodhon S H, Metselaar H S C, Malik S U, Azad A K. Roy Soc Open Sci, 2020, 7:200640~200655.

[26] Erra P, Gomez N, Dolcet L M, Julia M R, Lewis D M, Willoughby J. Text Res J, 1997, 67: 397~401.

[27] Haifeng P, Bihao Y, Wei W, Ying P, Lei S, Yuan H. RSC Adv, 2016, 6: 114304~114312.

[28] Federico C, Jenny A, Giulio M. Carbohydr Polym, 2012, 88: 1460~1469.

Preparation and Properties of Flame Retardant and Antibacterial Wool Fabric

GUO Yong-mei^{1*}, GUO Hai-ling²

(1. *Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;*
2. *College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China*)

Abstract:In the present work, flame-retardant and antibacterial (GO/bPEI)_n-APP wool fabric are fabricated by depositing alternately negatively charged GO and positively charged branched polyethylenimine (bPEI) and spraying a layer of ammonium polyphosphate (APP) on the wool surface. The results of flame retardant property analysis, thermogravimetric analysis, thermal conductivity test and antibacterial property analysis show that the flame retardant and antibacterial properties of the wool fabric modified by (GO/bPEI)_n-APP were significantly improved. The limit oxygen index of (GO/bPEI)₇-APP modified wool fabric was 30%, and the antibacterial rate against S. aureus was 47%. After reducing GO to rGO, the amount of APP adsorbed on the surface increased. The limit oxygen index of (rGO/bPEI)₇-APP modified wool fabric reached 35%, and the antibacterial rate against S. aureus was up to 64%.

Key words: Graphene oxide; Polyethyleneimine; Ammonium polyphosphate; Flame retardant; Antibacterial; Wool fabric