

# 反应型阻燃剂丙烯基磷酸二甲酯的合成及 紫外光辐照接枝棉织物

于文慧<sup>1,2</sup> 田家龙<sup>2,3</sup> 潘江<sup>2</sup> 姜晨晨<sup>2</sup> 祁珍明<sup>2</sup> 臧传锋<sup>1</sup> 王春霞<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(南通大学纺织服装学院 南通 226019)

<sup>2</sup>(盐城工学院纺织服装学院 盐城 224001)

<sup>3</sup>(西安工程大学纺织科学与工程学院 西安 710000)

**摘要** 以亚磷酸二甲酯和3-溴丙烯为原料,制备了反应型阻燃剂丙烯基磷酸二甲酯(DA)。利用N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)交联剂,以安息香双甲醚为光引发剂,在365 nm紫外光照射下,引发DA接枝到棉织物上,对棉织物进行阻燃整理。研究DA和MBA的质量浓度对棉织物阻燃性能的影响。结果表明:棉织物阻燃性能随DA和MBA质量浓度的增加而提高,棉织物极限氧指数(LOI)可达27.2%,续燃时间和阴燃时间均为0 s,经20次洗涤后,LOI仍达24.5%。整理后棉织物具有更好的热稳定性能,阻燃整理对棉织物的拉伸性能无显著影响。

**关键词** 丙烯基磷酸二甲酯,紫外光,阻燃性能,棉织物

**中图分类号** TS195

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2022-0133

**引用该文:**

于文慧,田家龙,潘江,等.反应型阻燃剂丙烯基磷酸二甲酯的合成及紫外光辐照接枝棉织物[J].辐射研究与辐射工艺学报,2023,41(4):040202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0133.

YU Wenhui, TIAN Jialong, PAN Jiang, *et al.* Preparation of reactive flame retardant dimethyl allylphosphonate and its grafting onto cotton fabric via ultraviolet light irradiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(4): 040202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0133.



## Preparation of reactive flame retardant dimethyl allylphosphonate and its grafting onto cotton fabric via ultraviolet light irradiation

YU Wenhui<sup>1,2</sup> TIAN Jialong<sup>2,3</sup> PAN Jiang<sup>2</sup> JIANG Chenchen<sup>2</sup>

QI Zhenming<sup>2</sup> ZANG Chuanfeng<sup>1</sup> WANG Chunxia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(School of Textile and Garment, Nantong University, Nantong 226019, China)

<sup>2</sup>(School of Textile and Garment, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224001, China)

<sup>3</sup>(School of Textile and Garment, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710000, China)

**ABSTRACT** Reactive flame-retardant dimethyl allylphosphonate (DA) was prepared using dimethyl phosphite and 3-bromopropyl and was grafted onto cotton fabric via ultraviolet (UV) irradiation using N,N'-Methylenebis (2-

第一作者: 于文慧, 女, 1998年1月出生, 2020年于盐城工学院获工学学士学位, 现为南通大学硕士研究生, 主要研究方向为阻燃纺织品

通信作者: 王春霞, 博士, 教授, E-mail: cxwang@mail.dhu.edu.cn

收稿日期: 初稿 2022-12-08; 修回 2023-02-20

First author: YU Wenhui (female) was born in January 1998, and obtained her bachelor's degree in engineering from Yancheng Institute of Technology in 2020. Now she is a graduate student at Nantong University, majoring in flame retardant textiles

Corresponding author: WANG Chunxia, doctoral degree, professor, E-mail: cxwang@mail.dhu.edu.cn

Received 08 December 2022; accepted 20 February 2023

propenamide) (MBA) as a crosslinker and benzoin dimethyl ether as an initiator. The effects of DA and MBA mass concentrations on the flame retardancy of the cotton fabric were studied. The results indicated that the flame retardancy of the cotton fabric was proportionate to the mass concentrations of DA and MBA. The limiting oxygen index (LOI) of the cotton fabric could reach 27.2%, and the afterburning time and smoldering time were both 0 s. After 20 washing turns, the LOI could still reach 24.5%. The final cotton fabric exhibited better thermal stability, and the flame-retardant finishing demonstrated no significant effect on the tensile property of the cotton fabric.

**KEYWORDS** Dimethyl allylphosphonate, Ultraviolet light, Flame retardance, Cotton fabric

**CLC** TS195

棉织物是一种天然纤维纺织品,具有良好的吸湿透气性和穿着舒适性,有着广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。天然的棉纤维极限氧指数仅为18%左右,属于易燃纤维<sup>[3]</sup>,极易引起火灾,对人们的生命和财产安全造成威胁<sup>[4-5]</sup>。阻燃剂可以延缓、抑制燃烧,降低织物燃烧的概率,减少火灾发生<sup>[6]</sup>。对棉织物进行阻燃整理,可以有效控制火焰的传播速度,极大程度上减少火灾发生的次数<sup>[7]</sup>。近几十年来,研究者致力于棉织物的阻燃研究<sup>[8-9]</sup>,传统的卤系阻燃剂虽然具有优异的阻燃效果<sup>[10]</sup>,但燃烧时会产生有毒气体,对人的身体健康造成伤害,污染大气环境,逐渐被淘汰<sup>[11-12]</sup>。有机磷系阻燃剂(包括磷酸酯和膦腈等类型)低毒少烟,安全高效,在国内外获得极大的关注<sup>[13]</sup>。反应型阻燃剂的阻燃机理一般分为气相机理(包括物理作用和化学作用)和凝聚相机理<sup>[14]</sup>,更多的是两者协同作用,阻燃剂产生挥发性自由基,捕捉氢自由基和羟基自由基,从而终止链反应,达到阻燃效果<sup>[15]</sup>。磷系阻燃剂的阻燃机理为凝聚相阻燃机理,燃烧时磷化合物分解生成磷酸液态膜来保护聚合物,磷酸又进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸聚合生成聚偏磷酸。此外,含磷化合物在受热时产生含P自由基片段,从而捕捉燃烧所需的自由基,中断反应的进行。传统阻燃整理方法存在污染严重、能源浪费等缺点。紫外辐射是一种新兴

的清洁能源,具有绿色环保、反应迅速、可再生且对织物物理机械性能影响小等优点。本文利用3-溴丙烯和亚磷酸二甲酯制备丙烯基磷酸二甲酯(DA)反应型阻燃剂,在交联剂和紫外光引发剂共同作用下,将其接枝到棉织物上,赋予棉织物阻燃性。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

亚磷酸二甲酯购于上海阿拉丁试剂有限公司;安息香双甲醚(DMPA)购于上海麦克林生化科技有限公司;3-溴丙烯购于广东翁江化学试剂有限公司;四丁基溴化铵(TBABr)购于上海阿达玛斯试剂有限公司;碳酸钾( $K_2CO_3$ )购于江苏彤晟化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF)和无水乙醇购于国药集团;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)购于上海毕得医药科技有限公司。所有化学试剂均为分析纯。斜纹棉织物(20 tex×20 tex, 320根/10 cm×228根/10 cm)由上海纺织工业技术监督所提供。

### 1.2 阻燃剂的合成及其表征

阻燃剂的合成化学反应如图1所示。

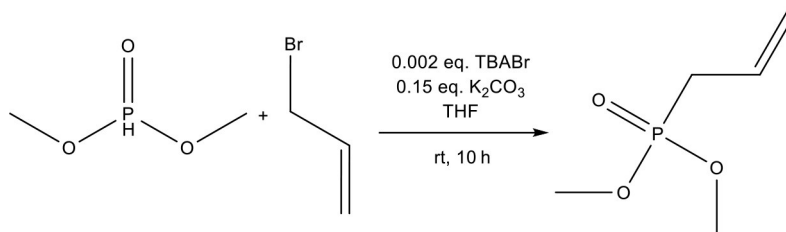


图1 DA的合成  
Fig.1 Synthesis of DA

取0.125 mol 溴丙烯溶解于50 mL THF中,加入0.15 mol  $K_2CO_3$ 和0.002 mol TBABr,搅拌10 min,缓慢滴入0.1 mol 亚磷酸二甲酯。将上述

溶液在室温下搅拌10 h。反应结束后过滤除去固体,旋转蒸发除去溶剂,干燥,得到粗产物。使用柱层析(石油醚:乙酸乙酯=1:3)对粗产物进

行纯化，得到阻燃剂（DA）。采用德国 Bruker 公司生产的核磁共振波谱仪（型号为 AVANCE III HD 400 MHz）对产物结构进行表征。

### 1.3 棉织物的整理

无水乙醇超声清洗棉织物 30 min、60 °C 烘干备用。将一定量的 DA 溶解于无水乙醇和水（体积比 1:1）的混合液中，质量浓度分别为 100 g/L、200 g/L、300 g/L、400 g/L 和 500 g/L，再加入质量

分数 5%（相对于 DA 质量）的 DMPA 和一定浓度的 MBA（10 g/L、20 g/L、30 g/L、40 g/L 和 50 g/L），得到整理液。棉织物浸渍在整理液中（浴比 1:50）振荡 30 min，用小轧车在 0.2 Pa 下轧去多余整理液，带液率 80% 左右；取出织物置于紫外交联仪中，正反面各光照 10 min。重复浸轧、光照<sup>[16]</sup>。完毕后清水洗涤棉织物，除去未反应的物质，60 °C 烘干后得到阻燃棉织物，棉织物与 DA 的化学反应式如图 2 所示。

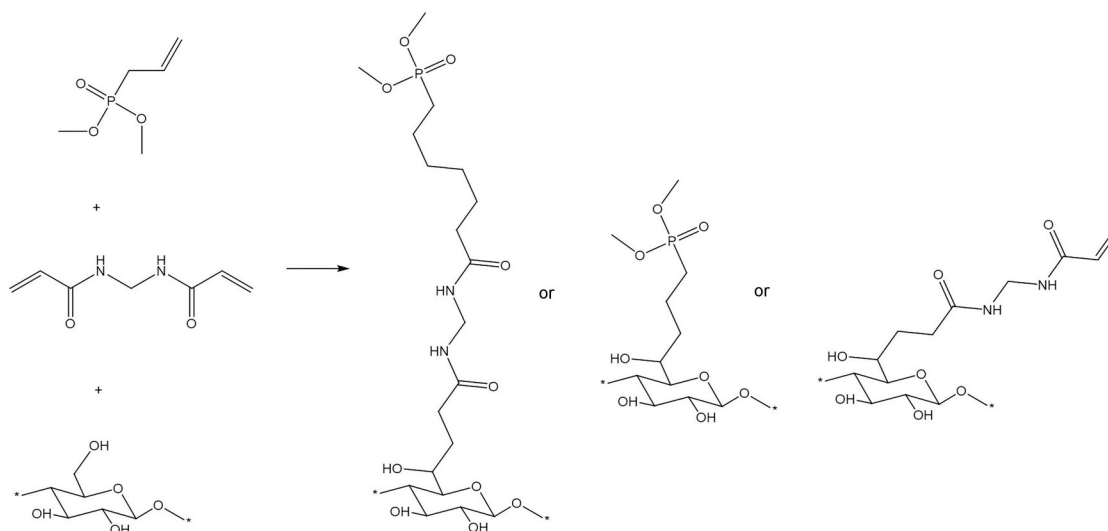


图 2 棉织物与 DA 的化学反应式  
Fig.2 Chemical reaction of cotton fabric and DA

根据公式（1），计算棉织物的增重率（ $W_G$ ，%）。

$$W_G = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $W_1$ 和 $W_2$ 分别为棉织物整理前后的重量，g。

### 1.4 棉织物的表征

采用美国 FEI 公司 Nova Nano SEM 450 扫描电子显微镜（SEM）观察棉织物的表面形貌。采用美国 NICOLET 公司 NEXUF-670 傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）分析棉织物的化学成分。

### 1.5 棉织物的性能测试

#### 1.5.1 阻燃性能

通过极限氧指数（LOI）和垂直燃烧性能测试来表征棉织物的阻燃性能。

根据 GB/T5454—1997《纺织品 燃烧性能试验 氧指数法》<sup>[17]</sup>，采用青岛睿新杰仪器有限公司 HC-2 型极限氧指数测试仪，氮气流量恒定，调节氧气流量来测试棉织物的 LOI。试样尺寸为 150 mm×

52 mm。

根据 GB/T5455—2014《纺织品 燃烧性能 垂直方向损毁长度、阴燃和续燃时间的测定》<sup>[18]</sup>，采用温州市大荣纺织标准仪器厂 YG（B）815D-I 型（垂直法）织物阻燃性能测试仪测试棉织物的垂直燃烧性能，试样尺寸为 300 mm×89 mm。

#### 1.5.2 耐水洗性能

根据 AATCC 61—2013《家庭和商业洗涤色牢度测试方法》<sup>[19]</sup>测试棉织物的耐水洗性能。配制含 0.15% 洗涤剂的皂液，浴比为 1:50，温度为 49 °C，转速为 80 r/min，在晃动水浴中洗涤 15 min 计 1 次。棉织物经过 5、10、15 和 20 次洗涤，用蒸馏水清洗、80 °C 烘干，测试 LOI。

#### 1.5.3 热稳定性

采用日本精工 TG/DAT7300 型热重差热综合分析仪测试棉织物的热稳定性。在氮气和空气气氛下，升温速率为 10 °C/min，温度范围为 25~800 °C。

### 1.5.4 拉伸性能

根据 GB/T 3923—1997《断裂强力和断裂伸长率的测定》<sup>[20]</sup>, 采用美特斯工业系统(中国)有限公司 HD026NS 电子织物强力测试仪测试棉织物的拉伸断裂强力。试样尺寸为 300 mm×50 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 <sup>1</sup>H NMR 分析

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ 5.83~5.66 (m, 1H), 5.26~5.13 (m, 2H), 3.70 (d, J=8.4 Hz, 6H), 2.58 (dd, J=21.9, 7.3 Hz, 2H)。

阻燃剂 DA 的核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H NMR) 如图 3 所示。5.83~5.66 处是 P-CH<sub>2</sub>-CH 中 -CH 的特征峰, 5.26~5.13 处是 CH<sub>2</sub>=CH 中 -CH<sub>2</sub> 的特征峰, 3.70 处是 P-O-CH<sub>3</sub> 中 -CH<sub>3</sub> 的特征峰, 2.58 处是 P-CH<sub>2</sub> 中 -CH<sub>2</sub> 的特征峰。<sup>1</sup>H NMR 谱图的表征结果与阻燃剂结构相吻合, 表明产物成功合成。

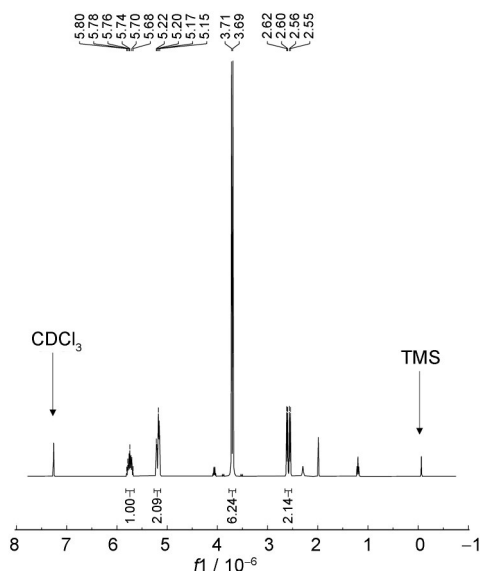


图3 DA的核磁氢谱  
Fig.3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of DA

### 2.2 SEM 分析

棉织物、阻燃棉织物及其燃烧后炭层的表面形貌如图 4 所示。整理前棉纤维表面比较光滑, 纵向呈现天然转曲<sup>[21]</sup>。整理后棉织物表面有附着物, 且纤维表面沟壑消失, 表明 DA 成功负载在棉织物上。由图 4 (c)、(d) 可看出, 阻燃棉织物在燃烧后存在部分纤维发生断裂的现象, 但是棉织物整体结构仍相对完整, 表明整理后棉织物阻燃性能得到提高。

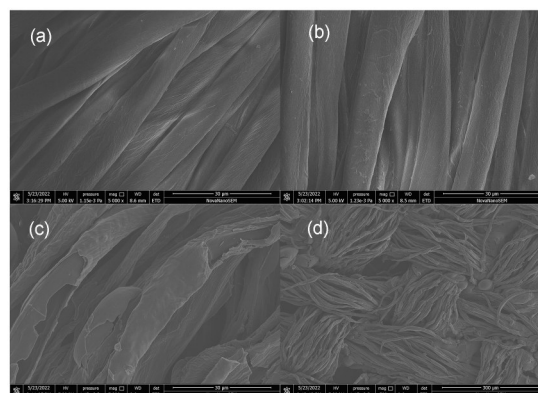
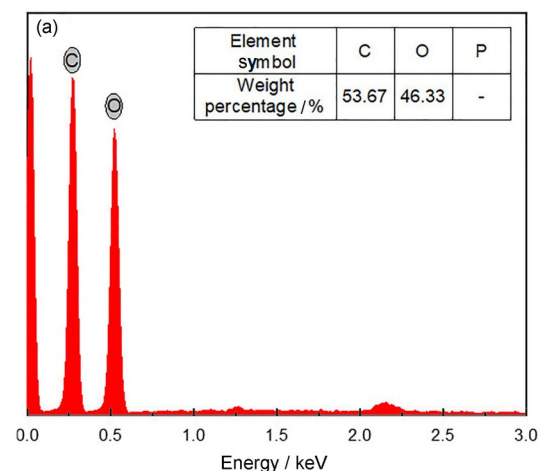


图4 SEM照片:(a)棉织物(×5 000);(b)阻燃棉织物(×5 000);(c)阻燃棉织物燃烧后的炭层(×5 000);(d)阻燃棉织物燃烧后的炭层(×500)  
Fig.4 SEM images: (a) cotton fabric (×5 000); (b) flame resistant cotton fabric (×5 000); (c) char layer of flame resistant cotton fabric after burning (×5 000), and (d) char layer of flame resistant cotton fabric after burning (×500)

### 2.3 EDS 分析

图 5 为棉织物、阻燃棉织物 (500 g/L) 和阻燃棉织物燃烧后的炭层的 EDS 图。由图 5 (a) 可看出, 棉织物的表面含有 C、O 两种元素, 分别占 53.67% 和 46.33%。阻燃棉织物除了含有 C、O 元素外, 还含有一定量的 P 元素, 说明阻燃剂 DA 成功负载在棉织物上。图 5 (c) 中 P 元素含量的提高说明该阻燃剂可以在凝聚相中发挥作用, 阻燃剂在燃烧过程中分解形成磷酸、多聚磷酸等酸性物质, 促进了炭层的形成。此外, 由于含 N 交联剂的使用, 棉织物燃烧时会生成不可燃气体稀释氧气。而图 5 (b) 中未检测到 N 元素, 这可能是由于不同元素的过压比和临界激发值不同, 导致在电压高的情况下难以检测到 N 元素。





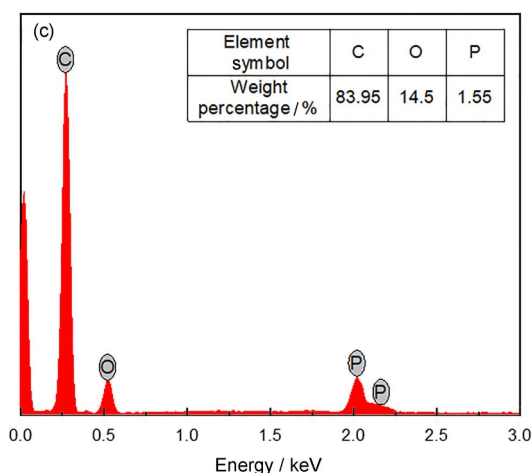
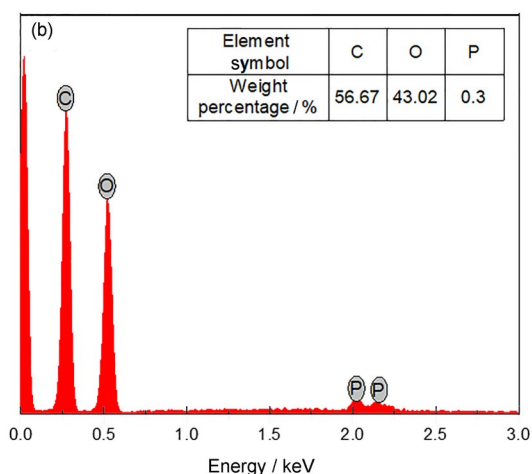


图5 EDS曲线图:(a) 棉织物;  
(b) 阻燃整理棉织物 (500 g/L);(c) 阻燃棉织物燃烧后的炭层  
Fig.5 EDS: (a) cotton fabric, (b) flame resistant cotton fabric (500 g/L) and (c) char layer of flame resistant cotton fabric after burning

## 2.4 FTIR分析

DA、棉织物和阻燃棉织物 (500 g/L) 的 FTIR 光谱如图 6 所示。由图 6 (a) 可看出,  $1641\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰对应 DA 中 C=C 的特征峰,  $1252\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰是由于 P=O 的弯曲振动引起的<sup>[22-23]</sup>。由图 6 (b) 可看出,  $3340\text{ cm}^{-1}$  和  $2906\text{ cm}^{-1}$  是纤维素纤维常见的特征峰, 分别对应 -OH 和 -CH。由图 6 (c) 可看出, 整理后棉织物在  $3340\text{ cm}^{-1}$  和  $2906\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于纤维素纤维的特征峰, 在  $1649\text{ cm}^{-1}$  和  $1242\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于 DA 的 C=C 和 P=O 特征峰,  $1649\text{ cm}^{-1}$  处 C=C 特征峰发生偏移可能是由于交联剂 MBA 一端与棉纤维接枝, 而另一端中 C=C 不完全聚合导致的, 这与图 2 中推测的可能存在的接枝情况相一致。FTIR 光谱进一步

表明 DA 成功接枝到棉织物上。

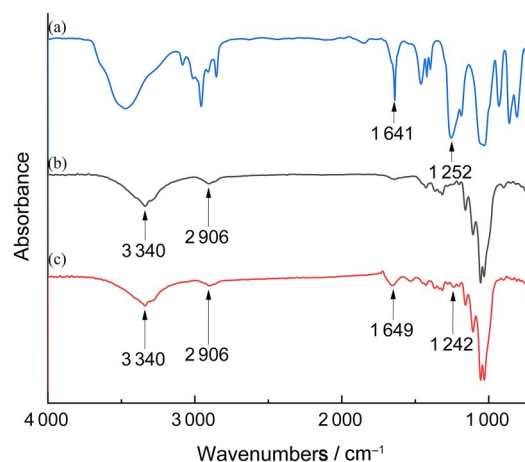


图6 FTIR 光谱:(a) DA;(b) 棉织物;  
(c) 阻燃棉织物 (500 g/L)  
Fig.6 FTIR spectra: (a) DA; (b) cotton fabric;  
(c) flame resistant cotton fabric (500 g/L)

## 2.5 增重率和阻燃性能分析

DA 和 MBA 质量浓度对棉织物增重率 (WG) 和 LOI 的影响分别如图 7 和图 8 所示。如图 7 所示, 当 MBA 质量浓度为  $40\text{ g/L}$  时, 棉织物的增重率和 LOI 随着 DA 质量浓度而增加, 当 DA 质量浓度达到  $300\text{ g/L}$  时, 棉织物的增重率为  $39\%$ , 极限氧指数为  $27.2\%$ 。如图 8 所示, 当 DA 质量浓度为  $500\text{ g/L}$  时, 随着 MBA 质量浓度的增加, 棉织物的增重率和 LOI 也增加, 当 MBA 质量浓度达到  $40\text{ g/L}$  时, 棉织物的增重率为  $31\%$ , 极限氧指数为  $26.1\%$ , 此时, 继续增加交联剂质量浓度, 阻燃效果提升不显著, 这可能是因为过多的交联剂会影响阻燃剂的比重。

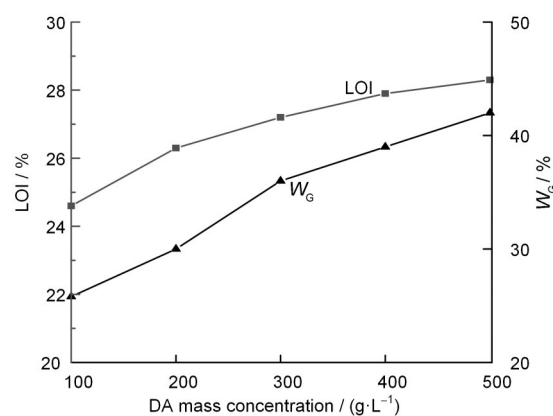


图7 DA 质量浓度对棉织物增重率和 LOI 的影响  
Fig.7 Effects of DA mass concentration on WG and LOI of cotton fabric

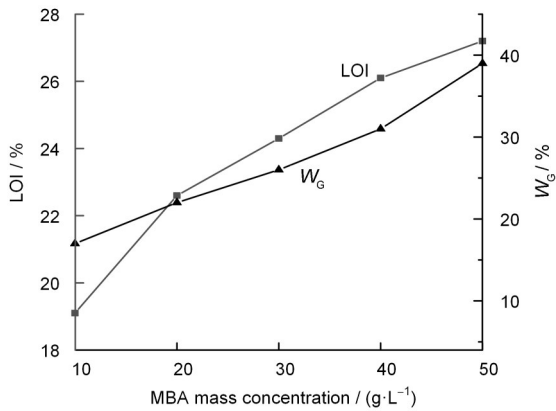


图8 MBA质量浓度对棉织物增重率LOI性能的影响  
Fig.8 Effects of MBA mass concentration on WG and LOI of cotton fabric

棉织物和不同DA质量浓度整理的阻燃棉织物的垂直燃烧照片和数据如图9和表1所示。

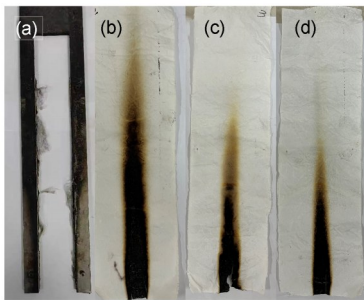


图9 垂直燃烧照片: (a) 棉织物; (b) 阻燃棉织物 (300 g/L); (c) 阻燃棉织物 (400 g/L); (d) 阻燃棉织物 (500 g/L)  
Fig.9 Vertical burning photos: (a) cotton fabric; (b) flame resistant cotton fabric (300g/L); (c) flame resistant cotton fabric (400g/L); (d) flame resistant cotton fabric (500g/L)

表1 不同DA质量浓度整理棉织物的垂直燃烧  
Table 1 Vertical burning data of different DA mass concentration finishing cotton fabrics

样品	原棉	阻燃棉织物		
Sample	Cotton fabric	Flame resistant cotton fabric		
DA 质量浓度 / (g·L <sup>-1</sup> )	0	300	400	500
DA mass concentration				
续燃时间 / s	16.6	0.0	0.0	0.0
Afterflame time				
阴燃时间 / s	49.95	0.0	0.0	0.0
Afterglow time				
炭长 / cm	>30	8.5	4.2	3.9
Char length				

由图9 (a) 可以看出, 在垂直燃烧测试中棉织物燃烧殆尽, 几乎没有任何残渣, 这也说明棉

织物极易燃烧。从表1和图9可以看出, 整理后棉织物均可以通过垂直燃烧测试, 其续燃时间和阴燃时间均为0 s, 阻燃棉织物燃烧后的炭长随着DA质量浓度的增加而逐渐减少, 且整理后的棉织物在燃烧过程中没有产生熔滴。棉纤维内部有30%的无定形区, 纤维的无定形区被溶剂浸润后阻燃剂会更容易进入纤维内部, 且随着DA质量浓度增加, 棉织物上P元素含量增加, 阻燃效果提升。续燃时间和阴燃时间在UL-94燃烧等级评价中符合国家V-0级别。

## 2.6 耐水洗性能分析

洗涤次数对棉织物LOI的影响如图10所示。DA质量浓度为500 g/L, MBA质量浓度为40 g/L时, 5次洗涤后, 棉织物LOI从27.2%下降到26.3%。这是因为整理后的棉织物表面存在未反应的阻燃剂, 在49 °C碱性环境被震荡脱落。而后棉织物的极限氧指数随水洗次数的增加下降缓慢, 当水洗20次后, 棉织物极限氧指数为24.5%, 这表明DA整理的棉织物具有优秀的耐水洗性能。

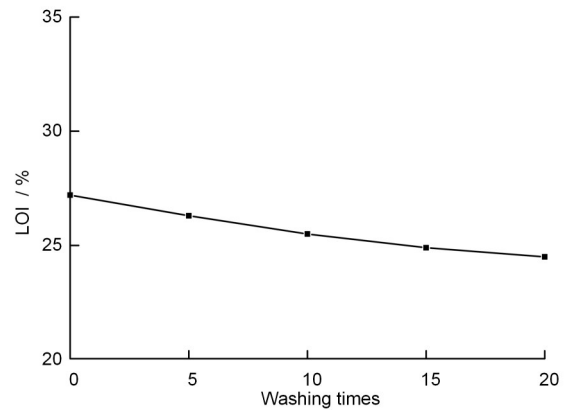


图10 洗涤次数对棉织物LOI的影响  
Fig.10 Effect of washing cycles on LOI of cotton fabric

## 2.7 热稳定性分析

棉织物和阻燃棉织物在氮气和空气中的TG和DTG曲线如图11所示。在氮气中低于100 °C的初始阶段, 棉织物的重量略有损失, 这是由于棉织物中水分的蒸发导致。棉织物的主要分解阶段为291~389 °C<sup>[24]</sup>, 378 °C时失重速率达到最大, 此时纤维素裂解成为左旋葡萄糖并继续受热分解出可燃气体, 600 °C时棉织物残碳量为14.28%。阻燃棉织物比棉织物提前降解, 344 °C时失重速率达到最大, 600 °C时残碳量为34%。棉织物与阻燃整理

棉织物相比，阻燃整理棉织物的热分解温度略低，残碳量提高，是因为阻燃剂可以有效降低棉织物在高温条件下的质量损失速率，有利于保护炭层的形成<sup>[25]</sup>。阻燃剂DA在较低温度下分解产生磷酸和聚磷酸等酸性物质，这会阻止左旋葡萄糖的形成，促进纤维素脱水炭化。棉织物在空气中热降解趋势与在氮气中大致相同，棉织物在320~469℃时发生了第二次分解，此阶段为残渣裂解阶段，

残渣在氧气的作用下持续脱水脱酸，发生更复杂的降解反应，导致纤维重量减少。事实表明，不论是在氮气还是空气中，阻燃棉织物在加热时分解出的酸性物质会促进棉织物形成致密的炭层，起到隔绝氧气和热量的作用，从而使棉织物具有优异的热稳定性能，并且从表2可以看出，空气中的残炭会进一步氧化会导致氮气氛围下的残炭率高于空气氛围下的残炭率。

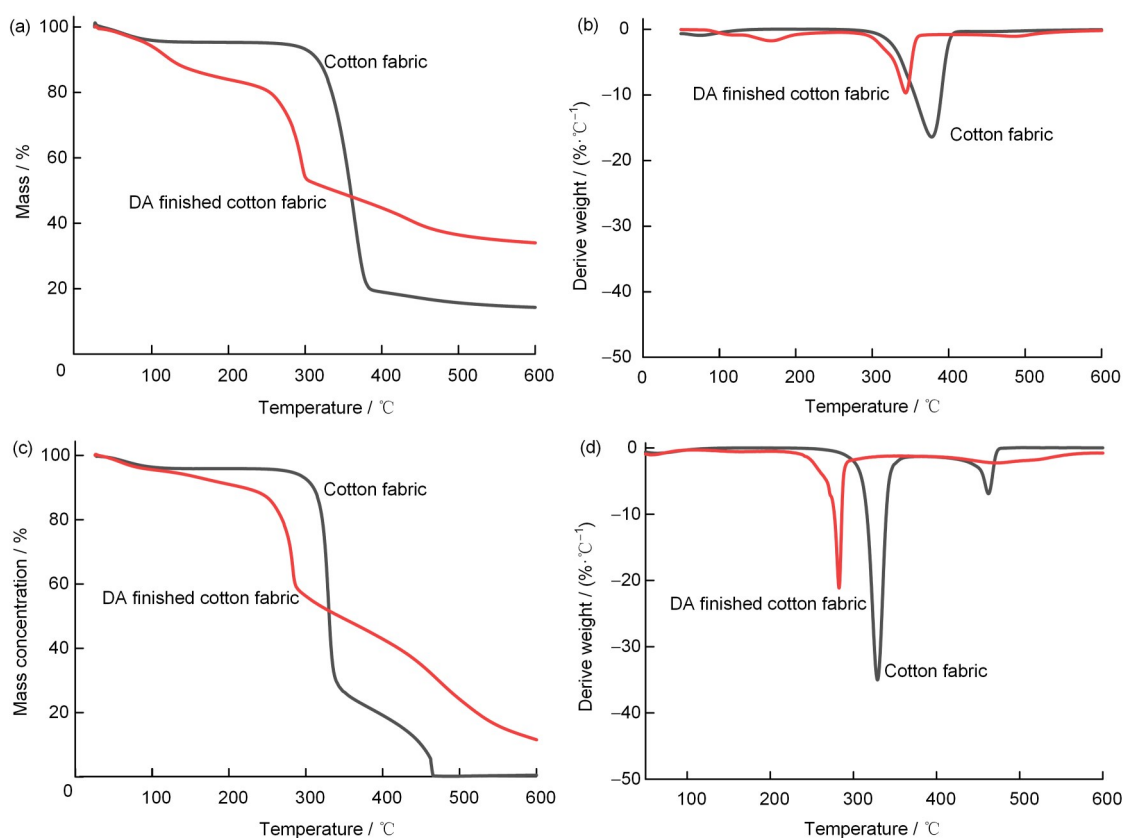


图 11 棉织物和阻燃棉织物的热重曲线:(a) 氮气中 TG 曲线;(b) 氮气中 DTG 曲线;(c) 空气中 TG 曲线;(d) 空气中 DTG 曲线

Fig.11 TG and DTG curves of cotton fabric and flame resistant cotton fabric:

(a) TG in N<sub>2</sub>, (b) DTG in N<sub>2</sub>, (c) TG in air and (d) DTG in air

表 2 棉织物在氮气和空气中的 TG 数据  
Table 2 TG data of cotton fabrics in N<sub>2</sub> and air

样品 Samples	气氛 Atmosphere	$T_{5\%}$ / °C	$T_{max1}$ / °C	$T_{max2}$ / °C	600 °C时的残余质量 / % Residual mass at 600 °C
棉织物 Cotton fabric	氮气 N <sub>2</sub>	260	378	—	14.28
阻燃棉织物 (500 g/L) Flame resistant cotton fabric (500 g/L)		93	344	—	34
棉织物 Cotton fabric	空气 Air	278	328	461	0.51
阻燃棉织物 (500 g/L) Flame resistant cotton fabric (500 g/L)		119	282	—	11.54

## 2.8 拉伸性能分析

DA 质量浓度对棉织物拉伸断裂强力的影响如图 12 所示。随着阻燃剂质量浓度的提高, 织物拉伸强力略有下降, 但总体变化不大, 说明阻燃整理对棉织物的拉伸性能影响不大。

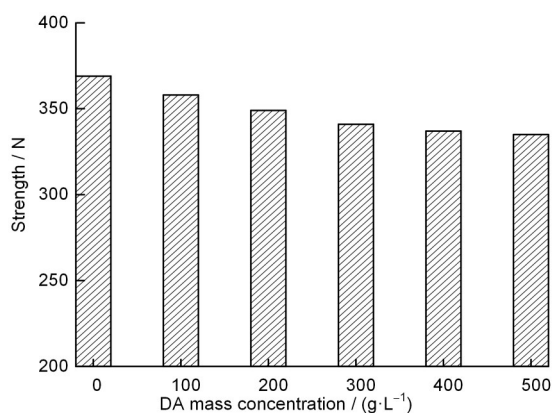


图 12 DA 质量浓度对棉织物拉伸断裂强力的影响  
Fig.12 Effects of DA mass concentration on tensile breaking strength of cotton fabric

## 3 结论

本文制备了一种环境友好的反应型阻燃剂丙烯酸磷酸二甲酯, 以 DMPA 为光引发剂、MBA 为交联剂, 在紫外光辐射作用下将阻燃剂整理到棉织物上, 赋予了棉织物阻燃性能。阻燃整理后, 棉织物极限氧指数为 27.2%, 水洗 20 次后为 24.5%, 具有更好的热稳定性能, 拉伸性能基本无变化。

**作者贡献声明** 于文慧完成大部分实验和撰写论文; 田家龙、潘江和姜晨晨完成部分实验; 王春霞、藏传锋和祁珍明指导实验、数据分析和修改论文。所有作者均已阅读并认可该论文的所有内容。

### 参考文献

- Chavali K S, Pethsangave D A, Patankar K C, *et al.* Graphene-based intumescent flame retardant on cotton fabric[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, **55**(29): 14197-14210. DOI: 10.1007/s10853-020-04989-6.
- Chen S S, Li X, Li Y, *et al.* Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(4): 4070-4076. DOI: 10.1021/acsnano.5b00121.
- Sun L, Xie Y T, Wu J M, *et al.* A novel P/N-based flame retardant synthesized by one-step method toward cotton materials and its flame-retardant mechanism[J]. *Cellulose*, 2021, **28**(5): 3249-3264. DOI: 10.1007/s10570-021-03728-7.
- Jiang Z M, Li H, He Y W, *et al.* Flame retardancy and thermal behavior of cotton fabrics based on a novel phosphorus-containing siloxane[J]. *Applied Surface Science*, 2019, **479**: 765-775. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.159.
- Zhang A N, Zhao H B, Cheng J B, *et al.* Construction of durable eco-friendly biomass-based flame-retardant coating for cotton fabrics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **410**: 128361. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128361.
- Scudamore M J, Briggs P J, Prager F H. Cone calorimetry — a review of tests carried out on plastics for the association of plastic manufacturers in Europe[J]. *Fire and Materials*, 1991, **15**(2): 65-84. DOI: 10.1002/fam.810150205.
- Yang Z Y, Fei B, Wang X W, *et al.* A novel halogen-free and formaldehyde-free flame retardant for cotton fabrics [J]. *Fire and Materials*, 2012, **36**(1): 31-39. DOI: 10.1002/fam.1082.
- Nazir R, Gaan S. Recent developments in P(O/S)-N containing flame retardants[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, **137**(1): 47910. DOI: 10.1002/app.47910.
- Salmeia K A, Gaan S, Malucelli G. Recent advances for flame retardancy of textiles based on phosphorus chemistry[J]. *Polymers*, 2016, **8**(9): 319. DOI: 10.3390/polym8090319.
- Horrocks R A. Textile flammability research since 1980 — personal challenges and partial solutions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**(12): 2813-2824. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.004.
- Yuan D D, Yin H Q, Cai X F. Effect of a novel flame retardant containing silicon and nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of polycarbonate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, **111**(2): 1531-1537. DOI: 10.1007/s10973-012-2488-y.
- van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, **88**(10): 1119-1153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.
- Li Q L, Wang X L, Wang D Y, *et al.* A novel



- organophosphorus flame retardant: synthesis and durable finishing of poly(ethylene terephthalate)/cotton blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **117**(5): 3066-3074. DOI: 10.1002/app.32074.
- 14 Wang S H, Liu J, Sun L, *et al.* Preparation of flame-retardant/dyed cotton fabrics: flame retardancy, dyeing performance and flame retardant/dyed mechanism[J]. *Cellulose*, 2020, **27**(17): 10425-10440. DOI: 10.1007/s10570-020-03469-z.
- 15 Duquesne S, Lefebvre J, Delobel R, *et al.* Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers—part 1: mechanism of degradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **83**(1): 19-28. DOI: 10.1016/s0141-3910(03)00176-9.
- 16 陈雨洁, 李章亮, 王春霞, 等. 紫外光辐照引发接枝制备卤胺抗菌棉织物[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2022, **40**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0007. CHEN Yujie, LI Zhangliang, WANG Chunxia, *et al.* Preparation of N-halamine treated antibacterial cotton fabric via UV irradiation[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2022, **40**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0007.
- 17 中国纺织工业联合会. 纺织品 燃烧性能试验 氧指数法: GB/T 5454—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997. China National Textile And Apparel Council. Textiles-Burning behaviour-Oxygen index method: GB/T 5454—1997[S]. Beijing: Standards Press of China, 1997.
- 18 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 纺织品 燃烧性能 垂直方向损毁长度、阴燃和续燃时间的测定: GB/T 5455—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Textiles-Burning behaviour-Determination of damaged length, afterglow time and afterflame time of vertically oriented specimens: GB/T 5455—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- 19 American Association of Textile Chemists and Colorists. Colorfastness to Laundering: Accelerated: AATCC 61—2013[S]. Beijing: China Textiles Press, 2013.
- 20 国家技术监督局. 纺织品 织物拉伸性能 第1部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定 条样法: GB/T 3923.1—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997. The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Textiles-Tensile properties of fabrics-Part 1: Determination of breaking force and elongation at breaking force-Strip method: GB/T 3923.1—1997[S]. Beijing: Standards Press of China, 1997.
- 21 Jiang D W, Sun C Y, Zhou Y N, *et al.* Enhanced flame retardancy of cotton fabrics with a novel intumescent flame-retardant finishing system[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, **16**(2): 388-396. DOI: 10.1007/s12221-015-0388-z.
- 22 Dave H, Ledwani L, Chandwani N, *et al.* The removal of impurities from gray cotton fabric by atmospheric pressure plasma treatment and its characterization using ATR-FTIR spectroscopy[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2014, **105**(6): 586-596. DOI: 10.1080/00405000.2013.827900.
- 23 Li S, Yan H X, Feng S Y, *et al.* Synthesis and characterization of a phosphorus-containing flame retardant with double bonds and its application in bismaleimide resins[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(123): 101480-101486. DOI: 10.1039/C5RA15946F.
- 24 Xu F, Zhang G X, Wang P, *et al.* A novel  $\epsilon$ -polylysine-derived durable phosphorus-nitrogen-based flame retardant for cotton fabrics[J]. *Cellulose*, 2021, **28**(6): 3807-3822. DOI: 10.1007/s10570-021-03714-z.
- 25 毋登辉, 李欣航, 赵培华. 反应型 P-N 膨胀型阻燃剂的合成及其在棉织物中的应用[J]. *精细化工*, 2023, **40**(5): 1136-1142. DOI: 10.13550/j.jxhg.20220737. WU Denghui, LI Xinhang, ZHAO Peihua. Synthesis of reactive P-N intumescence flame retardant and its application in cotton fabric[J]. *Fine Chemicals*, 2023, **40**(5): 1136-1142. DOI: 10.13550/j.jxhg.20220737.