

# 含氨基硅溶胶的制备及其对真丝织物的阻燃整理

陈云博<sup>1</sup>, 刘欢<sup>1</sup>, 张赵灵<sup>1</sup>, 邢铁玲<sup>1,2</sup>, 陈国强<sup>1</sup>, 谈金麒<sup>2</sup>, 程安康<sup>2</sup>

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021; 2. 江苏华佳控股集团有限公司, 江苏 苏州 215200)

**摘要:** 通过对溶胶-凝胶技术制备出的含氨基硅溶胶与苯膦酸结合, 共同整理到真丝织物上, 得到具有阻燃性能的真丝织物。讨论溶胶制备工艺和苯膦酸用量对整理后织物阻燃性能的影响, 并通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧、烟密度、扫描电镜(SEM)等测试, 来表征整理前后真丝织物的结构和性能。结果表明: 硅溶胶的制备与 N-(3-三甲氧基硅丙基)乙二胺(AEPTES)、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、H<sub>2</sub>O 和 NaCl 的比例, 以及溶液的 pH 值有关; 当苯膦酸摩尔质量是 0.6 mol/L 时, 所得到的真丝织物阻燃性能良好, 其极限氧指数为 29.8%, 烟密度为 16.98。

**关键词:** 溶胶-凝胶; 氨基硅烷; 苯膦酸; 阻燃整理; 真丝织物

中图分类号: TS195.2; TQ610.48 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)03-0001-06 引用页码: 031101

## Preparation of amino silica sol and flame retardant finishing of silk fabric

CHEN Yunbo<sup>1</sup>, LIU Huan<sup>1</sup>, ZHANG Zhaoling<sup>1</sup>, XING Tieling<sup>1,2</sup>,

CHEN Guoqiang<sup>1</sup>, TAN Jinqi<sup>2</sup>, CHENG Ankang<sup>2</sup>

(1. College of Textile & Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China;

2. Huajia Group, Suzhou 215200, China)

**Abstract:** Silicon sol containing amino was prepared by sol-gel technology, and was combined with phenylphosphonic acid to finish silk fabric so as to gain the silk fabric with flame retardant property. The influence of silicon sol preparation process and dosage of phenyl phosphonic acid on the flame retardant properties of silk fabrics was discussed. The structure and properties of silk fabrics before and after finishing was tested and characterized by limit oxygen index (LOI), vertical combustion, smoke density, and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the preparation process of silica sol (molar ratio) is related to the rate of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O, NaCl and (3-(Trimethoxysilyl) propyl) ethane-1,2-diamine (AEPTES), and the pH of solution; when the phenyl phosphonic acid agent is 0.6 mol/L, the silk fabric with good flame retardant properties can be obtained. The limit oxygen index of silk fabric is 29.8% and the smoke density is 16.98.

**Key words:** sol-gel; amino silane; phenylphosphonic acid; flame retardant finishing; silk fabric

真丝属于天然高分子材料, 主要由丝胶和丝素构成。真丝织物手感柔软滑爽, 有光泽, 穿着舒适,

具有抗紫外线等皮肤保健功能, 又享有“人体第二肌肤”的美誉, 是公认的“纤维皇后”。因此, 消费者非常喜爱真丝制成的各种纺织产品<sup>[1-3]</sup>。近年来, 真丝面料在高档家纺市场中的需求量逐年上升, 对其阻燃性能的要求也逐渐提高<sup>[4]</sup>。目前, 国际上对主要应用于家居、室内装饰和机舱装饰材料等方面的高档真丝家纺产品, 都要有较好的阻燃性<sup>[5]</sup>。因此, 研制具有良好阻燃性能的真丝织物, 对稳定和扩大真丝织物的消费市场具有重要意义<sup>[6]</sup>。

收稿日期: 2017-07-17; 修回日期: 2017-12-26

基金项目: 江苏省“青蓝工程”资助项目(苏教师(2014)23号); 江苏高校优势学科建设工程二期项目(苏学科办(2014)9号); 江苏省博士后科研基金资助项目(1601025B)

作者简介: 陈云博(1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能性纺织品的研发。通信作者: 邢铁玲, 教授, xingtieling@suda.edu.cn。

磷是一种常见的阻燃元素。之所以磷具有阻燃性能,是因为其化合物在燃烧初期,生成的酸能够使纤维脱水碳化。在磷系阻燃剂中引入氮元素,利用磷和氮的协同阻燃效应,不但可以克服部分磷系阻燃剂的挥发性大、耐热性差等问题,还能够提高其耐热性和稳定性,进一步提升磷系阻燃剂的阻燃性能和适用性能<sup>[7-8]</sup>。

本文用浸轧-烘焙的方法,将含有氨基的硅溶胶和苯膦酸整理到真丝织物上,不仅得到了阻燃性能优异的真丝织物,而且符合绿色环保的要求。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:真丝电力纺(江苏华佳集团有限公司),纯度95%的N-(3-三甲氧基硅丙基)乙二胺(阿达玛斯试剂有限公司),乙醇分析纯(江苏强盛功能化学股份有限公司),氯化钠(上海麦克林生化科技有限公司),硅烷偶联剂KH560(上海源叶生物科技有限公司),苯膦酸(苏州氟洛科医药技术有限公司)。

仪器:立式小轧车、定型烘干小样机(陆锦精密机械制造有限公司),FTT0002氧指数测定仪、BS烟密度试验箱、PX-01-008型微型量热仪(英国Fire Testing Technology公司),YG815B织物阻燃性能测试仪(无锡纺织仪器厂),Instron 5967万能材料试验机(美国Instron公司),TM-3030型台式扫描电子显微镜(日本Hitachi公司)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 硅溶胶的制备

将一定量的AEP TES、乙醇( $C_2H_5OH$ )、去离子水倒入250 mL的小烧杯中,用玻璃棒搅拌均匀,静置至泡沫消失,然后称取一定量的氯化钠(NaCl)固体,倒入烧杯中,搅拌至溶解,用10 mol/L的HCl调节溶液pH值至7。将配置好的溶液倒入磁力搅拌器中的三口烧瓶内,30℃条件下搅拌2 h后取出,待用。

#### 1.2.2 硅溶胶对织物的后整理

剪取16 cm × 24 cm的真丝织物,浸渍(10 min) → 二浸二轧(轧余率90% ~ 100%) → 80℃(3 min) → 130℃(3 min)。

#### 1.2.3 硅溶胶及苯膦酸对织物的后整理

剪取16 cm × 24 cm的真丝织物,浸渍硅溶胶(10 min) → 二浸二轧(轧余率90% ~ 100%) → 80℃(3 min)。配置0.6 mol/L的苯膦酸溶液(浴比

1:50),浸渍苯膦酸溶液(10 min) → 二浸二轧(轧余率90% ~ 100%) → 80℃(3 min) → 130℃(3 min)。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 极限氧指数(LOI)测试

试样大小:6 cm × 6 cm;测试温度:常温;测试仪器:氧指数测定仪;测试标准:GB/T 5454—2008《纺织品 燃烧性能试验 氧指数法》。

#### 1.3.2 垂直燃烧测试

试样大小:30 cm × 8 cm(经向 × 纬向);测试温度:常温;测试仪器:织物阻燃性能测试仪;测试标准:GB/T 5455—2008《纺织品 燃烧性能试验 垂直法》。

#### 1.3.3 抑烟性能测试

试样大小:80 cm × 8 cm × 3层;测试温度:560℃;测试仪器:烟密度试验箱;测试标准:ISO 5659—2《塑料 生烟性测定 第2部分:单烟箱光密度测定》。

#### 1.3.4 微燃烧性能测试

试样质量:约5 mg;测试条件:混合流氮( $N_2$  80%,  $O_2$  20%),测试温度:75 ~ 750℃,测试仪器:微型量热仪。

#### 1.3.5 扫描电镜SEM-EDS测试

测试条件:真空;测试温度:常温;测试仪器:台式扫描电子显微镜。

#### 1.3.6 断裂强力测试

试样大小:5 cm × 30 cm(经向、纬向各三条);测试仪器:万能材料试验机;测试标准:GB/T 3923.1—2013《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)》。

## 2 结果与分析

### 2.1 硅溶胶制备工艺优化

#### 2.1.1 AEP TES用量对真丝整理织物LOI的影响

为了探究在不同用量的AEP TES下所制备的硅溶胶对真丝整理织物LOI的影响,控制 $C_2H_5OH$ 、去离子水、NaCl的质量不变,改变AEP TES的用量分别为:0.02、0.03、0.04、0.05、0.06 mol。图1为AEP TES对真丝整理织物LOI的影响结果。

由图1可得,随前驱体AEP TES用量的增大,整理后织物的LOI值也随之增大。当AEP TES为0.03 mol时,LOI为27.5%,随后,随着AEP TES用量增加,LOI显著增加。当其用量达到0.05 mol时,LOI达到28.6%,相对于原样增加了近5%,AEP TES用

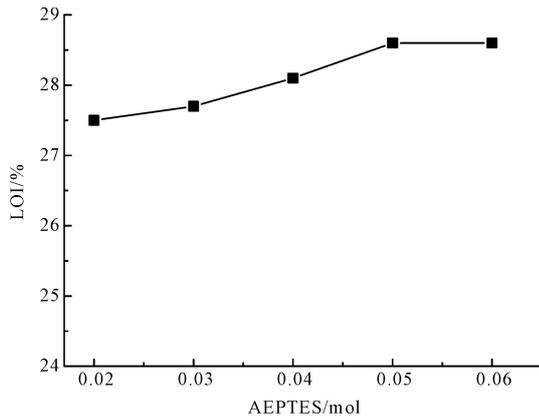


图 1 AEPTEs 用量对真丝整理织物 LOI 的影响

Fig. 1 Influence of AEPTEs dosage on LOI of silk fabric

量继续增加,真丝织物的 LOI 不再增加。这是因为 AEPTEs 中含有氮元素,随着前驱体用量的增加,所制备出的硅溶胶中氮元素含量也随之增加。氮元素的存在对硅溶胶的阻燃效果具有一定帮助,因此极限氧指数随 AEPTEs 用量的增加而有所提高。

### 2.1.2 乙醇用量对真丝整理织物 LOI 和垂直燃烧性能的影响

固定 AEPTEs 用量为 0.05 mol, H<sub>2</sub>O 和 NaCl 的摩尔比不变,改变乙醇的用量,探究不同用量乙醇制备出的硅溶胶对真丝整理织物 LOI 的影响,结果如图 2 所示。

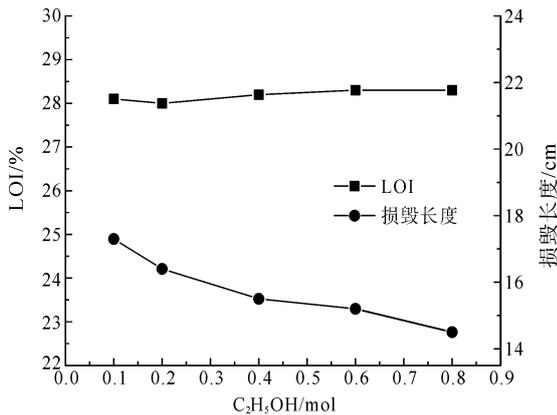


图 2 乙醇用量对真丝整理织物 LOI 和垂直燃烧性能的影响

Fig. 2 Influence of alcohol dosage on LOI and vertical combustion of silk fabric

从图 2 可以看出,随着 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 用量的增加,整理后真丝织物的 LOI 变化不大。当乙醇用量为 0.1 mol 时,整理后真丝织物的 LOI 为 28.1%,当用量升高到 0.2 mol 时,LOI 降到 28.0%,继续增加用量,真丝织物的 LOI 在 28.2% 左右。由此可以得出,不同用量的乙醇所制备的硅溶胶,对真丝织物 LOI 值影响不大。

然而,随着 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 用量的增加,整理后织物的损毁长度从 17.3 cm 降至 14.5 cm。当乙醇用量升到 0.8 mol 时,虽然其损毁长度有所降低,但极限氧指数基本上没有任何变化。这是因为在制备硅溶胶的时,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 不但充当了反应的共溶剂,而且在一定程度上还起到稀释剂的作用<sup>[9]</sup>。因此,选择乙醇用量为 0.8 mol 较为合理,即 AEPTEs:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:8。

### 2.1.3 水的用量对真丝整理织物 LOI 的影响

水与整理前后真丝整理织物 LOI 的关系如图 3 所示。

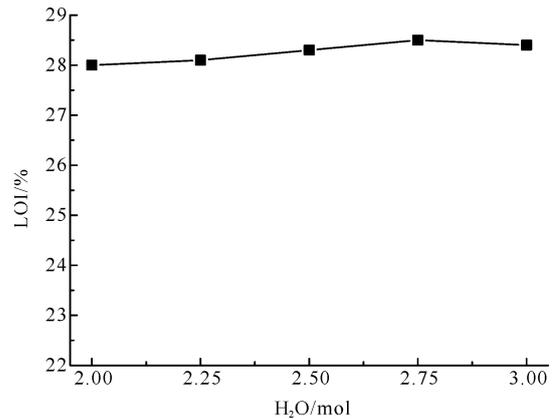


图 3 水用量对真丝整理织物 LOI 的影响

Fig. 3 Influence of H<sub>2</sub>O dosage on LOI of silk fabric

由图 3 可知,随着水用量的增加,整理后织物的 LOI 变化缓慢,先增大后减小。这是由于随着用水量的增加,AEPTEs 水解得更加充分,整理时更容易渗透到织物中,提高织物的阻燃性能。但随着水用量的继续增加,剩余的水作为溶剂对溶质起到了稀释作用<sup>[9-10]</sup>,导致氮元素所占比例下降,LOI 增加速率变缓。

### 2.1.4 溶胶制备 pH 值对真丝整理织物 LOI 和增重率的影响

固定摩尔比 AEPTEs:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O:NaCl=0.5:8:27.5:0.1 不变,用 HCl 溶液(10 mol/L)调节溶液的 pH 值,探究不同 pH 值对真丝织物 LOI 和增重率的影响,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,pH 值对真丝整理织物 LOI 有显著的影响,LOI 随着 pH 值的增加而增大。pH 值较低时,LOI 增长较慢,尤其是 pH 值从 4 增加到 5 时,LOI 均为 27.8%,无明显变化;pH 值继续增加,真丝织物的 LOI 增加速度加快,增加程度也增大,而当溶液 pH 值大于 7 时,硅溶胶在合成时便已凝胶。从图 4 还可以得出,织物的增重率也随着

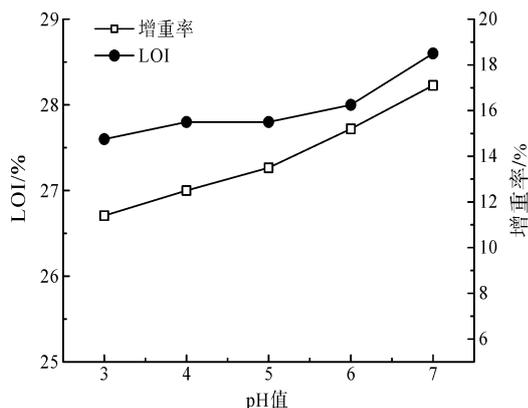


图4 pH值对真丝整理织物LOI和增重率的影响

Fig. 4 Influence of pH on LOI and weight gain of silk fabric  
pH值的增加而增大。之所以呈现这种趋势,是因为pH值为7时, $\gamma$ -碳原子上的氮与硅醇分子内部起螯合作用,赋予了溶胶的稳定性,并与硅醇一起产生了对织物的黏结作用<sup>[11]</sup>,使得整理的织物上的硅溶胶含量增加。因此,在制备硅溶胶时,选取溶液pH值为7。

## 2.2 阻燃真丝织物制备工艺优化

将经过硅溶胶预处理的真丝织物,浸渍于不同摩尔浓度下的苯膦酸溶液中,探究阻燃剂对真丝整理织物LOI的影响,结果如图5所示。

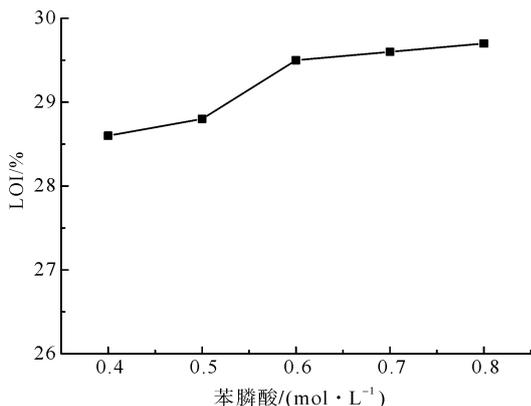


图5 苯膦酸摩尔浓度对真丝整理织物LOI的影响

Fig. 5 Influence of molar concentration of phenyl phosphonic acid on LOI of silk fabric

从整体来看,真丝整理织物的LOI变化较大,并随苯膦酸用量的增加而增大。苯膦酸在0.6 mol/L以下时,其速率增加较快,而当摩尔浓度达到0.6 mol/L以上时,LOI的增加趋势却趋于平缓。这是因为阻燃剂在织物上有一个吸附平衡值,当达到吸附平衡值时,即使增加苯膦酸的用量,也不会对织物的阻燃性能有太大的影响。因此,选取苯膦酸的摩尔浓度为0.6 mol/L。

## 2.3 真丝织物的燃烧性能分析

### 2.3.1 织物垂直燃烧性能分析

整理前后真丝织物垂直燃烧测试结果如表1和图6所示。

表1 织物整理前后的垂直燃烧性能

Tab. 1 The vertical combustion performance of fabric before and after finishing

样品	损毁长度/cm	阴燃时间/s	续燃时间/s
a	30.00	—	—
b	15.45	0	0
c	11.51	0	0
d	13.20	0	0

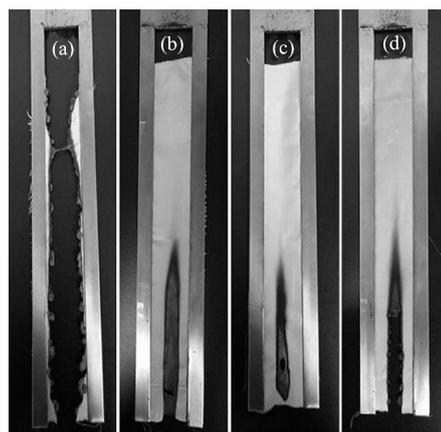


图6 织物整理前后的垂直燃烧示意

Fig. 6 The vertical combustion performance of fabric before and after finishing

表1和图6中,(a)(b)(c)(d)分别表示原样、经硅溶胶整理、经苯膦酸溶液整理,以及经硅溶胶和苯膦酸共同整理的样品。与(a)样品相比,(b)样品的测试结果符合织物垂直燃烧性能的B2级标准。这是因为硅溶胶里面的Si元素起到了物理阻碍作用,妨碍热量的传递,改善织物的阻燃性能<sup>[12]</sup>。(c)和(d)样品的损毁长度均小于15 cm,达到了织物垂直燃烧性能的B1级标准。这是因为苯膦酸在受热时分解形成的偏聚磷酸属于不易挥发的稳定化合物,会在织物表面形成保护膜,并由于其脱水作用使高聚物碳化,在表面形成与外界隔绝的碳化膜,达到阻燃目的<sup>[13]</sup>。

### 2.3.2 抑烟性能分析

对四个样品进行烟密度测试,结果如图7所示。

由图7的曲线可得,(d)样品的最大烟密度为16.98,而(a)(b)和(c)样品的最大烟密度分别为21.21、17.99、18.89。由此说明经过含氨基硅溶胶和苯膦酸整理后,织物的阻燃性能显著提高。磷系阻燃剂受热分解产生的聚偏磷酸和氮系阻燃剂受热分

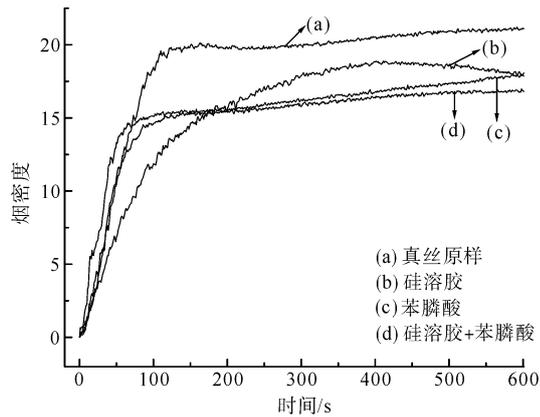


图 7 织物整理前后的烟密度曲线

Fig. 7 Smoke density of fabric before and after finishing

解产生的气体形成了磷-碳泡沫隔热层,同时焦化炭与磷和氮的氧化物结合又能够形成一种可以中断燃烧连锁反应的糊浆状复合物,含氮化合物起到发泡剂和焦炭增强剂的作用<sup>[13-14]</sup>。

### 2.3.3 微型量热(MCC)分析

整理前后的真丝织物的 MCC 测试结果,如图 8 所示。

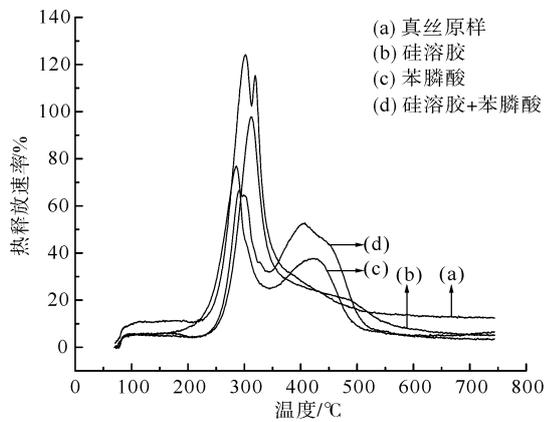


图 8 织物整理前后的微型量热图

Fig. 8 Microcalorific value of fabric before and after finishing

从图 8 可见,原样的最大热释放速率(HRR)为 124.18,而经过不同工艺整理的真丝织物的 HRR 都有所降低,分别为 97.77、76.87、64.29。其中,经硅溶胶和苯膦酸共同整理的织物最大热释放速率最低,说明织物的热性能最好,体现了氮、磷阻燃剂的协同阻燃效应。

### 2.3.4 物理性能分析

对四个样品进行强力和白度测试,结果如表 2 所示。从表 2 数据可知,真丝织物经过整理后,其强力和白度都有所下降。经硅溶胶和苯膦酸共同整理的织物强力降低最大,这主要是由于苯膦酸的弱酸性在整理过程中会使丝素产生损伤,导致织物断裂

强力降低。(a) 样品的白度在 80 左右,整理后的(b) (c) 和(d) 样品的白度都有所降低,通过对比可知,该工艺条件对真丝织物的白度影响较小。

表 2 真丝织物整理前后的物理性能

Tab. 2 Physical properties of silk fabric before and after finishing

试样	断裂强力/N		断裂伸长率/%		白度
	经向	纬向	经向	纬向	
a	323.67	247.17	24.42	13.94	79.8
b	296.93	253.59	21.55	14.93	75.2
c	267.66	231.68	17.78	11.58	75.4
d	237.16	232.65	13.82	9.53	74.9

### 2.3.5 形态结构表征

图 9 为整理前后织物的扫描电镜图。由图 9 可知,(a) 样品表面光滑;经过纯硅溶胶整理,(b) 样品表面不再光滑,纤维表面被沉积的溶胶基质所包覆;经过苯膦酸溶液整理,(c) 样品表面比较均匀地附着苯膦酸颗粒且损伤不大;经过硅溶胶和苯膦酸共同整理,(d) 样品纤维与纤维之间的缝隙被填充,并且有一定程度的交联。由此说明,阻燃剂与硅溶胶已被成功整理到了织物表面。

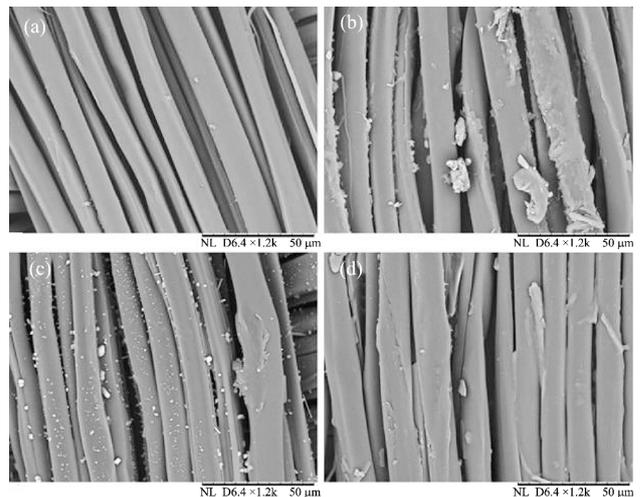


图 9 织物整理前后的扫描电镜图

Fig. 9 SEM of fabric before and after finishing

## 3 结论

1) 制备硅溶胶的最佳工艺为(摩尔比): AEPTES: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: H<sub>2</sub>O: NaCl = 0.5: 8: 27.5: 1, 溶液 pH 值为 7, 在此条件下可以得到稳定且具有较好阻燃性能的硅溶胶。

2) 采用轧-烘-焙的方法将含氨基硅溶胶和苯膦酸整理到织物上,可以得到具有良好阻燃性能的阻

燃真丝织物。通过对整理后的真丝织物进行分析,可以得出氮和磷的协同作用,能够更好地提高阻燃织物的阻燃性能。

#### 参考文献:

- [1] 马艳,李智,代方银,等. 蚕丝及蚕丝织物的改性研究综述[J]. 蚕业科学,2016,42(6):1106-1112.  
MA Yan, LI Zhi, DAI Fangyin, et al. A review on modification of silk and silk fabrics [J]. Science of Sericulture,2016,42(6):1106-1112.
- [2] 曹丽薇,林乃波,刘向阳. 光学功能化蚕丝纤维材料[J]. 中国材料进展,2014,33(11):670-676.  
CAO Liwei, LIN Naibo, LIU Xiangyang. Functionalization of silkworm silk materials in optics [J]. Materials China,2014,33(11):670-676.
- [3] 徐婕,于鹏美,陈忠立,等. 采用静电层层自组合法制备阻燃蚕丝织物的工艺条件及产品性能测试[J]. 蚕业科学,2014,40(1):75-80.  
XU Jie, YU Pengmei, CHEN Zhongli, et al. Technological condition and properties testing of flame-retardant silk fabrics prepared by electrostatic layer-by-layer self-assembly procedure [J]. Science of Sericulture,2014,40(1):75-80.
- [4] 王紫颖,沈一峰,杨雷,等. 乙烯基磷氮类阻燃剂在蚕丝织物上的应用[J]. 纺织学报,2015,36(7):77-82.  
WANG Ziyang, SHEN Yifeng, YANG Lei, et al. Application of vinyl nitrogen phosphorus flame retardants on silk fabric [J]. Journal of Textile Research,2015,36(7):77-82.
- [5] 王浩,黄晨,许云辉,等. 氟锆酸铵/柠檬酸复配体系对真丝的阻燃整理[J]. 印染助剂,2012,29(9):33-35.  
WANG Hao, HUANG Chen, XU Yunhui, et al. Flame retardant finishing of silk fabric with ammonium fluozirconate/citric acid complex system [J]. Textile Auxiliaries,2012,29(9):33-35.
- [6] 吴岚,王晓芳. 蚕丝织物环保阻燃整理体系优化及阻燃机理研究[J]. 蚕业科学,2013,39(5):961-966.  
WU Lan, WANG Xiaofang. Optimization of environmental friendly finishing system for flame retardancy of silk fabric and elucidation of flame retardation mechanism [J]. Science of Sericulture,2013,39(5):961-966.
- [7] 蔡哲,张宏,贺红武. 有机磷阻燃剂研究新进展[J]. 精细化工中间体,2010,40(4):6-13.  
CAI Zhe, ZHANG Hong, HE Hongwu. Recent achievements of organophosphorus flame retardants [J]. Fine Chemical Intermediates,2010,40(4):6-13.
- [8] 代云利,陈好红,蔡春飞,等. 一种新型氮磷阻燃剂的合成与表征[J]. 江汉大学学报(自然科学版),2016,44(1):34-39.  
DAI Yunli, CHEN Yuhong, CAI Chunfei, et al. Synthesis and characterization of a new type of nitrogen-phosphorus flame retardant [J]. Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition) 2016,44(1):34-39.
- [9] 张维. 掺磷硅溶胶的制备及其对真丝和羊毛的阻燃整理[D]. 苏州:苏州大学,2015.  
ZHANG Wei. Preparation of Phosphorus Doped Silica Sol and Flame Retardant Finishing of Silk and Woll Fabric [D]. Suzhou: Soochow University,2015.
- [10] 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[D]. 苏州:苏州大学,2016.  
ZHANG Qianghua. Preparation of Born Modified Silicon Sol and Flame Retardant Finishing of Silk Fabric [D]. Suzhou: Soochow University,2016.
- [11] 胡献国. 短切玻纤增强聚碳酸酯体系界面偶联特性研究[J]. 材料导报,1998,12(1):68-72.  
HU Xianguo. Coupling properties on the interface of short glass fibre reinforced polycarbonate [J]. Materials Review, 1998,12(1):68-72.
- [12] KAPPES R S, URBAINCZYK T, ARTZ U, et al. Thermal and fire stability of cotton fabrics coated with hybridphosphorus-doped silica films [J]. Polymer Degradation and Stability,2016,129:168-179.
- [13] 朱广军,窦磊,崔凤霞. 新型氮、磷阻燃剂的制备及应用[J]. 塑料助剂,1997(2):18-20.  
ZHU Guangjun, DOU Lei, CUI Fengxia. Preparation and application of a new type of nitrogen phosphorus flame retardant [J]. Plastic Additives,1997(2):18-20.
- [14] ALONGI J, COLLEOI C, ROSACE G, et al. Phosphorus- and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: synergisms or additive effects [J]. Polymer Degradation and Stability 2013,98:579-589.