第 32 卷第 5 期　　河 北 科 技 大 学 学 报　　Vol. 32, No. 5
2011 年 10 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　Oct. 2011

文章编号：1008-1542(2011)05-0496-04

硅烷偶联剂改善阻燃粘胶纤维耐水洗性的探究

刘方方，可同欢，邵志轩，李海方

（河北科技大学化学与制药工程学院，河北石家庄　050018）

摘　要：为提高传统共混工艺制备的阻燃粘胶纤维的耐水洗性，通过在阻燃粘胶液中加入自制硅烷偶联剂，间接地将纤维素和阻燃剂结合起来，减少水洗过程中阻燃剂的流失，考察了偶联剂用量、成膜温度及成膜时间对水洗后阻燃粘胶膜的极限氧指数(LOI)的影响。极限氧指数测试和能谱分析表明，硅烷偶联剂的适量加入有效减缓了阻燃粘胶膜 LOI 的下降。

关键词：阻燃粘胶纤维；耐水洗；硅烷；偶联

中图分类号：TQ341.1　　**文献标志码**：A

Study on washing durability of fire-retardant viscose fiber ameliorated by silane coupling agents

LIU Fang-fang, KE Tong-huan, SHAO Zhi-xuan, LI Hai-fang

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: In order to improve the washing durability of fire-resistant viscose fiber which was prepared by blending technology, self-made silane coupling agents were added into the fire-resistant viscose solution in the experiment, affer which the cellulose was connected with the flame retardants indirectly, and the flame retardants loss in the process of washing was decreased. The effects of coupling agents' content, coagulation bath's temperature and residence time in coagulation bath on flame-resistant of viscose film after washing were investigated respectively. The results of LOI and EDS show that the falling rate of LOI for flame-retardant viscose fiber is slowed down effectively with suitable amount of silane coupling agents.

Key words: flame-resistant viscose fiber; washing durability; silane; coupling

随着国民经济的发展和人民生活水平的提高，对粘胶纤维及纺织品需求量日益增大的同时，对其阻燃性能也提出了更高的要求。各国阻燃标准及法规的逐步建立和完善进一步促进了阻燃粘胶纤维的研究、开发和应用。目前研究最多并已经工业化生产的阻燃粘胶纤维主要采用共混法，在粘胶原液中添加阻燃剂后进行纺丝。奥地利开发的 Viscosa F R 阻燃粘胶纤维，芬兰的 Visil 系列含聚硅酸复合粘胶纤维，以及中国青岛大学、唐山三友、山东海龙等都开发出了性能优良的阻燃粘胶纤维，极限氧指数(LOI)都达到了 27% 以上[1-3]。

然而用于粘胶纤维的添加型阻燃剂与粘胶纤维之间多无化学键，且相容性差，随着水洗次数的增加，阻燃剂会逐渐流失，导致其在多次水洗后阻燃效果不能满足要求。笔者参照工厂现行工艺配方，通过制备粘胶膜初步研究了用自制硅烷偶联剂与粘胶中纤维素部分羟基和阻燃剂的活性基团适度反应，解决由于粘胶纤维水洗过程中阻燃剂的大量流失而导致的阻燃效果下降这一技术瓶颈，为生产耐水洗阻燃粘胶纤维提供技

收稿日期：2011-06-30；修回日期：2011-09-01；责任编辑：张士莹

作者简介：刘方方(1960-)，男，河北平山人，教授，硕士，主要从事高分子与精细化工方面的研究。

术支持。

1　实验部分

1.1　材料及仪器

粘胶溶液，阻燃剂乳液，凝固液，均为纺丝厂提供；硅烷偶联剂，自制。

JF-3 氧指数测定仪，南京市江宁区分析仪器厂提供；S-4800I 型冷场发射高分辨率扫描电镜，日本日立公司提供。

1.2　实验过程

1.2.1　阻燃粘胶溶液的配制

将 100 g 纤维素黄酸酯溶液（粘胶）与 4.5 g 阻燃剂乳液混合搅拌 15 min，加入不同量的自制偶联剂混合搅拌 30 min，备用。

1.2.2　阻燃粘胶溶液的成膜

将规定量的阻燃粘胶溶液均匀涂在 100 mm×100 mm 的玻璃板上，置于一定温度的凝固浴中，经过一定时间后黄棕色的粘胶溶液变成白色的粘胶膜，将其取下漂洗晾干。

1.2.3　阻燃粘胶膜的水洗及性能测试

将干燥的阻燃粘胶膜按 BS 5651—1978 要求进行水洗，晾干后裁剪成 80 mm×50 mm 的试样，测定其 LOI，并进行能谱分析。

1）LOI 的测定

在规定的实验条件下，使材料恰好能保持燃烧状态所需氧氮混合气体中氧的最低浓度（体积分数）称为 LOI。实验中采用 2 种测试方法：其一，在相同 LOI 下，测定成膜的燃烧距离，燃烧的距离越长说明其阻燃效果越差；其二，测定试样的 LOI，LOI 值越高，其阻燃性越好。

2）能谱分析（EDS）

实验所用原料中仅阻燃剂中含有磷元素（如图 1 所示），因此采用冷场发射高分辨率扫描电镜观察水洗前后粘胶膜中磷元素的含量变化，以反映硅烷偶联剂对阻燃粘胶纤维耐水洗性的作用效果。

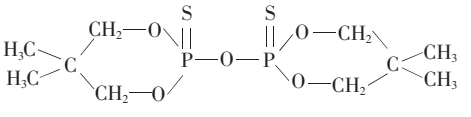

图 1　阻燃剂 Sandoflam 5060 结构

Fig. 1　Structure of flame retardant Sandoflam 5060

2　实验结果与讨论

2.1　偶联剂作用机理

自制硅烷偶联剂通式为 $(YR)_nSiX_{4-n}$（$n=1,2$）。式中 YR 为非水解有机基团，X 为可进行水解反应并生成 Si—OH 的基团[4-6]。硅烷偶联剂在凝固浴的酸性条件下发生水解反应：

$$(YR)_nSiX_{4-n}+H_2O\rightarrow(YR)_nSi(OH)_{4-n}。$$

利用水解后硅烷偶联剂的低表面能性质、双亲基团和反应性（物理吸附和化学反应），首先在阻燃剂颗粒的表面形成稳定的有机硅烷膜层，同时在酸性条件下，随着成膜过程的进行，偶联剂分子的羟基与纤维素的羟基脱水反应生成醚，反应产物模型示意图见图 2。

硅烷偶联剂把 2 种不同化学结构类型和亲和力相差很大的材料连接起来，作为粘胶纤维和阻燃剂微颗粒之间的桥梁，增加彼此间的结合，减少阻燃剂在水洗过程中的流失，从而使粘胶膜水洗后的阻燃性下降缓慢。同时，纺织品柔软丰满、防水性提高，改善对染料的粘合力[7-10]。

2.2　偶联剂用量、成膜凝胶温度和成膜时间的探讨

实验中首先按照工厂比较成熟的生产工艺条件，100 g 粘胶溶液中添加阻燃剂 4.5 g，凝固浴温度为 50 ℃，凝固浴停留时间为 10 min，制备阻燃粘胶膜作为空白试验，按 BS 5651—1978 要求水洗后测得其 LOI

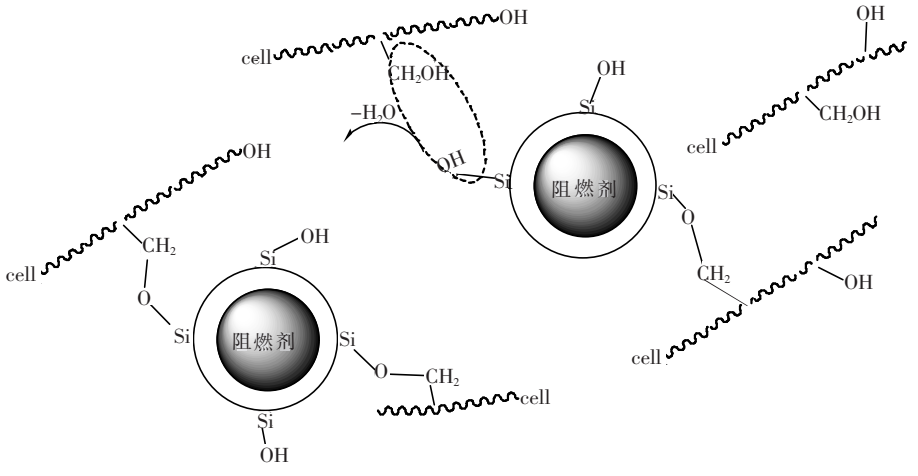

图2 反应产物模型

Fig. 2 Model of reaction products

为19%。而后在原有工艺流程基础上，通过改变偶联剂添加量、凝固浴温度和凝固时间等工艺参数，制备系列阻燃粘胶膜，水洗后，测定成膜的LOI来考察这些因素对阻燃效果的影响。

2.2.1 偶联剂用量的影响

设定凝固浴温度为60 ℃，凝固浴停留时间为15 min成膜。漂洗晾干后，测得不同偶联剂用量下的LOI，在氧气体积分数为26%的条件下进行燃烧实验，以偶联剂用量为横坐标，粘胶膜燃烧距离为纵坐标，结果如图3所示。

由图3可见，当100 g粘胶中偶联剂用量小于1 g时，粘胶膜水洗后完全燃烧；当100 g粘胶中偶联剂用量为2.0 g时，粘胶膜水洗后的阻燃效果有明显改善。

实验中还发现，当100 g粘胶中偶联剂用量大于2.0 g时，膜燃烧距离不再下降；同时偶联剂用量超过2.0 g时，继续增加偶联剂用量，粘胶溶液凝胶的速度明显增快，溶液太黏稠，将不利于后续的纺丝，故偶联剂的用量不宜过大，偶联剂与粘胶溶液的质量比约为1∶50较为适宜。

2.2.2 凝固浴温度的影响

固定100 g粘胶中偶联剂用量为2.0 g，凝固时间为10 min，变化凝固浴温度，得到不同成膜温度下水洗膜的LOI，见图4。

由图4可见，随着凝固浴温度的升高，粘胶膜水洗后的LOI逐渐增大，但LOI值的变化范围不大(24.0%～25.0%)。这说明在实验条件下，凝固浴温度对粘胶纤维阻燃性能的影响不是很大，结合应用中的实际工艺条件及能耗方面的考虑，凝固浴温度选在50 ℃左右。

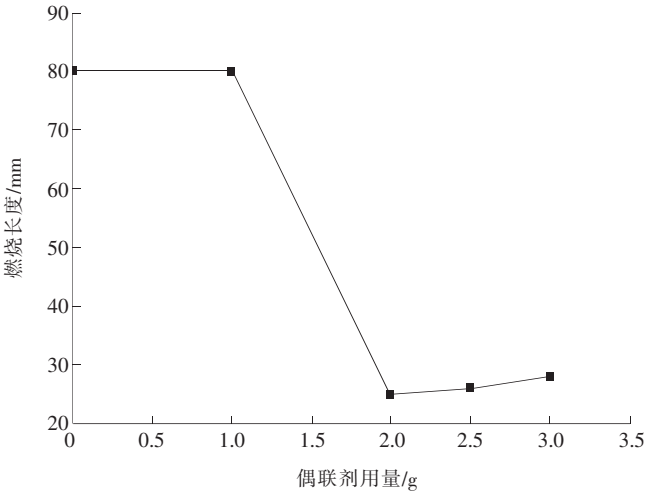

图3 偶联剂用量对水洗后粘胶膜阻燃性的影响

Fig. 3 Effect of coupling agents' content on flame-resistant of viscose film after washing

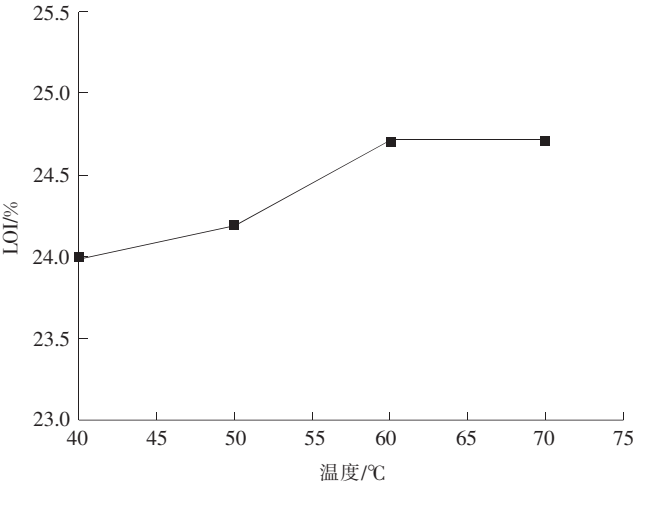

图4 凝固浴温度对粘胶膜LOI的影响

Fig. 4 Effect of coagulation bath's temprature on LOI of viscose film

2.2.3　凝固浴停留时间的影响

在 100 g 粘胶中偶联剂用量为 2.0 g，凝固浴温度为 50 ℃时，变化凝固浴中膜的停留时间，得到不同停留时间下膜的 LOI，见图 5。

由图 5 可见：当凝固浴中停留时间达到一定程度时 LOI 不再发生变化，表明其阻燃效果基本不变；凝固浴中停留时间为 10 min 后趋于稳定，说明偶联剂与纤维羟基充分反应；开始时随凝固浴中停留时间的增加，粘胶膜水洗后的 LOI 虽略有增加但变化不是很明显，LOI 值为 24.0%～25.0%。

综上可知，与空白试验对比，在其他工艺条件不变的情况下，仅适量添加偶联剂就可使阻燃粘胶膜的阻燃 LOI 值明显增强。

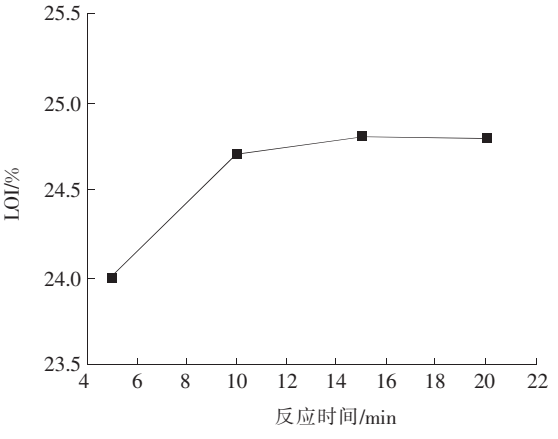

图 5　凝固浴停留时间对粘胶膜 LOI 的影响

Fig. 5　Effect of residence time in coagulation bath on LOI of viscose film

2.3　冷场发射高分辨率扫描电镜分析

为了进一步证实偶联作用可有效阻止阻燃剂水洗过程中的流失，在其他条件恒定的情况下，实验中取未添加偶联剂和添加偶联剂后分别制备的粘胶膜水洗前后的试样进行能谱测试分析，结果见表 1。

表 1　试样中主要元素的质量分数

Tab. 1　Atomicpercent of major elements in each membrane

%

项目	未添加偶联剂		添加偶联剂	
	水洗前	水洗后	水洗前	水洗后
w(C)	29.58	54.72	53.77	54.79
w(O)	55.56	43.51	43.35	42.47
w(P)	1.14	0.75	0.98	0.83
w(S)	5.35	1.01	1.24	1.09
w(Si)	—	—	0.66	0.81

因为反应原料中只有阻燃剂里含有磷元素，因此考察磷元素的变化以判断阻燃剂的流失比例。从表 1 中数据可以看出，水洗后未添加偶联剂的空白试样中磷元素质量分数由 1.14%骤减至 0.75%，而添加了偶联剂的样品磷元素的流失量降低很少，由 0.98%减至 0.83%，说明偶联剂与纤维素羟基和阻燃剂粒子均发生了作用，阻止了阻燃剂在水洗过程中的流失，提高了阻燃粘胶膜的耐水洗性。未添加偶联剂的粘胶膜水洗后阻燃剂的流失率为(1.14%－0.75%)／1.14%＊100%＝34.21%，而添加偶联剂后阻燃剂的流失率约为 15.30%，流失率减少了 18.91%。

3　结　论

1)自制硅烷系偶联剂的适量加入对阻燃粘胶膜中阻燃剂的水洗流失有明显的改善。偶联剂的加入使水洗后阻燃粘胶膜的极限 LOI 由 19%提高至 25%，极大地改善了水洗后阻燃粘胶膜的阻燃性能。

2)极限氧指数测试表明，当 m(偶联剂)：m(粘胶溶液)＝1：50，制得的阻燃粘胶膜水洗后阻燃效果较好。实验条件下的凝固浴温度与凝固浴中停留时间对水洗后粘胶膜的阻燃性能影响不大。

3)冷场发射高分辨率扫描电镜分析证明，偶联剂的加入使水洗后阻燃粘胶膜中磷元素的流失量由 34.21%减少到 15.30%，阻燃剂流失量明显减少。

4)在原纺丝工艺不变的条件下，仅加入适量偶联剂，可使粘胶膜水洗后仍保持较高的 LOI。

5)相信通过纺丝过程的牵伸、后处理，纤维的结构更密实，结晶度、取向度提高，水洗后 LOI 降低会更少。

(下转第 512 页)

[5] HUANG J, RIISAGER A, ROLF W. Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008,279(2):170-176.

[6] HUANG J, RIISAGER A, WASSERSCHEID P, et al. Reversible physical absorption of SO_2 by ionic liquids[J]. Chem Commun, 2006, 38:4 027-4 029.

[7] GUO B, DUAN E H, REN A L, et al. The solubility of SO_2 in caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquids[J]. J Chem Eng Data,2010,55(3):1 398-1 401.

[8] DUAN E H, GUO B, ZHANG M M, et al. Efficient capture of SO_2 by a binary mixture of caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquid and water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,194:48-52.

[9] BOGEL-LUKASIK E, DOMAN′SKA U. pH Measurements of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride in alcohols[J]. Green Chemistry, 2004,6:299-303.

[10] DUAN E H, GUO B, ZHANG M M, et al. pH measurements of caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquids in solvents [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010,55(9):3 278-3 281.

[11] **王喜然,华一新,赵秋凝,等.** $AlCl_3$-BMIC **离子液体的电导率**[J]. **中国有色金属学报**(The Chinese Journal of Nonferrous Metals),2006, 16(12):2 139-2 142.

[12] **何永福,苏永庆,李 琮,等.微波辐射下离子液体**[Rmim]PF_6(R=P,B,C_6)**的合成及其电导率研究**[J]. **中国工程科学**(Engineering Science),2008,10(9):92-95.

[13] YU Y H, SORIANO A N, LI M H. Heat capacity and electrical conductivity of aqueous mixtures of [Bmim][BF_4]and [Bmim][PF_6] [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2009,40(2): 205-212.

[14] GAO H Y, QI F, WANG H J. Densities and volumetric properties of binary mixtures of the ionic liquid1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with benzaldehyde at T=(298.15 to 313.15) K[J]. Journal of Chemical Thermodynamics,2009,41:888-892.

[15] GAO H Y, YU Z C, WANG H J. Densities and volumetric properties of binary mixtures of amino acid ionic Liquid [Bmim][Glu]or [Bmim][Gly]with benzylalcohol at T=(298.15 to 313.15) K[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2010,42:640-642.

[16] VILA J,GIN′ES P,PICO J M,et al. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids[J]. Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior Fluid Phase Equilibria,2006,242,141-146.

[17] **孙 宁,张锁江,张香平,等. 离子液体物理化学性质数据库及** QSPR **分析**[J]. **过程工程学报**(Chinese Journal of Process,Engineering),2005,5(6):698-702.

[18] LI W J, ZHANG Z F,ZHANG J L. Micropolarity and aggregation behavior in ionic liquid plus organic solvent solutions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006,248:211-216.

[19] GENG Y F,WANG T F,YU D H,et al. Densities and viscosities of the ionic liquid[C(4)mim][PF_6]+ N,N-dimethylformamide binary mixtures at 293.15 K to 318.15 K[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2008,16(2):256-262.

(上接第 499 页)

参考文献:

[1] **张瑞文,崔世忠,张一风. 粘胶纤维阻燃改性的技术进展**[J]. **中原工学院学报**(Journal of Zhongyuan University of Technology),2007, 18(1):29-32.

[2] **金凤玉,纪 全,王其久,等. 阻燃粘胶纤维的研究及其进展**[J]. **纺织学报**(Journal of Textile Research),2004,25(1):121-122.

[3] **杨之礼,王庆瑞,邬国铭. 粘胶纤维工艺学**[M]. **北京:纺织工业出版社**,1989.

[4] **王萃萃,王秋梅,戴 震,等. 硅烷偶联剂** KH-602 **改性水性聚氨酯的研究**[J]. **涂料技术与文摘**(Coatings Technology & Abstracts), 2010(5):23-27.

[5] **高红云,张招贵. 硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状**[J]. **江西化工**(Jiangxi Chemical Industry),2003(2):30-34.

[6] **姚海松,刘伟区,侯孟华,等. 高分子硅烷偶联剂改性环氧树脂性能研究**[J]. **高分子材料科学与工程**(Polymer Materials Science & Engineering),2006,22(2):133-135.

[7] NEVELL T P,ZERONIAN S H. Cellulose Chemistry and Its Application[M]. New York:John Willy & Sons,1985.

[8] XIE Yan-jun, CALLUM A S, XIAO Ze-fang, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites:A review[J]. Composites Part A,2010,41(7):806-819.

[9] **王建英,胡永琪,赵瑞红,等. 活性炭纤维的制备及其在环保领域的研究应用**[J]. **河北工业科技**(Hebei Journal of Industrial Science and Technology),2004,21(4):46-48.

[10] **刘广平,王艳秋,张海燕,等. 再生麻纤维抗菌性研究**[J]. **河北工业科技**(Hebei Journal of Industrial Science and Technology),2006, 23(2):70-72.