



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106436285 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610915040.8

*D06M 101/32(2006.01)*

(22)申请日 2016.10.20

(66)本国优先权数据

201610604666.7 2016.07.28 CN

(71)申请人 东华大学

地址 200050 上海市长宁区延安西路1882号

(72)发明人 吴亚容 周翔 张小芳 邢志奇

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司  
31001

代理人 翁若莹 王婧

(51)Int.Cl.

*D06M 11/79(2006.01)*

*D06M 11/72(2006.01)*

*D06M 101/06(2006.01)*

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶的制备及其应用

(57)摘要

本发明提供一种将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理途径,其特征在于,包括:第一步:将乙醇和水混合,搅拌均匀,边搅拌边滴加硅烷前驱体,调节反应体系pH值,升温,搅拌保温反应一定时间,得硅溶胶;第二步:在所述的硅溶胶中加入膨胀阻燃体系,继续搅拌保温反应一定时间,得到膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶;第三步:将涤纶、棉或涤棉混纺织物用浸轧法施加膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶,经预烘和焙烘,使所述的膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在织物上凝胶化,得到具有阻燃功能的涤纶、棉或涤棉混纺织物。本发明整理后的涤纶织物具有很好的阻燃抗熔滴性,棉和涤棉织物具有很好的阻燃性。

1. 一种将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理方法，其特征在于，包括：

第一步：将乙醇和水混合，搅拌均匀，边搅拌边滴加硅烷前驱体，调节反应体系pH值，升温，搅拌保温反应一定时间，得硅溶胶；

第二步：在所述的硅溶胶中加入膨胀阻燃体系，继续搅拌保温反应一定时间，得到膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶；

第三步：将涤纶、棉或涤棉混纺织物用浸轧法施加膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶，经预烘和焙烘，使所述的膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在织物上凝胶化，得到具有阻燃功能的涤纶、棉或涤棉混纺织物。

2. 如权利要求1所述的将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理方法，其特征在于，所述的硅烷前驱体为四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丁氧基硅烷、二乙氧基甲基苯基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、1,4-二(三乙氧基甲硅烷基)苯、1,2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、乙基三乙氧基硅烷或甲基三甲氧基硅烷。

3. 如权利要求1所述的将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理方法，其特征在于，所述的硅烷前驱体、乙醇和水的摩尔比为1:(5-30):(2-20)，反应体系pH值调节为1-6，反应温度为25-80℃，反应时间为2-8h。

4. 如权利要求1所述的将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理方法，其特征在于，所述的膨胀阻燃体系包含酸源和/或碳源和/或气源。

5. 如权利要求4所述的将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理方法，其特征在于，所述膨胀阻燃体系酸源为聚磷酸铵，以硅烷、三聚氰胺、聚氨酯或环氧树脂改性的聚磷酸铵，三聚氰胺焦磷酸盐，或三聚氰胺聚磷酸盐；碳源为多元醇，含羟基的水性聚丙烯酸酯，含羟基的水性聚氨酯，含羟基的有机硅改性聚氨酯，聚丙烯酸酯，聚丙烯酸酯改性聚氨酯，聚氨酯改性聚丙烯酸酯，聚苯乙烯改性聚丙烯酸酯，或三嗪类低聚物；气源为三聚氰胺或三聚氰胺盐，双氰胺，胍或胍盐，或脲。

6. 如权利要求5所述的将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理方法，其特征在于，所述的多元醇为季戊四醇、双季戊四醇、三季戊四醇、淀粉或山梨醇。

7. 如权利要求1所述的将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理方法，其特征在于，所述的在硅溶胶中加入的膨胀阻燃体系质量百分比为15-30%，继续搅拌保温时间为0.5-2h。

## 一种膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶的制备及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纺织品功能整理领域,具体的说是提供一种将膨胀阻燃体系施加于纺织品的途径,赋予纺织品阻燃功能。

### 背景技术

[0002] 涤纶是一种热塑性纤维,受热时,由于其熔点与着火点之间的温差,使纤维材料在裂解前软化、收缩、熔融。熔融物滴落脱离本体可使燃烧中断。对涤纶的阻燃多从该思路出发,通过促进熔融物快速滴落和自熄赋予涤纶阻燃性。棉纤维受热时先分解,产生可燃性气体,当有足够氧气时,便会燃烧,最终形成极少量炭残渣。涤纶与棉在燃烧性能上的不同,使涤棉混纺织物在受热时,产生“烛芯效应”,即棉燃烧生成的炭形成骨架,阻止涤纶燃烧时的熔融物滴落,熔融的涤纶又成为燃料,支持燃烧。

[0003] 如能通过减少熔滴、促进成炭的方式赋予涤纶阻燃性,不仅能减少熔滴造成的二次伤害,也为解决涤棉阻燃提供一种思路。

[0004] 膨胀阻燃体系是一类集磷、碳、氮等核心元素为一体的复合阻燃体系,受热时能在被阻燃材料表面形成膨胀碳层。此碳层在凝聚相中能起到隔氧、隔热和防熔滴的作用。现有技术膨胀阻燃体系在纺织品上的施加主要采用涂层的方法,需用粘合剂,但大多粘合剂助燃,影响整理品阻燃效果。因此,需要探索效果更好的将膨胀阻燃体系施加于纺织品的办法。

[0005] 将溶胶凝胶法用于织物阻燃整理是一种较新的方法。以硅烷为前驱体,通过溶胶凝胶法可在织物表面形成一层硅凝胶薄膜。如果在制成的溶胶中,将阻燃体系掺杂其中,织物浸轧或浸渍该掺杂溶胶后,烘干处理使溶胶发生缩合反应在织物表面形成凝胶,在此过程中阻燃剂被包覆于凝胶网络结构。据已有研究,在一些含磷-硅的阻燃体系中,磷元素主要促进聚合物燃烧时成炭,而硅元素能使所形成的炭层更稳定,体现硅-磷协同阻燃作用。采用溶胶凝胶法将膨胀阻燃体系施加于织物,可避免粘合剂可能带来的助燃问题,同时利用硅和膨胀阻燃体系的协同阻燃作用,增强阻燃效果。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是涤纶织物燃烧时熔滴现象严重,涤棉织物阻燃困难,涂层阻燃整理可能带来粘合剂助燃问题,提供一种通过溶胶凝胶法将膨胀阻燃体系施加到织物上的途径,整理后的涤纶织物具有很好的阻燃抗熔滴性,棉或涤棉织物具有很好的阻燃效果。

[0007] 本发明的上述目的是通过如下方案予以实现:

[0008] 一种将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶、棉或涤棉混纺织物的阻燃整理方法,其特征在于,包括:

[0009] 第一步:将乙醇和水混合,搅拌均匀,边搅拌边滴加硅烷前驱体,调节反应体系pH值,升温,搅拌保温反应一定时间,得硅溶胶;

[0010] 第二步:在所述的硅溶胶中加入膨胀阻燃体系,继续搅拌保温反应一定时间,得到膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶;

[0011] 第三步:将涤纶、棉或涤棉混纺织物用浸轧法施加膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶,经预烘和焙烘,使所述的膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在织物上凝胶化,得到具有阻燃功能的涤纶、棉或涤棉混纺织物。

[0012] 优选地,所述的硅烷前驱体为四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丁氧基硅烷、二乙氧基甲基苯基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、1,4-二(三乙氧基甲硅烷基)苯、1,2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、乙基三乙氧基硅烷或甲基三甲氧基硅烷。

[0013] 优选地,所述的硅烷前驱体、乙醇和水的摩尔比为1:(5-30):(2-20),反应体系pH值调节为1-6,反应温度为25-80℃,反应时间为2-8h。

[0014] 优选地,所述的膨胀阻燃体系包含酸源和/或碳源和/或气源。所述膨胀阻燃体系酸源为聚磷酸铵,以硅烷、三聚氰胺、聚氨酯或环氧树脂改性的聚磷酸铵,三聚氰胺焦磷酸盐,或三聚氰胺聚磷酸盐;碳源为多元醇类如季戊四醇、双季戊四醇、三季戊四醇、淀粉或山梨醇,含羟基的水性聚丙烯酸酯,含羟基的水性聚氨酯,含羟基的有机硅改性聚氨酯,聚丙烯酸酯,聚丙烯酸酯改性聚氨酯,聚氨酯改性聚丙烯酸酯,聚苯乙烯改性聚丙烯酸酯,或三嗪类低聚物;气源为三聚氰胺或三聚氰胺盐,双氰胺,胍或胍盐,或脲。

[0015] 优选地,所述的在硅溶胶中加入的膨胀阻燃体系质量百分比为15-30%,继续搅拌保温时间为0.5-2h。

[0016] 优选地,所述的预烘的温度为60-100℃,时间为3-10min。

[0017] 优选地,所述的焙烘的温度为150-180℃,时间为3-5min。

[0018] 与现有技术比较,本发明的有益效果在于:

[0019] 1、将膨胀阻燃体系掺杂溶胶施加于织物,赋予织物以阻燃性能的思路,为织物阻燃整理提供了一种新途径:(1)可避免涂层阻燃整理可能带来的粘合剂助燃问题;(2)经通常所用的轧烘方法即可实现,工艺简单,操作方便。

[0020] 2、利用硅和膨胀阻燃体系的协同阻燃作用,增强阻燃效果。

[0021] 3、所得涤纶整理品燃烧无熔滴,具有很好的阻燃抗熔滴性。

[0022] 4、所得棉或涤棉整理品氧指数高,阻燃效果好。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0024] 本发明所用原料均市售可得。

[0025] 实施例1

[0026] 一种将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶织物的阻燃整理方法,具体步骤为:

[0027] 将乙醇230g和水45g加入500ml四口烧瓶混合,搅拌均匀,边搅拌边滴加四乙氧基硅烷104g(四乙氧基硅烷:无水乙醇:水=1:10:5,摩尔比),20min内滴加完,调节体系pH值至3-4,升温至40℃,搅拌保温反应4h,得到硅溶胶;加入聚磷酸铵67g(聚合度为1000以上),

质量百分比为15%)，继续搅拌保温反应2h，得到膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶。

[0028] 将涤纶织物浸轧上述膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶，经预烘(80℃×5min)和焙烘(180℃×3min)，使所述的膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在织物上凝胶化，得到具有阻燃抗熔滴功能的涤纶织物。

[0029] 实施例2

[0030] 一种将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶织物的阻燃整理方法，具体步骤为：

[0031] 将乙醇69g和水162g加入500ml四口烧瓶混合，搅拌均匀，边搅拌边滴加四甲氧基硅烷45.6g(四甲氧基硅烷：无水乙醇：水=1:5:30，摩尔比)，20min内滴加完，调节体系pH值至6-7，升温至80℃，搅拌保温反应2h，得到硅溶胶；加入聚磷酸铵55.3g(聚合度为1000以上，质量百分比为16%)和季戊四醇13.8g(质量百分比为4%)，继续搅拌保温反应2h，得到膨胀阻燃体系掺杂的硅溶胶。

[0032] 涤纶织物浸轧上述膨胀阻燃体系掺杂的硅溶胶，经预烘(80℃×5min)和焙烘(180℃×3min)，使所述的膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在织物上凝胶化，得到具有阻燃抗熔滴功能的涤纶织物。

[0033] 实施例3

[0034] 一种将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤纶织物的阻燃整理方法，具体步骤为：

[0035] 将乙醇230g和水9g加入500ml四口烧瓶混合，搅拌均匀，边搅拌边滴加四乙氧基硅烷52g(四乙氧基硅烷：无水乙醇：水=1:20:2，摩尔比)，20min内滴加完，调节体系pH值至1-2，升温至25℃，搅拌保温反应8h，得到硅溶胶；加入聚磷酸铵59.7g(聚合度为1000以上，质量百分比为16%)、季戊四醇14.9g(质量百分比为4%)和三聚氰胺7.5g(质量百分比为2%)，继续搅拌保温反应0.5h，得到膨胀阻燃体系掺杂的硅溶胶。

[0036] 涤纶织物浸轧上述膨胀阻燃体系掺杂的硅溶胶，经预烘(80℃×5min)和焙烘(180℃×3min)，使所述的膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在织物上凝胶化，得到具有阻燃抗熔滴功能的涤纶织物。

[0037] 实施例4

[0038] 一种将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于棉织物的阻燃整理方法，具体步骤为：

[0039] 将乙醇184g和水45g加入500ml四口烧瓶混合，搅拌均匀，边搅拌边滴加四乙氧基硅烷104g(四乙氧基硅烷：无水乙醇：水=1:8:5，摩尔比)，20min内滴加完，调节体系pH值至3-4，升温至50℃，在搅拌保温反应4h，得到硅溶胶；加入聚磷酸铵83g(聚合度为1000以上，质量百分比为20%)，继续搅拌保温反应1h，得到膨胀阻燃体系掺杂的硅溶胶。

[0040] 棉织物浸轧上述膨胀阻燃体系掺杂的硅溶胶，经预烘(80℃×5min)和焙烘(180℃×3min)，使所述的膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在织物上凝胶化，得到具有阻燃功能的棉织物。

[0041] 实施例5

[0042] 一种将膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶施加于涤棉混纺织物的阻燃整理方法，具体步骤为：

[0043] 将乙醇184g和水45g加入500ml四口烧瓶混合，搅拌均匀，边搅拌边滴加四乙氧基硅烷104g(四乙氧基硅烷：无水乙醇：水=1:8:5，摩尔比)，20min内滴加完，调节体系pH值至3-4，升温至50℃，搅拌保温反应4h，得到硅溶胶；加入聚磷酸铵83g(聚合度为1000以上，质

量百分比为20%)，继续搅拌保温反应1h，得到膨胀阻燃体系掺杂的硅溶胶。

[0044] 涤棉混纺织物浸轧上述膨胀阻燃体系掺杂的硅溶胶，经预烘(80℃×5min)和焙烘(180℃×3min)，使所述的膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在织物上凝胶化，得到具有阻燃功能的纺织品。

[0045] 对照例6

[0046] (1) 将乙醇230g与水45g加入500ml四口烧瓶，搅拌均匀，边搅拌边滴加四乙氧基硅烷104g(四乙氧基硅烷:无水乙醇:水=1:10:5,摩尔比)，20min内滴加完，调节体系pH值至3-4，升温至40℃，搅拌保温反应4h，得硅溶胶。

[0047] (2) 涤纶织物浸轧上述硅溶胶，经烘干，得到整理品。

[0048] 对照例7

[0049] (1) 将聚磷酸铵45g与水255g(聚磷酸铵质量百分比为15%)加入到胶体磨中研磨4h，得阻燃分散体系。

[0050] (2) 涤纶织物浸轧上述阻燃分散体系，经烘干，得到整理品。

[0051] 对照例8

[0052] (1) 将聚磷酸铵60g、季戊四醇15g与水225g(聚磷酸铵和季戊四醇的质量百分比分别为20%和5%)加入到胶体磨中研磨4h，得阻燃分散体系。

[0053] (2) 涤纶织物浸轧上述阻燃分散体系，经烘干，得到整理品。

[0054] 整理品阻燃性能测试

[0055] 1. 极限氧指数值(LOI)

[0056] 按“GB/T 5454-1997纺织品燃烧性能试验氧指数法”测定。

[0057] 2. 垂直燃烧性能

[0058] 按“GB/T 5455-1997纺织品燃烧性能试验垂直法”测定。

[0059] 3. 热重分析(TGA)

[0060] 用热重分析仪，称取样品5mg左右进行测定，测定气氛为氮气或空气，升温范围30~900℃，升温速率10℃/min，气体流速20mL/min。

[0061] 具体测定结果

[0062] 表1为实施例1-5和对照例6-8所得整理品的垂直燃烧性能和氧指数。

[0063] 表1

[0064]

试样	整理品性能				
	垂直燃烧性能				氧指数 (%)
	损毁长度 (cm)	续燃时间 (s)	阴燃时间 (s)	熔滴现象	
实施例 1	10	0	0	无	27.0
实施例 2	8.5	0	0	无	29.2
实施例 3	7.5	0	0	无	29.7
实施例 4	9.8	0	0	无	30.5
实施例 5	8.8	0	0	无	26.5
对照例 6	全部损毁	45	0	少量	18.0
对照例 7	11	0	0	少量	24.5
对照例 8	10	0	0	无	28.8
未处理涤纶	14.5	18	0	有	21.0

[0065]

未处理棉	全部损毁	25	3	无	17.8
未处理涤纶	全部损毁	22	0	少量	17.0

[0066] 实施例1-3是膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶在涤纶上的应用；实施例4是在棉上的应用；实施例5是在涤棉混纺织物上的应用。

[0067] 由表1可知，本发明所得到的涤纶织物具有很好的阻燃抗溶滴性。膨胀阻燃体系掺杂硅溶胶(实施例1)比仅用相同量膨胀阻燃体系(对照例7)的整理品氧指数明显提高，且抑制溶滴效果更显著；若要达到相近的阻燃效果，仅采用膨胀阻燃体系的整理品所需阻燃剂的量要高(实施例2阻燃剂用量20%，对照例8阻燃剂用量25%)，说明采用溶胶凝胶法可有效减少阻燃剂用量；膨胀阻燃体系中加入气源(实施例3)能进一步提高整理品的阻燃性能。本发明所提供的阻燃整理途径对棉织物阻燃效果好，整理品氧指数可达30%以上(实施例4)用于涤棉混纺织物，整理品氧指数可达26.5%(实施例5)。

[0068] 表2为热重分析得到的实施例1-3和对照例6-8所得整理品在600℃和800℃时氮气

或空气下的残炭量。

[0069] 表2

[0070]

试样	600℃残炭 (%)		800℃残炭 (%)	
	氮气气氛	空气气氛	氮气气氛	空气气氛
实施例 1	29.1	13.9	25.0	9.2
实施例 2	32.9	19.1	29.1	13.9
实施例 3	32.1	21.6	27.8	16.4
对照例 6	17.2	7.6	15.3	6.0
对照例 7	24.2	10.3	20.7	7.9
对照例 8	34.3	22.8	25.4	9.3
未处理涤纶	16.4	0.8	12.1	0

[0071] 由表2可知,本发明所提供的阻燃整理途径能显著增加涤纶整理品燃烧后的残炭量,说明该阻燃体系凝聚相阻燃作用显著,能有效提高涤纶织物的阻燃抗熔滴性。