

## 硅/磷协同阻燃剂的制备及应用

周安安,郑水燕,张立庆,姜华昌

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

**摘要:**以甲基三甲氧基硅烷(MS)为前驱体,高聚合度聚磷酸铵(APPⅡ)为载体,采用溶胶-凝胶工艺,制备硅/磷协同阻燃剂。通过电镜表征(SEM,TEM)发现该阻燃剂为硅/磷包覆结构,在详细讨论硅氧烷溶胶制备工艺的影响因素的基础上,将该阻燃剂与水性聚氨酯复合制成阻燃涂层剂,用于织物的阻燃涂层整理。结果表明,该阻燃剂相对APP而言,能赋予织物优异的阻燃、高强度及防“霜化”等效果。且随着硅/磷比增加,阻燃效果及织物强度和静水压均提高,并最终稳定;随着阻/胶比增加,阻燃效果提高,织物强度及静水压反而下降。

**关键词:** 硅氧烷;聚磷酸铵;协同阻燃剂;涂层剂

中图分类号: O634.41

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2007)04-0252-04

## Production of Si/P Synergistic Flame Retardant and its Application

ZHOU An-an, ZHENG Shui-yan, ZHANG Li-qing, JIANG Hua-chang

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** Synergistic flame retardant of ammonium polyphosphate enwrapped by silicone was synthesized in Sol-Gel process, with methyltrimethoxysilane (MS) as monomer, high molecular weight ammonium polyphosphate as carrier. And the enwrapped structure of flame retardant prepared above was confirmed by transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM). The effect of process conditions on the preparation of silicone sol and synergistic flame retardant was investigated in detail, too. Then, the flame retardant coating gum was constituted with above product and waterborne polyurethane, which was applied to finish the textile. The results showed that the textile finished has excellent flame retardance and high strength, and the effect of “frost-off” is very well; with Si/P ratio increasing, the effect of flame retardance and the strength, hydrostatic pressure of fabric increases up to invariability; with flame retardant/gum ratio increasing, the effect of flame retardant increases and the strength, hydrostatic pressure of fabric descends.

**Key words:** silicones; ammonium polyphosphate; synergistic flame retardant; coating gum

收稿日期: 2007-08-11

基金项目: 浙江省教育厅科研项目(20050612)

作者简介: 周安安(1973—),男,浙江江山人,副教授,博士,主要从事有机硅材料及印染助剂的理论研究及产品开发。

聚磷酸铵(APP)是以磷、氮为主要成分的膨胀型环保无机阻燃剂,具有良好的低毒、低烟、高效阻燃等性能,应用领域十分广泛<sup>[1]</sup>。但人们在长期使用中发现,APP也存在与某些材料的相容性差,有渗透、迁移、吸湿等现象,而且还有降低阻燃制品强度以及耐热性不足等问题<sup>[2]</sup>。鉴于此,人们通常采取提高APP聚合度和对APP微胶囊化的方法进行改性,但在要求比较高的应用场合,上述改性仍不能完全满足要求。如:由高聚合度APP组成的环保阻燃涂层剂制成阻燃涂层织物时,仍存在由于APP迁移所造成的“霜化”及强度不足等问题<sup>[2,3]</sup>。

为了解决上述问题,笔者采用溶胶-凝胶法,在高聚合度的APP表面进一步包覆聚硅氧烷膜<sup>[4]</sup>,制成亚微观状态下核壳结构的硅/磷协同阻燃剂。一方面利用硅、磷元素协同阻燃作用,增强阻燃效果,减少用量,从而降低APP的负面影响<sup>[5]</sup>;另一方面,利用有机硅优异的疏水性、增韧性、耐热性等,进一步解决APP的渗透迁移、影响制品强度及耐热性不足等问题。

在此基础上,将合成的硅/磷协同阻燃剂应用于阻燃涂层剂。经使用评价,结果发现制成的阻燃涂层织物不仅环保、阻燃效果优异,而且解决了“霜化”问题,同时还提高了涂层织物的强度,取得了满意的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

甲基三甲氧基硅烷(MS)由上海化学试剂公司提供,化学纯,结晶Ⅱ高聚合度的聚磷酸铵(APPⅡ)由浙江化工研究院提供,工业级;水性聚氨酯涂层剂、增稠剂均由浙江传化股份有限公司提供,工业品;乙醇、冰醋酸由杭州华东医药试剂公司提供,均为化学纯。

### 1.2 硅氧烷包覆APP协同阻燃剂的制备

在500 mL的四口烧瓶中加入计量的乙醇、冰醋酸,以及硅烷单体,升温至50℃,再在搅拌条件下逐渐滴入适量的水,时间1 h,水滴完后继续搅拌2 h,反应液呈溶胶状组成物。

向上述合成的溶胶中加入计量的APPⅡ,并用高剪切分散机剧烈搅拌至完全均匀分散。然后将此混合物放入恒温干燥箱干燥2 h,凝胶并除去溶剂,获得协同阻燃剂。

### 1.3 阻燃涂层剂的制备

将适量的水性聚氨酯涂层胶、阻燃剂、增稠剂加入500 mL的反应瓶中,经高速搅拌1 h,获得阻燃涂层剂。

## 2 检测及应用试验

### 2.1 结构表征

用扫描电镜(日立S-450型)和透射电镜(JEM100-CX型)观测协同阻燃剂粒子的表现形态。

### 2.2 应用试验

2.2.1 织物 涤纶牛津帐篷布(667dtex×667dtex, 300 g/m<sup>2</sup>,门幅25 cm)。

2.2.2 助剂 阻燃涂层剂,渗透剂JFC。

2.2.3 仪器设备 涂层定形机、抗渗水性测试仪(ISO-811)、耐洗色牢度试验机(SW-12型A)、电子织物强力机(YG026B型)、YG(B)815D-I型(垂直法)织物阻燃性能测试仪。

2.2.4 阻燃涂层整理工艺 涂层工艺流程:涂布→烘培→再涂布→再烘培。配比:阻燃涂层剂:200 g; JFC:5 g。工艺条件:温度190℃;烘培时间1 min。

2.2.5 性能测试方法 阻燃性测试按照GB/T 5455—1997 eqv ISO 6941:1992(纺织品 燃烧性能垂直方向 试样火焰蔓延性能的测定)执行;强力测试按照GB/T 3923.1—1997(纺织品 织物拉伸性能 第一部分 断裂强力和断裂伸长率的测定条件)执行;静水压测试按照GB/T 4744—1997 eqv ISO 811:1981(纺织品 抗渗水性测定 静水压试验)执行;耐洗性测试:织物25 cm×25 cm,洗涤剂JFC为2 g/L,浴比1:30,洗涤温度45℃;时间10 min,烘干温度60℃,重复5次。

## 3 结果与讨论

### 3.1 阻燃剂粒子结构的表征

图1为协同阻燃剂粒子的扫描电镜(SEM)照片,从图中可以发现,粒子表面光滑,而且无明显缺陷,微粒之间分散性良好。

图2为协同阻燃剂粒子的透射电镜(TEM)照片。从图中可清楚地看出,阻燃剂粒子外表面存在一圈清晰的包覆层。

上述结果表明:本研究合成的协同阻燃剂粒子为硅氧烷包裹APP的包覆结构。

### 3.2 溶胶制备工艺的影响因素

硅氧烷溶胶的制备是合成包覆阻燃剂的关键,

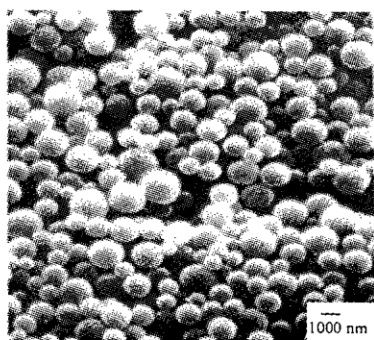


图 1 阻燃剂的扫描电镜照片

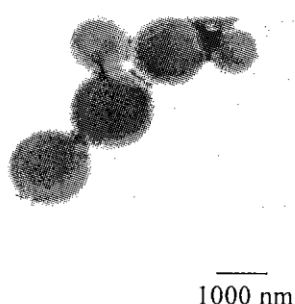


图 2 阻燃剂粒子的透射电镜照片

溶胶制备的相关影响因素如下。

3.2.1 加水量的影响 在溶胶制备中,水量增加,可增加硅烷的水解程度,从而能获得完整致密的凝胶膜。但硅烷的水解程度增加也直接影响形成溶胶的稳定性。

在其他物料配比及工艺条件相同的情况下,改变加水量,制备一系列溶胶,再凝胶,并观察膜形态,结果如表 1 所示。

结果发现,随着水量增加,形成的溶胶由稳定逐

表 1 不同加水量对凝胶形态的影响

$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{MS})$	结果
1 : 3	溶胶稳定,薄膜偏软
1 : 2	溶胶稳定,薄膜完整
1 : 1	溶胶很稠
2 : 1	溶胶直接凝胶

注: $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{MS})$ 为水与硅烷可水解基团的摩尔比,冰醋酸的用量为整个反应液的 4%(质量分数),反应液中硅烷质量分数为 30%。

渐变稠,以至于在溶胶制备过程中直接凝胶。

理论研究得知,当水量达到硅烷可水解基团的 1/2 时(摩尔比),即可使硅烷的水解缩聚反应获得完全<sup>[6]</sup>。而通过本实验观察也发现,此时获得的溶胶稳定性良好,由此制备的凝胶膜致密而有韧性。

3.2.2 冰醋酸用量的影响 冰醋酸是硅烷水解缩聚的催化剂,随着用量的增加,反应速度及硅烷的水解程度提高,但用量进一步提高,则容易引起反应体系凝胶。

实验结果表明,在上述优化的  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MS})$  摩尔比、硅烷含量及反应时间的条件下,当冰醋酸的用量为整个反应液的 5%~7%(质量分数)时,可获得稳定的溶胶及理想的凝胶膜。

### 3.3 阻燃涂层剂的制备及优化

将上述合成的硅氧烷溶胶与 APP II 混合,制备硅/磷协同阻燃剂。并将该阻燃剂与水性聚氨酯涂层胶配合组成阻燃涂层剂用于织物的阻燃处理。现就合成工艺配方进行优化讨论。

3.3.1 硅/磷比的影响 将硅氧烷溶胶与 APP 按不同比例(硅/磷比)进行混合,制备协同阻燃剂,用于涂层整理,并进行性能评价,结果如表 2 所示。

表 2 硅/磷比的性能影响

硅/磷比	水洗	继续燃时间/s	阴燃时间/s	损毁长度/mm	织物强力/N	静水压/mmH <sub>2</sub> O	霜化(10d)
0	前	0.4	0.5	51	1 280	910	有
	后	0.6	0.8	65	1 150	840	—
1/4	前	0.4	0.4	46	1 297	967	无
	后	0.4	0.6	56	1 198	886	—
1/2	前	0.3	0.3	36	1 347	1 023	无
	后	0.4	0.5	47	1 256	941	—
1/1	前	0.3	0.4	38	1 353	1 030	无
	后	0.4	0.5	44	1 247	950	—

注:1)硅/磷比为硅氧烷溶胶中的硅烷与 APP 的质量比;2)试验中,阻燃剂与水性聚氨酯的质量比均为 1 : 2。

从表 2 中发现,在涂层织物上,协同阻燃剂的阻燃效果明显优于纯 APP II,体现出硅、磷元素的协同阻燃作用;而经本制品处理的阻燃涂层织物不仅

强力及静水压比 APP II 处理的涂层织物有所提高,而且还彻底解决了涂层织物的“霜化”问题。这是由于 APP 表面包覆的有机硅材料具有优异的疏水性、

增韧性,从而弥补了 APP 渗透迁移、影响制品强度等缺陷。

此外,笔者还发现,随着协同阻燃剂中硅/磷比的增加,阻燃效果及织物强力和静水压均有所提高,并最终达到相对稳定(见硅/磷比为 1:2 和 1:1)。考虑到成本因素,合成工艺中硅/磷比取 1:2 较妥。

3.3.2 阻/胶比的影响 根据上述研究,取硅/磷比为 1:2 的阻燃剂与水性聚氨酯按不同比例进行配合(阻/胶比),用于涂层整理,再进行性能评价,结果如表 3 所示。

表 3 阻/胶比的性能影响

阻/胶比	水洗	继续燃时 间/s	阴燃时 间/s	损毁长 度/mm	织物强 力/N	静水压/ mmH <sub>2</sub> O
0	前	3.5	4.4	324	1 373	1 112
	后	3.6	5.8	343	1 340	990
1/3	前	0.6	0.7	56	1 361	1 054
	后	0.8	0.9	64	1 301	976
1/2	前	0.3	0.3	36	1 347	1 023
	后	0.4	0.5	47	1 256	941
1/1	前	0.3	0.4	38	1 267	978
	后	0.4	0.5	44	1 176	878

注:阻/胶比为阻燃剂与水性聚氨酯的质量比。

从表中数据可以发现,随着阻/胶比的增加,被处理织物的阻燃性能不断提高,强力与静水压则不断下降,这是由于阻燃剂的存在破坏了聚氨酯胶体固化交联的完整性所致<sup>[7]</sup>。

当阻/胶比达到 1:2 以上时,织物阻燃效果达到一个相对稳定值,而强力和静水压则有比较明显的下降。综合阻燃性能与机械强度,合成工艺中阻/胶比取 1:2 较妥。

## 4 结 语

本研究采用溶胶-凝胶工艺制备硅氧烷包覆聚

磷酸铵协同阻燃剂。通过电镜观察发现阻燃剂粒子为包覆结构。此外,详细研究了硅氧烷溶胶制备的影响因素,结果表明: $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MS})$ 为 1:2;醋酸的用量为整个反应液的 5%~7%(质量分数),硅烷含量为 30%(质量分数)时,可获得稳定的溶胶及理想的凝胶膜。

在此基础上,将合成的包覆协同阻燃剂与水性聚氨酯复合制成阻燃涂层剂,用于织物的阻燃涂层整理。经性能评价发现,本制品处理过的涤纶牛津帐篷阻燃涂层布在阻燃、强度等性能方面比相应的 APP II 处理布有明显的提高,并且解决了“霜化”问题。

研究还发现,协同阻燃剂中随着硅/磷比增加,阻燃效果及织物强力和静水压均提高,并最终达相对稳定,硅/磷比优化值为 1:2;阻燃涂层剂中随着阻/胶比的增加,阻燃性能提高,强力与静水压却下降,阻/胶比优化值为 1:2。

## 参考文献:

- [1] 吴志平,舒万良.聚磷酸铵的合成工艺与阻燃性能[J].中南林学院学报,2004,24(2):41-43.
- [2] 李云东,古思廉.聚磷酸铵阻燃剂的应用[J].中南林学院学报,2005,32(4):51-54.
- [3] 周向东,罗巨涛,孙维林,等.水性聚氨酯阻燃涂层剂的研制和应用[J].印染助剂,2005,22(3):12-14.
- [4] 鲍志素.水镁石/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合阻燃剂的制备[J].广东塑料,2004,(8):15-18.
- [5] 张利利,刘安华.磷硅阻燃剂的协同效应及其应用[J].塑料工业,2005,33:203-209.
- [6] 黄剑锋.溶胶-凝胶原理与技术[M].北京:化学工业出版社,2005:58-65.
- [7] 王永强.阻燃材料及应用技术[M].北京:化学工业出版社,2003:238-370.