



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112430331 A

(43) 申请公布日 2021.03.02

(21) 申请号 202011125216.2

(22) 申请日 2020.10.20

(71) 申请人 厦门大学

地址 361000 福建省厦门市思明南路422号

(72) 发明人 戴李宗 李伟航 黄楚红 曾姗妮

纪荣彬 林智勇 陈国荣 罗伟昂

曾碧榕 许一婷

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所

有限公司 35204

代理人 张松亭 陈丹艳

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 87/00 (2006.01)

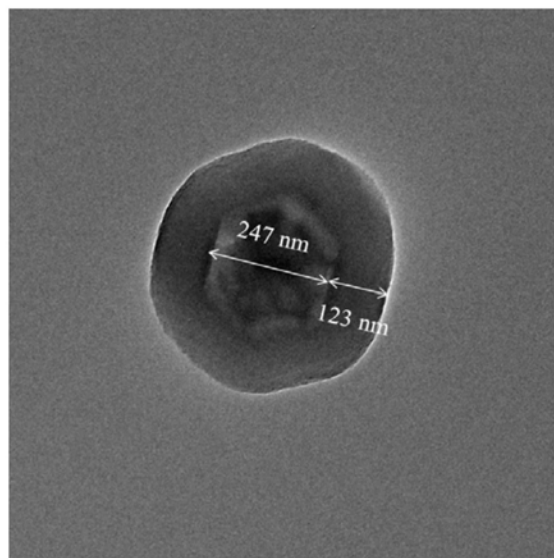
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种含氮硼锌钴的阻燃剂、阻燃材料和制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含氮硼锌钴的阻燃剂、阻燃材料和制备方法。首先制备TAA单体和TAB单体。然后合成ZIF-8,添加TAA单体充分反应,随后加入TAB单体,得到BP@ZIF-8。最后利用柯肯达尔效应,在BP@ZIF-8中加入六水合硝酸钴,制备得到含硼氮锌钴的阻燃剂Co-BP@ZIF-8。再将其以1-20wt%的比例添加入环氧基体中得到阻燃环氧树脂材料。本发明所得的阻燃环氧树脂含硼氮锌钴四种阻燃元素,钴锌是金属元素,能发挥在环氧树脂燃烧时催化成碳的作用,氮元素能在燃烧时转变为不可燃气体稀释可燃性气体,而硼元素则能增强碳层厚度。通过由四种元素的协同作用,可以有效提升环氧树脂的阻燃性能。



1. 一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

1) 将1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和4-甲酰苯硼酸反应制得含希夫碱的TAB单体;将1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和3,4-二羟基苯甲醛反应制得含希夫碱的TAA单体;

2) 合成ZIF-8,然后添加TAA单体充分反应,再加入TAB单体,制备得到BP@ZIF-8;

3) 利用柯肯达尔效应,在BP@ZIF-8中加入六水合硝酸钴,得到含氮硼锌钴的阻燃剂Co-BP@ZIF-8。

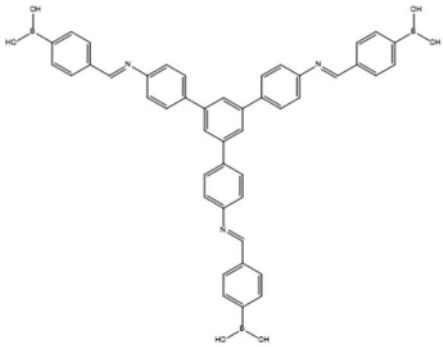
2. 根据权利要求1所述的一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中,BP@ZIF-8的制备包括如下步骤:

依次往反应容器中加入ZIF-8的甲醇溶液、含TAA单体的甲醇溶液,在常温搅拌下反应22~24h;再添加含TAB单体的甲醇溶液,在常温搅拌下反应22~24h,得到BP@ZIF-8;其中,所述ZIF-8、TAA单体和TAB单体的质量比为2:1:1~1:3:3。

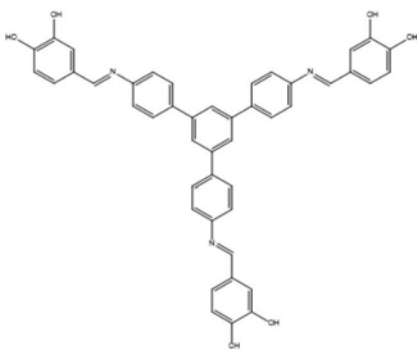
3. 根据权利要求1所述的一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述步骤3)包括如下步骤:

在步骤2)制备的BP@ZIF-8中加入六水合硝酸钴,在常温搅拌下反应22~24h,得到含氮硼锌钴的由钴离子刻蚀硼酸酯后得到的阻燃剂Co-BP@ZIF-8;其中,BP@ZIF-8和六水合硝酸钴的质量比为33:1。

4. 根据权利要求1所述的一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述TAB单体的结构式为:



5. 根据权利要求1所述的一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述TAA单体的结构式为:



6. 根据权利要求1所述的一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述步骤1)包括如下步骤:

①TAB单体的制备:

往反应容器中加入1,3,5-三(4-氨基苯基)苯、4-甲酰苯硼酸和甲醇,在50~60℃的油浴加热中回流搅拌下反应22~24h;用低温冷冻的二氯甲烷洗涤得到的产物,即得TAB单体;

②TAA单体的制备:

往反应容器中加入1,3,5-三(4-氨基苯基)苯、3,4-二羟基苯甲醛和甲醇,在50~60℃的油浴加热中回流搅拌下反应22~24h;用低温冷冻的二氯甲烷洗涤得到的产物,即得TAA单体。

7. 根据权利要求1所述的一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述ZIF-8的制备方法包括如下步骤:

将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 用甲醇搅拌溶解,再将2-甲基咪唑用甲醇搅拌溶解后加入 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的甲醇溶液中,持续搅拌12~14h,离心回收得到产物,随后依次用甲醇、乙醇洗涤,最后45~50℃下烘干得到ZIF-8;其中, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和2-甲基咪唑的质量比为4.00~4.05:4.47~4.50。

8. 如权利要求1~7任一项所述方法制备的一种含氮硼锌钴的阻燃剂。

9. 一种含氮硼锌钴的阻燃材料,其特征在于:包括如权利要求8所述的一种含氮硼锌钴的阻燃剂、环氧树脂和固化剂;所述阻燃剂占阻燃材料总质量的1~20wt%,所述环氧树脂和固化剂的质量比为4:1。

10. 一种含氮硼锌钴的阻燃材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

一) 按质量份称取50~99份的环氧树脂预聚体、1~50份的如权利要求8所述的一种含氮硼锌钴的含阻燃剂和1~20份的固化剂;

二) 在环氧树脂预聚体加入如权利要求8所述含氮硼锌钴的阻燃剂的甲醇溶液,在60℃下抽真空并且搅拌至均一透明;

三) 当除去甲醇溶剂后,再向环氧树脂中加入固化剂搅拌至完全溶解,所述固化剂包括4,4'-二氨基二苯甲烷;

四) 倒入模具中,程序升温进行固化,即得含氮硼锌钴的阻燃材料;

其中,所述程序升温具体为:

①100~20℃固化2-4h;

②140~150℃固化1-3h;

③160~180℃固化1-3h。

## 一种含氮硼锌钴的阻燃剂、阻燃材料和制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机阻燃剂技术领域,具体涉及一种含氮硼锌钴的阻燃剂、阻燃材料和制备方法。

### 背景技术

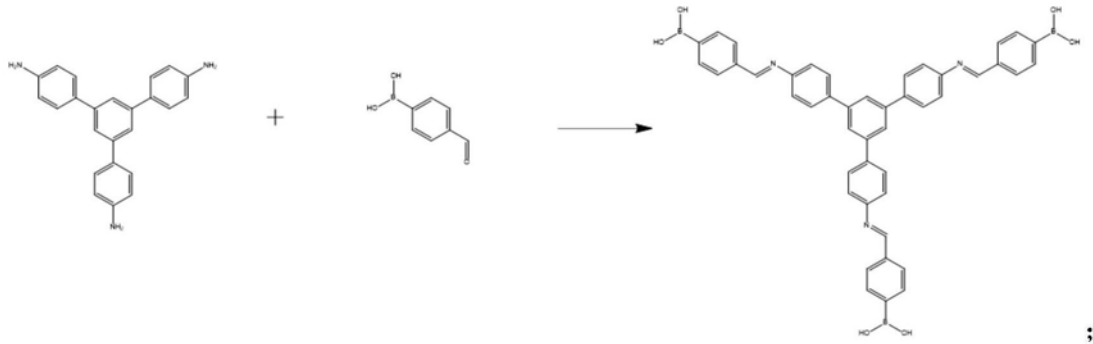
[0002] 环氧树脂具有较好的尺寸稳定性和介电性能等特点,因此被广泛应用于国民经济中,用作涂料、粘合剂、电子封装材料、层压料、浸渍等领域。然而环氧树脂的易燃性限制了它的进一步应用,因此环氧树脂的阻燃改性研究越来越得到关注。当前广泛应用阻燃剂主要有磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅系阻燃剂、硼系阻燃剂等及无机阻燃剂等。单一元素的有机阻燃剂或者单独的无机阻燃剂很难实现在不损害基体的其他性能前提下,提高其阻燃效果。因此发展多元素协同阻燃剂以及有机无机杂化是当前社会阻燃剂发展的新方向。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处,提供了一种含氮硼锌钴的阻燃剂、阻燃材料和制备方法,解决了上述背景技术中的问题。

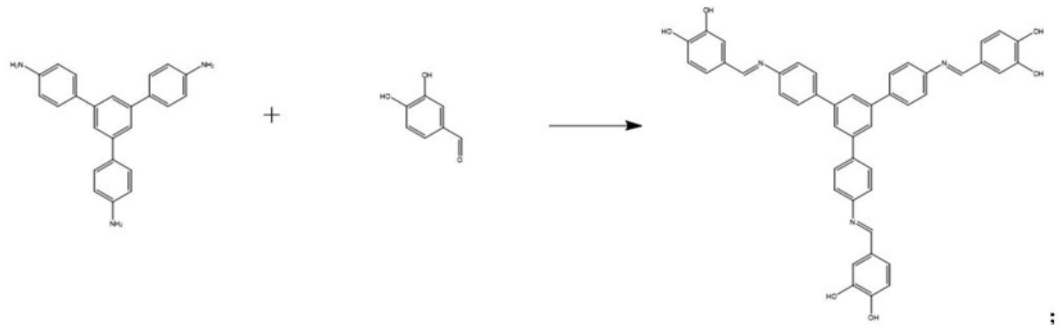
[0004] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之一是:提供了一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,包括如下步骤:

[0005] 1) 将1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和4-甲酰苯硼酸反应制得含希夫碱的TAB单体;将1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和3,4-二羟基苯甲醛反应制得含希夫碱的TAA单体;合成路线如下:



TAB

[0006]



TAA

[0007] 2) 合成ZIF-8, 然后添加TAA单体充分反应, 再加入TAB单体, 制备得到Borate polymer@ZIF-8 (即BP@ZIF-8);

[0008] 3) 利用柯肯达尔效应, 在BP@ZIF-8中加入六水合硝酸钴, 得到含氮硼锌钴的阻燃剂Cobaltous-Borate polymer@ZIF-8 (即Co-BP@ZIF-8)。

[0009] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之二是: 提供了上述方法制备的一种含氮硼锌钴的阻燃剂。

[0010] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之三是: 提供了一种含氮硼锌钴的阻燃材料, 包括上述的一种含氮硼锌钴的阻燃剂、环氧树脂和固化剂; 所述阻燃剂占阻燃材料总质量的1~20wt%, 所述环氧树脂和固化剂的质量比为4:1。

[0011] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之四是: 提供了一种含氮硼锌钴的阻燃材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0012] 一) 按质量份称取50~99份的环氧树脂预聚体、1~50份的所述含阻燃剂和1~20份的固化剂;

[0013] 二) 在环氧树脂预聚体加入如权利要求8所述含氮硼锌钴的阻燃剂的甲醇溶液, 在60℃下抽真空并且搅拌至均一透明;

[0014] 三) 当除去甲醇溶剂后, 再向环氧树脂中加入固化剂搅拌至完全溶解, 所述固化剂包括4,4'-二氨基二苯甲烷;

[0015] 四) 倒入模具中, 程序升温进行固化, 即得含氮硼锌钴的阻燃材料;

[0016] 其中, 所述程序升温具体为:

[0017] ①100~20℃固化2-4h;

[0018] ②140~150℃固化1-3h;

[0019] ③160~180℃固化1-3h。

[0020] 本技术方案与背景技术相比,它具有如下优点:

[0021] 1.相容性好:本发明的阻燃剂和阻燃材料含有硼氮锌钴四种阻燃元素,其中硼酸酯聚合物分子结构的含有酚羟基,部分酚羟基在固化过程中可以环氧树脂的环氧基团进行反应,从而提高阻燃剂与高分子基体的相容性。

[0022] 2.阻燃性能好:钴锌是金属元素,能发挥在环氧树脂燃烧时催化成碳的作用,氮元素能在燃烧时转变为不可燃气体稀释可燃性气体,而硼元素则能增强碳层厚度;金属有机框架ZIF-8含有的高含氮量、高含锌量能提高环氧树脂的阻燃性;将这四中元素设计在一个阻燃剂中能发挥其协同作用,更有效的提高环氧树脂的阻燃作用。

[0023] 3.机械性能好:ZIF-8是金属有机框架的一种,它的加入能使所制备的阻燃环氧树脂能保持较好的机械性能。

### 附图说明

[0024] 图1为实施例1含氮硼锌钴的阻燃剂的透射电镜图。

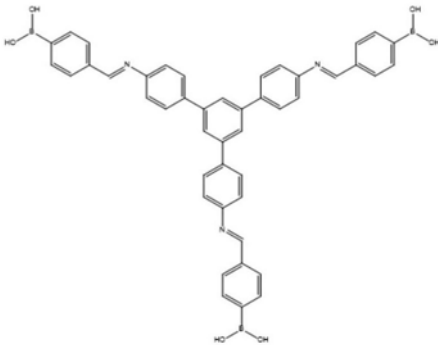
### 具体实施方式

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例一种含氮硼锌钴的阻燃剂的制备方法,包括如下步骤:

[0027] 1) TAB、TAA单体的制备

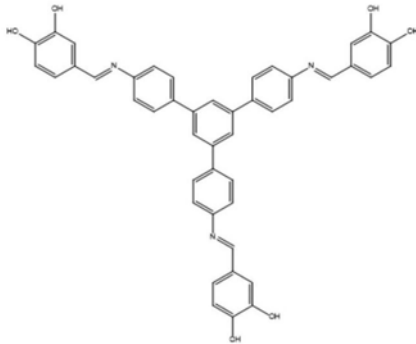
[0028] ①依次往反应容器中加入1,3,5-三(4-氨基苯基)苯、4-甲酰苯硼酸和第一溶剂,在55℃的油浴加热中回流搅拌下反应24h;上述第一溶剂为甲醇;用低温冷冻的第二溶剂洗涤产物,即得所述含氮硼元素的TAB单体;上述第二溶剂为二氯甲烷。



[0029]

TAB

[0030] ②依次往反应容器中加入1,3,5-三(4-氨基苯基)苯、3,4-二羟基苯甲醛和第三溶剂,在55℃的油浴加热中回流搅拌下反应24h;上述第三溶剂为甲醇;用低温冷冻的第四溶剂洗涤产物,即得所述含氮硼元素的TAA单体;上述第四溶剂为二氯甲烷。



TAA

[0031]

[0032] 2) ZIF-8、BP@ZIF-8的制备:

[0033] ①ZIF-8

[0034] 使用电子天平量取4.05g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  装入烧杯中,并用134ml甲醇搅拌溶解;

[0035] 使用电子天平量取4.47g 2-甲基咪唑装入烧杯中,并用134ml甲醇搅拌溶解;

[0036] 然后将2-甲基咪唑的甲醇溶液倒入  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  的甲醇溶液中,持续搅拌12h;使用离心机离心所得产物后用甲醇洗涤3次,乙醇洗涤4次,45℃烘干,得到ZIF-8。

[0037] ②BP@ZIF-8

[0038] 往反应瓶中加入500mg 2mg/mL的ZIF-8的甲醇溶液,用恒压滴液漏斗向反应瓶中逐滴添加250mg 2mg/mL的TAA甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0039] 用恒压滴液漏斗向所得产物中逐滴添加250mg 2mg/mL的TAB甲醇溶液,常温搅拌反应24h,得到红色悬浮液BP@ZIF-8。

[0040] 3) 柯肯达尔效应

[0041] 用恒压滴液漏斗向2) 中所得产物BP@ZIF-8中逐滴添加125mg 2mg/mL的  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  甲醇溶液,常温搅拌反应24h后离心得到最终产物Co-BP@ZIF-8。Co-BP@ZIF-8是一种红色的粉末,具有核壳结构。

[0042] 本实施例制备的阻燃剂Co-BP@ZIF-8的透射电镜图如图1,可见该阻燃剂为内径约为247nm,外径为493nm的核壳结构,核粒径为247nm,壳层厚度为123nm。该阻燃剂同时含氮硼锌钴元素,四种元素发挥其协同作用,使阻燃剂具有良好的相容性、机械性能和阻燃作用。并且利用该阻燃剂制备一种含氮硼锌钴的阻燃材料,包括如下步骤:

[0043] 称取37.2g E51双酚A型环氧树脂预聚体升温至60℃,加入含有3.5g氮硼锌钴的阻燃剂的30mL甲醇溶液。在反应瓶中搅拌至透明,然后在真空线中抽干溶剂。加入固化剂4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)搅拌直至完全溶解(E51双酚A型环氧树脂预聚体与4,4'-二氨基二苯甲烷的质量比为4:1)。将加入固化剂以后的环氧树脂倒入模具中,程序升温进行固化。固化后便可以得到低介电常数阻燃电子封装材料;固化过程的升温程序为:120℃固化4h,140℃固化2h,180℃固化2h。

[0044] 利用氧指数测试仪测得该阻燃环氧树脂的氧指数值为28% (纯环氧为24.0%)。通过UL-94垂直燃烧测试结果得到,含氮硼锌钴阻燃剂的阻燃环氧树脂的等级为V1。

[0045] 实施例2

[0046] 实施例2与实施例1的区别在于:

[0047] (1) 往反应瓶中加入500mg 2mg/mL的ZIF-8甲醇溶液,用恒压滴液漏斗向反应瓶中

逐滴添加500mg 2mg/mL的TAA甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0048] (2)用恒压滴液漏斗向(1)中所得产物逐滴添加500mg 2mg/mL的TAB甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0049] (3)用恒压滴液漏斗向(2)中所得产物逐滴添加250mg 2mg/mL的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液,常温搅拌反应24h后离心得到最终产物。

[0050] (4)称取37.2g E51双酚A型环氧树脂预聚体升温至60℃,加入含有3.5g氮硼锌钴的阻燃剂的30mL甲醇溶液。在反应瓶中搅拌至透明,然后在真空线中抽干溶剂。按比例加入固化剂4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)搅拌直至完全溶解(E51双酚A型环氧树脂预聚体与4,4'-二氨基二苯甲烷的质量比为4:1)。将加入固化剂以后的环氧树脂倒入模具中,程序升温进行固化。固化后便可以得到低介电常数阻燃电子封装材料;固化过程的升温程序为:120℃固化4h,140℃固化2h,180℃固化2h。

[0051] 利用氧指数测试仪测得该阻燃环氧树脂的氧指数值为31.6%(纯环氧为24.0%)。通过UL-94垂直燃烧测试结果得到,含硼氮锌钴阻燃剂的阻燃环氧树脂的等级为V0。

[0052] 实施例3

[0053] 实施例3与实施例1的区别在于:

[0054] (1)往反应瓶中加入500mg 2mg/mL的ZIF-8甲醇溶液,用恒压滴液漏斗向反应瓶中逐滴添加1g 2mg/mL的TAA甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0055] (2)用恒压滴液漏斗向(1)中所得产物逐滴添加1g 2mg/mL的TAB甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0056] (3)用恒压滴液漏斗向(2)中所得产物逐滴添加500mg 2mg/mL的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液,常温搅拌反应24h后离心得到最终产物。

[0057] (4)称取37.2g E51双酚A型环氧树脂预聚体升温至60℃,加入含有3.5g氮硼锌钴的阻燃剂的30mL甲醇溶液。在反应瓶中搅拌至透明,然后在真空线中抽干溶剂。按比例加入固化剂4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)搅拌直至完全溶解(E51双酚A型环氧树脂预聚体与4,4'-二氨基二苯甲烷的质量比为4:1)。将加入固化剂以后的环氧树脂倒入模具中,程序升温进行固化。固化后便可以得到低介电常数阻燃电子封装材料;固化过程的升温程序为:120℃固化4h,140℃固化2h,180℃固化2h。

[0058] 利用氧指数测试仪测得该阻燃环氧树脂的氧指数值为33.7%(纯环氧为24.0%)。通过UL-94垂直燃烧测试结果得到,含硼氮锌钴阻燃剂的阻燃环氧树脂的等级为V0。

[0059] 实施例4

[0060] 实施例4与实施例1的区别在于:

[0061] (1)往反应瓶中加入500mg 2mg/mL的ZIF-8甲醇溶液,用恒压滴液漏斗向反应瓶中逐滴添加1.5g 2mg/mL的TAA甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0062] (2)用恒压滴液漏斗向(1)中所得产物逐滴添加1.5g 2mg/mL的TAB甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0063] (3)用恒压滴液漏斗向(2)中所得产物逐滴添加750mg 2mg/mL的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液,常温搅拌反应24h后离心得到最终产物。

[0064] (4)称取37.2g E51双酚A型环氧树脂预聚体升温至60℃,加入含有3.5g氮硼锌钴的阻燃剂的30mL甲醇溶液。在反应瓶中搅拌至透明,然后在真空线中抽干溶剂。按比例加入



固化剂4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 搅拌直至完全溶解 (E51双酚A型环氧树脂预聚体与4,4'-二氨基二苯甲烷的质量比为4:1)。将加入固化剂以后的环氧树脂倒入模具中,程序升温进行固化。固化后便可以得到低介电常数阻燃电子封装材料;固化过程的升温程序为:120℃固化4h,140℃固化2h,180℃固化2h。

[0065] 利用氧指数测试仪测得该阻燃环氧树脂的氧指数值为35.2% (纯环氧为24.0%)。通过UL-94垂直燃烧测试结果得到,含氮硼锌钴阻燃剂的阻燃环氧树脂的等级为V0。

[0066] 实施例5

[0067] 实施例5与实施例1的区别在于:

[0068] (1) 往反应瓶中加入500mg 2mg/mL的ZIF-8甲醇溶液,用恒压滴液漏斗向反应瓶中逐滴添加1.5g 2mg/mL的TAA甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0069] (2) 用恒压滴液漏斗向(1)中所得产物逐滴添加1.5g 2mg/mL的TAB甲醇溶液,常温搅拌反应24h。

[0070] (3) 用恒压滴液漏斗向(2)中所得产物逐滴添加750mg 2mg/mL的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液,常温搅拌反应24h后离心得到最终产物。

[0071] (4) 称取37.2g E51双酚A型环氧树脂预聚体升温至60℃,加入含有3.5g氮硼锌钴的阻燃剂的30mL甲醇溶液。在反应瓶中搅拌至透明,然后在真空线中抽干溶剂。按比例加入固化剂4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 搅拌直至完全溶解 (E51双酚A型环氧树脂预聚体与4,4'-二氨基二苯甲烷的质量比为4:1)。将加入固化剂以后的环氧树脂倒入模具中,程序升温进行固化。固化后便可以得到低介电常数阻燃电子封装材料;固化过程的升温程序为:120℃固化4h,140℃固化2h,180℃固化2h。

[0072] 利用氧指数测试仪测得该阻燃环氧树脂的氧指数值为36.3% (纯环氧为24.0%)。通过UL-94垂直燃烧测试结果得到,含氮硼锌钴阻燃剂的阻燃环氧树脂的等级为V0。

[0073] 本领域技术人员可知,当本发明的技术参数在如下范围内变化时,可以预期得到与上述实施例相同或相近的技术效果:

[0074] 一种含氮硼锌钴的阻燃材料,包括含氮硼锌钴的阻燃剂、环氧树脂和固化剂;所述阻燃剂占阻燃材料总质量的1~20wt%,所述环氧树脂和固化剂的质量比为4:1。

[0075] 一种含氮硼锌钴的阻燃材料的制备方法,包括如下步骤:

[0076] 一) 按质量份称取50~99份的环氧树脂预聚体、1~50份的所述含阻燃剂和1~20份的固化剂;

[0077] 二) 在环氧树脂预聚体加入如权利要求8所述含氮硼锌钴的阻燃剂的甲醇溶液,在60℃下抽真空并且搅拌至均一透明;

[0078] 三) 当除去甲醇溶剂后,再向环氧树脂中加入固化剂搅拌至完全溶解,所述固化剂包括4,4'-二氨基二苯甲烷;

[0079] 四) 倒入模具中,程序升温进行固化,即得含氮硼锌钴的阻燃材料;

[0080] 其中,所述程序升温具体为:

[0081] ①100~20℃固化2-4h;

[0082] ②140~150℃固化1-3h;

[0083] ③160~180℃固化1-3h。

[0084] 以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实

施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

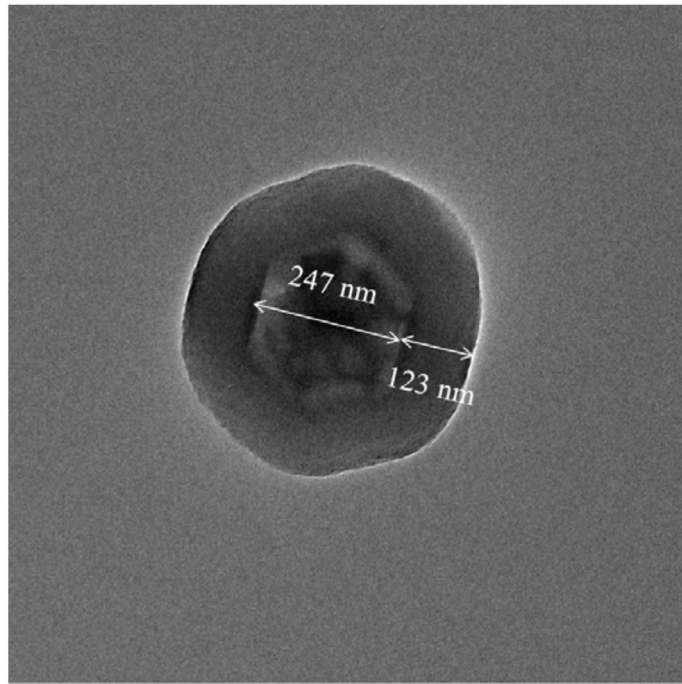


图1