



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102250147 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110127459. 4

(22) 申请日 2011. 05. 17

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5  
号

(72) 发明人 李定华 何兰岚 杨荣杰

(51) Int. Cl.

*C07F 9/6593* (2006. 01)

*C08K 5/544* (2006. 01)

*C08L 23/12* (2006. 01)

*C08K 13/02* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

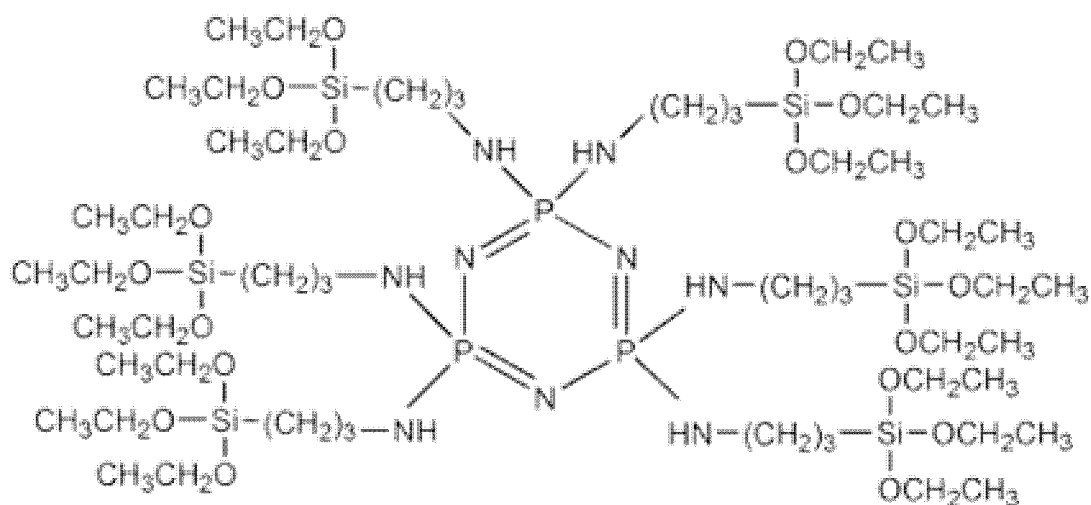
### (54) 发明名称

一种含硅官能团环三磷腈的制备方法和应用

### (57) 摘要

本发明涉及一种含硅官能团环三磷腈的制备方法和应用,具体涉及一种同时含有磷、氮、硅元素的化合物的制备方法和应用,属于阻燃技术领域。将氨丙基三乙氧基硅烷、三乙胺和六氯环三磷腈溶于四氢呋喃溶剂中,加热,反应,过滤,真空干燥,得到含硅官能团环三磷腈;将含硅官能团环三磷腈与聚磷酸铵、聚丙烯、抗氧化剂按照一定的比例复配后挤出注塑得到阻燃聚丙烯。本发明的反应条件温和、易于控制、重复性好、产率高,适合扩大生产;该化合物作为一种协效剂添加到阻燃聚丙烯体系中,可作为阻燃聚丙烯体系的增韧剂和阻燃剂,得到的聚丙烯具有氧指数高、断裂伸长率高的特点。

1. 一种含硅官能团环三磷腈的制备方法,含硅官能团环三磷腈的结构式如式(1)所示:



(1)

其特征在于该方法以氨丙基三乙氧基硅烷和六氯环三磷腈为原料,三乙胺为催化剂,四氢呋喃为反应溶剂,具体步骤为:

1) 将氨丙基三乙氧基硅烷和三乙胺溶于四氢呋喃溶剂中,通入惰性气体,搅拌,加热;  
2) 将六氯环三磷腈溶于四氢呋喃溶剂中,然后加入到步骤1)中的溶液中,加热,反应结束后有沉淀析出,过滤,然后将滤液去除溶剂和多余的三乙胺、真空干燥,得到含硅官能团环三磷腈;

上述步骤1)中的加热温度为 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ ;

上述步骤2)中的加热温度为 $66 \sim 70^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $8 \sim 24\text{h}$ ;

上述步骤2)中六氯环三磷腈与四氢呋喃溶剂的比为 $1\text{g} : 2 \sim 4\text{ml}$ ;

上述步骤1)和步骤2)中的六氯环三磷腈与氨丙基三乙氧基硅烷的摩尔比是 $1 : 6 \sim 9$ ;

上述步骤1)和步骤2)中的六氯环三磷腈与三乙胺的摩尔比是 $1 : 6 \sim 8.2$ ;

上述步骤1)中的氨丙基三乙氧基硅烷和三乙胺的混合物与四氢呋喃溶剂的比为 $1\text{g} : 0.8 \sim 2\text{ml}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种含硅官能团环三磷腈的制备方法,其特征在于:步骤1)中的惰性气体为氩气或氮气。

3. 含硅官能团环三磷腈的应用,其特征在于具体步骤为:将含硅官能团环三磷腈与聚磷酸铵、聚丙烯、抗氧剂按照一定的比例复配后挤出注塑得到阻燃聚丙烯,含硅官能团环三磷腈对聚磷酸铵阻燃聚丙烯起到了协效作用;其中,聚丙烯与含硅官能团环三磷腈和聚磷酸铵的混合物的质量比为 $70 : 30$ ;含硅官能团环三磷腈与聚磷酸铵的质量比为 $2 \sim 8 : 22 \sim 28$ ;抗氧剂占含硅官能团环三磷腈、聚磷酸铵和聚丙烯三者质量和的 $0.3\% \sim 0.6\%$ ;其中,抗氧剂为1010抗氧剂和168抗氧剂的混合物,1010抗氧剂与168抗氧剂的质量比为 $1 : 2 \sim 4$ 。

## 一种含硅官能团环三磷腈的制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含硅官能团环三磷腈的制备方法和应用,具体涉及一种同时含有磷、氮、硅元素的化合物的制备方法和应用,属于阻燃技术领域。

### 背景技术

[0002] 磷元素是一种公认的阻燃元素,目前常用的无卤阻燃剂很多都是含磷阻燃剂。六氯环三磷腈是一种环状磷腈,同时含有磷、氮元素,且含磷量高,它本身具有较高的热稳定性,它和它的衍生物在聚合物材料中已经有了广泛的应用。氨丙基三乙氧基是一种聚合物加工中常用的硅烷偶联剂,它是一种可以把两种不同性质的物质通过化学或物理作用结合起来的一种改善型助剂。两者在一定条件下发生亲核取代反应,生成的化合物不仅含有具有阻燃功能的磷腈环,而且还能起到提高某些无机填料与高分子材料的相容性的作用。

[0003] Carols 和 Andreas 在甲苯溶液中合成了上述物质,但产率较低(82%),分别用作了纳米材料的前驱体和涂层。该物质在阻燃领域的应用未见任何报道。

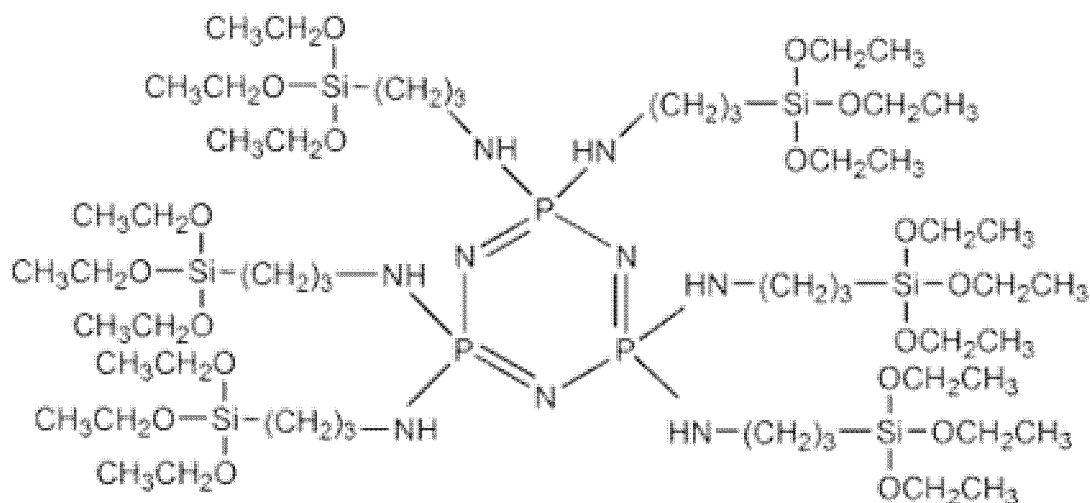
### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决现有技术中合成上述物质产率低的问题,提出一种含硅官能团环三磷腈的制备方法和应用。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0006] 本发明的一种含硅官能团环三磷腈的制备方法,含硅官能团环三磷腈以环三磷腈为中心结构,氨丙基三乙氧基硅烷分别与环三磷腈上的六个氯原子反应形成星型结构,其结构式如式(1)所示:

[0007]



[0008] 该方法以氨丙基三乙氧基硅烷和六氯环三磷腈为原料,以三乙胺为催化剂,四氢呋喃为反应溶剂,在一定的温度下,使氨丙基三乙氧基硅烷和六氯环三磷腈发生亲核取代反应,经过一段时间反应后,从反应混合物中收集含有机硅基团的磷腈化合物,具体步骤

为：

[0009] 1) 将氨丙基三乙氧基硅烷和三乙胺溶于四氢呋喃溶剂中, 通入惰性气体, 搅拌, 加热;

[0010] 2) 将六氯环三磷腈溶于四氢呋喃溶剂中, 然后加入到步骤 1) 中的溶液中, 加热, 反应结束后有沉淀析出, 过滤, 然后将滤液去除溶剂和多余的三乙胺、真空干燥, 得到含硅官能团环三磷腈;

[0011] 上述步骤 1) 中的惰性气体为氩气或氮气, 优选氩气; 加热温度为  $60 \sim 65^{\circ}\text{C}$ ;

[0012] 上述步骤 2) 中的加热温度为  $66 \sim 70^{\circ}\text{C}$ , 反应时间为  $8 \sim 24\text{h}$ ;

[0013] 上述步骤 2) 中六氯环三磷腈与四氢呋喃溶剂的比为  $1\text{g} : 2 \sim 4\text{ml}$ ;

[0014] 上述步骤 1) 和步骤 2) 中的六氯环三磷腈与氨丙基三乙氧基硅烷的摩尔比是  $1 : 6 \sim 9$ ;

[0015] 上述步骤 1) 和步骤 2) 中的六氯环三磷腈与三乙胺的摩尔比是  $1 : 6 \sim 8.2$ ;

[0016] 上述步骤 1) 中的氨丙基三乙氧基硅烷和三乙胺的混合物与四氢呋喃溶剂的比为  $1\text{g} : 0.8 \sim 2\text{ml}$ 。

[0017] 本发明的含硅官能团环三磷腈的应用, 具体步骤为: 将含硅官能团环三磷腈与聚磷酸铵、聚丙烯、抗氧化剂按照一定的比例复配后挤出注塑得到阻燃聚丙烯。结果表明, 含硅官能团环三磷腈对聚磷酸铵阻燃聚丙烯起到了协效作用, 提高了氧指数, 改善了加工性能。

[0018] 上述的阻燃聚丙烯中, 聚丙烯与含硅官能团环三磷腈和聚磷酸铵的混合物的质量比为  $70 : 30$ ; 含硅官能团环三磷腈与聚磷酸铵的质量比为  $2 \sim 8 : 22 \sim 28$ ; 抗氧化剂占含硅官能团环三磷腈、聚磷酸铵和聚丙烯三者质量之和的  $0.3\% \sim 0.6\%$ ; 其中, 抗氧化剂为 1010 抗氧化剂和 168 抗氧化剂的混合物, 1010 抗氧化剂与 168 抗氧化剂的质量比为  $1 : 2 \sim 4$ 。

[0019] 有益效果

[0020] 本发明的反应条件温和、易于控制、重复性好、产率高, 适合扩大生产; 该化合物作为一种协效剂添加到阻燃聚丙烯体系中, 可作为阻燃聚丙烯体系的增韧剂和阻燃剂, 得到的聚丙烯具有氧指数高、断裂伸长率高的特点。

## 具体实施方式

[0021] 下面通过实施例对本发明作进一步说明, 但实施例并不限制本发明的保护范围。

[0022] 实施例 1

[0023] 1) 将  $14.61\text{g}$  氨丙基三乙氧基硅烷和  $7.28\text{g}$  三乙胺加入到  $20\text{ml}$  四氢呋喃溶剂中, 搅拌混合均匀, 通入氩气, 缓慢加热至  $60^{\circ}\text{C}$ ;

[0024] 2) 将  $3.48\text{g}$  六氯环三磷腈溶于  $10\text{ml}$  四氢呋喃溶剂中, 磁力搅拌使其充分溶解, 然后滴加到步骤 1) 中的溶液中, 逐渐生成白色沉淀, 滴加时间为  $30\text{min}$ , 在  $67^{\circ}\text{C}$  条件下反应  $10\text{h}$ ; 反应结束后将得到的产物抽滤除去生成的白色三乙胺盐酸盐, 再将滤液再真空旋蒸, 除去四氢呋喃溶剂与多余的三乙胺, 得到含硅官能团环三磷腈, 为浅黄绿色液体, 产率为  $90.4\%$ 。

[0025] 含有机硅基团的磷腈化合物的谱图数据为:

[0026] FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ):  $3235(-\text{NH})$ ,  $1190(\text{P}=\text{N})$ ,  $749(\text{P}-\text{N})$ ;  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta, \text{ppm}, \text{TMS})$ :  $1.238(9\text{H}, (-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)$ ,  $3.833(6\text{H}, (-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)$ ,  $1.87(\text{H}, -\text{NH})$ 。

[0027] 将上述合成的8g含硅官能团环三磷腈、22g聚磷酸铵和70g聚丙烯复配,然后加入0.1g 1010抗氧剂和0.2g 168抗氧剂,挤出温度条件为165℃、170℃、175℃、180℃、175℃、170℃,注塑温度条件为190℃、195℃、200℃、195℃、190℃,得到阻燃聚丙烯测试样条。

[0028] 按GB/T1040.2-2006,用电子拉力试验机表征其力学性能,断裂伸长率为83.36%,按照GB/T2046.2-2009,用氧指数仪表征其极限氧指数,极限氧指数为26.5%。

[0029] 实施例2

[0030] 1) 将15.49g氨丙基三乙氧基硅烷和7.28g三乙胺加入到20ml四氢呋喃溶剂中,搅拌混合均匀,通入氩气,缓慢加热至60℃;

[0031] 2) 将3.47g六氯环三磷腈溶于10ml四氢呋喃溶剂中,磁力搅拌使其充分溶解,然后滴加到步骤1)中的溶液中,逐渐生成白色沉淀,滴加时间为30min,在67℃条件下反应10h;反应结束后将得到的产物抽滤除去生成的白色三乙胺盐酸盐,再将滤液再真空旋蒸,除去四氢呋喃溶剂与多余的三乙胺,得到含硅官能团环三磷腈,为浅黄绿色液体,产率为93.5%。

[0032] 将上述合成的6g含硅官能团环三磷腈、24g聚磷酸铵和70g聚丙烯复配,然后加入0.1g 1010抗氧剂和0.2g 168抗氧剂,挤出温度条件为165℃、170℃、175℃、180℃、175℃、170℃,注塑温度条件为190℃、195℃、200℃、195℃、190℃,得到阻燃聚丙烯测试样条。

[0033] 按GB/T1040.2-2006,用电子拉力试验机表征其力学性能,断裂伸长率为84.89%,按照GB/T2046.2-2009,用氧指数仪表征其极限氧指数,极限氧指数为23.9%。

[0034] 实施例3

[0035] 1) 将14.60g氨丙基三乙氧基硅烷和8.11g三乙胺加入到20ml四氢呋喃溶剂中,搅拌混合均匀,通入氩气,缓慢加热至60℃;

[0036] 2) 将3.48g六氯环三磷腈溶于10ml四氢呋喃溶剂中,磁力搅拌使其充分溶解,然后滴加到步骤1)中的溶液中,逐渐生成白色沉淀,滴加时间为30min,在67℃条件下反应10h;反应结束后将得到的产物抽滤除去生成的白色三乙胺盐酸盐,再将滤液再真空旋蒸,除去四氢呋喃溶剂与多余的三乙胺,得到含硅官能团环三磷腈,为浅黄绿色液体,产率为91.4%。

[0037] 将上述合成的4g含硅官能团环三磷腈、26g聚磷酸铵和70g聚丙烯复配,然后加入0.1g 1010抗氧剂和0.2g 168抗氧剂,挤出温度条件为165℃、170℃、175℃、180℃、175℃、170℃,注塑温度条件为190℃、195℃、200℃、195℃、190℃,得到阻燃聚丙烯测试样条。

[0038] 按GB/T1040.2-2006,用电子拉力试验机表征其力学性能,断裂伸长率为80.44%,按照GB/T2046.2-2009,用氧指数仪表征其极限氧指数,极限氧指数为21.5%。