



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110128362 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201910436785.X

(22)申请日 2019.05.24

(71)申请人 华北理工大学

地址 063210 河北省唐山市曹妃甸区唐山
湾生态城渤海大道21号

(72)发明人 于守武 石鹏翔 肖淑娟 赵泽文
霍晓文 王悦

(51)Int.Cl.

C07D 251/70(2006.01)

C08L 23/12(2006.01)

C08K 3/32(2006.01)

C08K 5/3492(2006.01)

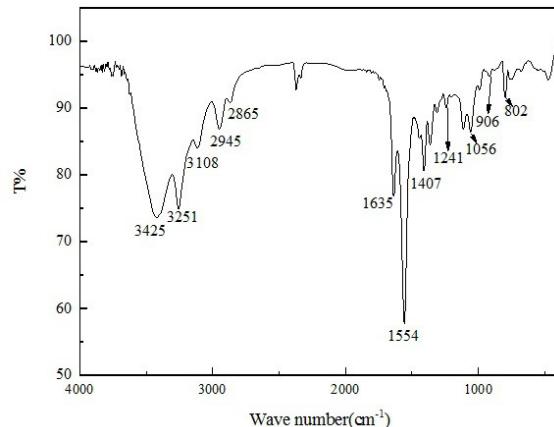
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

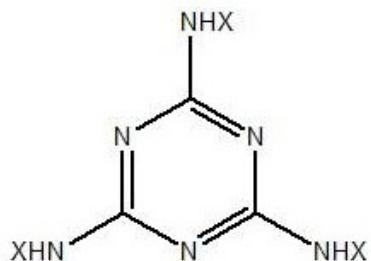
一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂及其制备方
法和阻燃复合材料

(57)摘要

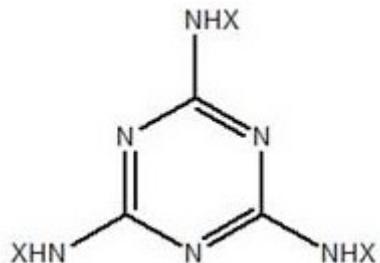
本发明提供一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂
及其制备方法和阻燃复合材料,采用三段升温
法,在0~10℃加入三聚氯氰与溶剂,然后缓慢加
入一元醇胺化合物溶液和缚酸剂,搅拌40min~
1.5h;升温至45~65℃,滴加一元醇胺化合物溶液
和缚酸剂,搅拌1.5~3h;升温至90~110℃,继续滴
加一元醇胺化合物溶液和缚酸剂,搅拌1.5~
3.5h;待溶液温度降至40℃时,倒入旋蒸瓶中,在
45℃的蒸发器中旋蒸30min。抽滤、洗涤、干燥和
粉碎后即得到成炭剂。本发明优点在于无毒、成
本低、热稳定性高、不易水解、对阻燃基体的力学
性能损伤小等,合成工艺简便,易于批量生产,可
用于聚丙烯(PP)、尼龙-66(PA-66)等材料的阻燃
成炭剂。该成炭剂的结构式如下式所示:



A
CN 110128362



1. 一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂, 其特征在于: 所述三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的结构通式如下式:



其中, X为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

2. 如权利要求1所述一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的制备方法, 其特征在于: 包括如下步骤:

(1) 将三聚氯氰和溶剂加入反应釜中, 搅拌至混合均匀, 然后一元醇胺化合物溶液与缚酸剂缓慢加入反应釜中, 反应温度控制在 $0\sim 10^\circ\text{C}$, 时间40min~1.5h;

(2) 将温度升至 $45\sim 65^\circ\text{C}$ 之间, 取一元醇胺化合物溶液和缚酸剂混合均匀后, 逐滴加入反应釜中, 反应时间为1.5~3h;

(3) 将温度升高至 $90\sim 110^\circ\text{C}$, 取一元醇胺化合物溶液和缚酸剂混合均匀后, 逐滴加入反应釜中, 反应时间为1.5~3.5h;

(4) 反应停止, 待溶液温度降至 40°C 时, 倒入旋蒸瓶中, 在 45°C 的蒸发器中旋蒸30min;

(5) 最后进行抽滤、洗涤、干燥和粉碎后即得到一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂;

所述三嗪系膨胀型阻燃成炭剂原料摩尔比为: 三聚氯氰: 一元醇胺化合物 = 1:1.2~1.5。

3. 如权利要求2所述一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的制备方法, 其特征在于: 所述一元醇胺化合物为正丙醇胺。

4. 如权利要求2所述一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的制备方法, 其特征在于: 所述溶剂为丙酮。

5. 如权利要求2所述一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的制备方法, 其特征在于: 所述的缚酸剂为碳酸钠。

6. 如权利要求2所述一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(5)中干燥分为初干燥和再干燥, 初干燥条件为 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 鼓风干燥5h至8h, 再干燥条件为 60°C 真空干燥1h至2h, 以达到最佳干燥效果。

7. 一种阻燃复合材料, 其特征在于: 将权利要求1所述一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂与聚磷酸铵APP以1:2比例复配为膨胀型阻燃剂IFR, 然后将IFR以不同的百分数添加到PP中制成阻燃复合材料。

8. 如权利要求7所述的一种阻燃复合材料, 其特征在于: 所述IFR添加量为25wt.%。

一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂及其制备方法和阻燃复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于高分子阻燃材料技术领域,涉及一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂及其制备方法和阻燃复合材料。

背景技术

[0002] 我国对聚丙烯(PP)塑料的使用在全球最高,同时PP易燃的特点制约着其更广泛的应用。随着人们对阻燃剂的要求越来越高,新型的膨胀型阻燃剂IFR也就应运而生,IFR具有无卤、低烟、低毒、无腐蚀性气体产生等优点。成炭剂是IFR体系的重要组成部分,近几年开发性能更加优良的成炭剂,成为国内外研究的热点之一,其中三嗪系成炭剂是一种新型高效、无卤阻燃剂,其主体碳-氮相间的三嗪环状结构具有良好的稳定性,且由于三嗪环上的三个氯原子的反应活性,随反应程度的不同而不同,故可使用不同试剂与其在不同温度下进行取代反应,制备多种三嗪系衍生物。此类三嗪系衍生物是性能优良的成炭剂,在阻燃复合材料受热时,于材料表面形成致密的炭层,具有良好的阻燃性能,拥有广阔的发展前景。

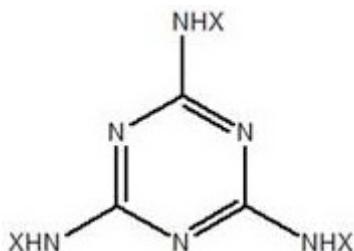
[0003] 本发明的成炭剂为新型的三嗪系膨胀型阻燃成炭剂,具有良好的成炭效果。申请号为201610368748.6的中国专利《一种含多羟基的三嗪环成炭剂的制备方法》,申请号为201510115571.4的中国专利《一种超支化三嗪成炭剂及其制备方法》,上述专利公开的制备方法虽然取得了一些效果,但是合成反应时间长,反应不连续,制得的成炭剂热稳定性差。发明内容

本发明专利针对传统三嗪系成炭剂的自身问题,目的之一是提供一种兼具碳源和气源两种作用,具有高阻燃性、高成炭率、良好相容性的新型三嗪系膨胀型阻燃成炭剂。

[0004] 本发明目的之二是针对成炭剂制备过程出现的问题,提供一种制备原理清晰、合成工艺简单的上述新型三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的制备方法。

[0005] 本发明目的之三是提供一种有效的阻燃复合材料。

[0006] 为解决上述问题,本发明采用如下技术方案:一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂,所述三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的结构通式如下式:



其中,X为CH₂CH₂CH₂OH。

[0007] 一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的制备方法,其中:包括如下步骤:

(1)将三聚氯氰和溶剂加入反应釜中,搅拌至混合均匀,然后一元醇胺化合物溶液与缚酸剂缓慢加入反应釜中,反应温度控制在0~10℃,时间40min~1.5h;

(2)将温度升至45~65℃之间,取一元醇胺化合物溶液和缚酸剂混合均匀后,逐滴加入反应釜中,反应时间为1.5~3h;

(3) 将温度升高至90~110℃,取一元醇胺化合物溶液和缚酸剂混合均匀后,逐滴加入反应釜中,反应时间为1.5~3.5h;

(4) 反应停止,待溶液温度降至40℃时,倒入旋蒸瓶中,在45℃的蒸发器中旋蒸30min;

(5) 最后进行抽滤、洗涤、干燥和粉碎后即得到一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂;

所述三嗪系膨胀型阻燃成炭剂原料摩尔比为:三聚氯氰:一元醇胺化合物= 1:1.2~1.5。

[0008] 进一步的所述一元醇胺化合物为正丙醇胺。

[0009] 进一步的所述溶剂为丙酮。

[0010] 进一步的所述的缚酸剂为碳酸钠。

[0011] 进一步的所述步骤(5)中干燥分为初干燥和再干燥,初干燥条件为60~70℃鼓风干燥5h至8h,再干燥条件为60℃真空干燥1h至2h,以达到最佳干燥效果。

[0012] 一种阻燃复合材料,将权利要求1所述一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂与聚磷酸铵APP以1:2比例复配为膨胀型阻燃剂IFR,然后将IFR以不同的百分数添加到PP中制成阻燃复合材料。IFR添加量为25wt.%。

[0013] 本发明的有益效果:三聚氯氰(CYC)有一个碳氮相间的稳定的杂环,杂环上三个氯原子的活性不同。第一个氯原子在0~10℃即可发生取代反应,第二个氯原子在45~65℃时可发生反应,最后一个氯原子在90~110℃时才能发生取代反应。利用此特性采用三段升温法制备的三嗪系膨胀型阻燃成炭剂具有无毒、成本低、热稳定性高、不易水解、对阻燃基体的力学性能损伤小等优点,可用于聚丙烯(PP)、尼龙-66(PA-66)等材料的阻燃成炭剂,合成工艺简便易于批量生产。

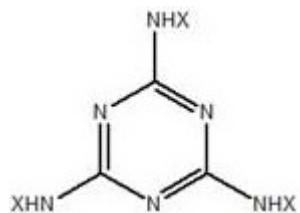
附图说明

[0014] 图1为本发明提供的实施例2三嗪系膨胀型阻燃成炭剂红外光谱测试图。

[0015] 图2为本发明提供的实施例2三嗪系膨胀型阻燃成炭剂TGA与DTG测试图。

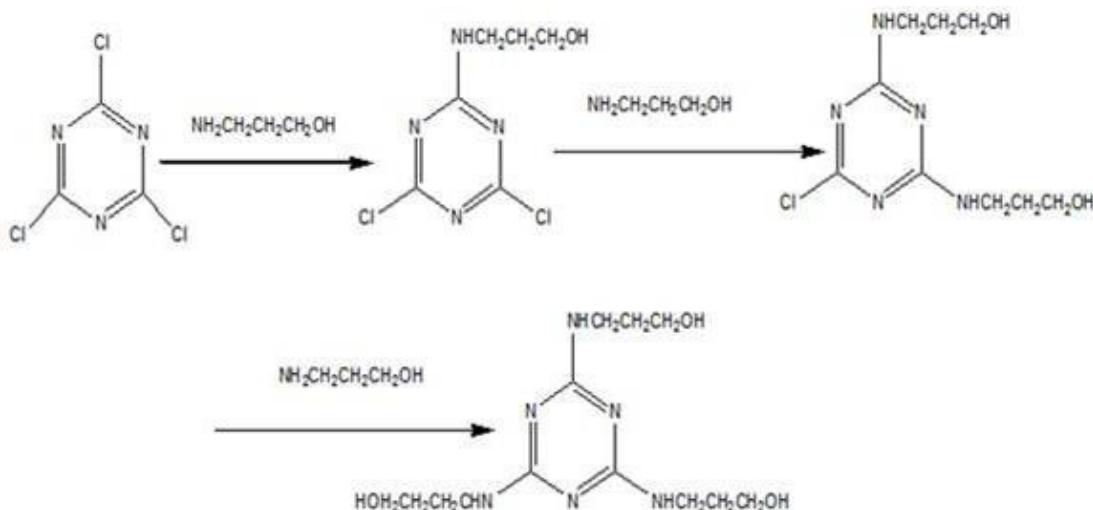
具体实施方式

[0016] 实施例1:一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂,其特征在于:所述三嗪系膨胀型阻燃成炭剂的结构通式如下式:



其中,X为CH₂CH₂CH₂OH。

[0017] 本发明反应原理参照如下反应方程式:



实施例2:制备一种三嗪系膨胀型阻燃成炭剂包括如下步骤:称取18.45g三聚氯氰放入250mL的四口烧瓶中,向其中加入80mL丙酮,将装置置于恒温水浴中,控制溶液温度0~10℃本实施例为5℃,使用电动搅拌桨进行搅拌;将22.54mL正丙醇胺和6.35g碳酸钠加入到75mL去离子水中,充分搅拌至全部溶解,量取30mL配好的混合溶液放入恒压漏斗中,以2滴/秒的速度滴加到三聚氯氰的丙酮溶液中,在通风橱中连续反应1h;将装置置于恒温水浴锅中,控制温度45~65℃之间本实施例为55℃,安装冷凝回流装置;量取25mL的正丙醇胺和碳酸钠的混合溶液,滴加到烧瓶中,速度控制在1滴/秒,在通风橱中连续反应2h;将温度升高到90~110℃之间本实施例升高至95℃,将剩余的正丙醇胺和碳酸钠的混合溶液以1滴/秒的速度滴加到烧瓶中,反应2h后,得到白色悬浮液;待悬浮液温度降至40℃时,倒入500mL的旋蒸瓶中,在45℃的蒸发器中旋蒸30分钟;待悬浮液冷却至室温后进行真空抽滤,用去离子水洗涤3次,得到白色粉末;将样品置于干燥箱中烘干,得到新型三嗪系膨胀型阻燃成炭剂;失重率5%时的分解温度为275.0℃,在700℃时,目标产物残碳率达到18.00%。

[0018] 如图1所示,其中:①3425cm⁻¹和3251cm⁻¹对应O-H键和N-H键的伸缩振动;

②3108cm⁻¹和2945cm⁻¹对应亚甲基的伸缩振动;

③1635 cm⁻¹和1554cm⁻¹对应C=N键的伸缩振动;

④1407cm⁻¹对应C-H键的弯曲振动;

⑤1241cm⁻¹对应C-N-C键的伸缩振动;1056cm⁻¹对应C-O的振动吸收峰;

⑥906cm⁻¹对应三嗪结构中少量未反应的C-Cl键的振动吸收峰;

⑦802cm⁻¹对应三嗪环的振动吸收峰。

[0019] 如图2所示,该三嗪系膨胀型阻燃成炭剂300℃时质量损失为wt.10%。在700℃时,残炭率为18%。

[0020] 实施例3:将制备的三嗪系膨胀型阻燃成炭剂与聚磷酸铵APP以1:2比例复配为膨胀型阻燃剂IFR,复配比例如表1所示,共混物总质量为50g。IFR研磨均匀后与PP一起熔融共混,制得阻燃复合材料。当IFR添加量为25wt.%时,阻燃复合材料垂直燃烧可以达到UL-94 V0级,极限氧指数LOI为33.5%。

[0021] 表1阻燃复合材料配比表

组别	PP 质量(g)	IFR 质量(g)	IFR 质量百分数(%)
PP-0	50.0	0.0	0
PP-1	45.0	5.0	10
PP-2	42.5	7.5	15
PP-3	40.0	10.0	20
PP-4	37.5	12.5	25
PP-5	35.0	15.0	30

表2 阻燃复合材料样条氧指数数据表

组别	PP-0	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5
氧指数(%)	18.0	24.5	26.8	29.7	33.5	36.4
材料品级	易燃	可燃	可燃	难燃	难燃	难燃

纯PP的极限氧指数较低,在空气中极易燃烧,当添加阻燃剂后,阻燃复合材料的氧指数提高,且随着阻燃剂含量的增加而增加。当阻燃复合材料中的IFR的质量分数为25%时,氧指数为33.5%,达到难燃级别。由此表明,该阻燃剂对PP复合材料具有良好的阻燃效果。

[0022] 阻燃复合材料垂直燃烧品级如表3所示。

[0023] 表3 阻燃复合材料垂直燃烧品级表

组别	PP-0	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5
品级	无级别	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0

当PP中不添加IFR时,施焰10s后离火,纯PP样条充分燃烧不熄灭且伴有严重的熔滴现象,纯PP样条燃烧无级别;随着IFR的含量增加,复合材料的余焰燃烧时间明显缩短,当IFR的添加量分别为10%、15%和20%时,样条燃烧时间随阻燃剂加入量的增加而缩短;当IFR的添加量达到25%及以上时,阻燃复合材料两次燃烧时间均小于10s,且燃烧过程中无熔滴现象,阻燃复合材料的垂直燃烧等级为UL-94 V-0级别。综上,三嗪系膨胀型阻燃成炭剂和APP复配的膨胀型阻燃剂具有良好的阻燃效果,使得PP的阻燃性能有效提高。

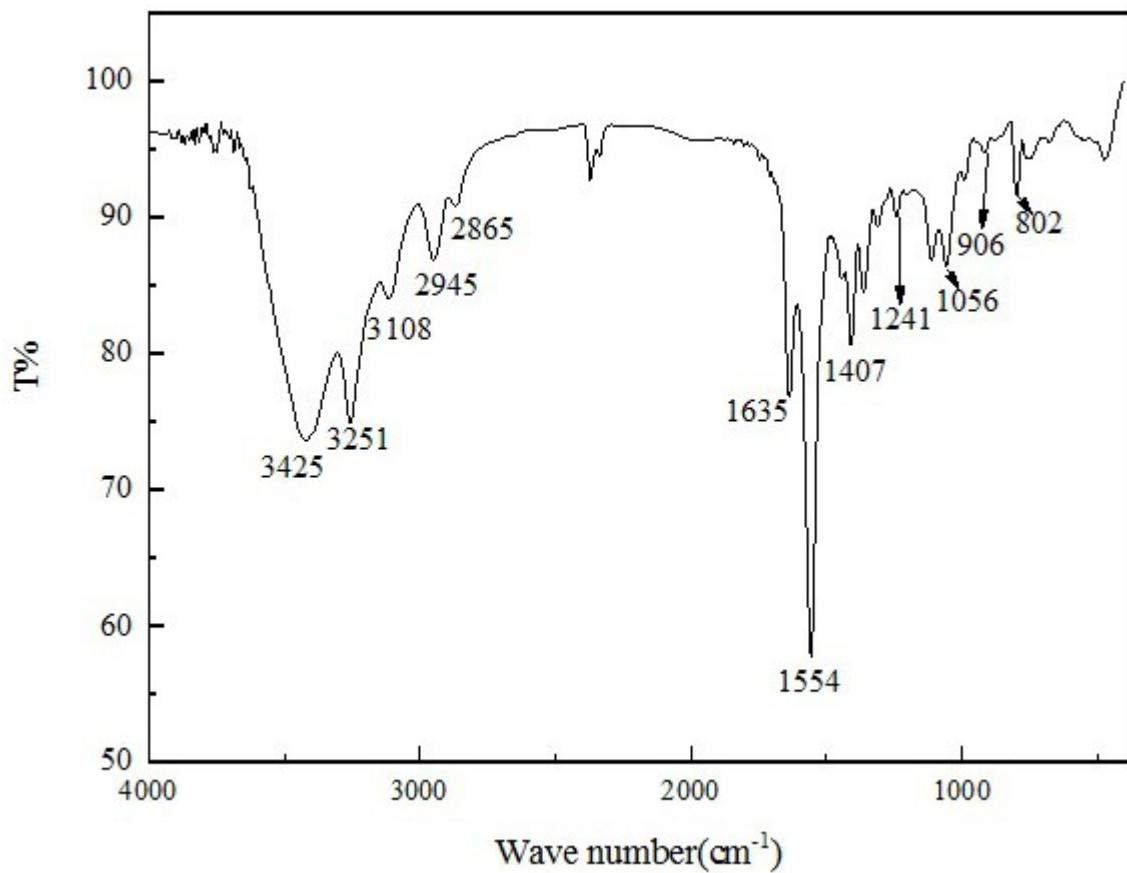


图1

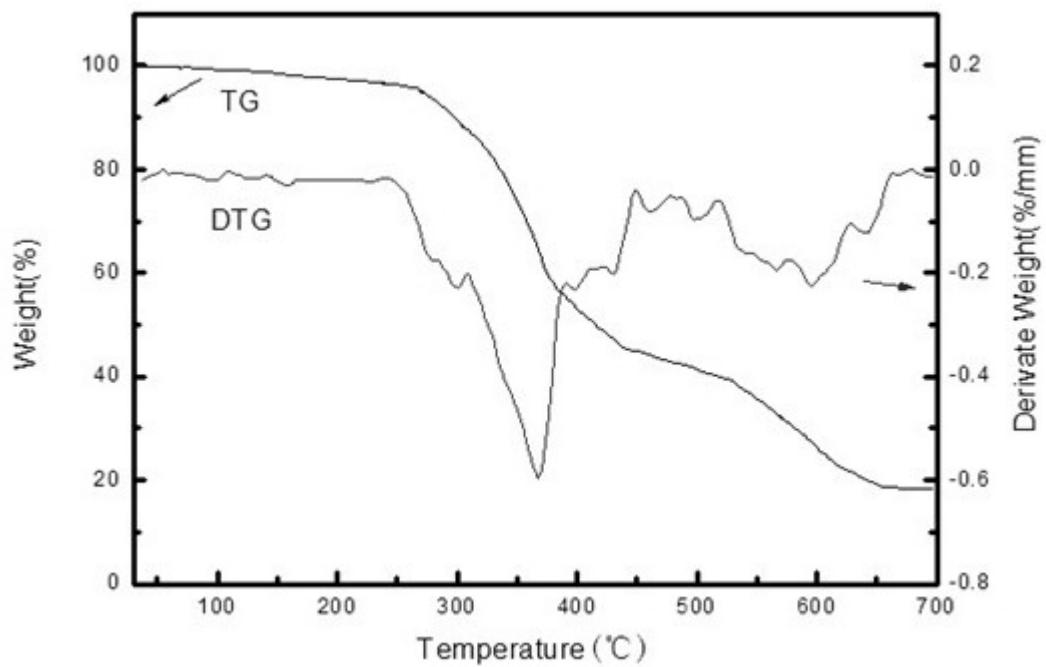


图2