



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103387757 B

(45) 授权公告日 2016.02.10

(21) 申请号 201310315290.4

(22) 申请日 2013.07.25

(73) 专利权人 北京市建筑工程研究院有限责任公司

地址 100039 北京市海淀区复兴路 34 号

(72) 发明人 董全霄 王万金 贺奎 杨辉  
邹美帅 樊勇 朱宁 夏义兵  
吴敬朋 袁振 杨荣杰 何吉宇

US 2002077407 A1, 2002.06.20,

CN 101845241 A, 2010.09.29,

CN 102127237 A, 2011.07.20,

US 2005014867 A1, 2005.01.20,

CN 101168607 A, 2008.04.30,

CN 102336926 A, 2012.02.01,

审查员 魏燕

(51) Int. Cl.

C09C 1/40(2006.01)

C09C 3/12(2006.01)

C09C 3/08(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102963898 A, 2013.03.13,

JP H03258861 A, 1991.11.19,

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种超临界中水滑石接枝阻燃剂的制备方法

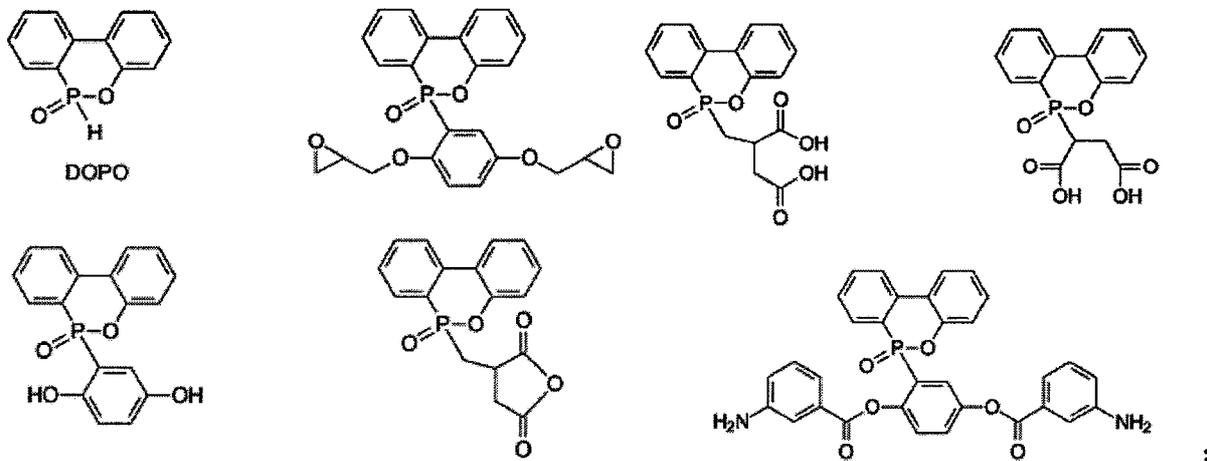
(57) 摘要

本发明属于有机功能分子修饰的水滑石领域,特别涉及到表面接枝有机磷类杂环化合物的水滑石及其制备方法。本发明的方法是在超临界二氧化碳中以硅烷偶联剂为桥联,将有机磷类杂环化合物化学接枝到水滑石表面,其中硅烷偶联剂占表面接枝有机功能分子的水滑石总量的 0.1wt%~50wt%,有机磷类杂环化合物占 0.1wt%~50wt%,余量为水滑石。本发明的表面接枝有机功能分子的水滑石可作为功能助剂,添加到聚烯烃、聚酯、环氧树脂、粘结剂、涂料、橡胶或纤维等高分子材料中,用于提高制备所得上述材料的抗热老化性、抗光老化性、耐热性、透明性及阻燃性能等。

CN 103387757 B

1. 一种超临界中水滑石接枝阻燃剂的制备方法,其特征是:在水滑石的表面接枝有硅烷偶联剂,并通过硅烷偶联剂作为桥联,接枝有机磷杂环化合物,其中硅烷偶联剂占表面接枝有机功能分子的水滑石总量的 0.1wt%~50wt%,有机磷杂环化合物占表面接枝有机功能分子的水滑石总量的 0.1wt%~50wt%,余量为水滑石;

所述的有机磷杂环化合物具有如下结构式之一:



具体步骤为:

以原料水滑石的质量份数为基准

a. 将 100 质量份数的原料水滑石、5-20 质量份数的桥联分子、5-20 质量份数的阻燃剂同时加入超临界二氧化碳反应装置中;

b. 向超临界流体反应装置中通入超临界二氧化碳,持续搅拌,反应一定时间后,泄压,得到阻燃剂接枝改性的水滑石。

2. 根据权利要求 1 所述的一种超临界中水滑石接枝阻燃剂的制备方法,其特征是:所述的水滑石的粒径为 0.1~100 μm。

3. 根据权利要求 1 所述的一种超临界中水滑石接枝阻燃剂的制备方法,其特征是:所述的硅烷偶联剂分子中至少含有一个可反应性基团,所述可反应性基团选自乙烯基、乙炔基、异氰酸酯基、环氧基、氨基、羧基或卤原子的一种。

## 一种超临界中水滑石接枝阻燃剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机功能分子修饰的水滑石领域,特别涉及到在超临界二氧化碳中实现表面接枝含磷阻燃剂的水滑石的制备方法。

### 背景技术

[0002] 为了增加高分子材料的阻燃性能,往往向其中添加大量的有机和无机阻燃剂,但将这些有机或无机阻燃剂通过常规物理混合方式加入到高分子材料基体中会降低材料的综合性能,而将无机填料与有机功能助剂通过化学键合,则可以大大降低填料的使用量,提高材料的综合性能。

[0003] 将一定尺度的无机填料如水滑石、蒙脱石、碳酸钙、蛭石、水滑石、氧化锌、二氧化钛、氧化铁等加入到聚合物基体中时,可以赋予聚合物材料优异的性能,是聚合物复合材料发展的重要方向。当填料的尺度达到纳米尺度,在将纳米粒子填料加入到聚合物中时,因填料粒子特有的小尺寸效应、表面效应和量子隧道效应,不仅可以改善聚合物的强度、韧性、刚性,聚合物还有可能获得优异的透光性、阻隔性、阻燃性、耐热性、导电性、杀菌防霉性、吸波性、防辐射性等功能。

[0004] 水滑石作为一种无机填料应用于聚合物中,可提高聚合物的综合性能,但由于其表面羟基和不饱和残键存在,表现出很强的亲水性,与聚合物复合时相容性差,难以均匀分散,因此必须要对水滑石进行表面处理,如使用硅烷偶联剂处理(美国专利 US6809149B2),表面活性剂处理,表面接枝处理,低聚物和大分子包覆处理等,使其表面表现为疏水性,解决与聚合物的相容性问题。

[0005] 有机功能助剂如阻燃剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、热稳定剂、抗静电剂等添加可以提高聚合物的综合使用性能,而通常使用的功能助剂多为分子量较低的化合物,其热稳定性低、耐抽提性较差,随着时间的延长会缓慢迁移到材料表面,对环境造成二次污染,而且影响了其在聚合物中的作用效率。当今的发展趋势是制备理想分子量的功能助剂,如将功能助剂接枝到高分子链上(美国专利 US6936659B2 :polymer-bonded functional agents),降低功能助剂的流失,这种对工艺要求较高;通过硅烷偶联剂将阻燃剂接枝到无机粒子表面可以大大提高阻燃效率,但此种方法阻燃剂在粒子表面的接种率低,而且通常须在甲苯、二甲苯、二氯甲烷等环境不友好的溶剂中进行接枝反应,尚未发现既能提高阻燃剂在无机粒子表面接枝率,又能在环境友好型条件下实现的方法。

[0006] 我们注意到,迄今为止的文献报道中,功能纳米粒子与阻燃剂的表面接枝均在有机溶剂介质中制备,其接枝率低、有机溶剂易挥发,环境不友好。因此选择既环境友好又可提高阻燃剂接枝率的反应介质来制备具有阻燃功能的纳米粒子是开发添加型纳米阻燃剂的关键。超临界流体是温度和压力同时高于其临界值的流体,具有表面张力为零、粘度低、扩散系数大等优点,其应用范围越来越广泛。二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的临界条件温和(T<sub>c</sub> = 31.1℃, P<sub>c</sub> = 7.38MPa),因此在室温附近即可实现超临界操作,同时CO<sub>2</sub>还具有无毒、廉价、不燃和环境友好等优点,目前超临界CO<sub>2</sub>研究最多和最深入,应用也最为广泛。使用超临界CO<sub>2</sub>最有

利的特性是所有反应物可以处于均一相态中,可以消除多相体系中遇到的物料传递阻力的问题,提高传质速率,有利于提高反应速率。化学反应在超临界条件下进行,可以结合超临界二氧化碳压力可调和反应后产物易于分离这两方面的优点。超临界 CO<sub>2</sub> 可以作为纳米粒子表面改性的介质,偶联剂和纳米粒子在超临界 CO<sub>2</sub> 介质中反应,偶联剂的接枝率明显高于常规有机溶剂介质。

[0007] 水滑石兼具氢氧化镁和氢氧化铝的化学特性,富含羟基,在燃烧时吸收热量,释放水分,抑制烟的生成。当水滑石以纳米片层的形式分散在聚合物中时,燃烧过程中会形成致密的纳米结构炭层,该炭层可阻止燃烧时降解产物的逸出,并起到隔热、隔氧的作用,从而在固相中起到阻燃作用。但由于水滑石表面富含羟基,与聚合物共混会形成相分离的混合物,因此需要对水滑石进行有机修饰,使其均匀分散在聚合物基体中,使层状纳米粒子的优异的性能在复合材料中得到体现,从而得到性能优异的聚合物纳米复合材料。水滑石的有机修饰主要包括插层改性和表面接枝改性,两种方法并用可显著提高粒子在基体中的分散性,改善纳米粒子与基体的界面性能。将含有官能团如醇、酸、胺、环氧类的化合物改性剂或偶联剂引入到水滑石表面,或采用接枝聚合的方法,可将聚合物接枝到水滑石粒子表面,达到有机改性的目的。向水滑石表面接枝硅烷偶联剂操作简便,可通过改变反应条件如反应介质、温度、催化剂等得到表面官能团可控的功能纳米粒子,而且硅烷偶联剂可以有效调节纳米粒子与聚氨酯的界面性能,改善纳米粒子的分散性、增加泡孔密度,提高闭孔率,降低材料的导热系数。硅烷偶联剂改性的水滑石具有很强的化学反应能力和丰富的化学反应性,可用作中间产物再与阻燃剂反应,从而制备添加型功能纳米阻燃剂。

## 发明内容

[0008] 本发明的目的在于将水滑石粒子与具有较高的热稳定性、抗氧化性、及优良的耐水性和无毒的有机磷类杂环化合物通过化学键结合,提供表面接枝有机功能分子的水滑石,扩大有机磷类杂环化合物的应用领域,使其在聚烯烃、聚酯、环氧树脂、粘结剂、涂料、橡胶、纤维中得到广泛的应用。

[0009] 本发明的另一目的是提供表面接枝有机功能分子的水滑石的制备方法。

[0010] 本发明的再一目的是提供表面接枝有机功能分子的水滑石的用途,将表面接枝有机功能分子的水滑石应用于聚合物中。

[0011] 本发明的表面接枝有机功能分子的水滑石,是在水滑石的表面接枝有硅烷偶联剂,并通过硅烷偶联剂作为桥联,接枝有机磷类杂环化合物,其中硅烷偶联剂约占表面接枝有机功能分子的水滑石总量的 0.1wt%~50wt%,有机磷类杂环化合物约占表面接枝有机功能分子的水滑石总量的 0.1wt%~50wt%,余量为水滑石。

[0012] 所述的水滑石的粒径为 0.01~100 μm。

[0013] 本发明的表面接枝有机功能分子(通过硅烷偶联剂作为桥联接枝的有机磷类杂环化合物)的水滑石的制备方法包括:(1)使用硅烷偶联剂作为桥联,先与水滑石反应,然后再接枝上有机磷类杂环化合物。在一定条件下硅烷偶联剂先与水滑石表面羟基发生缩合反应,得到硅烷偶联剂改性的水滑石,然后有机磷类杂环化合物接枝到硅烷偶联剂的另一官能团上,得到表面接枝有机功能分子的水滑石;或(2)先将有机磷类杂环化合物与硅烷偶联剂在反应器中反应一定时间后,再向反应器中加入一定量的水滑石,得到表面接枝有



域,将表面接枝有机功能分子的水滑石应用于聚合物中,其不仅提高了水滑石在聚合物中的分散性和综合力学性能,提高了聚合物的透明性,同时提高了聚合物的抗热老化性、抗光老化性、阻燃性能等,更重要的是克服了普通有机功能助剂耐抽提性差、易迁移、易流失的缺点。本发明的表面接枝有机功能分子的水滑石与其它助剂复配后再加入到聚合物中,对材料的阻燃性能、力学性能、耐老化性能提高程度更大。

#### 附图说明

[0025] 图1本发明实施例1的DOPO及表面接枝DOPO的水滑石的固体核磁图谱图;其中:

[0026] A:DOPO的固体核磁图谱;B:表面接枝DOPO的水滑石的固体核磁图谱图。

[0027] 图2本发明实施例3的未改性的水滑石与表面接枝DOPO的水滑石加入聚氨酯基体中泡孔结构扫描电子显微镜图片

[0028] A:向聚氨酯泡沫材料中加入表面接枝DOPO的水滑石;B:向聚氨酯泡沫材料中加入未改性的水滑石;

#### 具体实施方式

[0029] 本发明将通过下面的具体实施例对本发明的技术方案进行更加详细的说明,但是本发明不局限于以下的实施例。

[0030] 实施例1:

[0031] 硅烷偶联剂化学接枝处理水滑石:称取上述水滑石5克、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷0.5克、DOPO0.45克加入超临界反应器中,通入超临界二氧化碳,持续搅拌反应5小时后泄压,得到表面接枝DOPO的水滑石。

[0032] 其中 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷占表面接枝 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和DOPO的水滑石总量的4wt%,DOPO占表面接枝 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和DOPO的水滑石总量的2wt%,余量为水滑石。

[0033] 实施例2

[0034] 采用和实施例1基本相同的方法,但本实施例中所使用的水滑石粒径为100 $\mu$ m,使用的硅烷偶联剂为 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基单甲氧基硅烷,可以得到通过 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基单甲氧基硅烷在表面接枝DOPO的水滑石。其中 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基单甲氧基硅烷占表面接枝 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基单甲氧基硅烷和DOPO的水滑石总量的0.7wt%,DOPO占表面接枝 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基单甲氧基硅烷和DOPO的水滑石总量的0.5wt%,余量为水滑石。

[0035] 实施例3

[0036] 采用实施例1制备得到的产物,以及未改性的水滑石分别作为填料,分别采用添加到制备聚氨酯泡沫材料中,并制备成一定形状样品,用于性能表征:

[0037] 分别将表面接枝DOPO的水滑石和未改性的水滑石分别加入到聚氨酯原料中,制备聚氨酯泡沫材料,分别得到聚氨酯/表面接枝DOPO的水滑石的复合材料和聚氨酯/水滑石的复合材料与纯聚氨酯。对上述三种材料所制备的材料根据GB/T2406进行氧指数燃烧性能测试(JF-3,南京市江宁区分析仪器厂)。上述复合材料的极限氧指数如表1所示。

[0038] 表1不同含量的聚丙烯基复合材料的极限氧指数

[0039]

聚丙烯：填料* 极限氧指数 填料	100:0	100:5	100:10	100:15	100:20	100:30
纯水滑石	18	21	23	24.5	25	26
水滑石接枝 DOPO		23	25	26	28	30

[0040] \*聚丙烯：填料的比为质量分数比（克）

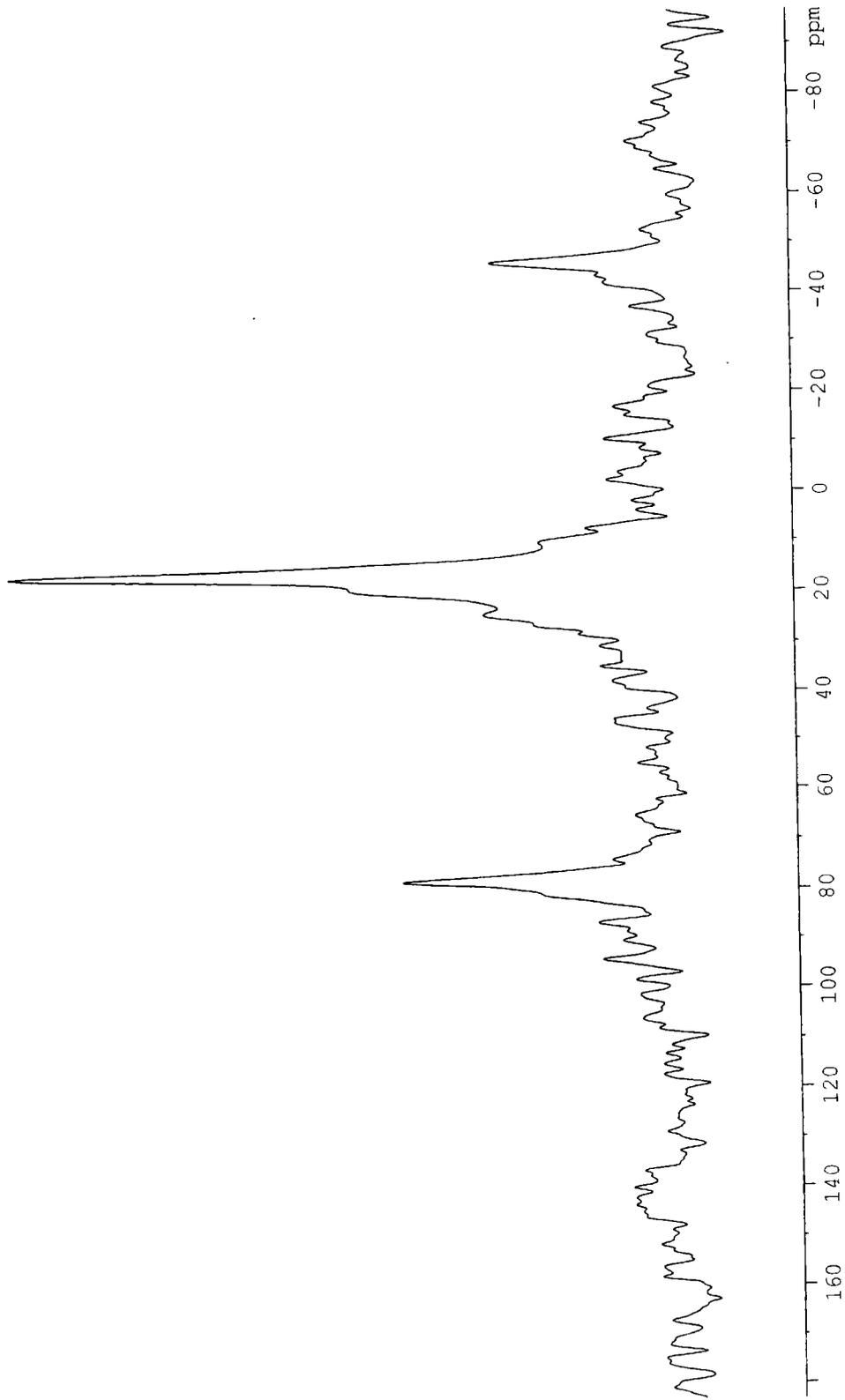


图 1A

B

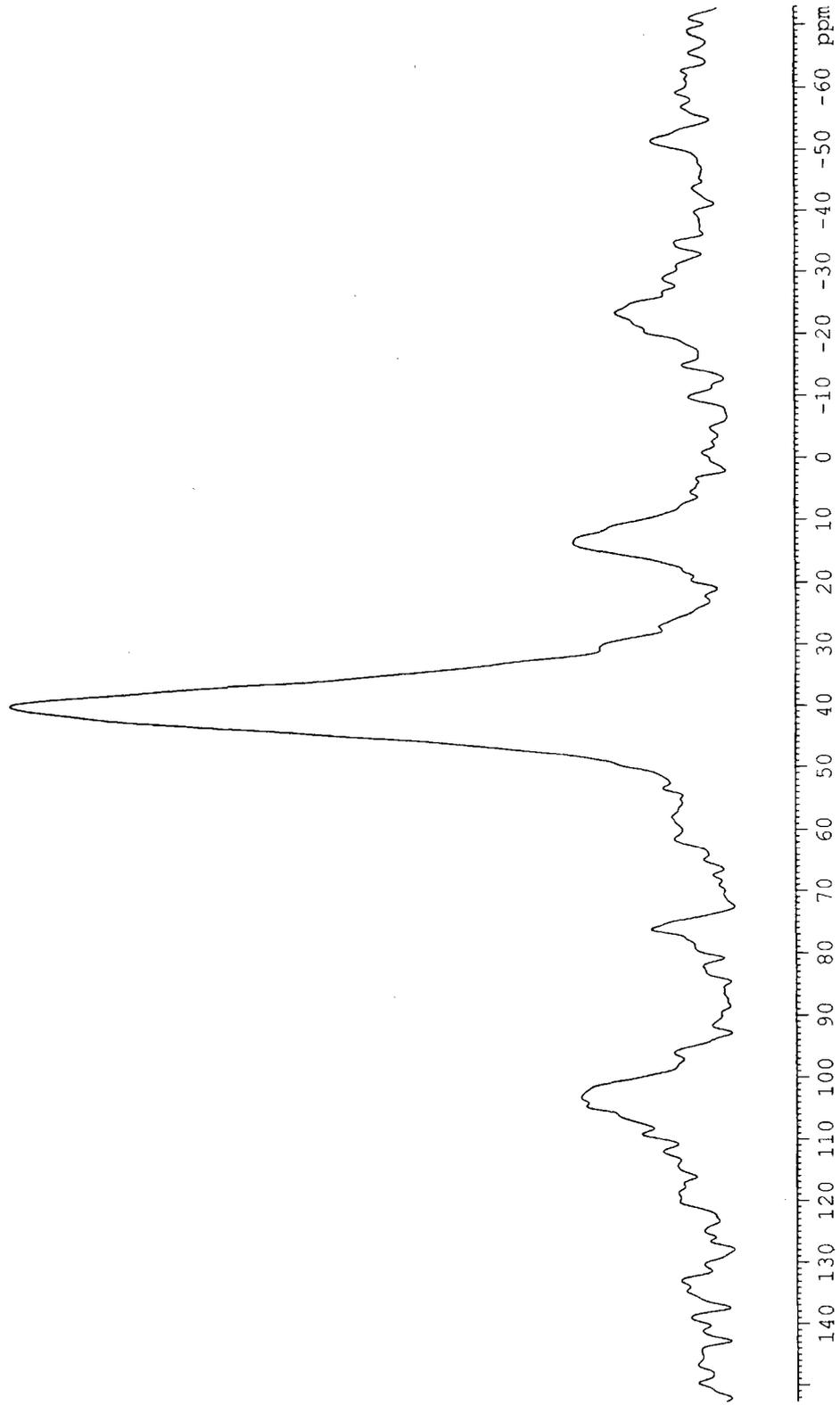


图 1B

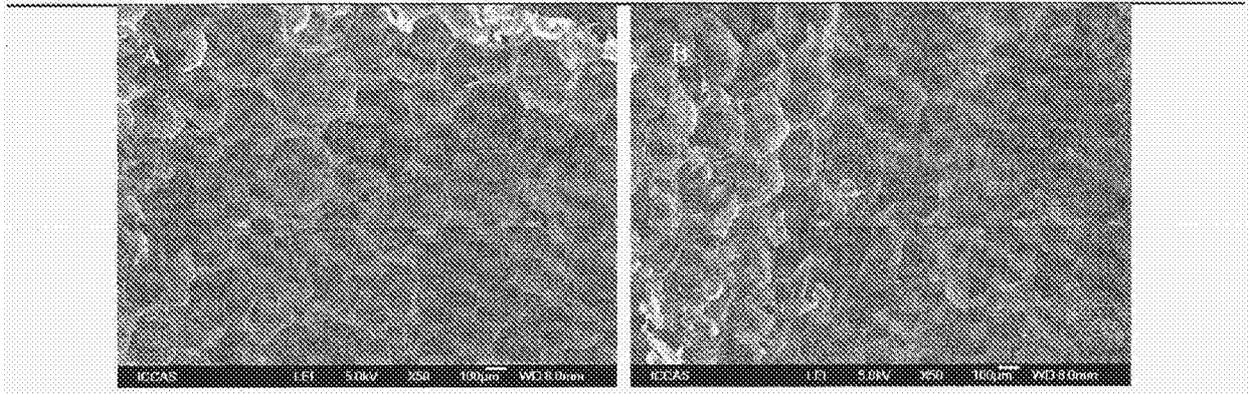


图 2