(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107686560 B
(45)授权公告日 2020.11.06

(21)申请号 201710883883.9

(22)申请日 2017.09.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107686560 A

(43)申请公布日 2018.02.13

(73)专利权人 南京林业大学
地址 210037 江苏省南京市玄武区龙蟠路159号

(72)发明人 马玉峰 徐明娟 黄晶 廖楚豪

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200
代理人 唐循文

(51)Int.Cl.
*C08J 9/04*(2006.01)
*C08G 8/28*(2006.01)

(56)对比文件
CN 104311868 A,2015.01.28
CN 102746626 A,2012.10.24
WO 2014125367 A1,2014.08.21
KR 101179943 B1,2012.09.07
CN 104788575 A,2015.07.22
黄年华,熊奇,吴汉林.新型含磷阻燃剂DOPO-ITA的合成与表征.《武汉科技学院学报》.2007,
马玉峰.轻质阻燃酚醛泡沫材料的制备与构效关系研究.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2014,

审查员 王帅

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

一种纤维素阻燃改性复合酚醛泡沫的制备方法

(57)摘要

一种纤维素阻燃改性复合酚醛泡沫的制备方法,采用阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物与衣康酸进行接枝反应,制备用于改性纤维素的DOPO-g-ITA,进而利用DOPO-g-ITA阻燃接枝纤维素,并用于制备DOPO-g-ITA阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂,并最终用于纤维素复合酚醛泡沫的制备。通过本发明的方法制备的改性纤维素与酚醛树脂基体间的界面相容性显著提高,复合泡沫中纤维素的添加量大幅提升,制备的纤维素改性酚醛树脂黏度适中,可发性强,制备的纤维素复合酚醛泡沫的力学性能显著提升,粉化率明显降低,阻燃性略有提升,降低了复合泡沫的生产成本,有利于酚醛泡沫复合材料的推广应用。

CN 107686560 B

1.一种纤维素阻燃改性复合酚醛泡沫的制备方法，其特征在于包括以下四个步骤：1)DOPO-g-ITA的制备：以二甲苯为溶剂，在氮气保护下，按照9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物DOPO与衣康酸ITA在温度为120~130℃反应4~5h即得DOPO-g-ITA，DOPO与ITA摩尔比为1.3；2)DOPO-g-ITA改性纤维素的制备：以二甲苯为溶剂，以$K_2CO_3$为催化剂，将纤维素加入反应器中，待纤维素完全溶解于二甲苯后加入DOPO-g-ITA，纤维素和DOPO-g-ITA的摩尔比为2~3，$K_2CO_3$的添加量为纤维素质量的20%，在温度为120~130℃反应8~9h，然后抽滤、洗涤于60~65℃烘干，即得DOPO-g-ITA改性纤维素；所述纤维素为乙基纤维素或醋酸纤维素；3)阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂的制备：在反应容器内加入1mol苯酚和占苯酚的质量为20~25%的DOPO-g-ITA改性纤维素，升温至90~95℃反应30~40min，之后加入0.45~0.55 mol多聚甲醛、1.28 mol水和0.0025mol CaO，保持90~95℃继续反应30~40min，反应结束后降温至85~90℃，加入0.675~0.825mol多聚甲醛和0.06~0.08 mol 50wt.% NaOH溶液，于85-90℃反应50~70min，然后降温至80~85℃，加入0.675~0.825mol多聚甲醛和0.06~0.08mol 50wt.% NaOH溶液，于80~85℃反应50~70min，然后降温至75~80℃，加入0.03~0.04mol 50wt.% NaOH溶液，于75~80℃反应30~40min，降温冷却至 40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂，此过程中控制甲醛和苯酚的摩尔比为2.0，三批次多聚甲醛的摩尔比为2:3:3，50wt.% NaOH与苯酚的摩尔比为0.15~0.17，三批次50wt.% NaOH溶液的摩尔比为1:1:0.5；4)阻燃接枝纤维素复合酚醛泡沫的制备：将固化剂、表面活性剂、和发泡剂加入阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂中，其中按重量份计：阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂为100份、表面活性剂为5～8份、固化剂为20～30份、发泡剂为5～8份；搅拌均匀，置于模具中于60～70℃发泡固化，即得阻燃改性纤维复合酚醛泡沫。

# 一种纤维素阻燃改性复合酚醛泡沫的制备方法

## 技术领域

[0001] 本发明属于复合材料的制备领域，特别涉及一种纤维素的阻燃改性复合酚醛泡沫的制备方法。

## 背景技术

[0002] 酚醛泡沫是各种助剂(包括表面活性剂、发泡剂、固化剂等)与酚醛树脂共混后在一定温度下起泡固化而成的一种热固型泡沫塑料。与聚氨酯、聚苯乙烯泡沫相比，酚醛泡沫具有良好的防火性、耐热性、自熄、耐火焰穿透、火灾时烟雾少、无滴落物等优点。酚醛泡沫作为保温隔热材料在大型公共建筑、特种船舶、航空器材、石油管道等防火等级要求较高的场所都有较为广泛的应用。但酚醛泡沫自身存在脆性大、粉化率高的缺陷严重限制了其推广应用。

[0003] 近年来，因高层建筑保温材料不阻燃引发的火灾频发，造成了大量的人员伤亡和财产损失。作为一种具有自阻燃性能的泡沫保温材料，酚醛泡沫及其复合材料又逐渐成为研究的热点，尤其利用天然纤维或者纤维素对酚醛泡沫进行改性制备酚醛泡沫复合材料方面的研究较多，已经申请了一批发明：CN201611106054.1报道了一种纳米纤维素改性酚醛泡沫的制备方法，通过在可发性酚醛树脂中引入纳米纤维素制备改性酚醛泡沫，利用纳米纤维素的小尺寸，高比表面积，高机械强度等特性提高泡沫的力学性能，并达到增韧酚醛泡沫的效果；CN201410584376.1报道了一种纤维素改性酚醛泡沫的制备方法，通过纤维素溶液部分替代苯酚制备纤维素酚醛树脂，而后再发泡制备纤维素改性酚醛泡沫，纤维素溶液的引入可部分替代苯酚，降低了酚醛泡沫的生产成本，同时促进了生物质资源的高效利用；CN104004319A报道了一种植物纤维增强的保温阻燃酚醛泡沫材料及其制备方法，通过利用阻燃剂浸泡后的不同长度的空心结构的植物纤维与酚醛树脂及各种助剂进行机械混合，然后起泡固化制备用作建筑内外墙用的植物纤维增强的酚醛泡沫材料，具有良好的保温阻燃性能，并可降低了酚醛泡沫材料的生产成本；CN102114659A报道了一种纤维增强阻燃泡沫复合板材及其制备方法，通过采用偶联剂处理的纤维增强的酚醛泡沫或三聚氰胺改性脲醛泡沫材料为芯材，平板附着在泡沫芯材的外层，制备层压式复合泡沫复合材料，复合板材具有优异的吸音、隔热性能，纤维增强后的泡沫基体材料具有优异的力学性能；CN104371269A报道了一种高强度酚醛泡沫塑料及其制备方法，通过在酚醛泡沫中引入硅烷偶联剂改性的竹纤维制备高强度酚醛泡沫塑料，该酚醛泡沫塑料具有优异的难燃性、耐热性和耐溶剂性，而且具有较好的机械强度。

[0004] 但是上述文献所用天然纤维大多是采用偶联剂处理，基本没有进行阻燃处理，即使进行阻燃处理也只是利用阻燃剂进行物理浸泡，改性效果有限，此外天然纤维的添加量较小，对提高酚醛泡沫复合材料的综合性能效果有限；另外因纳米纤维素价格昂贵，利用纳米纤维素改性酚醛泡沫，又会增加复合泡沫的生产成本。

[0005] 作为自然界中最丰富的可再生资源之一，纤维素具有价格低廉、可降解、结构规整、易于化学修饰及特殊的机械性能等优点，目前已广泛应用于复合材料、纺织品、药物输

送、保健品和膜材料中。通过对纤维素进行化学修饰可将多种功能聚合物或官能团接枝到纤维素主链上，从而拓宽纤维素的应用领域，提高纤维素的应用附加值。

## 发明内容

[0006] 解决的技术问题：本发明提供一种纤维素阻燃改性复合酚醛泡沫的制备方法，旨在改善纤维素与酚醛树脂基体间的界面相容性，大幅提高复合泡沫中纤维素的添加量，解决后期发泡过程中添加纤维素难以混合均匀的问题，提高酚醛泡沫复合材料的力学性能，降低酚醛泡沫复合材料的粉化率，在不降低酚醛泡沫复合材料阻燃性的情况下，提高复合酚醛泡沫的综合性能。

[0007] 技术方案：一种纤维素阻燃改性复合酚醛泡沫的制备方法，包括以下两个步骤：1)DOPO-g-ITA的制备：以二甲苯为溶剂，在氮气保护下，按照9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)在温度为120～130℃反应4～5h即得DOPO-g-ITA，DOPO与ITA摩尔比为1～1.3；2)DOPO-g-ITA改性纤维素的制备：以二甲苯为溶剂，以$K_2CO_3$为催化剂，将纤维素加入反应器中，待纤维素完全溶解于二甲苯后加入DOPO-g-ITA，纤维素和DOPO-g-ITA的摩尔比为1～4，$K_2CO_3$的添加量为纤维素质量的15～20％，在温度为120～130℃反应8～9h，然后抽滤、洗涤于60～65℃烘干，既得DOPO-g-ITA改性纤维素；3)阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂的制备：在反应容器内加入1mol苯酚和占苯酚的质量为2～30％的DOPO-g-ITA改性纤维素，升温至90～95℃反应30～40min，之后加入0.45～0.55mol多聚甲醛、1.28mol水和0.0025mol CaO，保持90～95℃继续反应30～40min，反应结束后降温至85～90℃，加入0.675～0.825mol多聚甲醛和0.06～0.08mol 50wt.％NaOH溶液，于85-90℃反应50～70min，然后降温至80～85℃，加入0.675～0.825mol多聚甲醛和0.06～0.08mol 50wt.％NaOH溶液，于80～85℃反应50～70min，然后降温至75～80℃，加入0.03～0.04mol 50wt.％NaOH溶液，于75～80℃反应30～40min，降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂，此过程中控制甲醛和苯酚的摩尔比为1.8～2.2，50wt.％NaOH与苯酚的摩尔比为0.15～0.2；4)阻燃接枝纤维素复合酚醛泡沫的制备：将固化剂、表面活性剂、和发泡剂加入阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂中，其中按重量份计：阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂为100份、表面活性剂为5～8份、固化剂为20～30份、发泡剂为5～8份；搅拌均匀，置于模具中于60～70℃发泡固化，即得阻燃改性纤维复合酚醛泡沫。

[0008] 优选的，上述DOPO-g-ITA的制备中，DOPO与ITA摩尔比为1.3。

[0009] 优选的，上述纤维素的阻燃改性所用纤维素为乙基纤维素或醋酸纤维素。

[0010] 优选的，上述DOPO-g-ITA改性纤维素的制备中，纤维素和DOPO-g-ITA的摩尔比为2～3。

[0011] 优选的，上述DOPO-g-ITA改性纤维素的制备中，催化剂$K_2CO_3$的添加量为纤维素质量的20％。

[0012] 优选的，上述阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂的制备中，甲醛和苯酚的摩尔比为2.0。

[0013] 优选的，上述阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂的制备中，三批次多聚甲醛的摩尔比为2:3:3。

[0014] 优选的，上述阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂的制备中，50wt.％NaOH与苯酚的摩尔

比为0.15～0.17,且三批次的摩尔比为1:1:0.5。

[0015] 优选的,上述阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂的制备中,DOPO-g-ITA改性纤维素添加量占苯酚的质量为20～25%。

[0016] 有益效果:本发明采用阻燃剂DOPO与ITA进行接枝反应,制备用于改性纤维素的DOPO-g-ITA,进而利用DOPO-g-ITA阻燃接枝纤维素,并用于制备DOPO-g-ITA阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂,并最终用于纤维素复合酚醛泡沫的制备。通过本发明的方法制备的改性纤维素与酚醛树脂基体间的界面相容性显著提高,纤维素改性酚醛树脂黏度适中,可发性强,纤维素复合酚醛泡沫的力学性能显著提升,粉化率明显降低,阻燃性略有提升;复合泡沫中纤维素的添加量大幅提升,解决了后期发泡过程中添加纤维素难以混合均匀的问题,同时大量纤维素的添加可降低复合泡沫的生产成本,有利于酚醛泡沫复合材料的推广应用。

## 具体实施方式

[0017] 本发明实施例中的纤维素分别为DOPO-g-ITA阻燃改性的乙基纤维素或乙酸纤维素;实施例中酚醛树脂为高固体含量阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂,固含量约为75wt.%;实施例中表面活性剂为聚山梨酯-80;实施例中固化剂为盐酸、磷酸、对甲苯磺酸以及水复配的混合酸,盐酸、磷酸、对甲苯磺酸和水的质量比为＝8:4:6:3;实施例中发泡剂为石油醚,沸点为30-60℃;各实施例中所述的“份”表示质量份。下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0018] 实施例1

[0019] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为120℃回流反应4h,冷却到110℃,抽滤后用丙酮洗涤数次,干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。(2)DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素的制备:将干燥后的乙基纤维素(含水率＜5%)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20),直到完全溶解,然后按乙基纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为1:1加入DOPO-g-ITA和占纤维素质量15%$K_2CO_3$,于120℃反应8h,然后抽滤、洗涤于60℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素。

[0020] (3)阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂的制备:按照甲醛和苯酚的摩尔比为1.8:1,50wt.%NaOH与苯酚的摩尔比为0.15:1,在反应容器内加入1mol苯酚和占苯酚的质量为2%的DOPO-g-ITA改性乙基纤维素,升温至90～95℃反应30～40min,之后加入0.45mol多聚甲醛、1.28mol水和0.0025mol CaO,保持90～95℃继续反应30～40min,反应结束后降温至85～90℃,加入0.675mol多聚甲醛和0.06mol 50wt.%NaOH溶液,于85-90℃反应50～70min,然后降温至80～85℃,加入0.675mol多聚甲醛和0.06mol 50wt.%NaOH溶液,于80～85℃反应50～70min,然后降温至75～80℃,加入0.03mol 50wt.%NaOH溶液,于75～80℃反应30～40min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂;

[0021] (4)阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫的制备:将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂中,并搅拌均匀,置于模具中于70℃发泡固化,即得阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计,组成为:阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂为100份;表面活性剂为5份;固化剂为20份;发泡剂为5份;材料

性能见附表1。

[0022] 实施例2

[0023] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1.2将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为125℃回流反应4.5h,冷却到110℃,抽滤后用丙酮洗涤数次,干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0024] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素的制备:将干燥后的乙基纤维素(含水率＜5%)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20),直到完全溶解,然后按乙基纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为2:1加入DOPO-g-ITA和17%$K_2CO_3$于125℃反应8.5h,然后抽滤、洗涤于65℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素。

[0025] (3)阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂的制备:按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.0:1,50wt.%NaOH与苯酚的摩尔比为0.16:1,在反应器中加入1mol的苯酚和占苯酚质量10%的DOPO-g-ITA改性乙基纤维素,升温至93℃反应35min,之后加入0.5mol多聚甲醛、1.42mol水和0.0025mol CaO,保持93℃继续反应35min,反应结束后降温至87℃,按比例加入0.75mol多聚甲醛和与0.064mol 50wt.%NaOH溶液,于87℃反应60min,然后降温至83℃,加入0.75mol多聚甲醛和0.064mol 50wt.%NaOH溶液,于83℃反应60min,然后降温至78℃,加入0.032mol50wt.%NaOH溶液,于78℃反应35min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂;

[0026] (4)阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫的制备:将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂中,并搅拌均匀,置于模具中于70℃发泡固化,即得阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计,组成为:阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂为100份;表面活性剂为6份;固化剂为24份;发泡剂为6份;材料性能见附表1。

[0027] 实施例3

[0028] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1.3将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为130℃回流反应5h,冷却到110℃,抽滤后用丙酮洗涤数次,干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0029] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素的制备:将干燥后的乙基纤维素(含水率＜5%)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20),直到完全溶解,然后按乙基纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为3:1加入DOPO-g-ITA和20%$K_2CO_3$于130℃反应9h,然后抽滤、洗涤于70℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素。

[0030] (3)阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂的制备:按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.2:1,50wt.%NaOH与苯酚的摩尔比为0.17:1,加入1mol苯酚和占苯酚质量20%的DOPO-g-ITA改性乙基纤维素,升温至95℃反应40min,之后加入0.55mol多聚甲醛、1.56mol水和0.0025mol CaO,保持95℃继续反应40min,反应结束后降温至90℃,加入0.825mol多聚甲醛和0.068mol 50wt.%NaOH溶液,于90℃反应70min,然后降温至85℃,加入0.825mol多聚甲醛和0.068mol 50wt.%NaOH溶液,于85℃反应70min,然后降温至80℃,加入0.034mol 50wt.%NaOH溶液,于80℃反应40min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性

酚醛树脂；

[0031] (4)阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫的制备：将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂中，并搅拌均匀，置于模具中于70℃发泡固化，即得阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计，组成为：阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂为100份；表面活性剂为7份；固化剂为26份；发泡剂为7份；材料性能见附表1。

[0032] 实施例4

[0033] (1)DOPO-g-ITA的制备：以二甲苯为溶剂，在氮气保护下，按摩尔比为1:1.2将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中，在温度为130℃回流反应5h，冷却到110℃，抽滤后用丙酮洗涤数次，干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0034] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素的制备：将干燥后的乙基纤维素(含水率＜5％)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20)，直到完全溶解，然后按乙基纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为4:1加入DOPO-g-ITA和20％$K_2CO_3$于130℃反应9h，然后抽滤、洗涤于60℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素。

[0035] (3)阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂的制备：按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.2:1,50wt.％NaOH与苯酚的摩尔比为0.2:1，加入1mol苯酚和占苯酚质量30％的DOPO-g-ITA改性乙基纤维素，升温至95℃反应40min，之后加入0.55mol多聚甲醛、1.56mol水和0.0025mol CaO，保持95℃继续反应40min，反应结束后降温至90℃，加入0.825mol多聚甲醛和0.08mol 50wt.％NaOH溶液，于90℃反应70min，然后降温至85℃，加入0.825mol多聚甲醛和0.08mol 50wt.％NaOH溶液，于85℃反应70min，然后降温至80℃，加入0.04mol 50wt.％NaOH溶液，于80℃反应40min，降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂；

[0036] (4)阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫的制备：将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂中，并搅拌均匀，置于模具中于70℃发泡固化，即得阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计，组成为：阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂为100份；表面活性剂为8份；固化剂为30份；发泡剂为8份；材料性能见附表1。

[0037] 实施例5

[0038] (1)DOPO-g-ITA的制备：以二甲苯为溶剂，在氮气保护下，按摩尔比为1:1.3将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中，在温度为130℃回流反应5h，冷却到110℃，抽滤后用丙酮洗涤数次，干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0039] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素的制备：将干燥后的乙基纤维素(含水率＜5％)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20)，直到完全溶解，然后按乙基纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为2:1加入DOPO-g-ITA和20％$K_2CO_3$于130℃反应9h，然后抽滤、洗涤于60℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素。

[0040] (3)阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂的制备：按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.0:1,50wt.％NaOH与苯酚的摩尔比为0.15:1，在反应器中加入1mol的苯酚和占苯酚质量20％的DOPO-g-ITA改性乙基纤维素，升温至93℃反应35min，之后加入0.5mol多聚甲醛、1.42mol

水和0.0025mol CaO,保持93℃继续反应35min,反应结束后降温至87℃,按比例加入0.6mol多聚甲醛和与0.064mol 50wt.%NaOH溶液,于87℃反应60min,然后降温至83℃,加入0.75mol多聚甲醛和0.06mol 50wt.%NaOH溶液,于83℃反应60min,然后降温至78℃,加入0.03mol50wt.%NaOH溶液,于78℃反应35min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂;

[0041] (4)阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫的制备:将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂中,并搅拌均匀,置于模具中于70℃发泡固化,即得阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计,组成为:阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂为100份;表面活性剂为5份;固化剂为20份;发泡剂为5份;材料性能见附表1。

[0042] 实施例6

[0043] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1.3将适量9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为130℃回流反应5h,冷却到110℃,抽滤后用丙酮洗涤数次,干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0044] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素的制备:将干燥后的乙基纤维素(含水率<5%)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20),直到完全溶解,然后按乙基纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为3:1加入DOPO-g-ITA和20%$K_2CO_3$于130℃反应9h,然后抽滤、洗涤于60℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝乙基纤维素。

[0045] (3)阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂的制备:按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.0:1,50wt.%NaOH与苯酚的摩尔比为0.17:1,在反应器中加入1mol的苯酚和占苯酚质量25%的DOPO-g-ITA改性乙基纤维素,升温至93℃反应35min,之后加入0.5mol多聚甲醛、1.42mol水和0.0025mol CaO,保持93℃继续反应35min,反应结束后降温至87℃,按比例加入0.6mol多聚甲醛和与0.068mol 50wt.%NaOH溶液,于87℃反应60min,然后降温至83℃,加入0.75mol多聚甲醛和0.068mol 50wt.%NaOH溶液,于83℃反应60min,然后降温至78℃,加入0.034mol50wt.%NaOH溶液,于78℃反应35min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂;

[0046] (4)阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫的制备:将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂中,并搅拌均匀,置于模具中于70℃发泡固化,即得阻燃改性乙基纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计,组成为:阻燃接枝乙基纤维素改性酚醛树脂为100份;表面活性剂为8份;固化剂为30份;发泡剂为8份;材料性能见附表1。

[0047] 实施例7

[0048] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为120℃回流反应4h,冷却到110℃,抽滤后用丙酮洗涤数次,干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0049] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素的制备:将干燥后的醋酸纤维素(含水率<5%)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20),直到完全溶解,然后按醋酸纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为1:1加入DOPO-g-ITA和15%$K_2CO_3$于120℃反应8h,然后抽滤、洗涤于60℃烘干即

得DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素。

[0050] (3)阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂的制备:按照甲醛和苯酚的摩尔比为1.8:1,50wt.%NaOH与苯酚的摩尔比为0.15:1,在反应容器内加入1mol苯酚和占苯酚的质量为2%的DOPO-g-ITA改性醋酸纤维素,升温至90～95℃反应30～40min,之后加入0.45mol多聚甲醛、1.28mol水和0.0025mol CaO,保持90～95℃继续反应30～40min,反应结束后降温至85～90℃,加入0.675mol多聚甲醛和0.06mol 50wt.%NaOH溶液,于85-90℃反应50～70min,然后降温至80～85℃,加入0.675mol多聚甲醛和0.06mol 50wt.%NaOH溶液,于80～85℃反应50～70min,然后降温至75～80℃,加入0.03mol 50wt.%NaOH溶液,于75～80℃反应30～40min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂;

[0051] (4)阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫的制备:将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂中,并搅拌均匀,置于模具中于70℃发泡固化,即得阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计,组成为:阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂为100份;表面活性剂为5份;固化剂为20份;发泡剂为5份;材料性能见附表1。

[0052] 实施例8

[0053] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1.2将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为125℃回流反应4.5h,冷却到110℃,抽滤后用丙酮洗涤数次,干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0054] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素的制备:将干燥后的醋酸纤维素(含水率＜5%)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20),直到完全溶解,然后按醋酸纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为2:1加入DOPO-g-ITA和17%$K_2CO_3$于125℃反应8.5h,然后抽滤、洗涤于65℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素。

[0055] (3)阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂的制备:按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.0:1,50wt.%NaOH与苯酚的摩尔比为0.16:1,在反应器中加入1mol的苯酚和占苯酚质量10%的DOPO-g-ITA改性醋酸纤维素,升温至93℃反应35min,之后加入0.5mol多聚甲醛、1.42mol水和0.0025mol CaO,保持93℃继续反应35min,反应结束后降温至87℃,按比例加入0.75mol多聚甲醛和与0.064mol 50wt.%NaOH溶液,于87℃反应60min,然后降温至83℃,加入0.75mol多聚甲醛和0.064mol 50wt.%NaOH溶液,于83℃反应60min,然后降温至78℃,加入0.032mol50wt.%NaOH溶液,于78℃反应35min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂;

[0056] (4)阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫的制备:将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂中,并搅拌均匀,置于模具中于70℃发泡固化,即得阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计,组成为:阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂为100份;表面活性剂为6份;固化剂为23份;发泡剂为7份;材料性能见附表1。

[0057] 实施例9

[0058] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1.3将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为130

℃回流反应5h，冷却到110℃，抽滤后用丙酮洗涤数次，干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0059] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素的制备：将干燥后的乙基纤维素(含水率＜5％)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20)，直到完全溶解，然后按醋酸纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为3:1加入DOPO-g-ITA和20％$K_2CO_3$于130℃反应9h，然后抽滤、洗涤于70℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素。

[0060] (3)阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂的制备：按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.2:1，50wt.％NaOH与苯酚的摩尔比为0.18:1，加入1mol苯酚和占苯酚质量20％的DOPO-g-ITA改性醋酸纤维素，升温至95℃反应40min，之后加入0.55mol多聚甲醛、1.56mol水和0.0025mol CaO，保持95℃继续反应40min，反应结束后降温至90℃，加入0.825mol多聚甲醛和0.072mol 50wt.％NaOH溶液，于90℃反应70min，然后降温至85℃，加入0.825mol多聚甲醛和0.072mol 50wt.％NaOH溶液，于85℃反应70min，然后降温至80℃，加入0.036mol 50wt.％NaOH溶液，于80℃反应40min，降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂；

[0061] (4)阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫的制备：将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂中，并搅拌均匀，置于模具中于70℃发泡固化，即得阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计，组成为：阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂为100份；表面活性剂为7份；固化剂为26份；发泡剂为7份；材料性能见附表1。

[0062] 实施例10

[0063] (1)DOPO-g-ITA的制备：以二甲苯为溶剂，在氮气保护下，按摩尔比为1:1.2将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中，在温度为130℃回流反应5h，冷却到110℃，抽滤后用丙酮洗涤数次，干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0064] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素的制备：将干燥后的醋酸纤维素(含水率＜5％)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20)，直到完全溶解，然后按醋酸纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为4:1加入DOPO-g-ITA和20％$K_2CO_3$于130℃反应9h，然后抽滤、洗涤于60℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素。

[0065] (3)阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂的制备：按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.2:1，50wt.％NaOH与苯酚的摩尔比为0.2:1，加入1mol苯酚和占苯酚质量30％的DOPO-g-ITA改性醋酸纤维素，升温至95℃反应40min，之后加入0.55mol多聚甲醛、1.56mol水和0.0025mol CaO，保持95℃继续反应40min，反应结束后降温至90℃，加入0.825mol多聚甲醛和0.08mol 50wt.％NaOH溶液，于90℃反应70min，然后降温至85℃，加入0.825mol多聚甲醛和0.08mol 50wt.％NaOH溶液，于85℃反应70min，然后降温至80℃，加入0.04mol 50wt.％NaOH溶液，于80℃反应40min，降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂；

[0066] (4)阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫的制备：将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂中，并搅拌均匀，置于模具中于70℃发泡固化，即得阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计，组成为：阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂为100份；表面活性剂为8份；固化剂为30份；发泡剂为8份；材料

性能见附表1。

[0067] 实施例11

[0068] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1.3将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为130℃回流反应5h,冷却到110℃,抽滤后用丙酮洗涤数次,干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0069] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素的制备:将干燥后的醋酸纤维素(含水率＜5%)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20),直到完全溶解,然后按醋酸纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为2:1加入DOPO-g-ITA和20%$K_2CO_3$于130℃反应9h,然后抽滤、洗涤于60℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素。

[0070] (3)阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂的制备:按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.0:1,50wt.%NaOH与苯酚的摩尔比为0.15:1,在反应器中加入1mol的苯酚和占苯酚质量20%的DOPO-g-ITA改性醋酸纤维素,升温至93℃反应35min,之后加入0.5mol多聚甲醛、1.42mol水和0.0025mol CaO,保持93℃继续反应35min,反应结束后降温至87℃,按比例加入0.75mol多聚甲醛和与0.06mol 50wt.%NaOH溶液,于87℃反应60min,然后降温至83℃,加入0.75mol多聚甲醛和0.06mol 50wt.%NaOH溶液,于83℃反应60min,然后降温至78℃,加入0.03mol50wt.%NaOH溶液,于78℃反应35min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂;

[0071] (4)阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫的制备:将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂中,并搅拌均匀,置于模具中于70℃发泡固化,即得阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计,组成为:阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂为100份;表面活性剂为8份;固化剂为30份;发泡剂为8份;材料性能见附表1。

[0072] 实施例12

[0073] (1)DOPO-g-ITA的制备:以二甲苯为溶剂,在氮气保护下,按摩尔比为1:1.3将适量9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与衣康酸(ITA)加入反应器中,在温度为130℃回流反应5h,冷却到110℃,抽滤后用丙酮洗涤数次,干燥后即得DOPO-g-ITA固体白色粉末。

[0074] (2)DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素的制备:将干燥后的醋酸纤维素(含水率＜5%)溶于二甲苯溶液(固液质量比为1:20),直到完全溶解,然后按醋酸纤维素和DOPO-g-ITA摩尔比为3:1加入DOPO-g-ITA和20%$K_2CO_3$于130℃反应9h,然后抽滤、洗涤于60℃烘干即得DOPO-g-ITA阻燃接枝醋酸纤维素。

[0075] (3)阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂的制备:按照甲醛和苯酚的摩尔比为2.0:1,50wt.%NaOH与苯酚的摩尔比为0.17:1,在反应器中加入1mol的苯酚和占苯酚质量25%的DOPO-g-ITA改性醋酸纤维素,升温至93℃反应35min,之后加入0.5mol多聚甲醛、1.42mol水和0.0025mol CaO,保持93℃继续反应35min,反应结束后降温至87℃,按比例加入0.75mol多聚甲醛和与0.068mol 50wt.%NaOH溶液,于87℃反应60min,然后降温至83℃,加入0.75mol多聚甲醛和0.068mol 50wt.%NaOH溶液,于83℃反应60min,然后降温至78℃,加入0.034mol50wt.%NaOH溶液,于78℃反应35min,降温冷却至40℃以下出料即得阻燃接枝

纤维素改性酚醛树脂；

[0076] (4)阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫的制备：将固化剂、表面活性剂、和发泡剂按照比例加入上述阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂中，并搅拌均匀，置于模具中于70℃发泡固化，即得阻燃改性醋酸纤维素复合酚醛泡沫。原料配方以重量份计，组成为：阻燃接枝醋酸纤维素改性酚醛树脂为100份；表面活性剂为5份；固化剂为20份；发泡剂为5份；材料性能见附表1。

[0077] 表1不同配方的纤维素改性酚醛树脂及泡沫材料的性能

[0078]

| 配方 | 酚醛树脂 | | 酚醛泡沫 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 固含量 /% | 粘度 /mpa.s | 弯曲强度 /MPa | 压缩强度 /MPa | 粉化率 /% | 氧指数 /% | 表观密度 kg/m$^3$ |
| 纯酚醛树脂 | 72.3 | 2350 | - | - | - | - | - |
| 纯酚醛泡沫 | - | - | 0.10 | 0.07 | 22.5 | 34.5 | 54.5 |
| 实施例 1 | 72.7 | 2530 | 0.12 | 0.10 | 16.5 | 37.0 | 53.2 |
| 实施例 2 | 73.5 | 2740 | 0.15 | 0.13 | 11.2 | 38.5 | 54.0 |
| 实施例 3 | 74.7 | 3120 | 0.18 | 0.15 | 10.5 | 40.0 | 53.5 |

[0079]

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 实施例 4 | 76.2 | 3250 | 0.21 | 0.17 | 10.0 | 42.5 | 53.0 |
| 实施例 5 | 75.8 | 3020 | 0.23 | 0.18 | 7.30 | 43.5 | 56.5 |
| 实施例 6 | 74.8 | 3100 | 0.25 | 0.19 | 6.75 | 44.7 | 56.2 |
| 实施例 7 | 72.6 | 2460 | 0.11 | 0.09 | 17.0 | 37.0 | 53.5 |
| 实施例 8 | 73.2 | 2570 | 0.14 | 0.11 | 12.5 | 38.0 | 53.2 |
| 实施例 9 | 74.5 | 2830 | 0.16 | 0.14 | 13.5 | 40.0 | 52.5 |
| 实施例 10 | 75.8 | 3050 | 0.18 | 0.15 | 12.0 | 40.5 | 51.6 |
| 实施例 11 | 73.9 | 2790 | 0.19 | 0.17 | 9.00 | 41.5 | 52.0 |
| 实施例 12 | 74.8 | 2940 | 0.21 | 0.18 | 8.50 | 42.0 | 52.5 |

[0080] 当甲醛和苯酚的摩尔比为2.0:1，DOPO-g-ITA改性纤维素添加量在20％～25％，50wt.％NaOH溶液与苯酚摩尔比为0.15～0.17时，制备的纤维素改性酚醛树脂黏度和固含量适中，可发性强；当阻燃接枝纤维素改性酚醛树脂为100份；表面活性剂为5份；固化剂为20份；发泡剂为5份时制备的改性纤维素复合酚醛泡沫的表观密度适中，氧指数和弯曲与压缩强度较高，粉化率较低，复合泡沫的综合性能较优。