



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107501329 A

(43)申请公布日 2017.12.22

(21)申请号 201710723149.6

(22)申请日 2017.08.21

(71)申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路  
22号

申请人 上海零玖科技有限公司

(72)发明人 丁寅 潘政 阁明泰

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 黄嘉栋

(51) Int. Cl.

C07F 9/6593(2006.01)

C08K 5/544(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

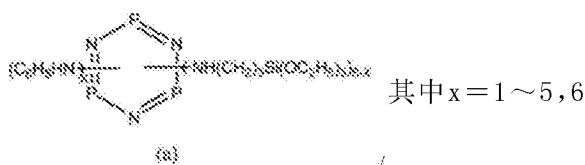
权利要求书1页 说明书6页

## (54)发明名称

一种磷氮硅三元协效阻燃剂及其制法和用途

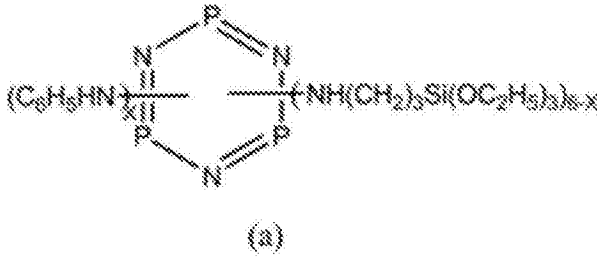
## (57)摘要

本发明公开了一种磷氮硅三元协效阻燃的阻燃剂,它具有如下结构式:



个取代基链接在三个磷原子上。它可以作为阻燃剂用于环氧树脂中。本阻燃剂分子中的磷、氮、硅元素既可以单独阻燃,也具有协效阻燃作用。用其阻燃的环氧树脂极限氧指数最高可达到32%,垂直燃烧等级达到V-0级。本发明公开了其制法。

1. 一种磷氮硅三元协同阻燃剂,其特征是它具有如下结构式:



其中 $x=1\sim 5$ ,6个取代基链接在三个磷原子上。

2. 一种权利要求1所述的磷氮硅三元协同阻燃剂的制法,其特征是它包括如下步骤:

(1) 在三口烧瓶中,加入六氯环三磷腈,40~100ml溶剂溶解搅拌均匀,再加入三乙胺,在 $N_2$ 保护下,充分搅拌,然后在 $0^\circ C$ 下将KH550滴加到反应体系中,40~ $100^\circ C$ 下加热回流20~50h,冷却后过滤,旋蒸除去溶剂,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物;六氯环三磷腈与KH550摩尔比为1:1~6.2,六氯环三磷腈与三乙胺摩尔比为1:1~6.2,选取的溶剂为四氢呋喃、三氯甲烷、乙醚或氯苯中的一种;

(2) 三口烧瓶中加入硅烷化的六氯环三磷腈衍生物溶液,向其中缓慢滴加苯胺和三乙胺的溶液,40~ $100^\circ C$ 氮气保护下搅拌回流反应10~20h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、溶剂洗涤2~5次,在90~ $100^\circ C$ 下真空干燥1~3h,得到产物磷氮硅三元协同阻燃剂,选取的溶剂为四氢呋喃、三氯甲烷、乙醚或氯苯中的一种,硅烷化的六氯环三磷腈与苯胺的摩尔比为1:1~6.2,硅烷化的六氯环三磷腈与三乙胺的摩尔比为1:1~6.2。

3. 权利要求1所述的磷氮硅三元协同阻燃剂在环氧树脂阻燃中的应用。

4. 权利要求3所述的磷氮硅三元协同阻燃剂在环氧树脂阻燃中的应用,其特征是:在环氧树脂材料中加入质量分数为10~40%磷氮硅三元协同阻燃剂。

## 一种磷氮硅三元协效阻燃剂及其制法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷氮硅三元协同阻燃剂及其制备方法,在环氧树脂等合成树脂中引入本阻燃剂,其多种阻燃元素起到协效阻燃作用。

### 背景技术

[0002] 高分子材料作为通用材料,被广泛应用于各个领域。随着聚合物工业的高速发展,聚合物不仅可以取代传统型材料,如钢、棉、木材、天然橡胶和陶瓷等,还可以成为一种功能性材料。虽然高分子材料给人们的生活带来了诸多方便,但是其可燃性限制了其在一些特殊危险性场所的应用。因此,在享用高分子材料给人们带来方便的同时又能提高人们生活环境的安全性是一个亟待解决的关键问题。

[0003] 添加型阻燃是指将阻燃剂通过物理共混方式引入到例如环氧树脂这样的高分子材料中从而使材料达到难燃甚至不燃的目的。这类阻燃剂通常是一些无机填料(如,氢氧化铝、氢氧化镁、红磷、聚磷酸铵等)或一些含磷、氮或硅的有机化合物。从目前研究的结果看,含P、N、Si的一些化合物是高分子材料阻燃的重要添加剂,它们可同时在气相和凝聚相起阻燃作用,尤其P、N、Si含于同一分子中的阻燃剂,在凝聚相所形成的泡沫炭层坚固、不易破碎,具有更高的热稳定性和隔热、隔氧的优异性能。中国专利CN106380485A公开了一种DOPO改性的环磷腈阻燃剂及其制备方法,将DOPO和溶剂混合加入后滴入甲醛反应,得到DOPO的羟甲基衍生物,然后将DOPO-CH<sub>2</sub>OH、六氯环三磷腈、缚酸剂在溶液中共同反应,即得到DOPO改性的环三磷腈。制成的阻燃剂阻燃效果较好,不含卤素,且反应过程较为简单,但是此反应得率较低,且含碳量较低。中国专利CN 102757579 A公开了一种含环三磷腈结构的氧杂磷菲阻燃剂及其制备方法,步骤如下:A:将六氯环三磷腈与2,2'-联苯二酚按照1:2.0-2.2的物质量比取量,加入到装有丙酮、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的反应器中回流反应2-3h,冷却至室温,过滤,固体物用等体积的氯苯-石油醚混合溶液重结晶,得到中间体I;B:将制得的中间体I与对羟基苯甲醛按照1:2.0-2.3的物质的量之比与丙酮、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>一并加入到反应器中,搅拌、回流、冷却、过滤、重结晶,得到中间体II;C:再将制得的中间体II与DOPO按照1:2.0-2.2的物质的量之比,与有机溶剂一并加入到反应器中,搅拌、回流、冷却、过滤、重结晶、干燥得到含环三磷腈结构的氧杂磷菲阻燃剂。该产品稳定性好,阻燃率高,但生产工艺较为复杂且易生成其他杂质。中国专利CN 102250147 A公开了一种含硅官能团环三磷腈的制备方法和应用,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,再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,发明的反应条件温和,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。但是,由于含有多个分子量较大的氨丙基三乙氧基硅烷基团,降低了磷含量,且要加入大量的聚磷酸铵,易引起材料机械性能的下降。

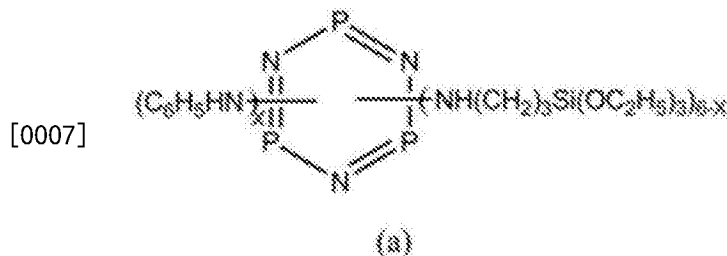
[0004] 本发明提供了一种磷氮硅三元协同阻燃剂及其制备方法,可将其应用于环氧树脂等合成树脂中,六氯环三磷腈衍生物含P、N、Si元素,其中含磷部分早于树脂部分优先分解,

产生磷酸或聚磷酸等,这些生成的酸类可催化有机物的脱水炭化,在未受破坏的基体树脂表面形成一层保护性炭层,然后含氮部分分解产生 $N_2$ 、 $NH_3$ 难燃性气体,这些难燃气体可稀释燃烧区附近氧气的浓度,同时又促进炭层起泡,形成膨胀型炭层。而硅元素一方面可以降低发烟量,另一方面由于硅的表面自由能比较低,它会迁移到聚合物的表面,形成稳定的硅炭化合物或者是连续的二氧化硅保护层,阻止热量的传递和可燃性气体燃料的释放,有效保护基体免受破坏。同时,基体在高温阶段往往要经历氧化降解的过程,而二氧化硅保护层的形成可以有效阻止炭层的氧化降解,这三种阻燃元素协同使用,有很好的协效阻燃作用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于为了解决传统的合成树脂阻燃性较差等性能上的问题,提供了一种磷氮硅三元协同阻燃剂及其制法,该方法原料易得,反应过程较为简单,不需要太苛刻的反应条件,制得的阻燃剂含磷量高,阻燃效果好,通过与材料共混,提高了材料的阻燃性能。为了实现以上发明目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种磷氮硅三元协同阻燃剂,它具有如下结构式:



[0008] 其中 $x=1\sim 5,6$ 个取代基链接在三个磷原子上。

[0009] 一种上述的磷氮硅三元协同阻燃剂的制法,它包括如下步骤:

[0010] (1) 在三口烧瓶中,加入六氯环三磷腈,40~100ml溶剂溶解搅拌均匀,再加入三乙胺 $N_2$ 保护下,充分搅拌,然后在0℃下将KH550滴加到反应体系中,40~100℃下加热回流20~50h,冷却后过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去溶剂,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物;六氯环三磷腈与KH550摩尔比为1:1~6.2,六氯环三磷腈与三乙胺摩尔比为1:1~6.2,选取的溶剂为四氢呋喃、三氯甲烷、乙醚或氯苯中的一种;

[0011] (2) 三口烧瓶中加入硅烷化的六氯环三磷腈衍生物溶液,向其中缓慢滴加苯胺和三乙胺的溶液,40~100℃氮气保护下搅拌回流反应10~20h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、溶剂洗涤2~5次,在90~100℃下真空干燥1~3h,得到产物磷氮硅三元协同阻燃剂,选取的溶剂为四氢呋喃、三氯甲烷、乙醚或氯苯中的一种,硅烷化的六氯环三磷腈与苯胺的摩尔比为1:1~6.2,硅烷化的六氯环三磷腈与三乙胺的摩尔比为1:1~6.2。

[0012] 上述的磷氮硅三元协同阻燃剂在环氧树脂阻燃中的应用。

[0013] 上述的磷氮硅三元协同阻燃剂在环氧树脂阻燃中的应用,是在环氧树脂材料中加入质量分数为10~40%磷氮硅三元协同阻燃剂。

[0014] 上述的磷氮硅三元协同阻燃剂作为环氧树脂的阻燃剂,上述的磷氮硅三元协同阻燃剂溶解在环氧树脂中,加入计量好的DDS(二氨基二苯砜),在120℃下搅拌混合均匀,然后将树脂浇注入特定的预热好的模具中进行热固化,固化程序为:130℃/2h,150℃/2h,180

°C/2h, 200°C/1h, 即得阻燃型环氧树脂。

[0015] 与现有技术相比, 本发明的有益效果如下:

[0016] 1) 本发明制备出的磷氮硅三元协同阻燃剂, 不含卤素, 材料相容性好, 且其含磷量、含炭量较高。六氯环三磷腈有很好的结构稳定性, 使得材料有很好的热稳定性, 有助于提高其力学性能;

[0017] 2) P-N-Si 的协同阻燃作用能产生热稳定性好, 质量较高的残炭, 有利于材料阻燃性能的提高;

[0018] 3) 整个反应过程较为简单, 反应条件容易实现, 且反应过程没有其它副产物出现, 有利于工业化生产;

### 具体实施方式

[0019] 以下采用实施例具体说明本发明的一种磷氮硅三元协效阻燃剂的制备方法。实施例是对本发明作进一步的详细说明, 但它们不对本发明构成限定。

[0020] 实施例1:

[0021] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈, 40ml四氢呋喃溶解搅拌均匀, 再加入0.0167mol的三乙胺。 $N_2$ 保护下, 充分搅拌, 0°C下将0.0167mol KH550滴加到反应体系中。40°C下溶液加热回流20h, 冷却过滤, 除去三乙胺盐酸盐, 旋蒸除去四氢呋喃和, 得到油状物, 即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0022] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈衍生物四氢呋喃溶液(20ml), 向其中缓慢滴加苯胺(0.025mol)和三乙胺的四氢呋喃溶液(0.025mol)。40°C氮气保护下搅拌回流反应10h, 反应结束后将物料冷却至室温, 真空过滤, 用去离子水、四氢呋喃洗涤2次, 在90°C下真空干燥1h, 得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂。

[0023] 硅磷氮三者含量比为1:3.28:4.4。

[0024] 六氯环三磷腈衍生物的谱图数据为:

[0025] FT-IR ( $cm^{-1}$ ): 866 (P-N), 2978 ( $-CH_3$ ), 3359 (N-H), 958 ( $-OC_2H_5$ ), 1104 (Si-O-C), 1199、1168 (P=N), 1604、1495 (苯环骨架振动), 1176 (C-N);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm, TMS): 6.58 (苯环氢), 3.814 (24H,  $-(OCH_2CH_3)_{12}$ ), 3.586 (P-NH), 0.615, 1.51, 2.902 ( $-(SiCH_2CH_2CH_2-)_4$  从左到右), 1.223 (36H,  $-(OCH_2CH_3)_{12}$ ), 6.18 (1H,  $-C_6H_5NH-$ )。

[0026] 最后将质量百分比5%的磷氮硅三元协效阻燃剂溶解在环氧树脂中, 在120°C下搅拌混合均匀, 加入计量好的DDS真空脱气, 然后将树脂浇注入特定的预热好的模具中进行热固化, 固化程序为: 130°C/2h, 150°C/2h, 180°C/2h, 200°C/1h。对样品进行热重分析, 升温速率为10°C/min, 起始分解温度为159°C, 最大失重速率对应的温度为243°C, 800°C时的残炭率为34%。

[0027] 按照GB/T2046.2-2009, 用极限氧指数仪表征其极限氧指数, 极限氧指数为27.2%。

[0028] 采用CZF-6型水平垂直燃烧仪器, 样品条规格为: 长×宽×厚=130.0mm×12.7mm×3.2mm, 得到该样品阻燃性能等级为V-1级。

[0029] 实施例2:

[0030] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈, 100ml三氯甲烷溶解搅拌均匀, 再加

入0.0167mol三乙胺。 $N_2$ 保护下,充分搅拌,0℃下将0.0167mol KH550滴加到反应体系中。100℃下溶液加热回流50h,冷却过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去三氯甲烷,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0031] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈衍生物的二氯甲烷溶液(50ml),向其中缓慢滴加0.025mol苯胺和三乙胺的二氯甲烷溶液(0.025mol)。100℃氮气保护下搅拌回流反应20h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、二氯甲烷洗涤5次,在100℃下真空干燥3h,得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂。

[0032] 硅磷氮三者含量比为1:3.3:4.1。

[0033] 实施例3:

[0034] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈,80ml乙醚溶解搅拌均匀,再加入0.0167mol三乙胺。 $N_2$ 保护下充分搅拌,在0℃下将0.0167molKH550滴加到反应体系中。45℃下溶液加热回流30h,冷却过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去溶剂,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0035] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈乙醚溶液(30ml),向其中缓慢滴加0.025mol苯胺和三乙胺的溶液(0.025mol)。45℃氮气保护下搅拌回流反应15h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、乙醚洗涤3次,在95℃下真空干燥2h,得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂。硅烷化的六氯环三磷腈,三乙胺的摩尔比为1:1~6.2;

[0036] 硅磷氮三者含量比为1:3.28:4.1。

[0037] 实施例4:

[0038] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈,100ml甲苯溶解搅拌均匀,再加入0.0334mol三乙胺。 $N_2$ 保护下,充分搅拌,0℃下将0.0334molKH550滴加到反应体系中。100℃下溶液加热回流50h,冷却过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去溶剂,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0039] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈衍生物的四氢呋喃溶液(20ml),向其中缓慢滴加苯胺(0.02mol)和三乙胺的四氢呋喃溶液(0.02mol)。40℃氮气保护下搅拌回流反应10h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、四氢呋喃洗涤2次,在90℃下真空干燥1h,得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂;

[0040] 硅磷氮三者含量比为1:1.65:2.2。

[0041] 实施例5:

[0042] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈,80ml三氯甲烷溶解搅拌均匀,再加入0.0234mol三乙胺。 $N_2$ 保护下充分搅拌,在0℃下将0.0234molKH550滴加到反应体系中。50℃下溶液加热回流40h,冷却过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去三氯甲烷,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0043] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈衍生物的二氯甲烷溶液(50ml),向其中缓慢滴加苯胺(0.02mol)和三乙胺的二氯甲烷溶液(0.02mol)。100℃氮气保护下搅拌回流反应20h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、二氯甲烷洗涤2次,在100℃下真空干燥1h,得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂;

[0044] 硅磷氮三者含量比为1:1.63:2.3。

[0045] 实施例6:

[0046] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈,100ml氯苯溶解搅拌均匀,再加入0.0334mol三乙胺。 $N_2$ 保护下,充分搅拌,0℃下将0.0334molKH550滴加到反应体系中。100℃下溶液加热回流50h,冷却过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去氯苯,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0047] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈衍生物的氯苯溶液(50ml),向其中缓慢滴加0.02mol苯胺和三乙胺的氯苯溶液(0.02mol),100℃氮气保护下搅拌回流反应20h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、氯苯洗涤5次,在100℃下真空干燥3h,得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂。

[0048] 硅磷氮三者含量比为1:1.68:2.4。

[0049] 实施例7:

[0050] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈,80ml三氯甲烷溶解搅拌均匀,再加入0.0835mol三乙胺。 $N_2$ 保护下充分搅拌,在0℃下将0.0835molKH550滴加到反应体系中。50℃下溶液加热回流40h,冷却过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去三氯甲烷,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0051] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈衍生物的二氯甲烷溶液(50ml),向其中缓慢滴加0.005mol苯胺和三乙胺的二氯甲烷溶液(0.005mol)。40℃氮气保护下搅拌回流反应10h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、三氯甲烷洗涤2次,在90℃下真空干燥1h,得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂。

[0052] 硅磷氮三者含量比为1:0.7:0.9。

[0053] 实施例8:

[0054] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈,100ml四氢呋喃溶解搅拌均匀,再加入0.0835mol三乙胺。 $N_2$ 保护下充分搅拌,在0℃下将0.0835molKH550滴加到反应体系中。100℃下溶液加热回流50h,冷却过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去四氢呋喃,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0055] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈衍生物的氯苯溶液(100ml),向其中缓慢滴加0.005mol苯胺和三乙胺的氯苯溶液(0.005mol)。60℃氮气保护下搅拌回流反应8h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、氯苯洗涤3次,在100℃下真空干燥3h,得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂。

[0056] 硅磷氮三者含量比为1:0.71:0.82。

[0057] 实施例9:

[0058] (1) 三口烧瓶中加入0.0167mol六氯环三磷腈,100ml氯苯溶解搅拌均匀,再加入0.0835mol三乙胺。 $N_2$ 保护下,充分搅拌,0℃下将0.0835molKH550滴加到反应体系中。60℃下溶液加热回流30h,冷却过滤,除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去氯苯,得到油状物,即为硅烷化的六氯环三磷腈衍生物。

[0059] (2) 三口烧瓶中加入0.005mol硅烷化的六氯环三磷腈衍生物的氯苯溶液(100ml),向其中缓慢滴加0.005mol苯胺和三乙胺的氯苯溶液(0.005mol)。80℃氮气保护下搅拌回流反应15h,反应结束后将物料冷却至室温,真空过滤,用去离子水、氯苯洗涤4次,在90℃下真空干燥2h,得到产物磷氮硅三元协效阻燃剂。

[0060] 硅磷氮三者含量比为1:0.7:0.9。

[0061] 改变苯胺与KH550的配比,阻燃剂的添加量,制备得到一系列硅磷氮阻燃环氧树脂,各项指标如表1所示:

[0062] 表1

[0063]

	KH550 : 苯胺	添加量	初始分 解温度	最大热 失重速 率温度	极限氧 指数	垂直燃 烧等级	800°C残 炭率
实施例 1	1:5	5%	159°C	243°C	27.2%	V-1	34%
实施例 2	1:5	10%	149°C	220°C	29.1%	V-0	38%
实施例 3	1:5	15%	146°C	216°C	30.6%	V-0	38.2%
实施例 4	2:4	5%	160°C	245°C	28.3%	V-0	36.4%
实施例 5	2:4	10%	151°C	225°C	30.1%	V-0	38.8%
实施例 6	2:4	15%	148°C	221°C	32.1%	V-0	39.2%
实施例 7	5:1	5%	142°C	220°C	27.6%	V-1	33.1%
实施例 8	5:1	10%	135°C	214°C	28.2%	V-0	35%
实施例 9	5:1	15%	131°C	211°C	28.9%	V-0	36%