



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107573473 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(21)申请号 201710628818.1

(22)申请日 2017.07.28

(71)申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

申请人 扬州晨化新材料股份有限公司

(72)发明人 陈荆晓 董晓红 贾正仁

(51)Int.Cl.

C08G 18/38(2006.01)

C08G 18/77(2006.01)

C08L 79/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种膨胀型高分子阻燃剂的制备方法

(57)摘要

本发明属功能高分子材料应用领域,具体涉及一种膨胀型高分子阻燃剂的制备方法。该方法以季戊四醇和三氯氧磷为原料制备得到含磷中间体,用硫氰酸钾活化得到含磷单体,再与含氮单体二氨基-1,3,5-三嗪衍生物通过缩聚反应制备得到白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂。该阻燃剂兼具炭源、酸源和气源,具有良好的阻燃性能,能够在燃烧的高分子材料表面形成致密蜂窝状结炭层,有效隔热、抑烟、阻燃,分子量较高并且能够根据反应条件进行调节,不仅可用于易燃性高分子材料的阻燃,还具有良好的稳定性和加工性,不易迁移,不影响高分子材料的机械性能,制备简单方便,可应用于涂料、建筑保温材料、发泡材料、胶粘剂的阻燃。

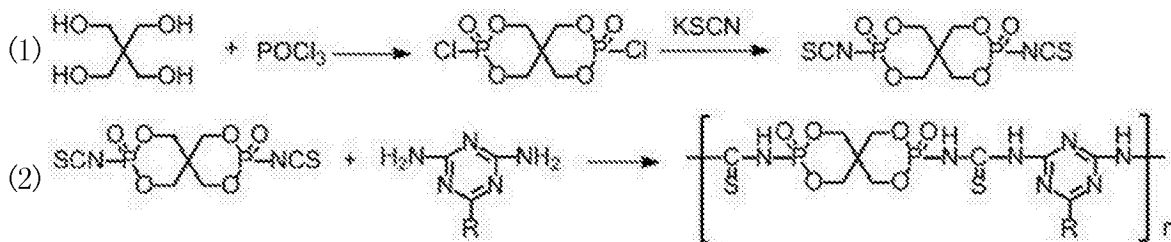
1. 一种膨胀型高分子阻燃剂的制备方法, 该方法的工艺步骤和条件如下:

(1) 首先将季戊四醇 (PER) 溶于三氯氧磷 (POCl_3) 中, 于 80°C 反应 2~4 小时, 生成的 HCl 气体用氢氧化钠溶液吸收, 之后升温至 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 反应 6~10 小时, 过滤得到白色固体, 洗涤后烘干, 得到含磷中间体季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯;

(2) 之后将步骤 (1) 中得到的季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯溶于含硫氰酸钾 (KSCN) 的溶剂中, 于 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 回流反应 4~10 小时, 过滤除去氯化钾, 得含磷单体 3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液;

(3) 再在步骤 (2) 得到的 3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液中加入含氮单体二氨基-1,3,5-三嗪衍生物, 反应 4~12 小时后, 抽滤、洗涤、烘干得白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂;

上述化学反应式为:



所得膨胀型高分子阻燃剂的结构式为:



式中 n 为大于 2 的正整数, R 代表二氨基-1,3,5-三嗪衍生物取代基, 可以为氢、甲基或苯基中的任一种。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于季戊四醇与三氯氧磷投料摩尔比为 1:4~1:6。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯与硫氰化钾的投料摩尔比为 1:2, 所用溶剂为乙腈、1,2-二氯乙烷和丙酮中的任一种。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于含磷单体 3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷与含氮单体二氨基-1,3,5-三嗪衍生物的摩尔比为 1:1。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于含氮单体二氨基-1,3,5-三嗪衍生物为 2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪或 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪中的任一种。

一种膨胀型高分子阻燃剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种膨胀型高分子阻燃剂的制备方法。属功能高分子材料应用领域。

背景技术

[0002] 聚氨酯等高分子材料是目前广泛应用在建筑保温、航空隔热隔音、汽车内填充、涂料、胶粘剂等众多领域的重要高分子材料。尤其是聚氨酯优异的发泡成型性和极低的导热系数,使其应用范围进一步扩大。但是,聚氨酯材料含有大量可燃性碳氢链段,极限氧指数低,属于易燃材料,而且发泡型聚氨酯密度小、比表面积大、空气流通性好,更易燃烧。不仅在燃烧后难以灭火,并且在燃烧过程中容易释放出有毒烟雾,对于人生和财产安全具有较大威胁。因此,做好聚氨酯及相关发泡材料的阻燃和防火具有重要的意义。

[0003] 目前,聚氨酯等高分子材料的阻燃和防火主要依赖于外部添加的阻燃剂。由于阻燃剂多为无机物或小分子化合物,其存在混合时容易产生相分离,易迁移,导致阻燃剂分布不均匀,同时也会降低材料本身的机械性能等问题。有研究采用反应型阻燃剂,直接将阻燃性片段或元素引入到聚氨酯分子链当中,可以提高材料的阻燃性。但这类阻燃剂必须具备极高的阻燃系数,否则会导致添加量增加而影响材料化学结构,致使其物理性质受到影响,达不到应用要求。另一个可行的策略是制备高分子型阻燃剂,通过减少分子量的差异,并利用分子间相互作用,降低阻燃剂在材料体系中的迁移,限制相分离产生,在达到相对均匀的阻燃效果的同时也不影响材料的机械性能和加工性能。

[0004] 近年来,人们利用磷、氮元素的阻燃特性,开发出了系列膨胀型阻燃剂。这类阻燃剂与无机型阻燃剂相比,与高分子材料的相容性更好,迁移率有所降低;与卤系阻燃剂相比,其在燃烧过程中不会产生有毒性烟雾和气体,能够满足日益严格的环保要求,而与磷系和氮系阻燃剂相比,其兼具了磷系和氮系阻燃剂的特性,具有更为理想的阻燃效率。通过提高分子中磷、氮元素的含量,还可进一步提高材料的阻燃效果。另外,通过杂碳链连接,制备得到相对高分子量的膨胀型阻燃剂,不仅兼具炭源、酸源和气源,能在高分子材料表面形成致密蜂窝状结炭层,有效隔热、抑烟、阻燃,还具有高分子材料独特的力学性能,能够解决小分子阻燃剂降低高分子材料机械性能的缺陷,是研究和开发的热点。

[0005] 因而,制备具有高反应活性,双官能度的含磷单体,与具有高氮含量、双官能度的含氮单体进行聚合反应,制备获得具有相对高分子量的膨胀型高分子阻燃剂,不仅具有良好的阻燃特性,还具有良好的力学性能。通过反应条件控制所制备阻燃剂的分子量大小,可以适用于不同材料使用需求的高分子阻燃剂。这种膨胀型高分子阻燃剂具有良好的稳定性和加工性,不易迁移,不影响高分子材料的机械性能,制备简单方便,可应用于涂料、建筑保温材料、发泡材料、胶粘剂的阻燃。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种膨胀型高分子阻燃剂的制备方法。

[0007] 本发明的技术方案为:首先以季戊四醇和三氯氧磷为原料,制备得到含磷中间体

季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯,之后将季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯与硫氰酸钾反应活化,得到含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧化-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷,再与含氮单体二氨基-1,3,5-三嗪衍生物在溶剂中通过缩聚反应,得到白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂。

[0008] 本发明涉及一种膨胀型高分子阻燃剂的制备方法,该阻燃剂兼具炭源、酸源和气源,具有良好的阻燃性能,能够在高分子材料表面形成致密蜂窝状结炭层,有效隔热、抑烟、阻燃,分子量较高并且能够根据反应条件进行调节,不仅可用于易燃性高分子材料的阻燃,还具有良好的稳定性和加工性,不易迁移,不影响高分子材料的机械性能,制备简单方便,可应用于涂料、建筑保温材料、发泡材料、胶粘剂的阻燃。

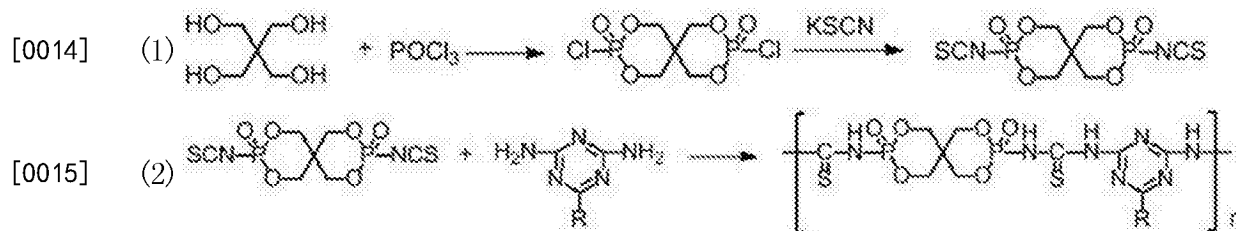
[0009] 具体来说,该方法的工艺步骤和条件如下:

[0010] (1) 首先将季戊四醇(PER)溶于三氯氧磷(POCl_3)中,于 80°C 反应2~4小时,生成的HCl气体用氢氧化钠溶液吸收,之后升温至 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 反应6~10小时,过滤得到白色固体,洗涤后烘干,得到含磷中间体季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯;

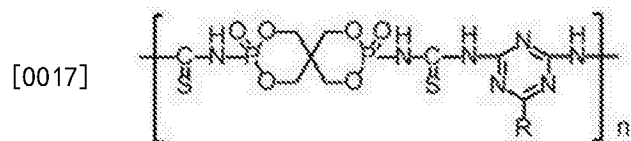
[0011] (2) 之后将步骤(1)中得到的季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯溶于含硫氰酸钾(KSCN)的溶剂中,于 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 回流反应4~10小时,过滤除去氯化钾,得含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧化-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液;

[0012] (3) 再在步骤(2)得到的3,9-二异硫氰基-3,9-二氧化-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液中加入含氮单体二氨基-1,3,5-三嗪衍生物,反应4~12小时后,抽滤、洗涤、烘干得白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂;

[0013] 上述化学反应式为:



[0016] 所得膨胀型高分子阻燃剂的结构式为:



[0018] 式中n为大于2的正整数,R代表二氨基-1,3,5-三嗪衍生物取代基,可以为氢、甲基或苯基中的任一种。

[0019] 上述制备方法中,季戊四醇与三氯氧磷投料摩尔比为 $1:4\sim 1:6$;季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯与硫氰化钾的投料摩尔比为 $1:2$,所用溶剂为乙腈、1,2-二氯乙烷和丙酮中的任一种;含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧化-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷与含氮单体二氨基-1,3,5-三嗪衍生物的摩尔比为 $1:1$;含氮单体二氨基-1,3,5-三嗪衍生物为2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪或2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪中的任一种。

具体实施方式

[0020] 下面的实例将具体说明本发明的操作方法,但不能作为对本发明的限定。

[0021] 实施例1

[0022] (1) 首先将17g季戊四醇溶于115g三氯氧磷中,于80℃反应2小时,生成的HCl气体用氢氧化钠溶液吸收,之后升温至110℃反应6小时,过滤得到白色固体,洗涤后烘干,得到含磷中间体季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯,产率82%;

[0023] (2) 之后将30g季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯溶于含10g硫氰酸钾的乙腈溶液中,于80℃回流反应6小时,过滤除去氯化钾,得含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液;

[0024] (3) 再在步骤(2)得到的3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液中加入11g含氮单体2,4-二氨基-1,3,5-三嗪,反应4小时后,抽滤、洗涤、烘干得白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂,产率86%。

[0025] 实施例2

[0026] (1) 首先将17g季戊四醇溶于77g三氯氧磷中,于80℃反应4小时,生成的HCl气体用氢氧化钠溶液吸收,之后升温至100℃反应10小时,过滤得到白色固体,洗涤后烘干,得到含磷中间体季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯,产率80%;

[0027] (2) 之后将30g季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯溶于含10g硫氰酸钾的丙酮溶液中,于60℃回流反应8小时,过滤除去氯化钾,得含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液;

[0028] (3) 再在步骤(2)得到的3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液中加入13g含氮单体2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪,反应10小时后,抽滤、洗涤、烘干得白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂,产率94%。

[0029] 实施例3

[0030] (1) 首先将17g季戊四醇溶于96g三氯氧磷中,于80℃反应4小时,生成的HCl气体用氢氧化钠溶液吸收,之后升温至105℃反应8小时,过滤得到白色固体,洗涤后烘干,得到含磷中间体季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯,产率85%;

[0031] (2) 之后将30g季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯溶于含10g硫氰酸钾的1,2-二氯乙烷溶液中,于80℃回流反应4小时,过滤除去氯化钾,得含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液;

[0032] (3) 再在步骤(2)得到的3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液中加入19g含氮单体2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪,反应12小时后,抽滤、洗涤、烘干得白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂,产率95%。

[0033] 实施例4

[0034] (1) 首先将17g季戊四醇溶于96g三氯氧磷中,于80℃反应3小时,生成的HCl气体用氢氧化钠溶液吸收,之后升温至105℃反应6小时,过滤得到白色固体,洗涤后烘干,得到含磷中间体季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯,产率83%;

[0035] (2) 之后将30g季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯溶于含10g硫氰酸钾的1,2-二氯乙烷溶液中,于80℃回流反应6小时,过滤除去氯化钾,得含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液;

[0036] (3) 再在步骤(2)得到的3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二

磷杂螺环[5,5]十一烷溶液中加入11g含氮单体2,4-二氨基-1,3,5-三嗪,反应8小时后,抽滤、洗涤、烘干得白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂,产率91%。

[0037] 实施例5

[0038] (1) 首先将17g季戊四醇溶于77g三氯氧磷中,于80℃反应2小时,生成的HCl气体用氢氧化钠溶液吸收,之后升温至100℃反应8小时,过滤得到白色固体,洗涤后烘干,得到含磷中间体季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯,产率81%;

[0039] (2) 之后将30g季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯溶于含10g硫氰酸钾的丙酮溶液中,于60℃回流反应8小时,过滤除去氯化钾,得含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液;

[0040] (3) 再在步骤(2)得到的3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液中加入13g含氮单体2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪,反应6小时后,抽滤、洗涤、烘干得白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂,产率87%。

[0041] 实施例6

[0042] (1) 首先将17g季戊四醇溶于115g三氯氧磷中,于80℃反应4小时,生成的HCl气体用氢氧化钠溶液吸收,之后升温至110℃反应10小时,过滤得到白色固体,洗涤后烘干,得到含磷中间体季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯,产率84%;

[0043] (2) 之后将30g季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯溶于含10g硫氰酸钾的乙腈溶液中,于80℃回流反应10小时,过滤除去氯化钾,得含磷单体3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液;

[0044] (3) 再在步骤(2)得到的3,9-二异硫氰基-3,9-二氧代-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷溶液中加入19g含氮单体2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪,反应4小时后,抽滤、洗涤、烘干得白色粉末状膨胀型高分子阻燃剂,产率85%。

[0045] 实施例7

[0046] 将本发明实施例1-6制得的膨胀型高分子阻燃剂与聚醚混合,之后与异氰酸酯反应制备发泡聚氨酯,加入量为15wt%,依据ASTM D2863-10标准测定材料的极限氧指数(LOI),ASTM D3801-10标准测定UL-94垂直燃烧性能,结果见表1。

[0047] 表1阻燃发泡聚氨酯的阻燃性能测试结果

	名称	LOI (%)	UL-94
	实施例 1	28.6	V-0
	实施例 2	28.3	V-0
[0048]	实施例 3	28.5	V-0
	实施例 4	28.1	V-0
	实施例 5	28.8	V-0
	实施例 6	28.9	V-0