



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112898553 A

(43) 申请公布日 2021.06.04

(21) 申请号 202110098391.5

(22) 申请日 2021.01.25

(71) 申请人 四川大学

地址 610000 四川省成都市一环路南一段
24号

(72) 发明人 蔡绪福 张子俊 袁丹丹

(74) 专利代理机构 北京东灵通专利代理事务所
(普通合伙) 61242

代理人 李金豹

(51) Int. Cl.

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/24 (2006.01)

C08G 77/448 (2006.01)

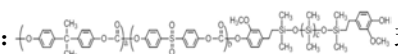
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

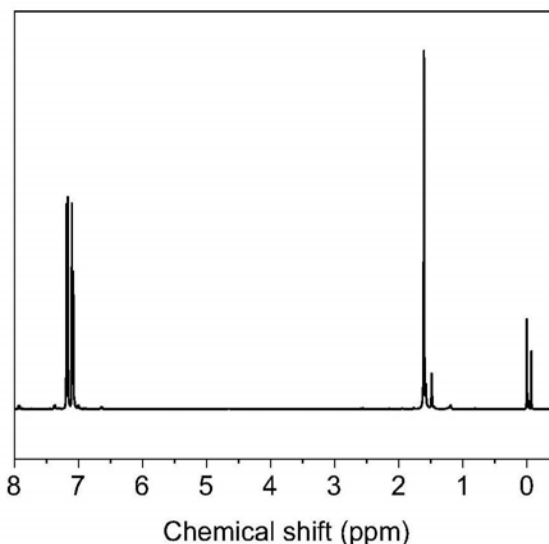
一种高效本征阻燃聚碳酸酯及其制备方法

(57) 摘要

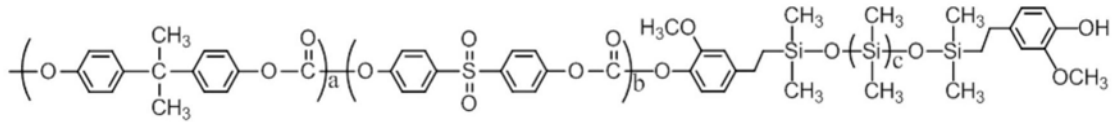
本发明涉及功能高分子材料领域,具体涉及一种高效本征阻燃聚碳酸酯及其制备方法。结构

式为:  式中, a =

10~2000, b=1~100, c=1~100。采用三光气法聚合制备双酚A/双酚S/硅氧烷共聚碳酸酯。其中,双酚S结构中的芳香磺酸根起高效阻燃作用,同时硅氧烷结构中的硅系阻燃结构与芳香磺酸根起协效阻燃作用,进一步提升聚碳酸酯的阻燃性能。



1. 一种高效本征阻燃聚碳酸酯,其特征在于,结构式为:



式中, $a=10\sim 2000$, $b=1\sim 100$, $c=1\sim 100$ 。

2. 根据权利要求1所述的高效本征阻燃聚碳酸酯,其特征在于,制备方法包括以下步骤:

S1、向三口烧瓶中加入双酚A和双酚S,再加入NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解;

S2、再向三口烧瓶中加入三乙胺、亚硫酸氢钠和硅氧烷,搅拌并加热,使其完全溶解;

S3、将三光气溶于二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧瓶中,滴加结束后继续反应;

S4、反应一定时间后,停止反应,将三口烧瓶中的物质静置;

S5、倒出三口烧瓶上层清液,得到下层浊液,将下层浊液用去离子水洗至中性,再加入无水乙醇,得沉淀产物,过滤后放入烘箱进行干燥,获得高效本征阻燃聚碳酸酯。

3. 根据权利要求2所述的高效本征阻燃聚碳酸酯制备方法,其特征在于,步骤S1中,按质量份数计,所述双酚S加入量为双酚A加入量的0.5%~20%。

4. 根据权利要求2所述的高效本征阻燃聚碳酸酯制备方法,其特征在于,步骤S2中,按质量份数计,所述硅氧烷加入量为双酚A加入量的2%~20%。

5. 根据权利要求2所述的高效本征阻燃聚碳酸酯制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述搅拌加热的温度为0~40℃。

6. 根据权利要求2所述的高效本征阻燃聚碳酸酯制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述三光气溶液滴加到三口烧瓶的时间为10分钟~1小时。

7. 根据权利要求2所述的高效本征阻燃聚碳酸酯制备方法,其特征在于,步骤S4中,所述三口烧瓶静置的时间为10分钟~2小时。

8. 根据权利要求2所述的高效本征阻燃聚碳酸酯制备方法,其特征在于,步骤S5中,所述干燥时间为6~24小时,干燥温度为60~120℃。

一种高效本征阻燃聚碳酸酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及功能高分子材料领域,具体涉及一种高效本征阻燃聚碳酸酯及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯是一种综合性能优异的工程塑料,无色、无味、无毒,具有高强度、高韧性、较强的耐热性和耐寒性的特点,介电性能优良,有极好的颜色和尺寸稳定性,在六大工程塑料消费量中仅次于聚酰胺。聚碳酸酯制品已渗透到汽车、建筑、机械、服装、医学、电子电器等行业之中,与人们的生活息息相关。然而,聚碳酸酯的极限氧指数仅为21%~26%,垂直燃烧为UL94 V-2级,阻燃性能不佳。

[0003] 目前聚碳酸酯的阻燃性能主要通过添加阻燃剂的方式改进,例如磷系阻燃剂、硼系阻燃剂、氢氧化镁和氢氧化铝等阻燃剂。但磷系阻燃剂易腐蚀模具,而氢氧化镁和氢氧化铝通常需要添加很大量才能达到阻燃效果,使聚合物的力学性能等急剧下降。磺酸盐阻燃剂是一类阻燃效果显著的阻燃剂,只需添加极少量到聚碳酸酯之中,便能得到很好的阻燃效果。然而,由于磺酸盐的添加量很小,很难在聚碳酸酯中混合均匀。

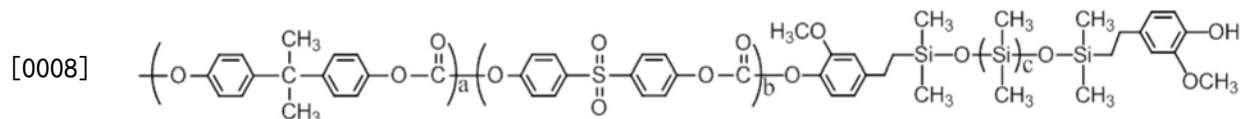
[0004] 光气法是传统的聚碳酸酯生产技术,但光气法路线投资大,生产过程中排放二氯甲烷被怀疑致癌,同时 COCl_2 为剧毒产品,危险性极大,世界各国对 COCl_2 的生产与应用都有着非常严格的法律规定和限制。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高效本征阻燃聚碳酸酯及其制备方法,采用三光气法聚合制备双酚A/双酚S/硅氧烷共聚碳酸酯。其中,双酚S结构中的芳香磺酸根起高效阻燃作用,同时硅氧烷结构中的硅系阻燃结构与芳香磺酸根起协效阻燃作用,进一步提升聚碳酸酯的阻燃性能。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种高效本征阻燃聚碳酸酯,结构式为:



[0009] 式中, $a=10\sim 2000$, $b=1\sim 100$, $c=1\sim 100$ 。

[0010] 所述的高效本征阻燃聚碳酸酯制备方法包括以下步骤:

[0011] S1、向三口烧瓶中加入一定量的双酚A和双酚S,再加入一定量的NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解;

[0012] S2、再向三口烧瓶中加入一定量的三乙胺、亚硫酸氢钠和硅氧烷,搅拌并加热到一定温度,使其完全溶解;其中三乙胺为催化剂,亚硫酸氢钠为抗氧剂;

[0013] S3、将三光气溶于二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧瓶中,滴加结束后继

续反应；

[0014] S4、反应一定时间后，停止反应，将三口烧瓶中的物质静置一定时间；

[0015] S5、倒出三口烧瓶上层清液，得到下层浊液，将下层浊液用去离子水洗至中性，再加入无水乙醇，得沉淀产物，过滤后放入烘箱进行干燥，获得高效本征阻燃聚碳酸酯。

[0016] 进一步方案，步骤S1中，按质量份数计，所述双酚S加入量为双酚A加入量的0.5%~20%。优选双酚S加入量为双酚A加入量的2%~10%。

[0017] 进一步方案，步骤S2中，按质量份数计，所述硅氧烷加入量为双酚A加入量的2%~10%。优选硅氧烷加入量为双酚A加入量的4%~8%。

[0018] 进一步方案，步骤S2中，所述搅拌加热的温度为0~40℃。优选加热的温度为10~20℃。

[0019] 进一步方案，步骤S3中，所述三光气溶液滴加到三口烧瓶的时间为10分钟~1小时。优选三光气溶液滴加到三口烧瓶的时间为20~40分钟。

[0020] 进一步方案，步骤S4中，所述三口烧瓶静置时间为10分钟~2小时。优选三口烧瓶静置的时间为30分钟~1小时。

[0021] 进一步方案，步骤S5中，所述干燥时间为6~24小时，干燥温度为60~120℃。优选干燥的时间为8~12小时；优选干燥的温度为80~100℃。

[0022] 与现有技术相比，本发明的优点：

[0023] 1、本发明将双酚S和硅氧烷加入双酚A，采用三光气法聚合制备双酚A/双酚S/硅氧烷共聚碳酸酯。该方法获得的本征阻燃聚碳酸酯分子链结构中同时含有高效阻燃的芳香羧酸根和硅系阻燃结构，可显著改善聚碳酸酯的阻燃性能。其中，极限氧指数从26%提高到38%，垂直燃烧性能从V-2级别提升到V-0级别。

[0024] 2、本发明提供的制备方法避免了传统光气法所带来的剧毒性和危险性的缺点，简单可行，易于操作，绿色环保。

[0025] 3、本方法制备获得的聚碳酸酯是一种本征阻燃聚碳酸酯，克服了添加型阻燃剂分散不均和随着时间延长阻燃效果降低等缺点。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1为高效本征阻燃聚碳酸酯的核磁氢谱图；

[0028] 图2为高效本征阻燃聚碳酸酯的热失重曲线图。

具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明的附图，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0030] 实施例1:

[0031] 向250ml三口烧瓶中加入26.54g双酚A和0.9g双酚S,再加入一定量的NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解。然后加入0.22g三乙胺、1.65g硅氧烷和0.18g亚硫酸氢钠,快速搅拌并升到35℃,使其完全溶解。将13.024g三光气溶于160ml二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后继续反应1小时。将三口烧瓶中的物质静置1小时,倒出上层清液,将下层浊液用去离子水洗至中性,然后用200ml无水乙醇将产物沉淀下来,过滤后放入烘箱于100℃干燥12小时,获得本征阻燃聚碳酸酯。

[0032] 实施例2:

[0033] 向250ml三口烧瓶中加入25.72g双酚A和1.8g双酚S,再加入一定量的NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解。然后加入0.22g三乙胺、1.65g硅氧烷和0.18g亚硫酸氢钠,快速搅拌并升到35℃,使其完全溶解。将13.024g三光气溶于160ml二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后继续反应1小时。将三口烧瓶中的物质静置1小时,倒出上层清液,将下层浊液用去离子水洗至中性,然后用200ml无水乙醇将产物沉淀下来,过滤后放入烘箱于100℃干燥12小时,获得本征阻燃聚碳酸酯。

[0034] 实施例3:

[0035] 向250ml三口烧瓶中加入24.90g双酚A和2.7g双酚S,再加入一定量的NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解。然后加入0.22g三乙胺、1.65g硅氧烷和0.18g亚硫酸氢钠,快速搅拌并升到35℃,使其完全溶解。将13.024g三光气溶于160ml二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后继续反应1小时。将三口烧瓶中的物质静置1小时,倒出上层清液,将下层浊液用去离子水洗至中性,然后用200ml无水乙醇将产物沉淀下来,过滤后放入烘箱于100℃干燥12小时,获得本征阻燃聚碳酸酯。

[0036] 实施例4:

[0037] 向250ml三口烧瓶中加入24.08g双酚A和3.6g双酚S,再加入一定量的NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解。然后加入0.22g三乙胺、1.65g硅氧烷和0.18g亚硫酸氢钠,快速搅拌并升到35℃,使其完全溶解。将13.024g三光气溶于160ml二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后继续反应1小时。将三口烧瓶中的物质静置1小时,倒出上层清液,将下层浊液用去离子水洗至中性,然后用200ml无水乙醇将产物沉淀下来,过滤后放入烘箱于100℃干燥12小时,获得本征阻燃聚碳酸酯。

[0038] 实施例5:

[0039] 向250ml三口烧瓶中加入45.6g双酚A和0.025g双酚S,再加入一定量的NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解。然后加入0.45g三乙胺、0.036g硅氧烷和0.36g亚硫酸氢钠,快速搅拌并升到35℃,使其完全溶解。将26g三光气溶于320ml二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后继续反应6小时。将三口烧瓶中的物质静置1小时,倒出上层清液,将下层浊液用去离子水洗至中性,然后用400ml无水乙醇将产物沉淀下来,过滤后放入烘箱于100℃干燥12小时,获得本征阻燃聚碳酸酯。

[0040] 实施例6:

[0041] 向250ml三口烧瓶中加入45.6g双酚A和2.5g双酚S,再加入一定量的NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解。然后加入0.45g三乙胺、3.6g硅氧烷和0.36g亚硫酸氢钠,快速搅拌并升到35℃,使其完全溶解。将26g三光气溶于320ml二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧

瓶中,滴加完毕后继续反应6小时。将三口烧瓶中的物质静置1小时,倒出上层清液,将下层浊液用去离子水洗至中性,然后用400ml无水乙醇将产物沉淀下来,过滤后放入烘箱于100℃干燥12小时,获得本征阻燃聚碳酸酯。

[0042] 实施例7:

[0043] 向250ml三口烧瓶中加入22.8g双酚A和2.5g双酚S,再加入一定量的NaOH水溶液,搅拌使其充分溶解。然后加入0.22g三乙胺、3.6g硅氧烷和0.18g亚硫酸氢钠,快速搅拌并升到35℃,使其完全溶解。将13.024g三光气溶于160ml二氯甲烷中,用恒压滴液漏斗滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后继续反应0.5小时。将三口烧瓶中的物质静置1小时,倒出上层清液,将下层浊液用去离子水洗至中性,然后用200ml无水乙醇将产物沉淀下来,过滤后放入烘箱于100℃干燥12小时,获得本征阻燃聚碳酸酯。

[0044] 表1:

[0045] 高效本征阻燃聚碳酸酯的极限氧指数及垂直燃烧结果

阻燃效果	样品	高效本征阻燃聚碳酸酯			
	聚碳酸酯	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
LOI	24	37	38	38	36
UL-94	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0

[0047] 如表1所示,实施例1阻燃测试结果显示该方法制备的本征阻燃改性聚碳酸酯的极限氧指数为37,通过UL-94 V-0级别;

[0048] 实施例2的阻燃测试结果显示该方法制备的本征阻燃改性聚碳酸酯的极限氧指数为38,通过UL-94 V-0级别;

[0049] 实施例3的阻燃测试结果显示该方法制备的本征阻燃改性聚碳酸酯的极限氧指数为38,通过UL-94 V-0级别;

[0050] 实施例4阻燃测试结果显示该方法制备的本征阻燃改性聚碳酸酯的极限氧指数为36,通过UL-94 V-0级别。

[0051] 如图1所示,化学位移 $\delta=0.1$ ppm峰为硅氧烷中-Si-CH₃特征吸收峰,化学位移 $\delta=1.7$ ppm峰为双酚A的-C-CH₃的特有吸收峰,化学位移 $\delta=7.25$ ppm峰归属于苯环。以上结果说明该方法成功制备了目标产物,本征阻燃聚碳酸酯。

[0052] 如图2所示,实施例1-3制备的本征阻燃聚碳酸酯的初始降解温度T_{5%}均超过400℃,实施例4制备的本征阻燃聚碳酸酯的初始降解温度T_{5%}超过350℃。在700℃的残碳量均超过20%。以上结果说明该方法制备的本征阻燃聚碳酸酯的热稳定性能优异。

[0053] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应所述以权利要求的保护范围为准。

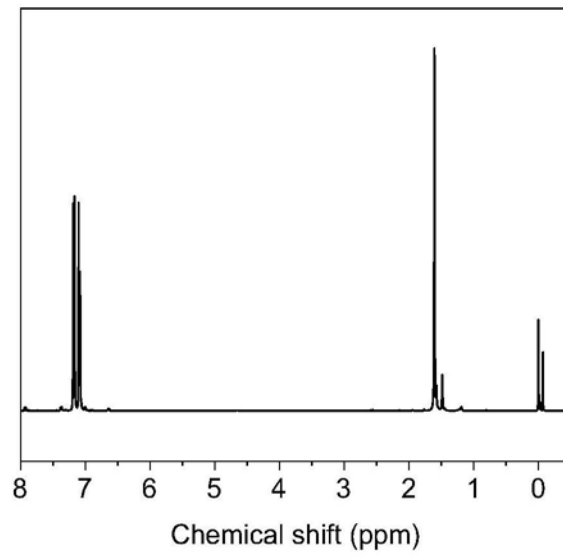


图1

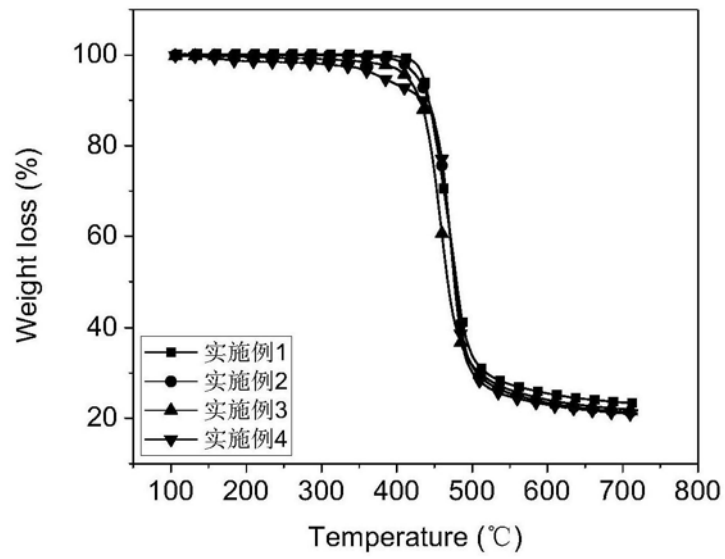


图2