



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110591106 B

(45) 授权公告日 2022.03.15

(21) 申请号 201910856015.0

(22) 申请日 2019.09.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110591106 A

(43) 申请公布日 2019.12.20

(73) 专利权人 西北工业大学
地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号

(72) 发明人 颜红侠 郭留龙 张渊博 白天
王莲莲

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心
61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.
C08G 83/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2013528243 A, 2013.07.08

US 4657968 A, 1987.04.14

CN 106832963 A, 2017.06.13

CN 106519297 A, 2017.03.22

CN 105198926 A, 2015.12.30

CN 109054023 A, 2018.12.21

CN 106349276 A, 2017.01.25

US 2005154223 A1, 2005.07.14

徐洋等. 含磷反应型阻燃剂阻燃PUF的应用
进展.《合成树脂及塑料》.2019,第36卷(第4期),

审查员 李辉

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂及
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂及制备方法,由烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇按照一定的摩尔比反应得到一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。通过调节原料配比可以制得端位含有羟基、磷酸酯基、氯丙基、硫丙基以及环氧基等不同官能团的超支化磷-硅协同阻燃剂。该阻燃剂属于一种有机阻燃剂,与高分子材料具有良好的相容性,具有广泛的应用,可用于纸张、布料、纤维、塑料、树脂等的处理。本发明方法反应过程不使用溶剂和催化剂,符合绿色化学的发展要求,且反应时间短。所有参与反应的工艺参数链合理并能完成反应,达到本发明的目的及效果。

1. 一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂的制备方法,其特征在于具体步骤如下:

步骤1:将三官能度的烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇按照1~3:1~3:3~6的摩尔比混合;在80~200℃,氮气保护条件下反应4~12小时

步骤2:在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生;

步骤3:将步骤2所得产物加入1000~2000分子量的透析袋中,透析24~48小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂;

所述三官能度的烷氧基硅烷含有三个烷氧基团,选自后面的其中一种:3-(2,3-环氧丙基)丙基三甲氧基硅烷、(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、(3-氯丙基)三乙氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷或3-巯丙基三甲氧基硅烷;

所述的磷酸三烷氧基酯含有三个烷氧基团,选自后面的其中一种:磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯或磷酸三丁酯;

所述的二元醇含有两个羟基基团,选自后面的其中一种:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇或1,4-丁二醇。

一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于先进高分子材料科学技术领域,涉及一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂及制备方法。

背景技术

[0002] 磷系阻燃剂具有无毒、抑烟、结构多样、高效阻燃等优点,符合阻燃剂的发展方向;硅系阻燃剂是阻燃剂中的后起之秀,它的开发相对于卤系阻燃剂及磷系阻燃剂要晚的多,但是它正以优异的阻燃性能(低燃速、低释热、防滴落)、优良的加工性能(高流动性)以及优秀的力学性能(尤其是低温冲击强度),特别是对环境友好(低烟、低CO生成量)而备受关注,拥有广阔的发展前景。

[0003] 含单一阻燃元素的阻燃剂,阻燃作用位置单一,难以满足严苛条件阻燃要求,为了解决这一问题,通过不同阻燃元素之间的协同效应,从而达到更加优异的阻燃效果,并使得阻燃剂的用量减少。因此,协同阻燃是阻燃领域中最重要技术之一。磷-硅协同阻燃体系阻燃作用主要集中在凝聚相,并兼有磷系阻燃剂气相自由基阻燃机理。凝聚相中,含磷化合物或基团热分解产生高黏度的聚磷酸,同时含硅阻燃剂具有较低的表面能,高温熔融状态下迁移到基材表面,由于架桥作用,协同聚磷酸形成黏度更大的、含Si-O、Si-C的无机炭层,阻隔物质交换以及热交换。专利CN 110041562 A涉及一种有机硅包覆黑磷新型阻燃剂及其制备方法和应用,发明者在非质子极性溶剂或极性质子溶剂中,以惰性气体为保护气,对黑磷进行有机硅包覆制备得到一种新型的微米级或纳米级阻燃剂,该阻燃剂可有效提升材料的阻燃性能。但是,该方法制备所得的阻燃剂是固体纳米粉末,难以在材料基体中均匀分散,对材料的加工过程和阻燃性能都有一定的影响。专利CN 109912799 A涉及一种含磷有机硅阻燃剂以及该阻燃剂的制备方法,发明者以 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)和亚磷酸为原料,在甲醛溶剂中进行曼尼希反应制备新型的阻燃剂,并将其用于PET材料的阻燃,取得了较好的阻燃效果。但是,由于反应在甲醛溶剂中进行且需要盐酸进行催化,对实验者有一定的危害,难以满足绿色化学的要求。

[0004] 相较于无机粉末和普通的网络状高分子,超支化聚合物大量的末端基团和高度支化的三维球状立体结构使其具有黏度低、溶解性好和可修饰官能团多等性质,并且其合成过程简单,因此,本发明设计并制备一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

发明内容

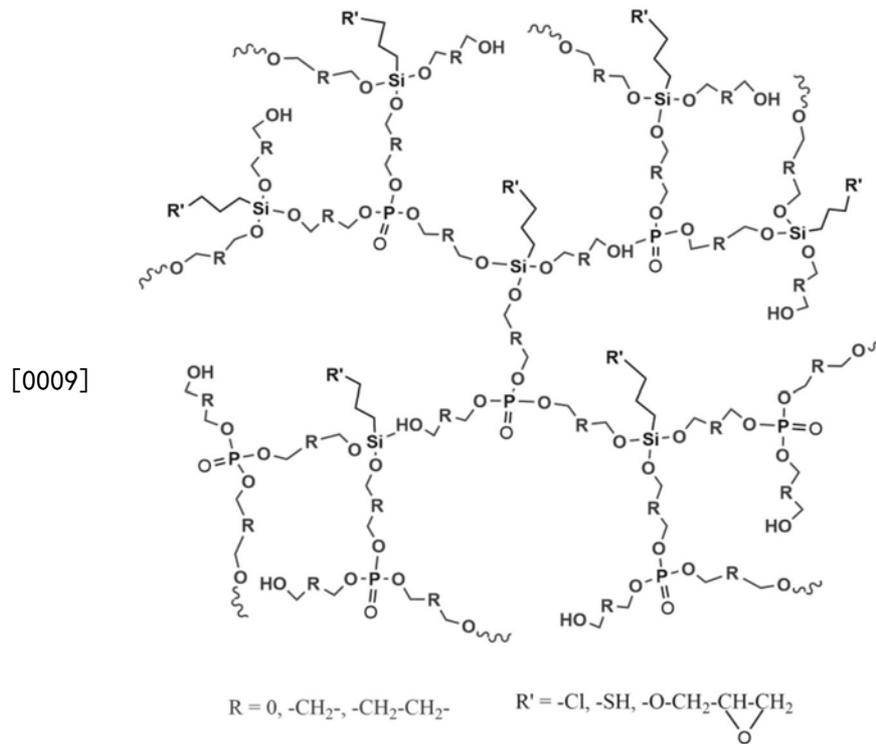
[0005] 要解决的技术问题

[0006] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂及制备方法,针对现阶段所使用的无机磷硅阻燃剂和普通网络状的磷硅聚合物阻燃剂制备及其使用过程中存在的缺点。

[0007] 技术方案

[0008] 一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂,其特征在于组份为1~3:1~3:3~6的

摩尔比的三官能度的烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇的具有超支化结构的聚合物，其结构式为：



[0010] 所述三官能度的烷氧基硅烷含有三个烷氧基团，包括但不限于：3-(2,3-环氧丙基)丙基三甲氧基硅烷、(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、(3-氯丙基)三乙氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷或3-巯丙基三甲氧基硅烷。

[0011] 所述的磷酸三烷氧基酯含有三个烷氧基团，包括但不限于：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯或磷酸三丁酯。

[0012] 所述的二元醇含有两个羟基基团，包括但不限于：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇或1,4-丁二醇。

[0013] 一种制备所述具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂的方法，其特征在于步骤如下：

[0014] 步骤1：将三官能度的烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇按照1~3:1~3:3~6的摩尔比混合；在80~200℃，氮气保护条件下反应4~12小时

[0015] 步骤2：在氮气的保护下进行搅拌，控制反应温度在80~200℃之间，反应4~12小时直至不再有馏出物产生；

[0016] 步骤3：将步骤2所得产物加入1000~2000分子量的透析袋中，透析24~48小时，之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0017] 本发明通过调节烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇三者之间的摩尔比和烷氧基硅烷的种类，分别可以得到端位为羟基、磷酸酯基、氯丙基、巯丙基以及环氧基的超支化磷-硅协同阻燃剂。

[0018] 有益效果

[0019] 本发明提出的一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂及制备方法，由烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇按照一定的摩尔比反应得到一种具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。通过调节原料配比可以制得端位含有羟基、磷酸酯基、氯丙基、巯丙基以及环氧

基等不同官能团的超支化磷-硅协同阻燃剂。该阻燃剂属于一种有机阻燃剂,与高分子材料具有良好的相容性,具有广泛的应用,可用于纸张、布料、纤维、塑料、树脂等的处理。

[0020] 相对于现有技术中的阻燃剂,本发明专利中的超支化结构的磷-硅协同阻燃剂通过无溶剂的绿色化学方法制备得到。该阻燃剂具有超支化聚合物黏度小、末端活性官能团多的特点,可以在材料基体中均匀分散,其中所含的磷、硅等阻燃元素可产生协同作用,使其在凝聚相和气相中均有良好的阻燃效果,在涂料、纺织、家具、建筑及热固性热塑性树脂的阻燃方面均具有广泛的应用前景。

[0021] 本发明的有益效果是:反应过程不使用溶剂和催化剂,符合绿色化学的发展要求,且反应时间短、所用设备简单、操作容易、成本低、实用性强。

具体实施方式

[0022] 现结合实施例对本发明作进一步描述:

[0023] 传统的磷-硅协同阻燃剂一般为无机固体粉末,其在使用过程中存在一些弊端:难以在材料中均匀分散,影响其阻燃效果;对材料的成型工艺产生一定的影响,难以在工业上推广使用。而具有高分子结构的磷-硅协同阻燃剂制备方法步骤繁琐,制备过程中使用大量溶剂和催化剂,合成成本较高且危险性较大,不符合绿色化学的发展要求。因此,本发明采用“一锅法”制备,可以使烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇在无溶剂、无催化剂的条件下制备新型磷-硅协同阻燃剂。相较于传统阻燃剂,该阻燃剂为液体,易于在材料中均匀分散,且其制备方法符合绿色化学的发展要求。

[0024] 具体方法如下:

[0025] 第一步:将烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇按照1~3:1~3:3~6的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。

[0026] 第二步,将第一步所得产物加入1000~2000分子量的透析袋中,透析24~48小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0027] 实施实例1:

[0028] 将(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、磷酸三甲酯和乙二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。将所得产物加入2000分子量的透析袋中,透析24小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0029] 实施实例2:

[0030] 将(3-氯丙基)三乙氧基硅烷、磷酸三甲酯和1,3-丙二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。将所得产物加入2000分子量的透析袋中,透析24小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0031] 实施实例3:

[0032] 将(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、磷酸三乙酯和1,4-丁二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。将所得产物加入2000分子量的透析袋中,透析24小时,之后进行

旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0033] 实施实例4:

[0034] 将(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、磷酸三甲酯和乙二醇按照1:1:5的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。将所得产物加入2000分子量的透析袋中,透析24小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0035] 实施实例5:

[0036] 将(3-氯丙基)三乙氧基硅烷、磷酸三甲酯和乙二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。将所得产物加入2000分子量的透析袋中,透析24小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0037] 实施实例6:

[0038] 将(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、磷酸三乙酯和乙二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。将所得产物加入2000分子量的透析袋中,透析24小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0039] 实施实例7:

[0040] 将3-(2,3-环氧丙基)丙基三甲氧基硅烷、磷酸三甲酯和乙二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。将所得产物加入2000分子量的透析袋中,透析24小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0041] 实施实例8:

[0042] 将(3-巯丙基)三乙氧基硅烷、磷酸三乙酯和1,4-丁二醇按照1:1:5的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之间,反应4~12小时直至不再有馏出物产生。将所得产物加入2000分子量的透析袋中,透析48小时,之后进行旋蒸得到具有超支化结构的磷-硅协同阻燃剂。

[0043] 本发明方法反应过程不使用溶剂和催化剂,符合绿色化学的发展要求,且反应时间短。本发明设计的组份是三官能度的烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇,所有参与反应的工艺参数链合理并能完成反应。反之由于参数选择不符合工艺要求则不能达到本发明的目的及效果。如下述实施例:

[0044] 实施实例9:

[0045] 将(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、磷酸三甲酯和乙二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在80℃之下,4~12小时反应未发生。

[0046] 实施实例10:

[0047] 将(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、磷酸三甲酯和乙二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三口烧瓶中,在氮气的保护下进行搅拌,控制反应温度在高于200℃,反应4~12小时反应物发生凝胶现象。

[0048] 实施实例11:

[0049] 将(3-氯丙基)三甲氧基硅烷、磷酸三甲酯和乙二醇按照1:1:3的摩尔比添加到三

口烧瓶中,在没有氮气的保护的情况下进行搅拌,控制反应温度在80~200℃之外,反应4~12小时反应物发生凝胶现象。

[0050] 三官能度的烷氧基硅烷、磷酸三烷氧基酯和二元醇按照1~3:1~3:3~6。