



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617979 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210112551. 8

C08K 3/26 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 17

(71) 申请人 苏州科技学院

地址 215011 江苏省苏州市苏州新区滨河路
1701 号

申请人 张家港金瑞奇精细化工有限公司

(72) 发明人 董延茂 朱玉刚 姚社春

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C08L 61/28 (2006. 01)

C08L 63/02 (2006. 01)

C08K 3/16 (2006. 01)

C08K 3/30 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

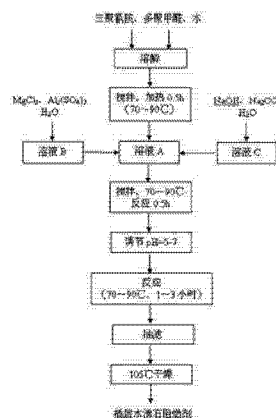
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种插层水滑石阻燃剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种插层水滑石阻燃剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:(1) 由三聚氰胺与低聚合度多聚甲醛反应获得三聚氰胺甲醛预聚体的溶液 A;(2) 配置含有铝离子和镁离子的水溶液 B,铝离子和镁离子的摩尔比为 1:3,配置碱溶液 C;(3) 向溶液 A 中同时滴加溶液 B 和溶液 C,反应获得柱撑水滑石,最后调节 pH 值为 5~7,继续反应,使之聚合成三聚氰胺甲醛树脂插层水滑石,得到所述插层水滑石阻燃剂。本发明将聚合物插入水滑石层间合成一种无机/有机复合的插层水滑石阻燃剂,与高分子的相容性要比水滑石好,能提高高分子的强度和阻燃性能。



1. 一种插层水滑石阻燃剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 由三聚氰胺与聚合度为 2 ~ 8 的多聚甲醛反应获得三聚氰胺甲醛预聚体的溶液 A;

(2) 配置含有铝离子和镁离子的水溶液 B,铝离子和镁离子的摩尔比为 1 : 3,配置碱溶液 C,碱溶液的 pH 值为 11 ~ 12;

(3) 向溶液 A 中同时滴加溶液 B 和溶液 C,反应获得柱撑水滑石,最后调节 pH 值为 5 ~ 7,继续反应,使之聚合成三聚氰胺甲醛树脂插层水滑石,得到所述插层水滑石阻燃剂。

2. 根据权利要求 1 所述插层水滑石阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述溶液 A 的制备方法是,称取摩尔比为 1 : 3 的三聚氰胺和多聚甲醛(以甲醛计),加入水配置成总质量浓度为 10 ~ 20% 的溶液,然后加热到 70 ~ 90℃ 反应 0.5 ~ 1 小时,得三聚氰胺甲醛预聚体的溶液 A。

3. 根据权利要求 1 所述插层水滑石阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述溶液 B 由氯化镁和硫酸铝溶于水中而成,总质量浓度为 10 ~ 20%;所述溶液 C 由氢氧化钠和碳酸钠溶于水中而成,氢氧化钠、碳酸钠和水的质量比为 6 ~ 6.5 : 1 ~ 1.2 : 50 ~ 60。

4. 根据权利要求 1 所述插层水滑石阻燃剂的制备方法,其特征在于:步骤 (3) 的具体方法是,将溶液 B 和溶液 C 同时滴加至溶液 A 中,在 70 ~ 90℃ 下反应 0.5h;调节 pH 值为 5 ~ 7,搅拌反应 1 ~ 3h,趁热过滤,洗涤至接近中性,干燥。

5. 根据权利要求 1 所述插层水滑石阻燃剂的制备方法,其特征在于:三聚氰胺甲醛预聚体、铝离子和镁离子的投料摩尔比为 1 ~ 3 : 1 : 3。

6. 采用权利要求 1 至 5 中任一制备方法制备得到的插层水滑石阻燃剂。

一种插层水滑石阻燃剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阻燃剂及其制备方法,尤其涉及一种集无机和有机于一体的插层水滑石阻燃剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,阻燃高分子材料的阻燃剂主要有卤系阻燃剂、无机阻燃剂和磷系阻燃剂等几大类。卤系阻燃剂虽然阻燃效果好,但是在其燃烧分解时会产生大量的有毒气体及烟雾,不仅严重威胁人类健康,还会污染环境,这已引起人们的警觉。因此,卤系阻燃剂正在被逐步替换掉。无机阻燃剂主要有氢氧化镁、水滑石、氧化锌、高岭土、可膨胀石墨等,此类阻燃剂具有良好的阻燃、消烟、填充等作用,而且在使用过程中具有环境友好等特点(参见 S. Zhou, L. Song, Z. Wang, Y. Hu, W. Xing. Flame retardation and char formation mechanism of intumescent flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol phosphate [J]. Poly. Deg. Stab., 2008, 93(10):1799-1806)。但是,无机阻燃剂与高分子相容性差,使用时添加量又高,直接或大量的填充往往会形成“夹生”现象,降低材料的力学性能。磷系阻燃剂主要有红磷、聚磷酸铵、磷酸酯类等,因其无卤、低毒、用量少、效率高,在阻燃行业备受关注。但是其与高分子相容性差、发烟量大、耐热性差,限制了其应用(参见周逸潇,杨丽,毕成良等. 磷系阻燃剂的现状与展望 [J]. 天津化工, 2009, 1, 23(1):1-4。)

[0003] 水滑石化合物是一类无卤、具有阻燃、消烟、填充功能的优良阻燃剂,并具备独特的层状结构和层间离子可交换性。如果能够解决水滑石阻燃剂作为无机阻燃剂存在的与高分子材料相容性问题等缺陷,将能够制备出一系列新型的具有多种功能的优良阻燃剂,符合当前阻燃剂主要朝多元素协效、无机/有机复合方向发展的研究趋势。

发明内容

[0004] 本发明的发明目的是提供一种新型插层水滑石阻燃剂及其制备方法,以使用简便的制备工艺制备稳定性、高分子相容性良好的插层水滑石阻燃剂。

[0005] 为达到上述发明目的,本发明采用的技术方案是:

一种插层水滑石阻燃剂的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 由三聚氰胺与聚合度为 2~8 的多聚甲醛反应获得三聚氰胺甲醛预聚体的溶液 A;
- (2) 配置含有铝离子和镁离子的水溶液 B,铝离子和镁离子的摩尔比为 1:3,配置碱溶液 C,碱溶液的 pH 值为 11~12;
- (3) 向溶液 A 中同时滴加溶液 B 和溶液 C,反应获得柱撑水滑石,最后调节 pH 值为 5~7,继续反应,使之聚合成三聚氰胺甲醛树脂插层水滑石,得到所述插层水滑石阻燃剂。

[0006] 上述技术方案中,所述溶液 A 的制备方法是,称取摩尔比为 1:3 的三聚氰胺和多聚甲醛(以甲醛计),加入水配置成总质量浓度为 10~20% 的溶液,然后加热到 70~90℃ 反应 0.5~1 小时,得三聚氰胺甲醛预聚体的溶液 A。

[0007] 所述溶液 B 由氯化镁和硫酸铝溶于水而成,总质量浓度为 10 ~ 20%;所述溶液 C 由氢氧化钠和碳酸钠溶于水而成,氢氧化钠、碳酸钠和水的质量比为 6 ~ 6.5 : 1 ~ 1.2 : 50 ~ 60。

[0008] 步骤 (3) 的具体方法是,将溶液 B 和溶液 C 同时滴加至溶液 A 中,在 70 ~ 90°C 下反应 0.5h;调节 pH 值为 5 ~ 7,搅拌反应 1 ~ 3h,趁热过滤,洗涤至接近中性,干燥。

[0009] 上述技术方案中,三聚氰胺甲醛预聚体、铝离子和镁离子的投料摩尔比为 1 ~ 3 : 1 : 3。

[0010] 优选的技术方案,三聚氰胺甲醛预聚体、铝离子和镁离子的投料摩尔比为 1 : 1 : 3。

[0011] 本发明同时请求保护采用上述制备方法制备得到的插层水滑石阻燃剂。

[0012] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

1. 本发明通过三聚氰胺甲醛预聚体在水滑石层间聚合,得到一种无机/有机复合的插层水滑石阻燃剂,改善了其与高分子的相容性,能提高高分子的强度和阻燃性能。

[0013] 2. 本发明通过控制反应时间、温度、配比和 pH 值,得到最佳的收率。

附图说明

[0014] 图 1 为实施例一中制备三聚氰胺甲醛树脂插层水滑石阻燃剂的流程示意图。

[0015] 图 2 为实施例一所得插层水滑石阻燃剂的 XRD 分析图。

[0016] 图 3 为实施例一所得插层水滑石阻燃剂的红外分析图。

[0017] 图 4 为实施例一所得插层水滑石阻燃剂的元素分析图。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述:

实施例一:制备流程参见附图 1:

(1) 在 250 mL 三口烧瓶中加入 100mL 水、1.26 g 三聚氰胺和 0.9g 低聚合度多聚甲醛,搅拌均匀后,水浴加热到 80°C,反应 0.5h,得到溶液 A。

[0019] (2) 将 12.18g 氯化镁和 6.66g 硫酸铝溶于 50ml 水配成溶液 B;6.4g 氢氧化钠和 1.06g 碳酸钠溶于 50ml 水配成溶液 C。同时将溶液 B 和 C 滴加至上述溶液 A 中,搅拌反应 0.5h。

[0020] (3) 用盐酸调节 pH 值为 7,80°C 回流反应 2h,趁热过滤,用热水洗涤至接近中性,将产物置于 105°C 烘箱中干燥 24h,得产品。

[0021] 对所得产物进行 XRD 分析,如图 2,反应水滑石(曲线 a)层状结构的 (003)、(006) 和 (009) 晶面特征衍射峰和反应层板结构的 (110) 晶面特征衍射峰在样品中均有出现,而且各衍射峰明显且尖而窄,基线低平,说明结晶性好,晶相单一。因此可以说明插层水滑石(曲线 b)仍然有水滑石的层状结构。不同的是插层水滑石的 (003) 晶面发生了变化,衍射角变小,层间距($d(003)$)由原来的 0.721nm 被撑到 0.817nm。这表明三聚氰胺已成功插入水滑石层间,并在层间与甲醛缩聚形成插层水滑石,使得水滑石的层间距扩大。

[0022] 对所得产物进行红外分析,如图 3,曲线 a 为水滑石的红外光谱图,3200-3650 cm^{-1} 的很宽的吸收峰为层间水的 -OH 伸缩振动峰,1395 cm^{-1} 为层间 CO_3^{2-} 的吸收峰,615 cm^{-1} 为

A1-O 伸缩振动吸收峰。插层水滑石的红外光谱图见图 3 曲线 b,可以看出在 3395cm^{-1} 处的吸收峰变尖锐,这是 N-H 的伸缩振动峰, 2975cm^{-1} 的吸收峰为亚甲基的伸缩振动峰, 1569cm^{-1} 为碳氮双键的伸缩振动吸收峰, 1336cm^{-1} , 1012cm^{-1} 为碳氮单键的伸缩振动吸收峰, 813cm^{-1} 是三嗪环三取代吸收峰,再加上 1395cm^{-1} 处 CO_3^{2-} 吸收峰的消失,说明了三聚氰胺甲醛树脂已进入水滑石层间。

[0023] 对所得产物进行元素分析,如图 4,表明:镁铝比接近理论值 3:1,说明插层水滑石的板层金属配比准确;碳氮比为 1.6:1,说明三聚氰胺甲醛树脂也已形成。

[0024] 实施例二,测试插层水滑石阻燃剂的阻燃和力学性能

分别将实施例一制备的插层水滑石阻燃剂 2.75g 加入到 10g E-44 环氧树脂中,搅拌均匀后再加入 1g 固化剂 EDA 制备成标准试样,分别按照 GB/T 2406.2-2009 塑料氧指数测试方法对样品进行氧指数(OI)测试和力学拉伸性能测试。

[0025] 结果如下表 1 所示,空白环氧树脂样品的氧指数(OI)为 19%,环氧树脂经插层水滑石阻燃剂阻燃后氧指数有提高最大为 27%,且插层水滑石的阻燃性能优于水滑石,力学性能也比未插层水滑石的高。

[0026] 表 1:

试样	插层水滑石阻燃剂含量(wt%)	水滑石含量(wt%)	OI/%	断裂力 /N
空白样	0	0	19	1679.3
0	0	20	22	1153.8
1	10	0	23	1779.9
2	20	0	24	1914.1
3	30	0	26	1867.6
4	40	0	27	1753.6

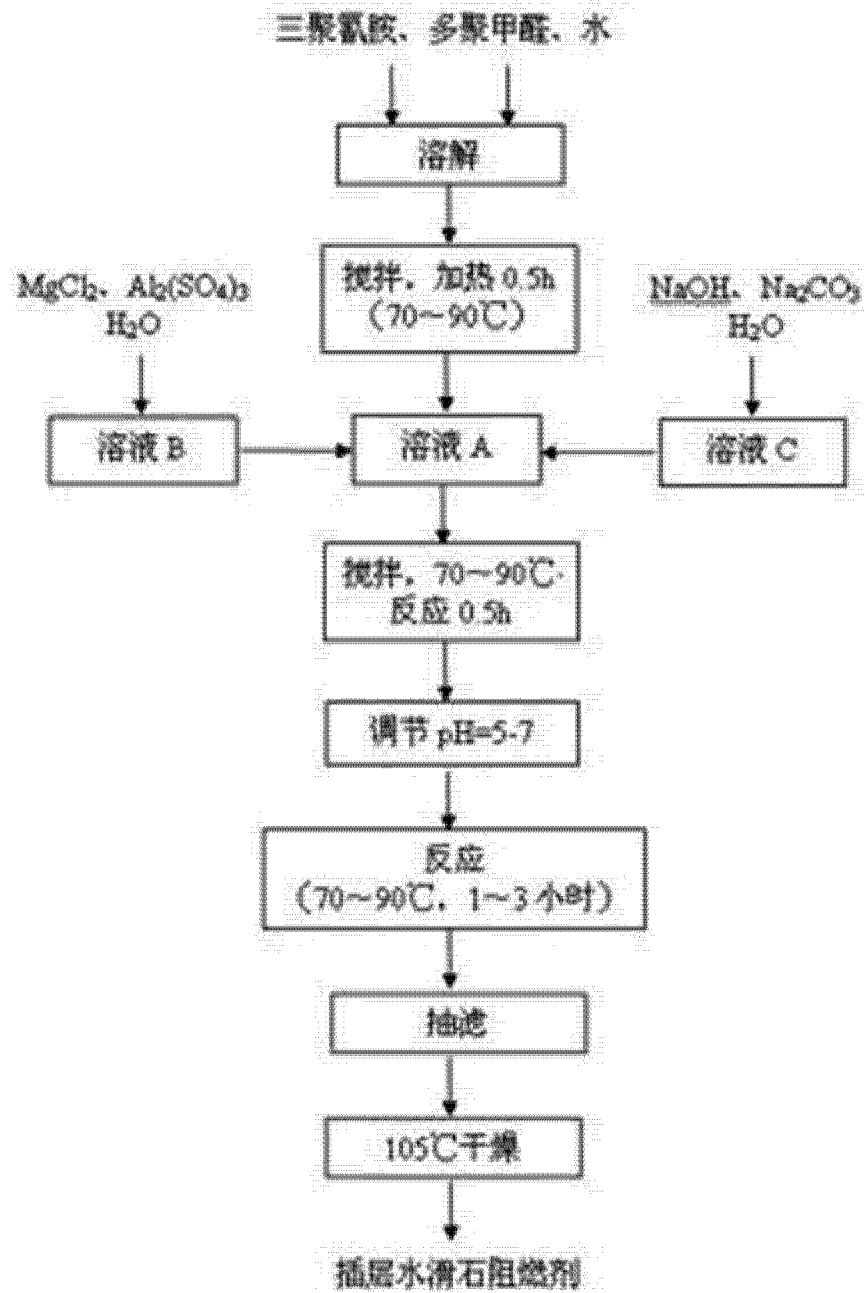


图 1

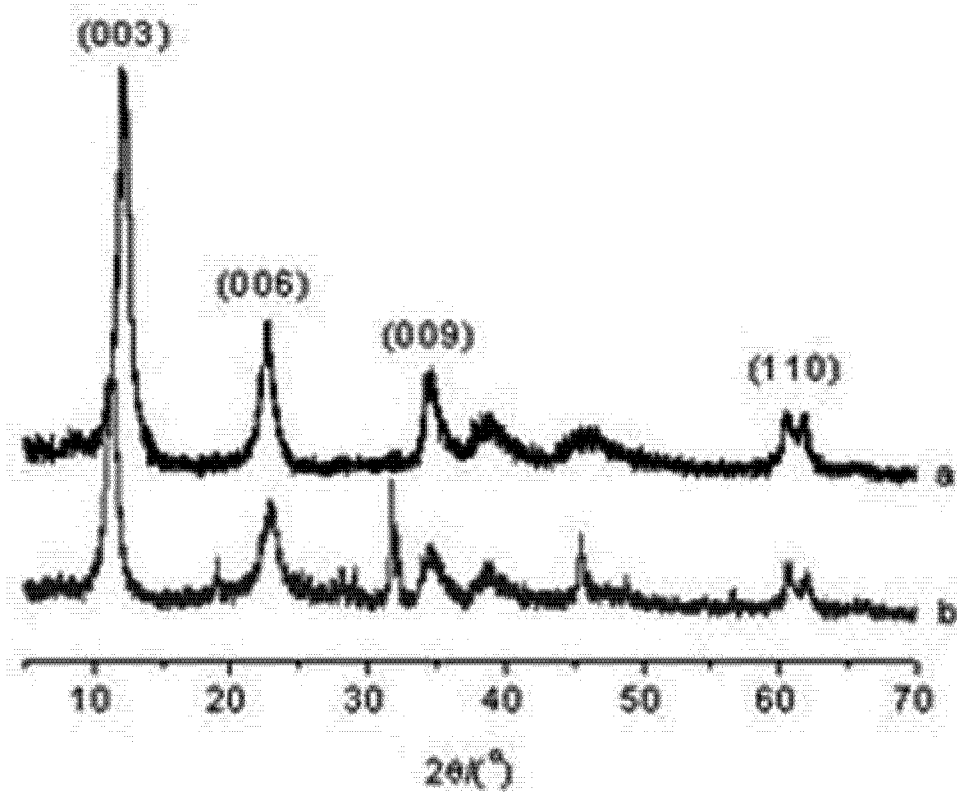


图 2

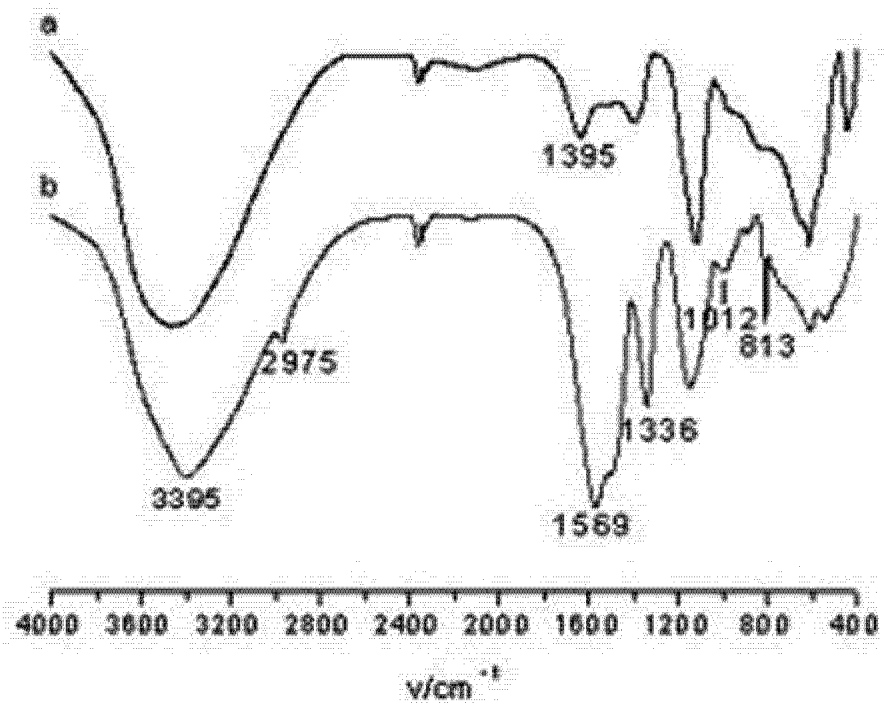


图 3

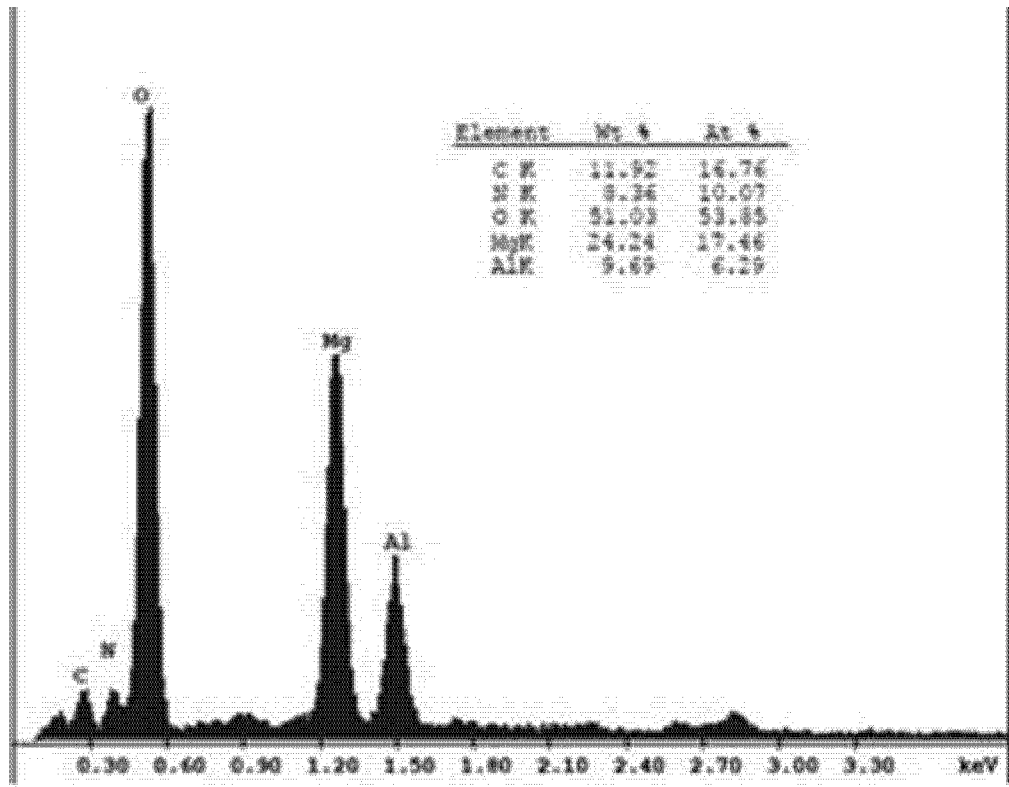


图 4