



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120504830 A

(43) 申请公布日 2025. 08. 19

(21) 申请号 202510977829.5

(22) 申请日 2025.07.16

(71) 申请人 湖南金箭新材料科技有限公司

地址 425000 湖南省永州市祁阳县黎家坪镇木马街39号

(72) 发明人 李春萱 唐武飞 张桂美 张飞林
莫贵锋 张洛诚

(74) 专利代理机构 海南汉普知识产权代理有限公司 46003

专利代理师 赵兰兰

(51) Int. Cl.

C08G 73/04 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

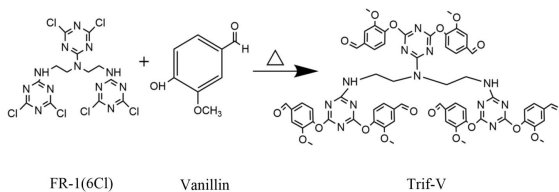
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙、制备方法及其在环氧树脂中的应用

(57) 摘要

本发明提出了一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙、制备方法及其在环氧树脂中的应用,本发明采用化学合成反应,制备以香草醛、聚乙烯亚胺、二乙烯三胺和植酸等为原料,设计多臂树枝状化合物,结合分子改性技术,合成兼具酸源、碳源与气源功能的绿色环保的生物基新型阻燃剂 Trif-V-PP,可增强环氧树脂的阻燃性能。此外,将Trif-V-PP与纳米碳酸钙结合,还可进一步增强环氧树脂的阻燃性能与力学性能。



1. 一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于,所述生物基阻燃剂-纳米碳酸钙包括生物基阻燃剂和纳米碳酸钙混合而得,所述生物基阻燃剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将三聚氯氰溶解至有机溶剂中,冰浴下滴加二乙烯三胺,0~4℃反应3~5 h后,常温反应40~55 h,得产物1;

(2) 将香草醛溶于有机溶剂中,加入产物1,50~80℃反应6~12 h,过滤,干燥,得产物2;

(3) 将产物2溶于有机溶剂中,加热至70~90℃,停止加热,滴加聚乙烯亚胺,升温至70~90℃反应6~10 h,滴加质量浓度20~40%植酸溶液,继续以70~90℃反应2~5 h,过滤,干燥,得所述生物基阻燃剂;

所述三聚氯氰和二乙烯三胺的摩尔比为3~4:1;

所述产物1和香草醛的摩尔比为1:6~8;

所述产物2、聚乙烯亚胺和植酸溶液的摩尔比为2~3:1:2~3。

2. 根据权利要求1所述的一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,还包括在三聚氯氰中加入无水碳酸钠,三聚氯氰和无水碳酸钠的摩尔比为1~2:1~2;

步骤(2)中,还包括在香草醛中加入无水碳酸钠,香草醛和无水碳酸钠的摩尔比为1~2:1~2;50~55℃反应4~6 h后,升温至75~80℃反应4~6 h。

3. 根据权利要求1所述的一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂选自四氢呋喃、丙酮或1,4-二氧六环中的一种。

4. 根据权利要求3所述的一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,有机溶剂为四氢呋喃,三聚氯氰和四氢呋喃的料液质量体积比为6~8 g:90~120 mL;

步骤(2)中,有机溶剂为丙酮,香草醛和丙酮的料液质量体积比为5~7 g:70~100 mL;

步骤(3)中,有机溶剂为1,4-二氧六环,产物2和1,4-二氧六环的料液质量体积比为0.5~2 g:20~40 mL。

5. 权利要求1~4任意一项所述的一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙的制备方法制备得到的生物基阻燃剂-纳米碳酸钙。

6. 一种采用权利要求5所述生物基阻燃剂-纳米碳酸钙在提高环氧树脂阻燃性能和/或拉伸强度中的应用。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,在80~100℃条件下,将所述生物基阻燃剂-纳米碳酸钙、固化剂和环氧树脂搅拌混合,倒入模具中,110~130℃固化1~2 h,继续升温至140~160℃固化1~2 h,最后升温至170~190℃固化1~2 h。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,按重量份计,环氧树脂90~110份,固化剂18~24份,生物基阻燃剂-纳米碳酸钙3~6份。

一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙、制备方法及其在环氧树脂中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂阻燃剂技术领域,特别涉及一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙、制备方法及其在环氧树脂中的应用。

背景技术

[0002] 随着高分子材料的快速发展,在汽车、家居等领域得到了广泛应用。但是大部分高分子材料属于易燃材料,一旦燃烧,将会在短时间内释放大量热量。例如,环氧树脂(Epoxy resin, EP),其氧指数值仅仅为18%左右,因此,EP的阻燃至关重要。

[0003] 目前,主要利用添加阻燃剂的是最广泛应用的方法之一,获取有效获取阻燃型EP复合材料,但是目前常用的阻燃剂原材料来源于化工产品,存在资源紧张问题,同时,若添加型阻燃剂又能同时参与固化反应,还能进一步改善EP的力学性能。

发明内容

[0004] 鉴于此,本发明的目的在于提出一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙、制备方法及其在环氧树脂中的应用,采用化学合成反应,制备以香草醛、聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)、二乙烯三胺(Diethylenetriamine, DETA)和植酸(Phytic acid, PA)等为原料,设计多臂树枝状化合物,结合分子改性技术,合成兼具酸源、碳源与气源功能的绿色环保的生物基新型阻燃剂(Trif-V-PP)。为进一步增强上述阻燃剂的阻燃性能,结合纳米碳酸钙予以复配使用,可赋予EP更优异的阻燃性能和力学性能。

[0005] 本发明的技术方案是这样实现的:

一种生物基阻燃剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将三聚氯氰溶解至有机溶剂中,冰浴下滴加二乙烯三胺,0~4℃反应3~5 h后,常温反应40~55 h,得产物1;

(2) 将香草醛溶于有机溶剂中,加入产物1,50~80℃反应6~12 h,过滤,干燥,得产物2;

(3) 将产物2溶于有机溶剂中,加热至70~90℃,停止加热,滴加聚乙烯亚胺,升温至70~90℃反应6~10 h,滴加质量浓度20~40%植酸溶液,继续以70~90℃反应2~5 h,过滤,干燥,得所述生物基阻燃剂;

所述三聚氯氰和二乙烯三胺的摩尔比为3~4:1;

所述产物1和香草醛的摩尔比为1:6~8;

所述产物2、聚乙烯亚胺和植酸溶液的摩尔比为2~3:1:2~3。

[0006] 进一步的,步骤(1)中,还包括在三聚氯氰中加入无水碳酸钠,三聚氯氰和无水碳酸钠的摩尔比为1~2:1~2;

步骤(2)中,还包括在香草醛中加入无水碳酸钠,香草醛和无水碳酸钠的摩尔比为1~2:1~2;50~55℃反应4~6 h后,升温至75~80℃反应4~6 h。

[0007] 三聚氯氰与二乙烯三胺反应产生HCl,无水碳酸钠可用于中和HCl,同时也有利于该反应的朝着正反应进行,提升反应效率。

[0008] 进一步的,所述有机溶剂选自四氢呋喃、丙酮或1,4-二氧六环中的一种。

[0009] 更进一步的,步骤(1)中,有机溶剂为四氢呋喃,三聚氯氰和四氢呋喃的料液质量体积比为6~8 g:90~120 mL;

步骤(2)中,有机溶剂为丙酮,香草醛和丙酮的料液质量体积比为5~7 g:70~100 mL;

步骤(3)中,有机溶剂为1,4-二氧六环,产物2和1,4-二氧六环的料液质量体积比为0.5~2 g:20~40 mL。

[0010] 本发明提供上述的一种生物基阻燃剂的制备方法制备得到的生物基阻燃剂。

[0011] 一种生物基阻燃剂-纳米碳酸钙,包括上述生物基阻燃剂和纳米碳酸钙混合而得。

[0012] 一方面,本发明还提供一种采用上述生物基阻燃剂或上述生物基阻燃剂-纳米碳酸钙在提高环氧树脂阻燃性能和/或拉伸强度中的应用。

[0013] 进一步的,在80~100°C条件下,将所述生物基阻燃剂或所述生物基阻燃剂-纳米碳酸钙、固化剂和环氧树脂搅拌混合,倒入模具中,110~130°C固化1~2 h,继续升温至140~160°C固化1~2 h,最后升温至170~190°C固化1~2 h。

[0014] 更进一步的,按重量份计,环氧树脂90~110份,固化剂18~24份,生物基阻燃剂或生物基阻燃剂-纳米碳酸钙3~6份。

[0015] 另一方面,本发明还提供一种阻燃型环氧树脂材料,采用上述生物基阻燃剂或上述生物基阻燃剂-纳米碳酸钙在环氧树脂体系中进行固化而得。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

本发明以香草醛、聚乙烯亚胺、二乙烯三胺和植酸等为原料,通过化学合成反应,设计多臂树枝状化合物,结合分子改性技术,合成兼具酸源、碳源与气源功能的绿色环保的生物基新型阻燃剂Trif-V-PP,一步应用至环氧树脂体系中参与固化反应,可进一步改善环氧树脂的阻燃性能。

[0017] 此外,将Trif-V-PP与纳米碳酸钙复配使用,还可进一步增强环氧树脂的阻燃性能与力学性能,制备的Trif-V-PP /纳米碳酸钙@EP材料的热释放峰值为405 kW/m²,LOI为28.1%,UL-94为V-0级别,拉伸强度为55.7 Mpa。

附图说明

[0018] 图1 为FR-1(6Cl) 合成的反应过程图;

图2 为Trif-V合成的反应过程图;

图3 为FR-1(6Cl)、Trif-V的红外光谱图;

图4 为Trif-V-PP的红外光谱图;

图5 为EP及其改性EP热释放速率随时间变化图。

具体实施方式

[0019] 为了更好地理解本发明技术内容,下面提供具体实施例,对本发明做进一步的说明。

[0020] 本发明实施例所用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0021] 本发明实施例所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0022] 依据ISO 5660-1的测试标准测定锥形量热释放值;依据ISO 4589-2的测试标准测定极限氧指数值;依据ISO 9773-1998的测试标准测定水平垂直燃烧值。

[0023] 实施例1

生物基阻燃剂Trif-V-PP的制备方法,具体如下:

1. FR-1(6Cl)的合成

(1) n(三聚氯氰, TCT):n(二乙烯三胺, DETA):n(无水碳酸钠)=4:1:4,称取7.3764 g TCT(0.04 mol)与4.2396 g无水碳酸钠(0.04 mol)置于250 mL三口烧瓶中,加入100 mL THF(四氢呋喃),用磁子搅拌溶解。

[0024] (2) 冰浴下将1.0317 g(0.01 mol)的EDTA溶液缓慢滴入上述溶液,控制温度在0-2°C反应4 h,随后常温反应48 h。

[0025] (3) 反应结束后抽滤,用去离子水清洗滤饼至中性,烘干24 h后得到白色产物FR-1(6Cl)。

[0026] FR-1(6Cl)合成的反应过程如图1所示。

[0027] 2. Trif-V的合成

(1) 称取6.465 g香草醛(0.0425 mol)、4.505 g无水碳酸钠(0.0425 mol)溶于80 mL丙酮,常温搅拌0.5 h。

[0028] (2) 在上述溶液中加入3.4 g(0.0062 mol)的FR-1(6Cl),升温至50°C反应4 h,再升温至80°C反应4 h。

[0029] (3) 待反应结束之后冷却至室温,经过抽滤后获得粗产物。将粗产品用去离子水水洗3次,最后将其放入烘箱中干燥24 h得到白色粉末产物Trif-V。

[0030] Trif-V的反应过程如图2所示。

[0031] 由图3可知,TCT中的C-Cl键峰值位于 1269cm^{-1} 和 848cm^{-1} 处,而C-N和三嗪环的特征峰分别位于 1359cm^{-1} 和 1497cm^{-1} 处。在香草醛的红外光谱图中,O-H键和-CH=O键的特征峰分别在 3170cm^{-1} 和 1665cm^{-1} 处可以观察到。在Trif-V的红外光谱图中,未检测到O-H(来自香草醛)和C-Cl(来自TCT)的特征峰,这表明原料已充分反应。此外,在1668、1588和1448以及 1338cm^{-1} 处发现了类似的峰,这些特征峰分别归因于-CH=O键、三嗪环和C-N键。

[0032] 3. Trif-V-PP的合成

n(Trif-V):n(PEI):n(30%PA)=2:1:2

(1) 称取1.192 g Trif-V、量取30 mL的1,4-二氧六环置于50 mL双颈烧瓶中,加热至80°C;

(2) 停止加热,将PEI缓慢滴入烧瓶中,滴加0.3 g;

(3) 滴加完后,升温至80°C反应8 h;

(4) 将质量浓度70%PA溶液配制成质量浓度30%PA溶液,在上述反应液中滴入0.33 g,80°C反应3 h;

(5) 反应完后抽滤、水洗,置于烘箱中烘干,得到最终产物Trif-V-PP。

[0033] 由图4可知,-CH=O键的特征峰没有出现在Trif-V-PP的红外光谱图中。相反,可以观察到位于1667、1654和 1448cm^{-1} 的三个新条带,分别是伯胺(NH_2 基)、C=N(脂肪族)和 $\text{NH}_3^+\cdots\text{O}-\text{P}$ 基团的特征峰。总之,这些结果表明Trif-V、PEI和PA通过席夫碱反应和离子键相互反应

形成Trif-V-PP。同时,C-N和三嗪环、C-H(2954和2839 cm^{-1})和P-O(1030 cm^{-1})均存在于Trif-V-PP中,分别来自Trif-V、PEI和PA。1667 cm^{-1} 处的峰是 NH_2 基团的特征峰,表明少量伯胺不与PA反应。

[0034] 实施例2

将制备的Trif-V-PP与纳米碳酸钙按照一定比例掺杂入EP中,配比为:100份环氧树脂、21.4份固化剂、5份掺杂原料。首先将环氧树脂添加到三口瓶中,升温至90 $^{\circ}\text{C}$,使环氧树脂处于流动状态,随后加入DOP0@VC与纳米碳酸钙,混合搅拌均匀后,加入固化剂4,4'-二氨基二苯甲烷,再次充分搅拌均匀,倒入提前预热的聚四氟乙烯板材中,完成后,放入真空干燥箱中,升温至120 $^{\circ}\text{C}$ 持续2 h,让后继续升温至150 $^{\circ}\text{C}$ 固化2 h,最后升温至180 $^{\circ}\text{C}$ 持续1 h,乘热取出固化的复合环氧树脂样品。反应原料配比如下:

表1EP复合材料原料配比

型号	名称	环氧树脂 (wt%)	固化剂 (wt%)	Trif-V-PP (wt%)	纳米碳酸钙 (wt%)
1	Pure EP	41.05	8.78	0	0
2	Trif-V-PP @EP	37.94	8.12	1.90	0
3	纳米碳酸钙@EP	37.95	8.12	0	1.90
4	Trif-V-PP /纳米碳酸钙@EP	37.95	8.12	1.425	0.475

[0035] 经实验测试,阻燃性能结果如图5(锥形量热热释放值)所示,表2为锥形量热热释放值、极限氧指数值(LOI)、水平垂直燃烧值(UL-94)和力学性能值。

[0036] 表2EP及其改性EP阻燃性能和力学性能相关核心数据

型号	名称	热释放峰值/(kW/m ²)	LOI/%	UL-94	拉伸强度/MPa
1	Pure EP	1101	103.5	1101	51.2
2	Trif-V-PP @EP	767	24.5	V-1	52.7
3	纳米碳酸钙@EP	546	26.4	NR	58.9
4	Trif-V-PP /纳米碳酸钙@EP	405	28.1	V-0	55.7

[0037] 由表2可知,制备的Trif-V-PP @EP材料的热释放峰值为767 kW/m^2 ,LOI为24.5%,UL-94为V-1级别,拉伸强度为52.7 Mpa;制备的Trif-V-PP /纳米碳酸钙@EP材料的热释放峰值为405 kW/m^2 ,LOI为28.1%,UL-94为V-0级别,拉伸强度为55.7 Mpa;改性EP材料的阻燃性能和力学性能均有不同程度的提升,将Trif-V-PP与纳米碳酸钙结合,则进一步增强改性EP材料的阻燃性能和力学性能。

[0038] 实施例3

在实施例1的基础上,FR-1 (6Cl)的合成中,调整TCT:DETA:无水碳酸钠的摩尔比为3:1:3,可以合成FR-1 (6Cl),后续步骤均同实施例1,得到最终产物Trif-V-PP,应用效果与实施例1一致。

[0039] 实施例4

在实施例1的基础上,Trif-V的合成中,FR-1 (6Cl)与香草醛的摩尔比在1:6~8的范围内调整,反应条件在50~55 $^{\circ}\text{C}$ 反应4~6 h后,升温至75~80 $^{\circ}\text{C}$ 反应4~6 h的范围内调整,均可以合成Trif-V,其余步骤均同实施例1,得到最终产物Trif-V-PP,应用效果与实施例1一致。

[0040] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精

神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

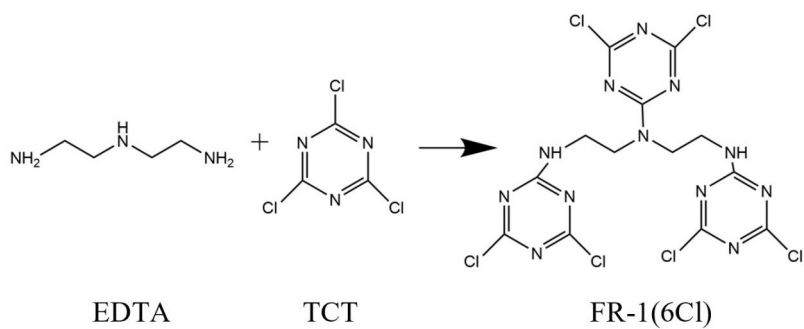


图1

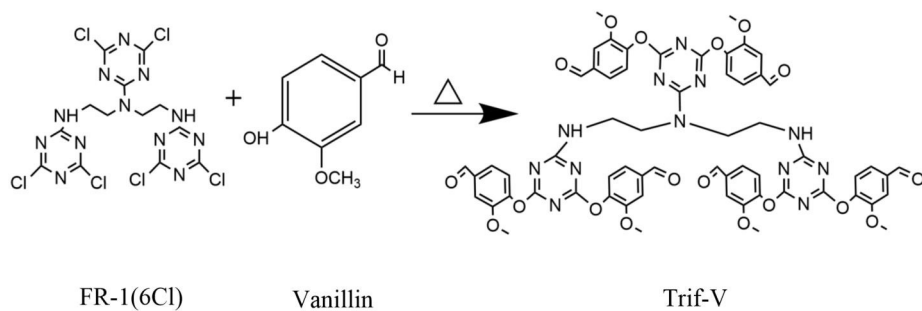


图2

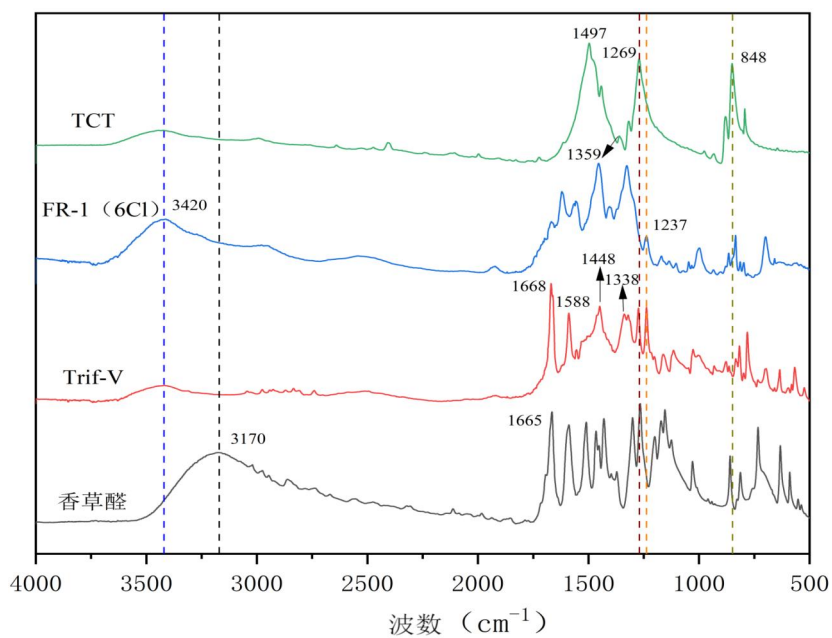


图3

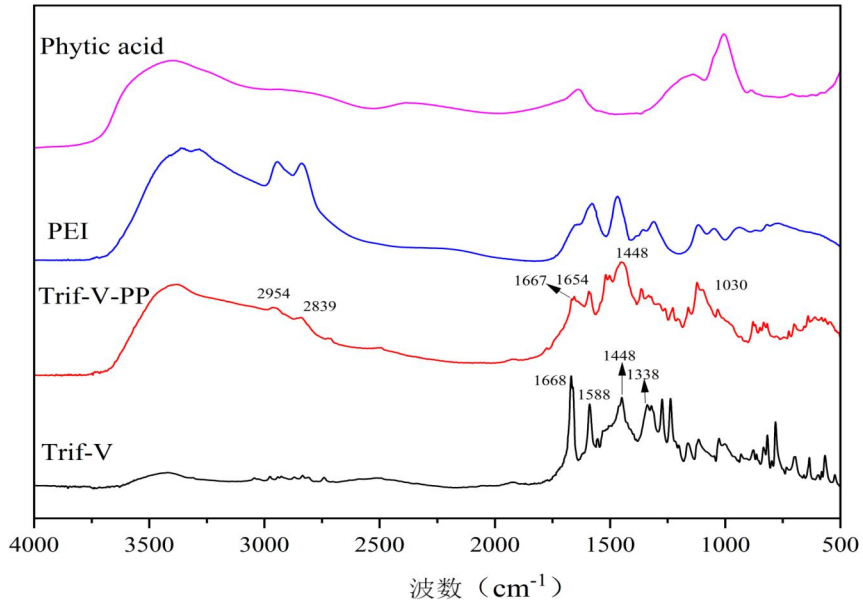


图4

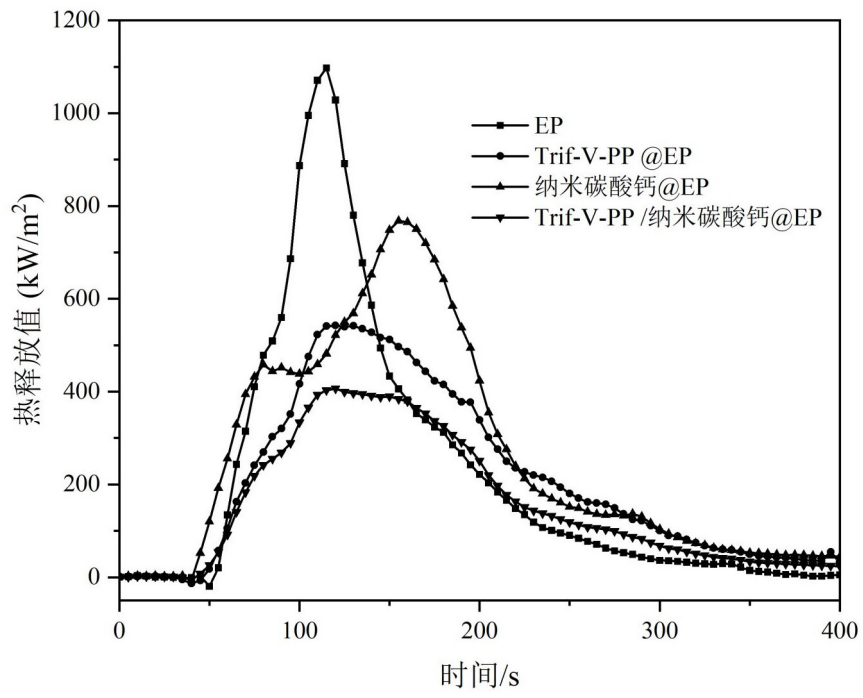


图5