



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111533876 A

(43)申请公布日 2020.08.14

(21)申请号 202010395609.9

(22)申请日 2020.05.12

(71)申请人 林多炉

地址 310000 浙江省杭州市西湖区莫干山路73号

(72)发明人 林多炉

(51)Int.Cl.

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/34(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/75(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C01B 32/198(2017.01)

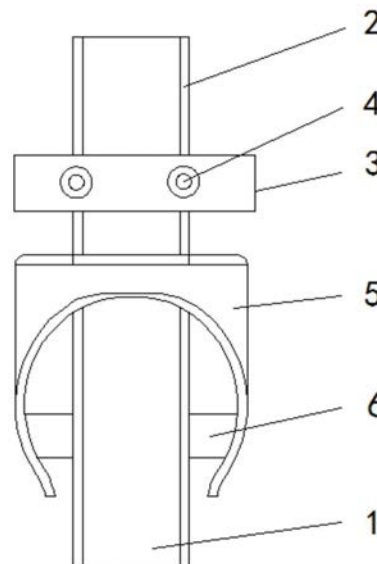
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料及其制法

(57)摘要

本发明涉及聚氨酯阻燃技术领域,且公开了一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,包括以下配方原料及组分:氮磷修饰石墨烯、异氟尔酮二异氰酸酯、聚酯多元醇、催化剂二月桂酸二丁基锡、扩链剂1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸。该一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,季戊四醇双磷酸胺多元醇类化合物与氧化石墨烯紧密结合,形成氮磷修饰石墨烯复合阻燃剂,异氟尔酮二异氰酸酯和聚酯多元醇作为单体在聚合过程中,异氰酸酯基团与季戊四醇双磷酸胺多元醇类化合物的羟基反应,使氮磷修饰石墨烯作为反应型阻燃剂进入聚氨酯的分子链中,在燃烧过程中促进材料表面的成炭率和碳化过程,赋予了聚氨酯材料优异的阻燃性能。



1. 一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,包括以下原料及组分,其特征在于:氮磷修饰石墨烯、异氟尔酮二异氰酸酯、聚酯多元醇、催化剂、扩链剂、二羟甲基丙酸,质量比为0.5-4:100:120-180:0.02-0.08:5-20:3-12。

2. 根据权利要求1所述的一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,其特征在于:所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、扩链剂为1,4-丁二醇。

3. 根据权利要求1所述的一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,其特征在于:所述氮磷修饰石墨烯制备方法包括以下步骤:

(1) 向季戊四醇中缓慢滴加三氯氧磷,置于恒温水浴锅中,加热至70-80℃,反应8-15h,洗涤并干燥,制备得到季戊四醇双磷酰氯;

(2) 向蒸馏水和丙酮混合溶剂中加入氧化石墨烯,超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酰氯,在0-5℃下缓慢滴加2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺,升温至20-40℃,反应10-30h,除去溶剂、洗涤并干燥,制备得到季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物,即为氮磷修饰石墨烯。

4. 根据权利要求3所述的一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,其特征在于:所述恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接,加热棒活动连接有限位板、限位板固定连接有卡块。

5. 根据权利要求3所述的一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,其特征在于:所述季戊四醇和三氯氧磷的质量比为1:5-7。

6. 根据权利要求3所述的一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,其特征在于:所述氧化石墨烯、季戊四醇双磷酰氯、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和三乙胺的质量比为0.5-2:10:7-10:9-12。

7. 根据权利要求1所述的一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,其特征在于:所述反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料制备方法包括以下步骤:

(1) 向异氟尔酮二异氰酸酯中加入聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯,在氮气氛围下,超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡,加热至70-90℃,反应2-6h,将温度降至40-60℃,加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇,反应1-3h,再加入二羟甲基丙酸反应1-2h,加入三乙胺调节溶液pH至中性,将溶液倒入成膜模具中固化成膜,制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料。

## 一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料及其制法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯阻燃技术领域,具体为一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料及其制法。

### 背景技术

[0002] 阻燃剂是增强易燃聚合物阻燃性能的功能性助剂,可以分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂,添加型阻燃剂是通过机械混合方法加入到材料中,主要有无机阻燃剂如三氧化二锑、氢氧化铝,石墨烯等阻燃剂,有机阻燃剂如卤系阻燃剂、磷氮类阻燃剂等,反应型阻燃剂则作为一种单体参加聚合反应,进入有机聚合物材料中,使聚合物材料本身含有阻燃成分,对聚合物材料使用性能影响较小,并且阻燃性持久等优点。

[0003] 聚氨酯是聚氨基甲酸酯高分子化合物,分为聚酯型和聚醚型聚氨酯,主要有聚氨酯塑料、聚氨酯纤维、聚氨酯弹性体、聚氨酯涂料等产品,具有化学性能稳定、力学性能良好、以及优异的回弹性,可以用作包装材料、隔音材料、过滤材料等,同时在建筑、航空工业、保温隔热的结构材料中也具有重要的应用,广泛应用于家居领域、日用品领域、建筑领域和交通领域等,但是聚氨酯的阻燃性能较差,并且在燃烧过程中的成炭率不高,很难抑制燃烧过程,限制了聚氨酯的使用过程,传统的阻燃型聚氨酯是加入添加型阻燃剂,来赋予聚氨酯材料阻燃性能,但是添加型阻燃剂回影响聚氨酯材料的机械性能和使用性能。

[0004] (一)解决的技术问题

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料及其制法,解决聚氨酯的阻燃性能较差的问题。

[0006] (二)技术方案

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,包括以下原料及组分:氮磷修饰石墨烯、异氟尔酮二异氰酸酯、聚酯多元醇、催化剂、扩链剂、二羟甲基丙酸,质量比为0.5-4:100:120-180:0.02-0.08:5-20:3-12。

[0008] 优选的,所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、扩链剂为1,4-丁二醇。

[0009] 优选的,所述氮磷修饰石墨烯制备方法包括以下步骤:

[0010] (1)向反应瓶中加入季戊四醇,并缓慢滴加三氯氧磷,置于恒温水浴锅中,加热至70-80℃,匀速搅拌反应8-15h,使用正己烷和二氯甲烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰氯。

[0011] (2)向反应瓶中加入蒸馏水和丙酮混合溶剂,并加入氧化石墨烯,超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酰氯,搅拌溶解后在0-5℃下缓慢滴加2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺,升温至20-40℃,反应10-30h,真空干燥除去溶剂,使用乙醚和正己烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物,即为氮磷修饰石墨烯。

[0012] 优选的,所述恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接,加热棒活动连接有限位

板、限位板固定连接有卡块。

[0013] 优选的,所述季戊四醇和三氯氧磷的质量比为1:5-7。

[0014] 优选的,所述氧化石墨烯、季戊四醇双磷酸氯、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和三乙胺的质量比为0.5-2:10:7-10:9-12。

[0015] 优选的,所述反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料制备方法包括以下步骤:

[0016] (1) 向反应瓶中通入氮气,加入异氟尔酮二异氰酸酯、聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯,超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡,置于恒温水浴锅中,加热至70-90℃,匀速搅拌反应2-6h,将温度降至40-60℃,加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇,反应1-3h,再加入二羟甲基丙酸反应1-2h,加入三乙胺调节溶液pH至中性,将溶液倒入成膜模具中固化成膜,制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料。

[0017] (三)有益的技术效果

[0018] 与现有技术相比,本发明具备以下有益的技术效果:

[0019] 该一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,以氧化石墨烯为生长载体,季戊四醇双磷酸氯的酰氯基团和2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇的氨基反应,生成的新型阻燃剂季戊四醇双磷酸胺多元醇类化合物的羟基与氧化石墨烯的含氧基团形成大量的氢键,使季戊四醇双磷酸胺多元醇类化合物与氧化石墨烯紧密结合,形成氮磷修饰石墨烯复合阻燃剂,再通过原位聚合法,以异氟尔酮二异氰酸酯和聚酯多元醇作为单体在聚合过程中,使异氰酸酯基团与季戊四醇双磷酸胺多元醇类化合物大量的羟基反应,使氮磷修饰石墨烯作为反应型阻燃剂进入聚氨酯的分子链中,降低了加入阻燃剂而对聚氨酯材料的使用性能和机械性能造成的影响。

[0020] 该一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,氮磷修饰石墨烯复合阻燃剂在燃烧过程中,分解产生磷氧化化合物的过程中会吸收大量的热能,降低燃烧物的中心温度,并且磷氧化物具有很强的吸水性,可以促进材料表面的成炭率和碳化过程,同时石墨烯在燃烧过程中也会形成致密的碳层,从而抑制了氧气的渗透和热量的传导,并且氮磷修饰石墨烯受热分解产生的氮气和氨气不具有燃烧性能,稀释了材料周围的氧气浓度,在协同作用下赋予了聚氨酯材料优异的阻燃性能。

## 附图说明

[0021] 图1是恒温加热器正面示意图;

[0022] 图2是恒温加热器调节示意图。

[0023] 1、加热棒;2、滑轨;3、调节板;4、调节圈;5、限位板;6、卡块。

## 具体实施方式

[0024] 为实现上述目的,本发明提供如下具体实施方式和实施例:一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,包括以下原料及组分:氮磷修饰石墨烯、异氟尔酮二异氰酸酯、聚酯多元醇、二月桂酸二丁基锡、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸,质量比为0.5-4:100:120-180:0.02-0.08:5-20:3-12。

[0025] 氮磷修饰石墨烯制备方法包括以下步骤:

[0026] (1) 向反应瓶中加入季戊四醇,并缓慢滴加三氯氧磷,两者质量比为1:5-7,置于恒温水浴锅中,恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接,加热棒活动连接有限位板、限位板固定连接有机卡块,加热至70-80℃,匀速搅拌反应8-15h,使用正己烷和二氯甲烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰氯。

[0027] (2) 向反应瓶中加入蒸馏水和丙酮混合溶剂,并加入氧化石墨烯,超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酰氯,搅拌溶解后在0-5℃下缓慢滴加2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺,四者质量比为0.5-2:10:7-10:9-12,升温至20-40℃,反应10-30h,真空干燥除去溶剂,使用乙醚和正己烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物,即为氮磷修饰石墨烯。

[0028] 反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料制备方法包括以下步骤:

[0029] (1) 向反应瓶中通入氮气,加入异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯,超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡,置于恒温水浴锅中,加热至70-90℃,匀速搅拌反应2-6h,将温度降至40-60℃,加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇,反应1-3h,再加入二羟甲基丙酸反应1-2h,加入三乙胺调节溶液pH至中性,将溶液倒入成膜模具中固化成膜,制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料。

[0030] 实施例1

[0031] (1) 制备季戊四醇双磷酰氯组分1:向反应瓶中加入季戊四醇,并缓慢滴加三氯氧磷,两者质量比为1:5,置于恒温水浴锅中,恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接,加热棒活动连接有限位板、限位板固定连接有机卡块,加热至70℃,匀速搅拌反应8h,使用正己烷和二氯甲烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰氯组分1。

[0032] (2) 制备氮磷修饰石墨烯组分1:向反应瓶中加入蒸馏水和丙酮混合溶剂,并加入氧化石墨烯,超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酰氯组分1,搅拌溶解后在5℃下缓慢滴加2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺,四者质量比为0.5:10:7:9,升温至20℃,反应10h,真空干燥除去溶剂,使用乙醚和正己烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物,即为氮磷修饰石墨烯组分1。

[0033] (3) 制备反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料1:向反应瓶中通入氮气,加入异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯组分1,超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡,置于恒温水浴锅中,加热至70℃,匀速搅拌反应2h,将温度降至40℃,加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇,反应1h,再加入二羟甲基丙酸反应1h,其中氮磷修饰石墨烯组分2、异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇、二月桂酸二丁基锡、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸,质量比为0.5:100:120:0.02:5:3,加入三乙胺调节溶液pH至中性,将溶液倒入成膜模具中固化成膜,制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料1。

[0034] 实施例2

[0035] (1) 制备季戊四醇双磷酰氯组分2:向反应瓶中加入季戊四醇,并缓慢滴加三氯氧磷,两者质量比为1:5,置于恒温水浴锅中,恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接,加热棒活动连接有限位板、限位板固定连接有机卡块,加热至80℃,匀速搅拌反应10h,使用正己烷

和二氯甲烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰氯组分2。

[0036] (2) 制备氮磷修饰石墨烯组分2:向反应瓶中加入蒸馏水和丙酮混合溶剂,并加入氧化石墨烯,超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酰氯组分2,搅拌溶解后在2℃下缓慢滴加2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺,四者质量比为1:10:10:11,升温至40℃,反应10h,真空干燥除去溶剂,使用乙醚和正己烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物,即为氮磷修饰石墨烯组分2。

[0037] (3) 制备反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料2:向反应瓶中通入氮气,加入异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯组分2,超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡,置于恒温水浴锅中,加热至80℃,匀速搅拌反应4h,将温度降至50℃,加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇反应2h,再加入二羟甲基丙酸反应1h,其中氮磷修饰石墨烯组分1、异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇、二月桂酸二丁基锡、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸,质量比为1:100:140:0.04:10:6,加入三乙胺调节溶液pH至中性,将溶液倒入成膜模具中固化成膜,制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料2。

[0038] 实施例3

[0039] (1) 制备季戊四醇双磷酰氯组分3:向反应瓶中加入季戊四醇,并缓慢滴加三氯氧磷,两者质量比为1:6,置于恒温水浴锅中,恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接,加热棒活动连接有限位板、限位板固定连接有卡块,加热至75℃,匀速搅拌反应12h,使用正己烷和二氯甲烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰氯组分3。

[0040] (2) 制备氮磷修饰石墨烯组分3:向反应瓶中加入蒸馏水和丙酮混合溶剂,并加入氧化石墨烯,超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酰氯组分3,搅拌溶解后在3℃下缓慢滴加2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺,四者质量比为1.5:10:9:11,升温至30℃,反应20h,真空干燥除去溶剂,使用乙醚和正己烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物,即为氮磷修饰石墨烯组分3。

[0041] (3) 制备反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料3:向反应瓶中通入氮气,加入异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯组分3,超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡,置于恒温水浴锅中,加热至80℃,匀速搅拌反应4h,将温度降至50℃,加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇反应2h,再加入二羟甲基丙酸反应1.5h,其中氮磷修饰石墨烯组分3、异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇、二月桂酸二丁基锡、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸,质量比为3:100:160:0.06:15:9,加入三乙胺调节溶液pH至中性,将溶液倒入成膜模具中固化成膜,制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料3。

[0042] 实施例4

[0043] (1) 制备季戊四醇双磷酰氯组分4:向反应瓶中加入季戊四醇,并缓慢滴加三氯氧磷,两者质量比为1:7,置于恒温水浴锅中,恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接,加热棒活动连接有限位板、限位板固定连接有卡块,加热至80℃,匀速搅拌反应15h,使用正己烷和二氯甲烷洗涤固体产物,并充分干燥,制备得到季戊四醇双磷酰氯组分4。

[0044] (2) 制备氮磷修饰石墨烯组分4:向反应瓶中加入蒸馏水和丙酮混合溶剂,并加入氧化石墨烯,超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酰氯组分4,搅拌溶解后在0℃下缓慢滴加

2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺, 三者质量比为2:10:10:12, 升温至40℃, 反应30h, 真空干燥除去溶剂, 使用乙醚和正己烷洗涤固体产物, 并充分干燥, 制备得到季戊四醇双磷酸多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物, 即为氮磷修饰石墨烯组分4。

[0045] (3) 制备反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料4: 向反应瓶中通入氮气, 加入异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯组分4, 超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡, 置于恒温水浴锅中, 加热至90℃, 匀速搅拌反应6h, 将温度降至60℃, 加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇, 反应3h, 再加入二羟甲基丙酸反应2h, 其中氮磷修饰石墨烯组分4、异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇、二月桂酸二丁基锡、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸, 质量比为4:100:180:0.08:20:12, 加入三乙胺调节溶液pH至中性, 将溶液倒入成膜模具中固化成膜, 制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料4。

[0046] 对比例1

[0047] (1) 制备季戊四醇双磷酸氯组分1: 向反应瓶中加入季戊四醇, 并缓慢滴加三氯氧磷, 两者质量比为1:7, 置于恒温水浴锅中, 恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接, 加热棒活动连接有限位板、限位板固定连接有卡块, 加热至80℃, 匀速搅拌反应8h, 使用正己烷和二氯甲烷洗涤固体产物, 并充分干燥, 制备得到季戊四醇双磷酸氯组分1。

[0048] (2) 制备氮磷修饰石墨烯组分1: 向反应瓶中加入蒸馏水和丙酮混合溶剂, 并加入氧化石墨烯, 超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酸氯组分1, 搅拌溶解后在5℃下缓慢滴加2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺, 三者质量比为1.8:10:8:9, 升温至30℃, 反应30h, 真空干燥除去溶剂, 使用乙醚和正己烷洗涤固体产物, 并充分干燥, 制备得到季戊四醇双磷酸多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物, 即为氮磷修饰石墨烯组分1。

[0049] (3) 制备反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃对比材料1: 向反应瓶中通入氮气, 加入异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯组分1, 超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡, 置于恒温水浴锅中, 加热至90℃, 匀速搅拌反应4h, 将温度降至50℃, 加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇反应1h, 再加入二羟甲基丙酸反应2h, 其中氮磷修饰石墨烯组分1、异氰酸酯二异氰酸酯、聚酯多元醇、二月桂酸二丁基锡、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸, 质量比为0.2:100:100:0.01:2:1, 加入三乙胺调节溶液pH至中性, 将溶液倒入成膜模具中固化成膜, 制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃对比材料1。

[0050] 对比例2

[0051] (1) 制备季戊四醇双磷酸氯组分2: 向反应瓶中加入季戊四醇, 并缓慢滴加三氯氧磷, 两者质量比为1:7, 置于恒温水浴锅中, 恒温水浴锅包括恒温加热器、恒温加热器设置有加热棒、加热棒两侧设置有滑轨、滑轨活动连接有调节板、调节板与调节圈活动连接, 加热棒活动连接有限位板、限位板固定连接有卡块, 加热至80℃, 匀速搅拌反应8h, 使用正己烷和二氯甲烷洗涤固体产物, 并充分干燥, 制备得到季戊四醇双磷酸氯组分2。

[0052] (2) 制备氮磷修饰石墨烯组分2: 向反应瓶中加入蒸馏水和丙酮混合溶剂, 并加入氧化石墨烯, 超声分散均匀后加入季戊四醇双磷酸氯组分2, 搅拌溶解后在5℃下缓慢滴加2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和促进剂三乙胺, 三者质量比为3:10:12:9, 升温至40℃, 反应10h, 真空干燥除去溶剂, 使用乙醚和正己烷洗涤固体产物, 并充分干燥, 制备得到季戊四醇双磷酸多元醇类化合物接枝氧化石墨烯复合物, 即为氮磷修饰石墨烯组分2。

[0053] (3) 制备反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃对比材料2:向反应瓶中通入氮气,加入异氟尔酮二异氰酸酯、聚酯多元醇和氮磷修饰石墨烯组分2,超声分散均匀后加入催化剂二月桂酸二丁基锡,置于恒温水浴锅中,加热至70℃,匀速搅拌反应6h,将温度降至60℃,加入丙酮溶剂和扩链剂1,4-丁二醇反应1h,再加入二羟甲基丙酸反应2h,其中氮磷修饰石墨烯组分1、异氟尔酮二异氰酸酯、聚酯多元醇、二月桂酸二丁基锡、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸,质量比为6:100:200:0.1:22:15,加入三乙胺调节溶液pH至中性,将溶液倒入成膜模具中固化成膜,制备得到反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃对比材料2。

[0054] 使用TTech-GBT2406-2临界氧指数分析仪对实施例1-4和对比例1-2进行燃烧性能和极限氧指数测试。

[0055] 实施例和对比例的燃烧性能测试

测试项目	实施	实施	实施	实施	对比	对比
	例 1	例 2	例 3	例 4	例 1	例 2
极限氧指数	26.3	27.1	26.9	26.4	19.8	22.6

[0057] 综上所述,该一种反应型氮磷修饰石墨烯改性聚氨酯阻燃材料,以氧化石墨烯为生长载体,季戊四醇双磷酰氯的酰氯基团和2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇的氨基反应,生成的新型阻燃剂季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物的羟基与氧化石墨烯的含氧基团形成大量的氢键,使季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物与氧化石墨烯紧密结合,形成氮磷修饰石墨烯复合阻燃剂,再通过原位聚合法,以异氟尔酮二异氰酸酯和聚酯多元醇作为单体在聚合过程中,使异氰酸酯基团与季戊四醇双磷酰胺多元醇类化合物大量的羟基反应,使氮磷修饰石墨烯作为反应型阻燃剂进入聚氨酯的分子链中,降低了加入阻燃剂而对聚氨酯材料的使用性能和机械性能造成的影响。

[0058] 氮磷修饰石墨烯复合阻燃剂在燃烧过程中,分解产生磷氧化合物的过程中会吸收大量的热能,降低燃烧物的中心温度,并且磷氧化物具有很强的吸水性,可以促进材料表面的成炭率和碳化过程,同时石墨烯在燃烧过程中也会形成致密的碳层,从而抑制了氧气的渗透和热量的传导,并且氮磷修饰石墨烯受热分解产生的氮气和氨气不具有燃烧性能,稀释了材料周围的氧气浓度,在协同作用下赋予了聚氨酯材料优异的阻燃性能。



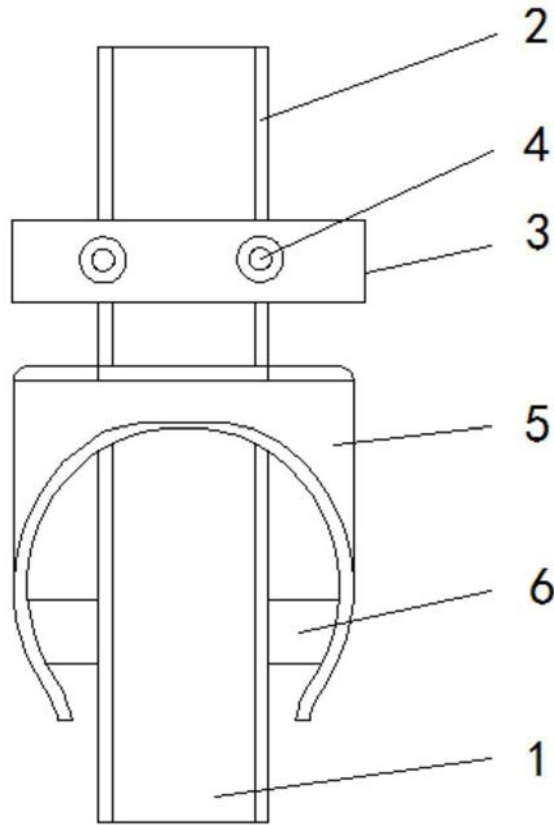


图1

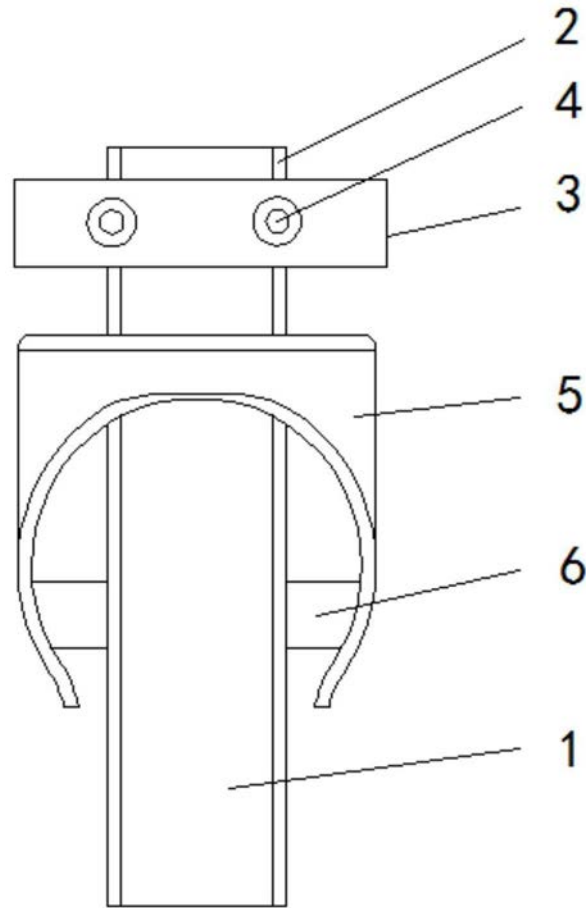


图2