



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103146025 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201310027694. 3

(22) 申请日 2013. 01. 19

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

(72) 发明人 张胜 孙军 谷晓昱 邹欢

(51) Int. Cl.

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 7/00 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C09C 1/44 (2006. 01)

C09C 3/08 (2006. 01)

审查员 杜亚梅

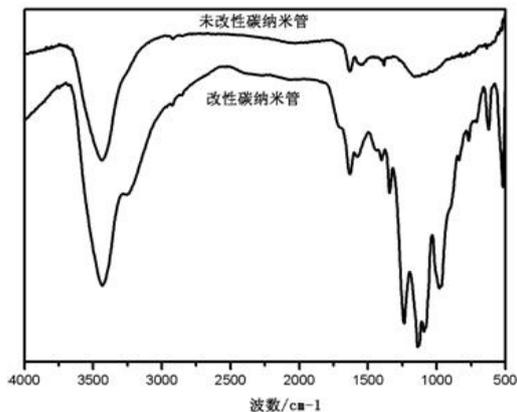
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管及其制备方法,属于碳纳米管改性领域。首先通过对纯化之后的碳纳米管进行酸化处理,在其表面引入活泼羧基;羧基可在金属氢氧化物或金属氢氧化物的催化下,与磷腈阻燃剂六氯环三磷腈反应,从而通过化学键将磷腈阻燃剂接枝到碳纳米管表面。本发明的目的是将富含磷氮氯等阻燃元素的阻燃剂通过化学键接枝到碳纳米管表面,得到一种新型的阻燃剂表面接枝改性的碳纳米管,可与多种树脂基体共混,在全面提高碳纳米管阻燃性能的同时,还可提高其在树脂基体中的分散性和相容性。



1. 一种磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管,其特征在于:将六氯环三磷腈阻燃剂通过化学接枝改性的方法以共价键的方式接枝到碳纳米管表面,得到六氯环三磷腈接枝改性碳纳米管。

2. 一种磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 制取酸化碳纳米管:将原始碳管纯化后的碳纳米管超声波处理,使其充分分散在强酸中;之后在 40℃ -70℃ 加热条件下继续超声 3h-5h,使其完全酸化;将所得产物用大量去离子水反复洗涤至中性,用微孔滤膜或滤纸真空抽滤后,在真空状态下完全干燥,得到酸化碳纳米管;

(2) 制取磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管:将所述酸化碳纳米管与六氯环三磷腈、金属氢氧化物或金属氢化物、四氢呋喃按一定比例充分混合,超声处理一定时间使其充分溶解分散;通氮气除氧 20-60 分钟后,在 40℃ -65℃ 且强磁力搅拌下,反应 24h-72h;反应结束后,将所得产物用微孔滤膜或滤纸真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 40℃ -140℃ 真空状态下完全干燥,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

3. 根据权利要求 2 所述的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于步骤(1)所用原始碳纳米管为电弧放电、催化热解以及激光蒸发方法制备的单壁或多壁碳纳米管。

4. 根据权利要求 2 所述的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于步骤(1)所用纯化碳纳米管纯化步骤为:将 10-50 质量份的碳纳米管用 100-500 体积份的浓硝酸浸泡 36h-72h 后,将所得产物用大量去离子水反复洗涤至中性,用微孔滤膜或滤纸真空抽滤后,在真空状态下完全干燥,得到纯化碳纳米管。

5. 根据权利要求 2 所述的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于步骤(1)所用强酸为浓硫酸与浓硝酸按体积比 1:1~3:1 所得混合酸,10-20 质量份的碳纳米管用 100-500 体积份混合酸。

6. 根据权利要求 2 所述的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于步骤(1)及步骤(2)所用微孔滤膜孔径为 0.3-0.6 μm,滤纸为常规滤纸。

7. 根据权利要求 2 所述的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于步骤(1)及步骤(2)真空干燥时间为 10h-30h。

8. 根据权利要求 2 所述的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于步骤(2)所用六氯环三磷腈为熔点在 112℃ -115℃ 工业级白色粉末状晶体产品。

9. 根据权利要求 2 所述的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于步骤(2)所用金属氢氧化物为氢氧化钠、氢氧化钾,金属氢化物为氢化钠、氢化钾。

10. 根据权利要求 2 所述的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于步骤(2)所述酸化碳纳米管用量为 30-60 质量份,六氯环三磷腈用量为 30-60 质量份,金属氢氧化物或金属氢化物用量为 10-20 质量份、四氢呋喃用 300-500 体积份。

## 一种磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管改性领域,具体涉及一种磷腈类阻燃剂表面接枝改性碳纳米管及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 自 1991 年日本电气公司的 S. Iijima 教授发现碳纳米管以来,因其具有高强度、高长径比、高比表面积、高热稳定性、优良的导电性、优良的导热性以及独特的一维管状结构,使碳纳米管被广泛用于药物载体、催化剂、生物传感器等研究中。

[0003] 日本学者 Fujiwara 于 1976 年首次申请的关于纳米粘土阻燃尼龙的专利开启了纳米阻燃材料的另一研究热点。研究发现,通过往树脂基体中添加极少量的 (<5%) 碳纳米管,不但会不同程度地提高复合材料的力学性能,而且会显著降低复合材料燃烧时的热释放速率峰值,并延缓其燃烧过程(宋平安. 膨胀阻燃、纳米阻燃及其协同阻燃聚丙烯的研究 [D]. 浙江大学,2009)。纳米阻燃技术虽然在锥形量热实验中能显著降低材料的热释放速率及质量损失速率,但在传统的阻燃测试如极限氧指数测试 (LOI) 及垂直燃烧实验 (UL94) 中却不尽如人意。为了增强碳纳米管的阻燃性能,近年来,国内外科研工作者陆续尝试了将阻燃剂接枝到碳纳米管表面,如 Ma 等人(Advanced Functional Materials,2008,18,414-421)将一种实验室合成的单质膨胀型阻燃剂 PDSPB 接枝到碳纳米管表面,得到表面改性碳纳米管 MWNT-PDSPB,并应用于 ABS 树脂中,取得了较好的阻燃效果。MWNT-PDSPB 在 0.2% 的含量下即能取得原始 MWNT 含量为 1% 时才能达到的阻燃效果。中国发明专利(CN102585291A、CN102442660 A)介绍了将含磷杂菲结构与环氧基的超支化聚硅氧烷以及含磷杂菲结构与氨基的超支化聚硅氧烷以化学键形式接枝到碳纳米管表面,因其含有活性反应基团,可以在热固性树脂中的良好分散;同时可以在保持树脂耐热性和刚性的基础上,赋予热固性树脂良好的阻燃性和韧性。

[0004] 但上述改性碳纳米管的制备方法或多或少地存在反应过程复杂,涉及氯化亚砷酰氯化、成本高等缺点,在实际应用中存在一定的局限。本发明采用两步工艺,通过羧基直接反应,简化了改性流程;同时在碳纳米管表面引入磷氮氯三种阻燃元素,可以有效提高碳纳米管的阻燃性能。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是在于制备一种新型的阻燃剂表面接枝改性的碳纳米管,将富含磷氮氯等阻燃元素的阻燃剂通过化学键接枝到碳纳米管表面,全面提高碳纳米管阻燃性能的同时,提高其在树脂基体中的分散性和相容性。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

[0008] (1)制取酸化碳纳米管:将原始碳管纯化后的碳纳米管超声波处理,使其充分分散在强酸中;之后在 40℃-70℃加热条件下继续超声 3h-5h,使其完全酸化;将所得产物用大

量去离子水反复洗涤至中性,用微孔滤膜或滤纸真空抽滤后,在真空状态下完全干燥,得到酸化碳纳米管。

[0009] (2) 制取磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管:将所述酸化碳纳米管与六氯环三磷腈、金属氢氧化物或金属氢化物、四氢呋喃按一定比例充分混合,超声处理一定时间使其充分溶解分散。通氮气除氧 20-60 分钟后,在 40℃ -65℃ 且强磁力搅拌下,反应 24h-72h。反应结束后,将所得产物用微孔滤膜或滤纸真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 40℃ -140℃ 真空状态下完全干燥,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

[0010] 本发明步骤(1)所用原始碳纳米管为电弧放电、催化热解以及激光蒸发方法等制备的单壁或多壁碳纳米管,直径 8-20 纳米,平均长度为 1-10 微米,纯度高于 95%。

[0011] 本发明步骤(1)所用纯化碳纳米管纯化步骤为:将 10-50 质量份的碳纳米管用 100-500 体积份的浓硝酸浸泡 36h-72h 后,将所得产物用大量去离子水反复洗涤至中性,用微孔滤膜或滤纸真空抽滤后,在真空状态下完全干燥,得到纯化碳纳米管。

[0012] 本发明步骤(1)所用强酸为浓硫酸与浓硝酸按体积比 1:1~3:1 所得混合酸,用量为 10-20 质量份的碳纳米管用 100-500 体积份混合酸。

[0013] 本发明步骤(1)及步骤(2)所用微孔滤膜孔径为 0.3-0.6 μm,滤纸为常规滤纸。

[0014] 本发明步骤(1)及步骤(2)真空干燥时间为 10h-30h,以干燥至恒重为目的。

[0015] 本发明步骤(2)所用六氯环三磷腈为熔点在 112℃ -115℃ 工业级白色粉末状晶体产品,纯度在 98% 以上。

[0016] 本发明步骤(2)所用金属氢氧化物为氢氧化钠、氢氧化钾,金属氢化物为氢化钠、氢化钾。

[0017] 本发明步骤(2)所述酸化碳纳米管用量为 10-20 质量份,六氯环三磷腈用量为 10-20 质量份,金属氢氧化物或金属氢化物用量为 3-6 质量份、四氢呋喃用 300-500 体积份。

[0018] 本发明制备了一种全新的表面改性碳纳米管,将富含磷氮氯等阻燃元素的阻燃剂六氯环三磷腈接枝到碳纳米管表面,工艺简单,原料易得,制备量大,转化率高,可以作为一种新型的高分子阻燃添加剂。

[0019] 实际应用中,本发明制备的磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管可与多种树脂基体共混,从而得到纳米复合材料。改性碳纳米管可以很好的提高基体树脂材料的阻燃性能及力学性能,同时改善原始碳纳米管在树脂基体中分散性、相容性差的问题。

## 附图说明

[0020] 图 1 是本发明实施例提供的一种表面改性碳纳米管的流程示意图;

[0021] 图 2 是本发明实施例提供的一种表面改性碳纳米管与原始碳纳米管的红外对比图;

[0022] 图 3 是本发明实施例提供的一种表面改性碳纳米管与原始碳纳米管的热重分析对比图。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例,对本发明技术方案进行较为详尽的说明。

[0024] 实施例 1:

[0025] (1)2g 经纯化后的碳纳米管加入到装有 45ml 浓硫酸与浓硝酸 ( 体积比 3:1) 混酸的锥形瓶中,50℃下超声 3 小时。超声结束后,倒入大量去离子水稀释,真空抽滤并不断用去离子水洗涤至中性。将固体在真空烘箱中 80℃干燥 12h 至恒重,得到酸化的碳纳米管。

[0026] (2)取 2g 酸化碳纳米管与 2g 六氯环三磷腈、0.7g 氢氧化钠,80ml 四氢呋喃倒入三口烧瓶中充分混合,超声 30min 使其充分溶解分散。通氮气除氧 20 分钟后,在 65℃且强磁力搅拌下,回流反应 36h。反应结束后,将所得产物真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 80℃干燥 12h 至恒重,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

[0027] 对改性碳纳米管与原始碳纳米管进行红外分析,与未改性碳纳米管相比,改性后的碳纳米管在  $1236\text{cm}^{-1}$ 、 $1138\text{cm}^{-1}$  和  $1091\text{cm}^{-1}$  处出现 P-N 和 P=N 键的峰, $980\text{cm}^{-1}$  处出现 P-O-C 的峰, $518\text{cm}^{-1}$  处出现 P-Cl 键的峰。由此可判断碳纳米管上成功接枝了六氯环三磷腈。

[0028] 为了进一步验证,对改性碳纳米管与原始碳纳米管进行热重分析,从两条曲线的初始分解温度看,接枝碳管的分解温度明显低于未改性碳纳米管,其降解分为两段,第一段是接枝上的六氯环三磷腈的降解,第二段为碳纳米管本身的降解,由此也可以判断碳纳米管上成功接枝了六氯环三磷腈。

[0029] 实施例 2 :

[0030] (1)2g 经纯化后的碳纳米管加入到装有 45ml 浓硫酸与浓硝酸 ( 体积比 3:1) 混酸的锥形瓶中,50℃下超声 4 小时。超声结束后,倒入大量去离子水稀释,真空抽滤并不断用去离子水洗涤至中性。将固体在真空烘箱中 80℃干燥 12h 至恒重,得到酸化的碳纳米管。

[0031] (2)取 2g 酸化碳纳米管与 2g 六氯环三磷腈、0.7g 氢氧化钠,80ml 四氢呋喃倒入三口烧瓶中充分混合,超声 30min 使其充分溶解分散。通氮气除氧 20 分钟后,在 65℃且强磁力搅拌下,回流反应 36h。反应结束后,将所得产物真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 80℃干燥 12h 至恒重,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

[0032] 实施例 3 :

[0033] (1)2g 经纯化后的碳纳米管加入到装有 45ml 浓硫酸与浓硝酸 ( 体积比 3:1) 混酸的锥形瓶中,50℃下超声 5 小时。超声结束后,倒入大量去离子水稀释,真空抽滤并不断用去离子水洗涤至中性。将固体在真空烘箱中 80℃干燥 12h 至恒重,得到酸化的碳纳米管。

[0034] (2)取 2g 酸化碳纳米管与 2g 六氯环三磷腈、0.7g 氢氧化钠,80ml 四氢呋喃倒入三口烧瓶中充分混合,超声 30min 使其充分溶解分散。通氮气除氧 20 分钟后,在 65℃且强磁力搅拌下,回流反应 48h。反应结束后,将所得产物真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 80℃干燥 12h 至恒重,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

[0035] 实施例 4 :

[0036] (1)2g 经纯化后的碳纳米管加入到装有 45ml 浓硫酸与浓硝酸 ( 体积比 3:1) 混酸的锥形瓶中,50℃下超声 3 小时。超声结束后,倒入大量去离子水稀释,真空抽滤并不断用去离子水洗涤至中性。将固体在真空烘箱中 80℃干燥 12h 至恒重,得到酸化的碳纳米管。

[0037] (2)取 2g 酸化碳纳米管与 3g 六氯环三磷腈、1g 氢氧化钠,100ml 四氢呋喃倒入三口烧瓶中充分混合,超声 30min 使其充分溶解分散。通氮气除氧 20 分钟后,在 65℃且强磁力搅拌下,回流反应 36h。反应结束后,将所得产物真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 80℃干燥 12h 至恒重,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

[0038] 实施例 5 :

[0039] (1)2g 经纯化后的碳纳米管加入到装有 45ml 浓硫酸与浓硝酸 ( 体积比 3:1) 混酸的锥形瓶中,50℃下超声 3 小时。超声结束后,倒入大量去离子水稀释,真空抽滤并不断用去离子水洗涤至中性。将固体在真空烘箱中 80℃干燥 12h 至恒重,得到酸化的碳纳米管。

[0040] (2) 取 2g 酸化碳纳米管与 3g 六氯环三磷腈、1g 氢氧化钠,100ml 四氢呋喃倒入三口烧瓶中充分混合,超声 30min 使其充分溶解分散。通氮气除氧 20 分钟后,在 65℃且强磁力搅拌下,回流反应 72h。反应结束后,将所得产物真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 80℃干燥 12h 至恒重,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

[0041] 实施例 6 :

[0042] (1)2g 经纯化后的碳纳米管加入到装有 45ml 浓硫酸与浓硝酸 ( 体积比 3:1) 混酸的锥形瓶中,50℃下超声 3 小时。超声结束后,倒入大量去离子水稀释,真空抽滤并不断用去离子水洗涤至中性。将固体在真空烘箱中 80℃干燥 12h 至恒重,得到酸化的碳纳米管。

[0043] (2) 取 3g 酸化碳纳米管与 2g 六氯环三磷腈、1g 氢氧化钠,100ml 四氢呋喃倒入三口烧瓶中充分混合,超声 30min 使其充分溶解分散。通氮气除氧 20 分钟后,在 65℃且强磁力搅拌下,回流反应 72h。反应结束后,将所得产物真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 80℃干燥 12h 至恒重,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

[0044] 实施例 7 :

[0045] (1)2g 经纯化后的碳纳米管加入到装有 45ml 浓硫酸与浓硝酸 ( 体积比 2.5:1) 混酸的锥形瓶中,50℃下超声 4 小时。超声结束后,倒入大量去离子水稀释,真空抽滤并不断用去离子水洗涤至中性。将固体在真空烘箱中 80℃干燥 12h 至恒重,得到酸化的碳纳米管。

[0046] (2) 取 2g 酸化碳纳米管与 3g 六氯环三磷腈、1g 氢氧化钠,100ml 四氢呋喃倒入三口烧瓶中充分混合,超声 30min 使其充分溶解分散。通氮气除氧 20 分钟后,在 65℃且强磁力搅拌下,回流反应 72h。反应结束后,将所得产物真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 80℃干燥 12h 至恒重,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

[0047] 实施例 8 :

[0048] (1)2g 经纯化后的碳纳米管加入到装有 45ml 浓硫酸与浓硝酸 ( 体积比 2.5:1) 混酸的锥形瓶中,50℃下超声 4 小时。超声结束后,倒入大量去离子水稀释,真空抽滤并不断用去离子水洗涤至中性。将固体在真空烘箱中 80℃干燥 12h 至恒重,得到酸化的碳纳米管。

[0049] (2) 取 2g 酸化碳纳米管与 2g 六氯环三磷腈、0.9g 氢氧化钠,100ml 四氢呋喃倒入三口烧瓶中充分混合,超声 30min 使其充分溶解分散。通氮气除氧 20 分钟后,在 65℃且强磁力搅拌下,回流反应 48h。反应结束后,将所得产物真空抽滤,并用四氢呋喃及丙酮多次洗涤后,产物在 80℃干燥 12h 至恒重,得到磷腈阻燃剂接枝改性碳纳米管。

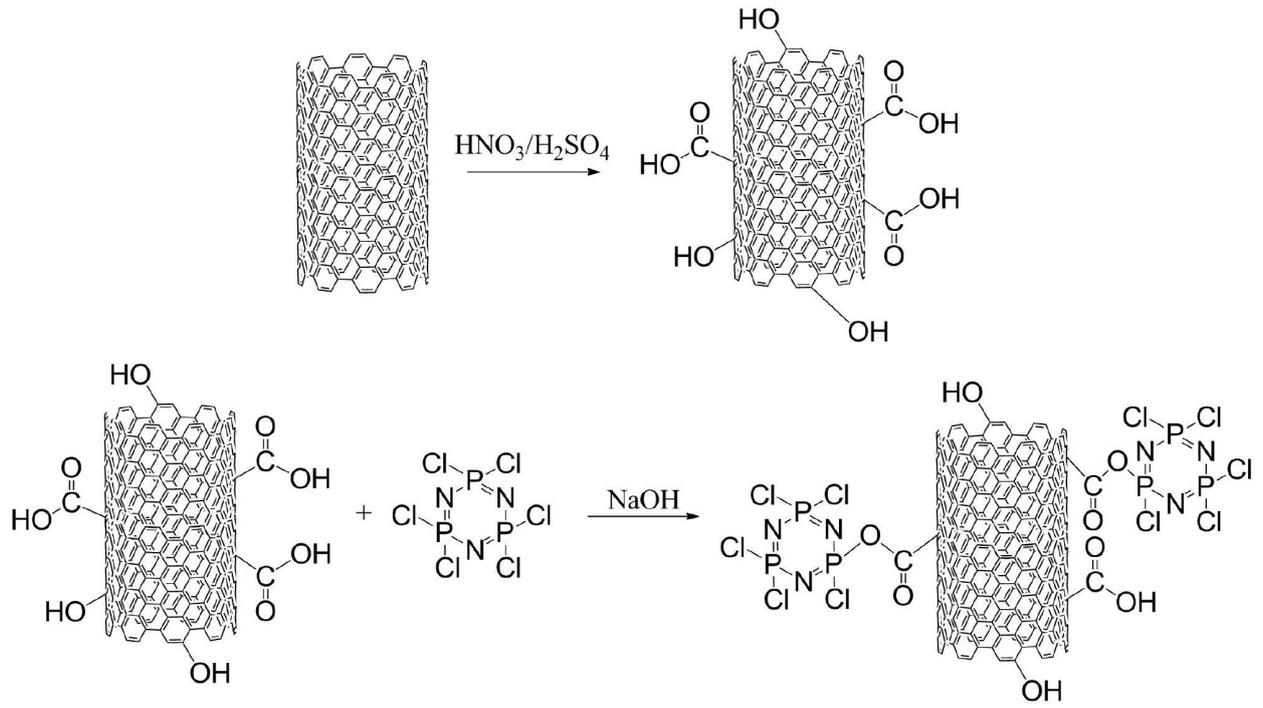


图 1

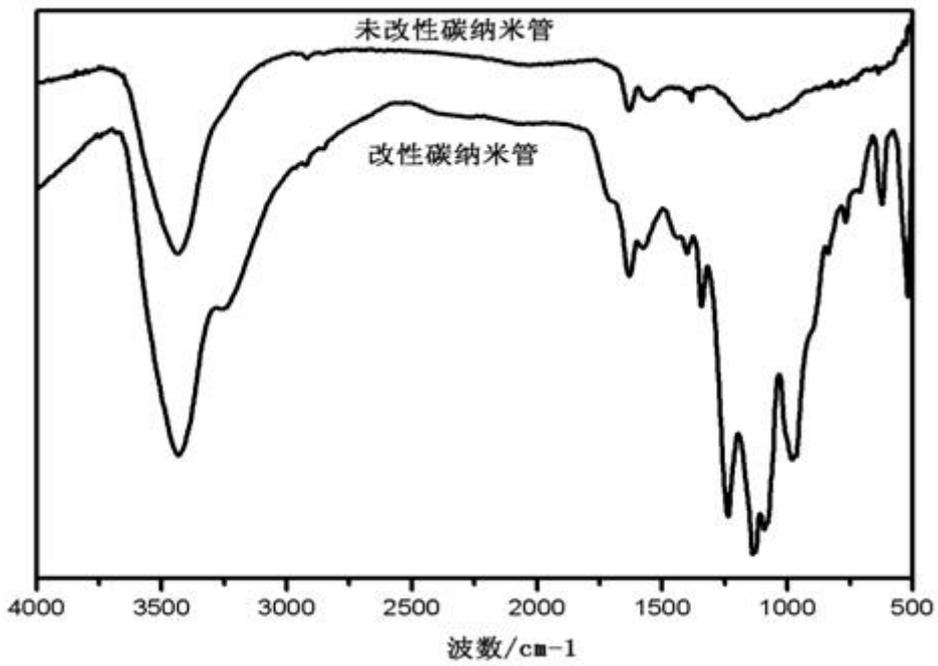


图 2

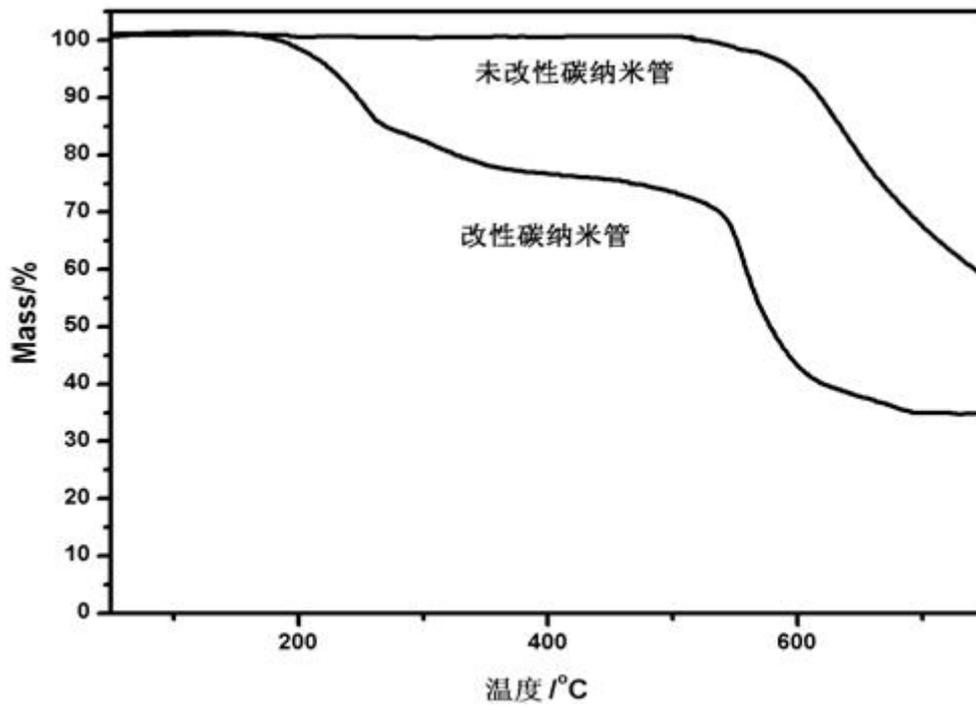


图 3