



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114456548 A

(43) 申请公布日 2022.05.10

(21) 申请号 202210246696.0 *C08K 3/34* (2006.01)
(22) 申请日 2022.03.14 *C08K 5/3492* (2006.01)
(71) 申请人 湖北中烟工业有限责任公司 *C08K 5/1515* (2006.01)
地址 430040 湖北省武汉市东西湖金山大道1355号 *C08K 5/521* (2006.01)
申请人 湖北中烟卷烟材料厂 *C08L 23/06* (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
(72) 发明人 杨光远 李世建 宁录 黄轲
程占刚 宋旭艳
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 王欢
(51) Int. Cl.
C08L 63/02 (2006.01)
C08K 13/06 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种有机/无机杂化阻燃剂及其制备方法和阻燃HDPE复合材料

(57) 摘要

本发明提供一种有机/无机杂化阻燃剂及其制备方法和阻燃HDPE复合材料,杂化阻燃剂的制备原料包括PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂、ATP-HDI和三聚氰胺。该杂化阻燃剂能同时发挥酸源、气源和碳源的三重作用使得阻燃HDPE复合材料具有较高的热稳定性、拉伸强度和断裂伸长率及阻燃性。实验结果表明:当阻燃剂含量为20%,复合材料的垂直燃烧等级达到UL-94V-0级,LOI和残碳率分别从纯HDPE的17.5%和2%升高至33.5%和23.3%,热释放速率和总热释放量分别降至142kW/m²和46.1MJ/m²,拉伸强度和断裂伸长率分别为32.4MPa和185.7%。

1. 一种有机/无机杂化阻燃剂,制备原料包括以下组分:
PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂、ATP-HDI和三聚氰胺;
所述ATP-HDI由1,6-己二异氰酸脂和凹凸棒土制得;
所述PDHP由1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷和多聚磷酸反应制得。
2. 根据权利要求1所述的有机/无机杂化阻燃剂,其特征在于,所述PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂和ATP-HDI的质量比为(2.8~3.2):(1.7~3.3):1:(2.8~3.2)。
3. 根据权利要求1所述的有机/无机杂化阻燃剂,其特征在于,所述凹凸棒土的粒度为300~500目。
4. 一种权利要求1~3任一项所述有机/无机杂化阻燃剂的制备方法,包括以下步骤:
将PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂和ATP-HDI在DMAc-乙腈混合溶剂中回流反应95~98h,再加入过量三聚氰胺继续回流反应11~13h,除去溶剂,乙腈洗涤数次后真空干燥,得到有机/无机杂化阻燃剂。
5. 一种阻燃HDPE复合材料,其特征在于,制备原料包括以下组分:
高密度聚乙烯、HDPE接枝马来酸酐和有机/无机杂化阻燃剂;
所述有机/无机杂化阻燃剂为权利要求1~3任一项所述的有机/无机杂化阻燃剂或权利要求4所述制备方法制备的有机/无机杂化阻燃剂。
6. 根据权利要求5所述的阻燃HDPE复合材料,其特征在于,所述高密度聚乙烯占制备原料的75~90%;
所述HDPE接枝马来酸酐占制备原料的4~6%;
所述有机/无机杂化阻燃剂占制备原料的5~20%。
7. 根据权利要求5所述的阻燃HDPE复合材料,其特征在于,所述高密度聚乙烯选自牌号5000S的HDPE;
所述HDPE接枝马来酸酐的型号为5661BX。
8. 一种权利要求5所述阻燃HDPE复合材料的制备方法,包括以下步骤:
将高密度聚乙烯、HDPE接枝马来酸酐和有机/无机杂化阻燃剂混合,熔融造粒,挤出,模压成型,得到阻燃HDPE复合材料。

一种有机/无机杂化阻燃剂及其制备方法和阻燃HDPE复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于阻燃剂技术领域,尤其涉及一种有机/无机杂化阻燃剂及其制备方法和阻燃HDPE复合材料。

背景技术

[0002] 作为大品种通用塑料中的一种,高密度聚乙烯(HDPE)具有无毒、化学稳定性高、易加工成型且价格低廉的优势,在管材、包装、医疗等领域有着广泛的应用。然而,HDPE分子结构仅由碳和氢两种原子构成,易燃且滴落现象严重,其氧指数仅为17%左右,燃烧时火焰极易传播,这给日常应用带来了极大的安全隐患,上述缺陷严重限制了其应用。因此,对HDPE进行阻燃改性是拓宽其应用领域的关键,也是近年来的研究热点。

[0003] 无卤阻燃剂是阻燃技术发展的主要方向,其中磷系阻燃剂的机理主要为凝聚相和气相阻燃,通常作为酸源并促进脱水成碳,如无机磷系的红磷和聚磷酸铵(APP)类均很好的阻燃效果。在实际应用中,复配型膨胀型阻燃剂中酸源、碳源和气源各组分之间的协效作用能显著提升阻燃效果,如常见的APP/季戊四醇/三聚氰胺复配体系。然而,常用的复配型阻燃体系与树脂基体的相容性较差,有机组分的聚合度低、易吸水、热稳定性差,且在材料中易发生迁移。另一方面,无机阻燃剂如金属氢氧化物和纳米黏土等在材料燃烧时可迅速分解吸收大量热并释放水气,同时具有抑烟和填充功能,且价格低廉,但单独使用时添加量过高,严重影响材料的力学性能。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种有机/无机杂化阻燃剂及其制备方法和阻燃HDPE复合材料,该杂化阻燃剂显著提高HDPE的热稳定性和力学性能。

[0005] 本发明提供了一种有机/无机杂化阻燃剂,制备原料包括以下组分:

[0006] PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂、ATP-HDI和三聚氰胺;

[0007] 所述ATP-HDI由1,6-己二异氰酸酯和凹凸棒土制得;

[0008] 所述PDHP由1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷和多聚磷酸反应制得。

[0009] 在本发明中,所述PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂和ATP-HDI的质量比为(2.8~3.2):(1.7~3.3):1:(2.8~3.2)。具体实施例中,所述PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂和ATP-HDI的质量比为3:2:1:3。

[0010] 在本发明中,所述凹凸棒土的粒度为300~500目。

[0011] 本发明提供了一种上述技术方案所述有机/无机杂化阻燃剂的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 将PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂和ATP-HDI在DMAc-乙腈混合溶剂中回流反应95~98h,再加入过量三聚氰胺继续回流反应11~13h,除去溶剂,乙腈洗涤数

次后真空干燥,得到有机/无机杂化阻燃剂。

[0013] 在本发明中,DMAC-乙腈混合溶剂中DMAC和乙腈的体积比为1:1。

[0014] 本发明提供了一种阻燃HDPE复合材料,制备原料包括以下组分:

[0015] 高密度聚乙烯、HDPE接枝马来酸酐和有机/无机杂化阻燃剂;

[0016] 所述有机/无机杂化阻燃剂为上述技术方案所述的有机/无机杂化阻燃剂或上述技术方案所述制备方法制备的有机/无机杂化阻燃剂。

[0017] 在本发明中,所述高密度聚乙烯占制备原料的75~90%;

[0018] 所述HDPE接枝马来酸酐占制备原料的4~6%;

[0019] 所述有机/无机杂化阻燃剂占制备原料的5~20%。

[0020] 具体实施例中,所述高密度聚乙烯占制备原料的90%、85%、80%或75%;所述HDPE接枝马来酸酐占制备原料的5%;所述有机/无机杂化阻燃剂占制备原料的5%、10%、15%或20%。

[0021] 在本发明中,所述高密度聚乙烯选自牌号5000S的HDPE;

[0022] 所述HDPE接枝马来酸酐的型号为5661BX。

[0023] 本发明提供了一种上述技术方案所述阻燃HDPE复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 将高密度聚乙烯、HDPE接枝马来酸酐和有机/无机杂化阻燃剂混合,熔融造粒,挤出,模压成型,得到阻燃HDPE复合材料。

[0025] 本发明提供了一种有机/无机杂化阻燃剂,制备原料包括以下组分:PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚、双酚A环氧树脂、ATP-HDI和三聚氰胺;所述ATP-HDI由1,6-己二异氰酸酯和凹凸棒土制得;所述PDHP由1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷和多聚磷酸反应制得。该杂化阻燃剂能同时发挥酸源、气源和碳源的三重作用,且热稳定性明显高于常规磷系阻燃剂;制得的HDPE复合材料具有较高的热稳定性、拉伸强度和断裂伸长率及阻燃性。实验结果表明:当阻燃剂含量为20%,复合材料的垂直燃烧等级达到UL-94V-0级,LOI和残碳率分别从纯HDPE的17.5%和2%升高至33.5%和23.3%,热释放速率和总热释放量分别降至142kW/m²和46.1MJ/m²,拉伸强度和断裂伸长率分别为32.4MPa和185.7%。

附图说明

[0026] 图1为ATP、改性ATP-HDI和杂化阻燃剂的红外光谱图;

[0027] 图2为纯HDPE和实施例1~4制备的复合材料的热释放速率图;

[0028] 图3为纯HDPE和实施例1~4制备的复合材料的总热释放量图;

[0029] 图4为锥形量热实验残余物的光学数码照片;

[0030] 图5为纯HDPE和复合材料的极限氧指数随杂化阻燃剂含量变化的关系曲线;

[0031] 图6为纯HDPE,杂化阻燃剂以及阻燃剂用量20%的HDPE复合材料的TGA曲线图。

具体实施方式

[0032] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的一种有机/无机杂化阻燃剂及其制备方法和阻燃HDPE复合材料进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0033] 以下具体案例中使用的主要原料:

[0034] 高密度聚乙烯 (HDPE), 5000s, 中国石化扬子石化有限公司; 凹凸棒土, 300-500目, 南京紫金纳米科技有限公司, 使用前进行酸化提纯处理; HDPE接枝马来酸酐 (HDPE-g-MAH), 5661BX, 东莞市塑大塑胶原料有限公司; 1,6-己二异氰酸酯 (HDI), 97%, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷 (PEPA), 工业级, 江苏维科特瑞化工有限公司, 使用前重结晶纯化处理; 三聚氰胺, 99%, 上海阿拉丁生化试剂股份有限公司; 和1,6-己二醇二缩水甘油醚, 97%, 南京康满林化工实业有限公司; 双酚A环氧树脂, 牌号E51: 化学纯, 上海树脂厂; 多聚磷酸 (PPA): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。其余试剂均为分析纯, 直接使用。

[0035] 以下案例中使用的主要设备及仪器:

[0036] 真空干燥箱: DZF-6032, 上海鳌珍仪器制造有限公司; 高速搅拌机: SHR50A, 张家港恒丰机械厂; 双螺杆挤出机, SJSL51, 南京永杰化工机械制造有限公司; 平板硫化仪, 常州市第一橡塑设备厂; 电子万能试验机, WDT-30, 深圳市凯强利试验仪器有限公司; 极限氧指数仪 (LOI), HC-2, 南京江宁分析仪器厂; 傅里叶红外光谱仪 (FTIR), Avatar370, 美国Nicolet公司; 热失重分析仪 (TGA), TG209F3, 德国耐驰公司; 锥形量热仪, icone, 英国FTT公司; 扫描电子显微镜 (SEM), Supra55, 德国蔡司公司。

[0037] 预备实施例杂化阻燃剂的合成

[0038] 向三颈烧瓶中加入PPA (33.8g, 0.1mol), 干燥1,4-二氧六环 (100mL) 和乙腈 (400mL), 并加热至50℃。在50℃下逐渐添加固体PEPA (54g, 0.3mol); 在回流条件下搅拌混合物6小时, 然后将反应冷却至室温。过滤悬浮液, 用乙腈洗涤固体, 得到白色固体PDHP (60.8g, 78%产率)。

[0039] 以150mL干二甲苯为分散介质, 在超声震动条件下配置成含4g ATP干二甲苯分散液, 加入10mLHDI后, 将分散液置于恒温油浴锅中强烈搅拌回流10h, 反应结束后抽滤得到滤饼, 用四氢呋喃洗涤数次后50℃下真空干燥的ATP-HDI。

[0040] 将PDHP、1,4-己二醇二缩水甘油醚和双酚A环氧树脂和ATP-HDI以质量比3:2:1:3在适量体积比1:1的DMAc/乙腈的混合溶剂回流反应96h, 最后加入过量三聚氰胺继续回流反应12h。反应结束后旋蒸除去溶剂, 用乙腈洗涤数次后真空干燥至恒重, 得有机/无机杂化阻燃剂。

[0041] 实施例1~4

[0042] 按照表1的配方将HDPE、HDPE-g-MAH和预备实施例制备的有机/无机杂化阻燃剂高速混合, 然后在双螺杆挤出机上熔融共混造粒, 挤出温度200℃, 螺杆转速150r/min, 最后在190℃的平板硫化机模压成型, 得到阻燃HDPE复合材料, 裁成样片后待测;

[0043] 表1阻燃HDPE复合材料的配方

案例	样片编号	HDPE/%	相容剂 HDPE-g-MAH/%	杂化阻燃剂/%
纯 HDPE	1	100	0	0
[0044] 实施例 1	2	90	5	5
实施例 2	3	85	5	10
实施例 3	4	80	5	15
实施例 4	5	75	5	20

[0045] 本发明对上述样品进行测试:

[0046] 红外光谱扫描范围 $500-4000\text{cm}^{-1}$,分辨率为 2cm^{-1} ,KBr压片制样,透射模式;拉伸性能测试按照GB/T2406.2-2009标准进行测试,测试温度为室温,拉伸速率为 $50\text{mm}/\text{min}$;TGA分析为氮氛围,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围 $50-700^\circ\text{C}$,样品质量 $3-5\text{mg}$ 。锥形量热测试按照ISO5660-1标准,样品尺寸 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 3\text{mm}$,热辐射流量为 $50\text{kW}/\text{m}^2$;参照GB/T2406.2-2009测量复合材料的极限氧指数(LOI);按照UL-94标准进行垂直燃烧测试,样条尺寸为 $120\text{mm}\times 13\text{mm}\times 3\text{mm}$ 。

[0047] 图1为ATP、改性ATP-HDI和杂化阻燃剂的红外光谱图;其中,(a)为ATP的红外光谱图,(b)为ATP-HDI的红外光谱图;(c)为有机/无机杂化阻燃剂的红外光谱图。

[0048] 从图1中看出:纯ATP在 3551cm^{-1} 为表面富含的O-H伸缩振动峰, 1651cm^{-1} 为O-H的弯曲振动峰, 1000cm^{-1} 附近为ATP骨架中的Si-O-Si特征峰。经HDI改性后,ATP-HDI的谱图中在 2936 和 2870cm^{-1} 处出现了C-H的反对称和对称伸缩振动峰, 2280cm^{-1} 处为-NCO的特征峰, 1719cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中C=O伸缩振动峰,表明HDI成功接枝在ATP表面。杂化相容剂的谱图中, $3350-3370\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰为剩余羟基以及氨基相关的特征峰, 2941 和 2871cm^{-1} 为碳链骨架中的C-H特征峰, 1724 为氨基甲酸酯中的C=O特征峰, 1652cm^{-1} 处为C=N伸缩振动峰, 1470cm^{-1} 处为苯环骨架振动特征峰, 1310cm^{-1} 处为P=O的伸缩振动峰, 1250cm^{-1} 处为C-N伸缩振动峰, 1016 和 985cm^{-1} 处的强峰为ATP的Si-O-Si骨架特征峰,其中 1016cm^{-1} 处的峰较强,这是因为P-O-C在此处的特征峰与ATP发生叠加。此外,在 855cm^{-1} 附近出现的强峰为笼状磷酸酯的特征吸收峰,以上峰谱数据可以证明成功合成了杂化阻燃剂。

[0049] 图2为纯HDPE和实施例1~4制备的复合材料的热释放速率图;图3为纯HDPE和实施例1~4制备的复合材料的总热释放量图。表2为纯HDPE和实施例1~4制备的复合材料的锥形量热分析结果和阻燃等级。

[0050] 从图2可以看出:纯HDPE在 210s 时出现峰值,其最高热释放速率高达 $895\text{kW}/\text{m}^2$ 。加入杂化阻燃剂后,曲线出现了两个放热峰,第一个放热峰对应于碳层的形成过程,与纯HDPE相比,复合材料的碳层形成时间较早,这可归为阻燃剂受热过程中生成磷酸,催化了有机组分成碳。第二个放热峰为碳层的进一步分解。随阻燃剂含量增大,复合材料的最高热释放速率分别下降至 $411\text{kW}/\text{m}^2$ 、 $252\text{kW}/\text{m}^2$ 、 $180\text{kW}/\text{m}^2$ 和 $142\text{kW}/\text{m}^2$,下降幅度分别为 54.1% 、 71.8% 、 79.9% 和 84.1% ,且第一个放热峰强度明显下降,同时第二个放热峰逐渐消失。上述结果表明杂化阻燃剂能有效阻燃HDPE,并显著降低了燃烧过程中的最大放热速率,ATP棒晶中的结构水在燃烧过程中逐渐释放,从而降低第一放热峰强度,同时,其分解产物有利于增强碳层结构,提高碳层的热稳定性。此外,加入杂化阻燃剂后复合材料的点燃时间有所减小,这可能是杂化阻燃剂中无机组分的比热容较小,导致附近的HDPE基体更易被点燃。

[0051] 从图3可以看出:复合材料的总热释放量随阻燃剂含量增大逐渐减小,由纯HDPE的 $125.1\text{MJ}/\text{m}^2$ 分别降至 $107.9\text{MJ}/\text{m}^2$ 、 $69.1\text{MJ}/\text{m}^2$ 、 $61.9\text{MJ}/\text{m}^2$ 和 $46.1\text{MJ}/\text{m}^2$ 。用点燃时间与最高放热速率分值的比值(FPI)来表征材料点燃的难易程度。从表3中的数据可看出,FPI值由纯HDPE的 0.078 分别提升至 0.141 、 0.230 、 0.378 和 0.493 ,FPI值显著增大也说明材料的阻燃性能得到明显提升。

[0052] 表2阻燃HDPE复合材料锥形量热分析结果和阻燃等级

样品编号	点燃时间/s	最高热释放速率 /kW·m ²	总热释放量 /MJ·m ²	FPI	UL-94	
[0053]	1	70	895	125.1	0.078	-
	2	58	411	107.9	0.141	V1
	3	58	252	69.1	0.230	V0
	4	68	180	61.9	0.378	V0
	5	70	142	46.1	0.493	V0

[0054] 图4为锥形量热实验残余物的光学数码照片,未添加阻燃剂时纯HDPE燃烧后的残碳非常少,当加入20%杂化阻燃剂(实施例4)后,复合材料燃烧后残碳总体呈膨胀型,且完善程度较好,残碳量与纯HDE相比显著增加,碳层中灰白色的区域为ATP高温分解后的含硅、镁、铝等元素的残余物,ATP棒晶结构中水分逐步释放能吸收部分燃烧热并有利于提高碳层的稳定性,这种稳定的碳层可有效隔绝氧气,阻碍热量传递,同时限制燃烧分解小分子产物的扩散,起到了很好的阻燃作用。

[0055] 图5为纯HDPE和复合材料的极限氧指数随杂化阻燃剂含量变化的关系曲线;从图5中可以看出:纯HDPE的LOI仅为17.5%,属于典型的可燃材料,LOI值随杂化阻燃剂含量增大逐渐增加,当添加20%杂化阻燃剂时,LOI增大至33.5%,属于难燃材料,同时垂直燃烧等级达到了V-0级别,符合锥形量热分析结果,这进一步证明的杂化阻燃剂优异的阻燃效果。

[0056] 图6为纯HDPE,杂化阻燃剂以及阻燃剂用量20%的HDPE复合材料的TGA曲线图。未阻燃的HDPE起始分解温度在428℃左右,之后进入剧烈分解阶段,约在460℃分解完毕,整个热分解过程失重速率非常快,最终残余质量为2%左右。杂化阻燃剂的TGA曲线总体呈现四个分解阶段,其中快速分解温度约为388℃。第一阶段持续到250℃左右,约有2%的失重,这可能是残余的有机小分子的分解;第二阶段持续到408℃左右,失重率为8%左右,主要为阻燃剂中热稳定性较差的分子链的分解,同时伴随着部分双酚A结构的解体,此过程的主要产物为三聚氰胺和聚磷酸;第三阶段持续到495℃,此阶段阻燃剂中有机组分主链剧烈分解,同时三聚氰胺发生分解,产物与聚磷酸继续发生缩合反应生成高分子量的含P-N-O基团的共聚物;第四阶段曲线相对比较平缓,此时含P-N-O结构的共聚物与含氧链段发生脱水成碳反应,同时伴随ATP脱水,释放出水蒸气、氨气等不可燃气体,生成镁和铝的氧化物。此杂化阻燃剂的热稳定性明显高于常规的磷系阻燃剂。

[0057] 杂化阻燃剂含量20%的复合材料的起始分解温度相对于纯HDPE得到明显提升,由428℃提升至442℃,剧烈分解之前出现4-5%的轻微失重,对应于阻燃剂中低分子量组分的分解,这可能是杂化阻燃剂在熔融共混剪切作用下有部分分子链发生了轻微降解。主降解阶段从442℃持续至540℃,与纯HDPE相比,主降解阶段的降解速率明显下降,表明杂化阻燃剂可有推迟HDPE基体的降解过程,并降低其分解速率。同时,复合材料的最终残碳率从纯HDPE的2%提升至23.3%,这进一步证明了杂化阻燃剂的促进成碳作用。根据膨胀型阻燃剂的阻燃机理,杂化阻燃剂中聚磷酸酯链段组分可起到酸源作用,结合双酚A的碳源作用和三聚氰胺的气源作用,其有机组分构成了三源一体大分子阻燃剂。此外,ATP棒晶中的结构水也可能起到部分气源作用,从而在燃烧时有效吸收热量,同时其分解产物能起到稳定碳层的作用,进一步促进了体系成碳,起到了协效剂的作用。

[0058] 不同杂化阻燃剂用量下制备的复合材料的拉伸性能如表3所示:

[0059] 表3纯HDPE和阻燃HDPE复合材料的力学性能测试结果

[0060]	样品编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
	1	28.2	523.6
	2	30.8	439.3
	3	33.6	351.5
	4	35.2	235.8
	5	32.4	185.7

[0061] 由表3可以看出:随阻燃剂含量增大,复合材料拉伸强度和断裂伸长率均呈先增大后减小的趋势。相容剂HDPE-g-MAH侧链含有大量酸酐基团,可与阻燃剂中的氨基和羧基发生酰胺化和酯化反应,从而提升阻燃剂与HDPE基体的相容性。此外,阻燃剂在分子设计过程中采用1,4-己二醇二缩水甘油醚嵌入主链,同时以HDI对ATP进行表面修饰,二者分子结构中的长链烷烃链段均有利于提升阻燃剂与HDPE的相容性。因此,相容性提升后使得拉伸应力能通过界面有效传递到刚性较高的双酚A环氧树脂段和ATP组分,使得拉伸强度逐渐增大。另一方面,增容剂与阻燃剂之间的化学反应可形成一定密度的交联结构,也有利于提升复合材料的刚性和拉伸强度。但是受反应增容形成的交联结构影响,HDPE大分子链间滑移变得困难,导致断裂伸长率逐渐下降,且下降幅度随杂化阻燃剂用量增加明显增大。当阻燃剂含量超过15%时,复合材料拉伸强度和断裂伸长率均大幅下降,这是因为较高的阻燃剂含量超过了体系反应增容的极限,增容效果下降,部分ATP发生团聚,拉伸应力作用下易形成界面缺陷,复合材料拉伸强度有所下降。

[0062] 由以上实施例可知,本发明提供的有机/无机杂化阻燃剂具有比常规小分子磷系阻燃剂更高的热稳定性,其起始分解温度高达388℃,随杂化阻燃剂含量增大,复合材料拉伸强度呈先增大后减小的趋势,当阻燃剂含量为20%时,拉伸强度和断裂伸长率分别为32.4MPa和185.7%;有机/无机杂化阻燃剂能显著提升复合材料的阻燃性能,当阻燃剂含量为20%时,复合材料的最大热释放速率和总热释放量分别为142kW/m²和46.1MJ/m²,LOI值为33.5%,垂直燃烧级别达到UL-94V-0级,同时,残碳量提高了23.3%。与纯HDPE相比,复合材料的所有阻燃性能指标均得到显著提升。

[0063] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

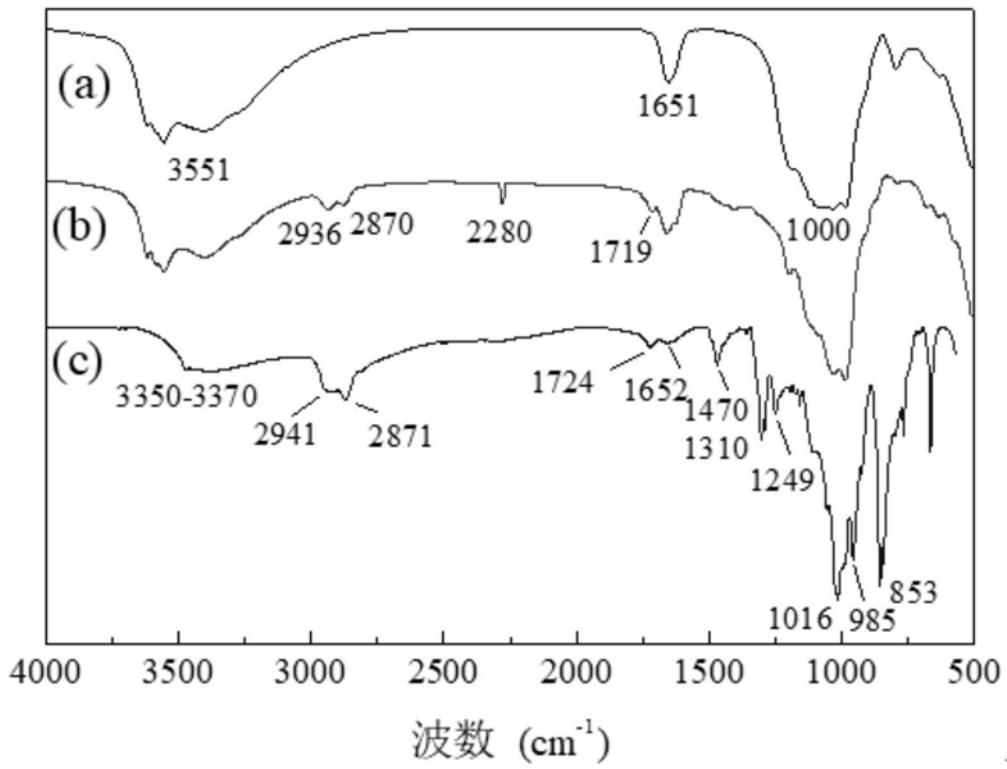


图1

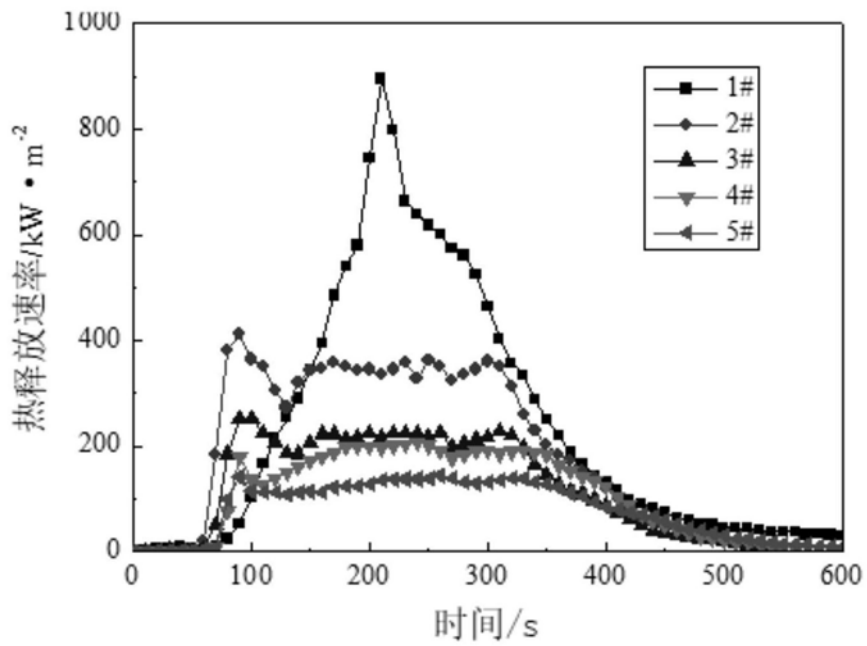


图2

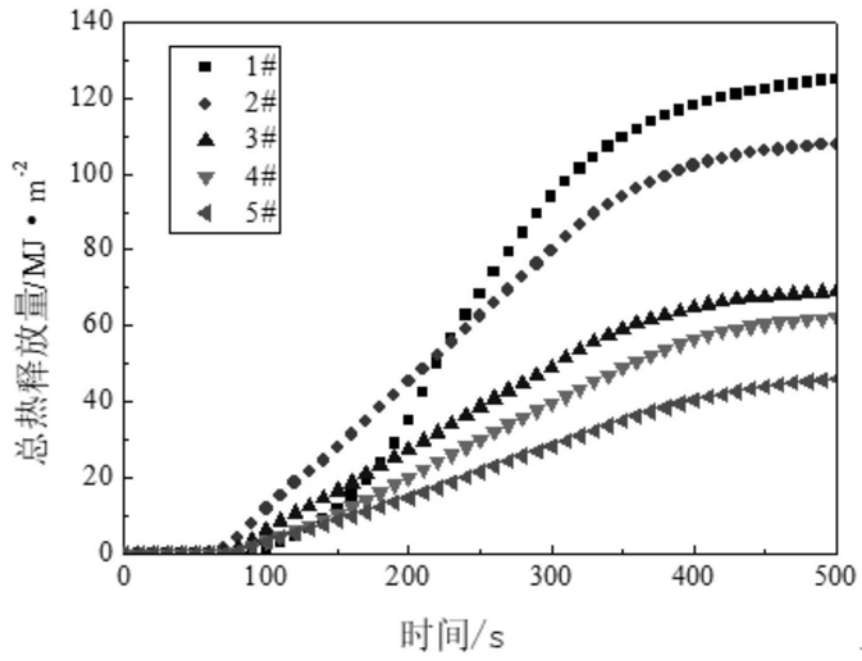


图3



图 4 纯 HDPE (左) 和阻燃 HDPE 复合材料 (右) 锥形量热残余样品的照片

图4

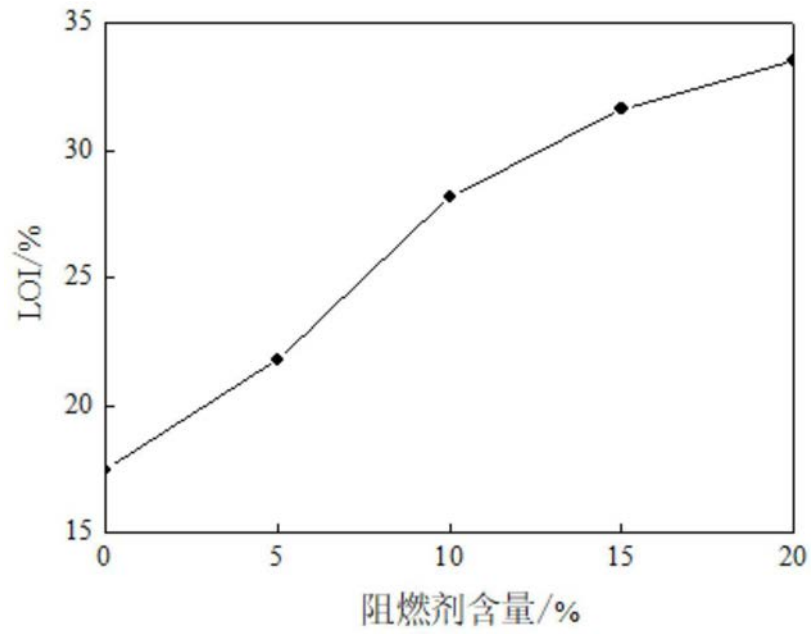


图5

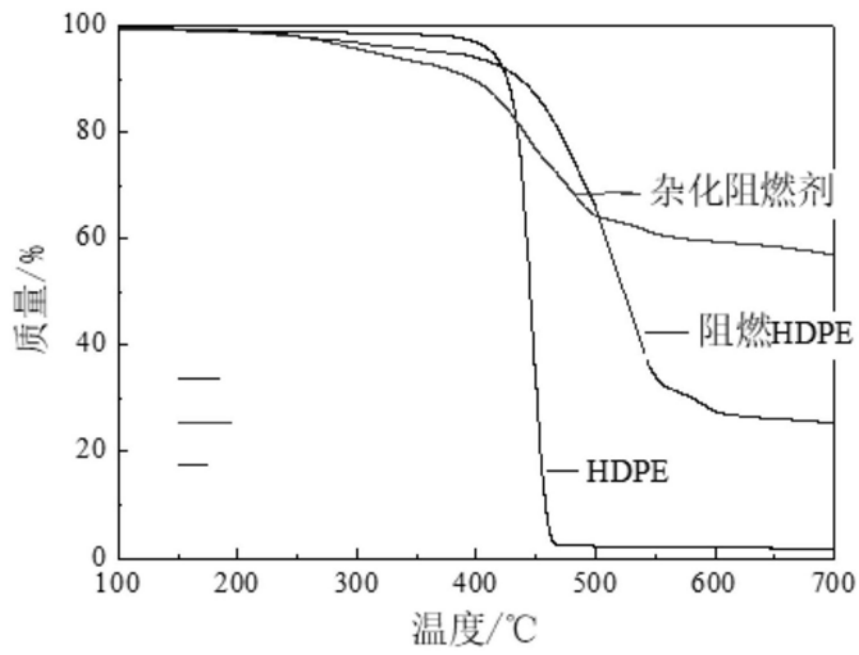


图6