



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109280334 B

(45) 授权公告日 2021.04.30

(21) 申请号 201810982353.4

C08K 3/04 (2006.01)

(22) 申请日 2018.08.27

C08K 3/32 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109280334 A

(56) 对比文件

CN 104927302 A, 2015.09.23

CN 108034332 A, 2018.05.15

(43) 申请公布日 2019.01.29

CN 106380144 A, 2017.02.08

CN 106497311 A, 2017.03.15

(73) 专利权人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市杭州经济技术  
开发区白杨街道2号大街928号

审查员 王远洋

(72) 发明人 董余兵 朱善文 朱曜峰 傅雅琴

(74) 专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限  
公司 33246

代理人 王日精

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种具备阻燃和形状记忆性能的复合材料  
及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于多功能复合材料技术领域,具体涉及一种具备阻燃和形状记忆性能的复合材料及其制备方法。其中,所述复合材料包括以下重量份数的组分:水性环氧树脂30~40份、阻燃剂3~30份、固化剂7~10份。本发明的复合材料采用水性环氧树脂为基体,通过水性环氧树脂与阻燃剂的共混,冷冻干燥后进行压模固化成型,制备方法简单,成型效率高;制得的复合材料兼具阻燃和形状记忆性能。

1. 一种具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,其特征在于,所述复合材料包括以下重量份数的组分:水性环氧树脂30~40份、阻燃剂3~30份、固化剂7~10份;所述制备方法包括以下步骤:

(1) 将水性环氧树脂、阻燃剂和固化剂按重量份进行配料,混合均匀后得到混合物料;

(2) 将混合物料进行冷冻干燥;

(3) 将冷冻干燥后的混合物料经硫化机压模固化,即得具备阻燃和形状记忆性能的复合材料;

所述复合材料还包括:水溶性石墨烯,所述水溶性石墨烯为聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯;所述步骤(1)之前还包括:对氧化石墨烯进行改性,得到聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯;所述步骤(1)的配料过程中还加入聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯;

其中,聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯占复合材料的含量为1.0%。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中硫化机压模固化的过程包括预固化和高温固化,所述预固化的温度为70~80℃,保温时间为20~40min;所述高温固化的温度为90~120℃,保温时间为100~120min。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述阻燃剂为聚磷酸铵、六苯氧基环三磷腈或三聚氰胺磷酸盐。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述固化剂为胺类固化剂。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述固化剂为四乙烯五胺、二乙烯三胺或间苯二胺。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述水性环氧树脂的固含量为50~60%。

## 一种具备阻燃和形状记忆性能的复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于多功能复合材料技术领域,具体涉及一种具备阻燃和形状记忆性能的复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 环氧树脂(ER)是重要的热固性聚合物之一,由于其优异的机械刚性和韧性、良好的耐溶剂性和耐化学性、以及优异的附着力,被普遍应用于涂料、胶粘剂、电子绝缘材料以及先进材料等诸多领域。但是,由于自身高度的易燃性限制了它广泛的应用。普通的环氧树脂材料具有高度的易燃性,一旦被点燃,火焰传播速度快,热释放速率大,易产生有焰低落物并伴随浓烟生成,对火灾扩大化和人员逃生造成潜在威胁。

[0003] 随着对材料安全性的要求日益增高,对环氧树脂的耐热阻燃性能的要求也不断在提高。然而,传统的添加剂型阻燃无法满足阻燃、绝缘、力学性能优异以及与基体相容性好等要求;使用反应型阻燃剂,即将阻燃元素,如氯、溴等元素引入环氧树脂基体中,可以有效提高环氧树脂的氧指数,但是,卤系阻燃剂在燃烧是会放出有毒的卤化氢、卤化二苯并二噁英等物质,并且废弃后对环境污染较大,因而应用受到限制。目前的研究和应用已经转向环境友好型的无卤阻燃环氧树脂,其中主要是含有磷环氧树脂和硅系阻燃环氧树脂,从而使具有阻燃性能的环氧树脂复合材料在覆铜板、封装材料、粘结剂等有着广泛的应用。例如,公开号为CN107057517A的专利文献公开了一种倍半硅氧烷交联的硅氮磷协同阻燃水性环氧树脂,该水性环氧树脂是由40~80wt%环氧树脂基料、2~12wt%含硅氮磷的倍半硅氧烷环氧树脂固化剂、0.5~2wt%固化促进剂、5~20wt%发泡剂、5~20wt%成炭剂、3~20wt%成炭催化剂、2~12wt%颜填料和0.1~2.5wt%流平剂组成,以含硅氮磷的倍半硅氧烷环氧树脂为固化剂,协同成炭剂、发泡剂、成炭催化剂显著改善水性环氧树脂的阻燃性能。

[0004] 在目前发展的阻燃环氧树脂中,尚不具有形状记忆效应。而形状记忆材料作为一类重要的功能材料,自20世纪80年代以来得到迅速发展,并且在航空航天、电力电子、医疗、包装、智能控制系统等领域具有广泛的应用。因此,本领域亟需开发一种兼具形状记忆和阻燃性能的复合材料。

### 发明内容

[0005] 基于现有技术中存在的上述不足,本发明提供一种具备阻燃和形状记忆性能的复合材料及其制备方法。

[0006] 为了达到上述发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,所述复合材料包括以下重量份数的组分:水性环氧树脂30~40份、阻燃剂3~30份、固化剂7~10份。

[0008] 作为优选方案,所述复合材料还包括:水溶性石墨烯0.2~0.5份。

[0009] 作为优选方案,所述水溶性石墨烯为聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯。

[0010] 作为优选方案,所述阻燃剂为聚磷酸铵、六苯氧基环三磷腈或三聚氰胺磷酸盐。

- [0011] 作为优选方案,所述固化剂为胺类固化剂。
- [0012] 作为优选方案,所述固化剂为四乙烯五胺、二乙烯三胺或间苯二胺。
- [0013] 作为优选方案,所述水性环氧树脂的固含量为50~60%。
- [0014] 本发明还提供一种如上任一方案所述的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0015] (1) 将水性环氧树脂、阻燃剂和固化剂按重量份进行配料,混合均匀后得到混合物料;
- [0016] (2) 将混合物料进行冷冻干燥;
- [0017] (3) 将冷冻干燥后的混合物料经硫化机压模固化,即得具备阻燃和形状记忆性能的复合材料。
- [0018] 作为优选方案,所述步骤(1)之前还包括:对氧化石墨烯进行改性,得到聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯;所述步骤(1)的配料过程中还加入聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯。
- [0019] 作为优选方案,所述步骤(3)中硫化机压模固化的过程包括预固化和高温固化,所述预固化的温度为70~80℃,保温时间为20~40min;所述高温固化的温度为90~120℃,保温时间为100~120min。
- [0020] 作为优选方案,冷冻干燥的温度为-10~-30℃,冷冻干燥的时间为165-180h。
- [0021] 本发明与现有技术相比,有益效果是:
- [0022] 本发明的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,阻燃性能好,形状记忆性能佳。
- [0023] 本发明的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,采用水性环氧树脂为基体,通过水性环氧树脂与阻燃剂的共混,冷冻干燥后进行压模固化成型,制备方法简单,成型效率高。

## 附图说明

- [0024] 图1是本发明实施例2制得的复合材料以及市面上购买的WEP材料的阻燃性能的对比如示意图以及本发明实施例2制得的复合材料的形状记忆功能的展示图。

## 具体实施方式

- [0025] 为了更清楚地说明本发明实施例,下面将对照附图说明本发明的具体实施方式。显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图,并获得其他的实施方式。
- [0026] 实施例1:
- [0027] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0028] (1) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将3.33份聚磷酸铵APP加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;
- [0029] (2) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0030] (3) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚磷酸铵占复合材料的含量为10%。

[0031] 实施例2:

[0032] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将7.5份聚磷酸铵加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;

[0034] (2) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0035] (3) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚磷酸铵占复合材料的含量为20%。本实施例制得的复合材料的燃烧性能前后的对比图以及反映形状记忆功能的结构图如图1所示,图1中还显示了未添加聚磷酸铵的WEP材料的阻燃性能,从图1(a)中可以明显看出,添加了APP之后的WEP复合材料的阻燃性能得到显著的提升;从图1(b)中可以明显看出,本实施例的复合材料具有优异的形状记忆功能。

[0036] 实施例3:

[0037] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0038] (1) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将12.86份聚磷酸铵加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;

[0039] (2) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0040] (3) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚磷酸铵占复合材料的含量为30%。

[0041] 实施例4:

[0042] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将20份聚磷酸铵加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;

[0044] (2) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0045] (3) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚磷酸铵占复合材料的含量

为40%。

[0046] 实施例5:

[0047] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0048] (1) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将30份聚磷酸铵加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;

[0049] (2) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0050] (3) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚磷酸铵占复合材料的含量为50%。

[0051] 实施例6:

[0052] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0053] (1) 聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯的制备:先把氧化石墨烯超声分散在去离子水中20min,然后加入质量比(氧化石墨烯:盐酸多巴胺)为2:1的盐酸多巴胺,磁力搅拌10min;然后通过tris-cl的缓冲液调节pH至8.0~8.5,接下来加热至60℃,剧烈搅拌至24h;然后离心洗涤5次,冷冻干燥、真空干燥成粉末,得到聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯(PDA-RGO);其中,冷冻干燥的时间为12h,真空干燥的时间为2h;

[0054] (2) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将3.33份聚磷酸铵和0.2份聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;

[0055] (2) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0056] (3) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯占复合材料的含量为0.6%。

[0057] 实施例7:

[0058] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0059] (1) 聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯的制备:先把氧化石墨烯超声分散在去离子水中20min,然后加入质量比(氧化石墨烯:盐酸多巴胺)为2:1的盐酸多巴胺,磁力搅拌10min;然后通过tris-cl的缓冲液调节pH至8.0~8.5,接下来加热至60℃,剧烈搅拌至24h;然后离心洗涤5次,冷冻干燥、真空干燥成粉末,得到聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯(PDA-RGO);其中,冷冻干燥的时间为12h,真空干燥的时间为2h;

[0060] (2) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将3.33份聚磷酸铵和0.3份聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到

混合物料；

[0061] (3) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末；

[0062] (4) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯占复合材料的含量为0.89%。

[0063] 实施例8:

[0064] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0065] (1) 聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯的制备:先把氧化石墨烯超声分散在去离子水中20min,然后加入质量比(氧化石墨烯:盐酸多巴胺)为2:1的盐酸多巴胺,磁力搅拌10min;然后通过tris-cl的缓冲液调节pH至8.0~8.5,接下来加热至60℃,剧烈搅拌至24h;然后离心洗涤5次,冷冻干燥、真空干燥成粉末,得到聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯(PDA-RGO);其中,冷冻干燥的时间为12h,真空干燥的时间为2h;

[0066] (2) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将3.33份聚磷酸铵和0.35份聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;

[0067] (3) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0068] (4) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯占复合材料的含量为1.0%。

[0069] 实施例9:

[0070] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0071] (1) 聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯的制备:先把氧化石墨烯超声分散在去离子水中20min,然后加入质量比(氧化石墨烯:盐酸多巴胺)为2:1的盐酸多巴胺,磁力搅拌10min;然后通过tris-cl的缓冲液调节pH至8.0~8.5,接下来加热至60℃,剧烈搅拌至24h;然后离心洗涤5次,冷冻干燥、真空干燥成粉末,得到聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯(PDA-RGO);其中,冷冻干燥的时间为12h,真空干燥的时间为2h;

[0072] (2) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将3.33份聚磷酸铵和0.4份聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;

[0073] (3) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0074] (4) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室

温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯占复合材料的含量为1.19%。

[0075] 实施例10:

[0076] 本实施例的具备阻燃和形状记忆性能的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0077] (1) 聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯的制备:先把氧化石墨烯超声分散在去离子水中20min,然后加入质量比(氧化石墨烯:盐酸多巴胺)为2:1的盐酸多巴胺,磁力搅拌10min;然后通过tris-cl的缓冲液调节pH至8.0~8.5,接下来加热至60℃,剧烈搅拌至24h;然后离心洗涤5次,冷冻干燥、真空干燥成粉末,得到聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯(PDA-RGO);其中,冷冻干燥的时间为12h,真空干燥的时间为2h;

[0078] (2) 选取一个合适容量的容器,将40份固含量为50%的水性环氧树脂加入到容器中,接着将3.33份聚磷酸铵和0.5份聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯加入到容器中,高速磁力搅拌下混合,混合均匀后接着加入10份环氧树脂固化剂四乙烯五胺,持续搅拌均匀,得到混合物料;

[0079] (3) 利用液氮将混合物料冷冻后,放入-20℃的冷冻干燥箱进行冷冻干燥170h,得到混合物粉末;

[0080] (4) 然后室温下将冷冻干燥得到的混合物粉末柔成长条,置于不锈钢铁板的模具中,在硫化机的作用下,首先在75℃预固化30min,然后在120℃高温固化120min,冷却至室温后取出,即得到具备阻燃和形状记忆性能的复合材料,其中,聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯占复合材料的含量为1.48%。

[0081] 对比例1:

[0082] 对比例1与实施例1的区别在于:在制备过程中未加阻燃剂,得到的是水性环氧树脂材料,简称WEP材料。

[0083] 表1各实施例的复合材料以及对比例1的WEP材料的相关参数汇总表

	极限氧指数	形状固定率	回复率
[0084] 对比例 1	18.2%	98.68%	99.86%
实施例 1	22.8%	96.35%	96.63%



[0085]	实施例 2	27.9%	93.43%	98.12%
	实施例 3	28.4%	94.00%	96.28%
	实施例 4	31.7%	92.25%	97.05%
	实施例 5	32.0%	91.60%	98.73%
	实施例 6	23.0%	96.50%	96.81%
	实施例 7	26.3%	97.30%	97.52%
	实施例 8	27.4%	98.40%	99.12%
	实施例 9	27.2%	96.54%	97.29%
	实施例 10	26.9%	96.30%	96.28%

[0086] 表1为各实施例的阻燃性能和形状记忆性能的数据,从表中我们可以看出对比例1(纯WEP)的极限氧指数LOI为18.2%,而实例1-5随着APP含量的增加,LOI呈现递增的趋势,当阻燃剂APP的添加量达到20%时(参见实施例2),LOI便可以超过27%以上。表明APP的加入明显提高了复合材料的LOI,主要是因为复合材料燃烧过程中,APP充当膨胀阻燃体系中的酸源能够催化WEP成炭,形成了稳定的膨胀炭层,起到隔热、隔氧的作用。在实施例6-10中,LOI呈现先增加后减小的趋势,这五个实施例是在实施例1的基础之上继续添加PDA-rGO作为协同阻燃效果的,发现聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯占复合材料的含量为1.0%时,复合材料的LOI为27.4%,为最佳的配比,主要归于在该组份配比下,PDA-rGO在WEP中分散性最好,形成有效的“曲折路径”。从而APP与PDA-rGO形成较好的协同效应,阻燃性能最佳。而聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯占复合材料的含量为1.0%时,呈现递减的趋势,主要归于PDA-rGO的增加导致在WEP内部团聚,从而造成在燃烧过程中,无法形成有效的“曲折路径”,使得LOI下降。从表中我们可以看出,随着APP含量(实例1-5)的增加,相对对比例1,形状固定率呈现递减的趋势,而形状回复率变化不大。主要归于APP含量的增加,导致交联密度的下降,造成起固定和保持形状记忆作用的固定相减少,因此形状记忆固定率有所下降。而实施例6-10,形状固定率和回复率呈先增长后下降的趋势,其中实施例8中的形状记忆固定率和回复率为最佳。主要归于该组分下的PDA-rGO在基体中分散性最好,PDA-rGO对复合材料的形状记忆性能起到增强作用。当添加含量过多时,会导致PDA-rGO在基体中团聚,使形状记忆性能下降。

[0087] 本发明采用水性环氧树脂为基体,聚磷酸铵为阻燃剂,通过水性环氧树脂与聚磷酸铵在以水溶剂中能够较好(均匀分散性好)的共混,然后通过控制冷冻干燥的时间,在干燥彻底时,完全除去水分,利用机械搅拌成粉末状,制备均匀、阻燃性能以及形状记忆性能优异的复合材料。由于本发明的冷冻干燥过程在抽真空、低温-10~-30℃的条件下进行,水性环氧树脂中的水以冰的形式升华,通过控制冷冻干燥的时间不仅可以控制水性环氧树脂中的水份残留量。同时,还可以抑制常温固化的水性环氧树脂发生固化反应。

[0088] 聚磷酸铵等含P和N元素的阻燃剂在复合材料燃烧过程中促进了水性环氧树脂表面交联成炭,同时会释放出氨气等不燃气体,形成了多孔泡沫膨胀炭层,起到了凝聚相和气

相阻燃作用。而且此膨胀炭层能起到隔热、隔氧、抑烟和防熔滴的作用。

[0089] 石墨烯由于其独特的片层结构,只需要添加少量就可以得到优异的阻燃效果。主要归于石墨烯复合材料燃烧过程中,可在聚合物表面形成炭层,当石墨烯在复合材料中分散性较好时,石墨烯形成了“曲折路线”,能够有效的隔氧、隔热并抑制烟气的释放以及阻止可燃性气体进入燃烧气相等作用,从而起到阻燃作用。

[0090] 为此考虑到提高石墨烯在复合材料分散性来有效的提高阻燃性能,以及通过改性石墨烯来提高聚磷酸铵在水性环氧树脂中界面相容性。通过聚多巴胺对氧化石墨烯进行改性,其中聚多巴胺的相容性较好,以及会提供N元素来进一步提高阻燃性。改性后的石墨烯与聚磷酸铵结合使得聚磷酸铵在水性环氧树脂中的分散性得到明显的提高,从而提高了聚磷酸铵在水性环氧树脂中的界面相容性。此外,石墨烯和聚磷酸铵的协同效应有效的提高了阻燃性。

[0091] 在上述实施例及其替换方案中,水性环氧树脂的用量还可以为30份、31份、32份、33份、34份、35份、36份、37份、38份、39份。

[0092] 在上述实施例及其替换方案中,聚磷酸铵的用量还可以为3份、3.5份、4份、5份、6份、7份、8份、9份、10份、11份、12份、15份、18份、21份、23份、25份、28份。

[0093] 在上述实施例及其替换方案中,环氧树脂固化剂四乙烯五胺的用量还可以为7份、7.5份、7.8份、8份、8.2份、8.5份、8.8份、9份、9.3份、9.5份、9.6份、9.8份、9.8份。

[0094] 在上述实施例及其替换方案中,聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯的用量还可以为0.25份、0.28份、0.32份、0.39份、0.43份、0.45份、0.48份、0.52份、0.55份、0.6份。

[0095] 在上述实施例及其替换方案中,水性环氧树脂的固含量还可以为51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%。

[0096] 在上述实施例及其替换方案中,预固化的温度还可以为70℃、72℃、76℃、78℃、80℃;预固化的保温时间还可以为20min、25min、35min、40min。

[0097] 在上述实施例及其替换方案中,高温固化的温度还可以为90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃,高温固化的保温时间还可以为100min、105min、110min、115min。

[0098] 在上述实施例及其替换方案中,在混合物料的冷冻干燥处理中,冷冻干燥的温度还可以为-10℃、-15℃、-25℃、-30℃;冷冻干燥的时间还可以为165h、168h、172h、175h、178h、180h。

[0099] 在上述实施例及其替换方案中,聚多巴胺改性的还原氧化石墨烯还可以替换为乙二胺改性的还原氧化石墨烯。

[0100] 在上述实施例及其替换方案中,聚磷酸铵还可以替换为六苯氧基环三磷腈或三聚氰胺磷酸盐。

[0101] 在上述实施例及其替换方案中,四乙烯五胺还可以替换为二乙烯三胺或间苯二胺。

[0102] 应当说明的是,上述实施例均可根据需要自由组合。以上所述仅是对本发明的优选实施例及原理进行了详细说明,对本领域的普通技术人员而言,依据本发明提供的思想,在具体实施方式上会有改变之处,而这些改变也应视为本发明的保护范围。

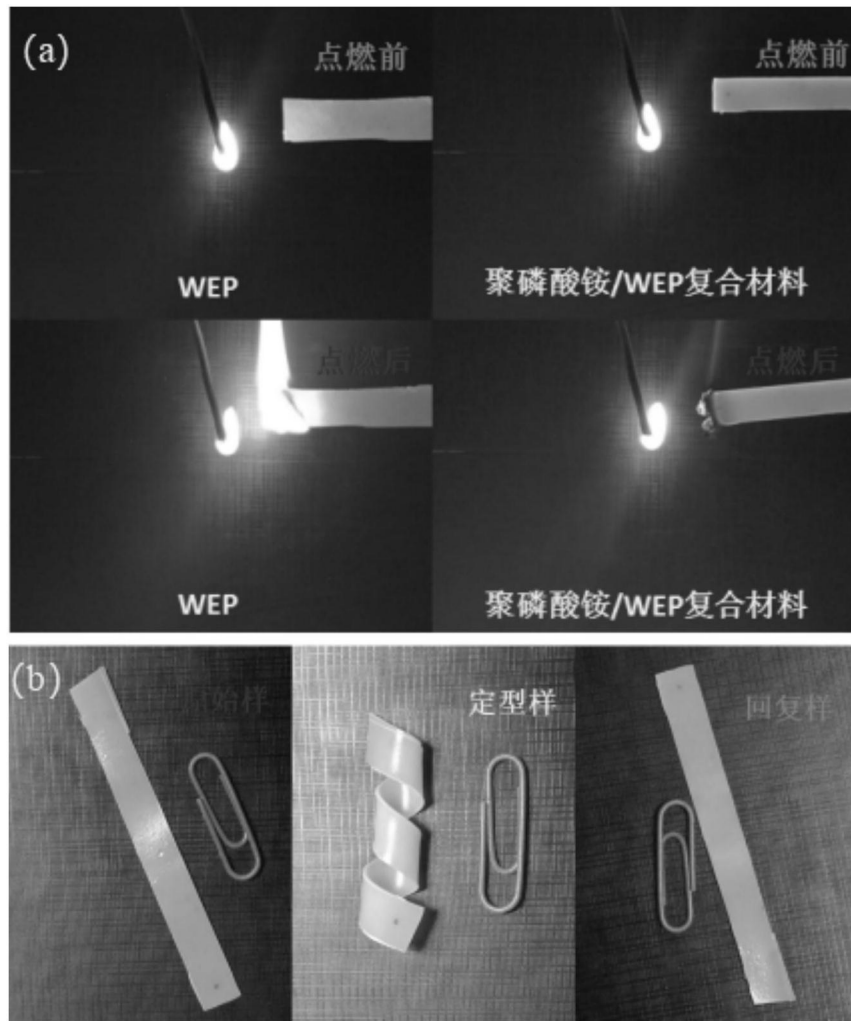


图1