

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/06

C08L 23/12

C08K 9/04

C08J 3/00

B29C 47/38



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011314.8

[43] 公开日 2005 年 7 月 6 日

[11] 公开号 CN 1635021A

[22] 申请日 2004. 12. 8

[21] 申请号 200410011314.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 唐 涛 陈学成 孟晓宇 姜治伟
陈 辉

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法

[57] 摘要

本发明属于催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法，该方法中采用镍负载催化剂作为成炭催化剂，与聚烯烃、增容剂和改性蒙脱土熔融混合，制备无卤阻燃聚烯烃纳米复合材料。利用成炭催化剂与蒙脱土协同相应，在燃烧过程中促进聚烯烃本身转化为石墨结构炭，从而减少燃烧过程中聚合物裂解释放出的可燃气体含量，降低材料的燃烧速度，使材料具有自我保护作用。聚烯烃与阻燃组分混合的工艺简单，阻燃效率高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法，其特征在于，将聚烯烃、增容剂、有机改性蒙脱土和镍负载催化剂在密炼机中于 160—200℃，转速 60—100 转/秒熔融混合 8—10 分钟，制得聚烯烃混合物；其中按重量组成比，聚烯烃为 75—90%，增容剂为 5—10%，改性蒙脱土为 0—10%，催化剂为 0—5%；或者

先将聚烯烃、增容剂与改性蒙脱土在室温下预混合，从主加料口将此混合物进入挤出机中熔融混合制备母料，然后从第 2 加料口将负载催化剂加入继续进行熔融混合，挤出机各段温度在 160—200℃ 范围内，挤出机螺杆转速为 200—300 转/分，得聚烯烃纳米复合物。

2、如权利要求 1 所述的催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法，其特征在于，所述聚烯烃为聚丙烯或聚乙烯。

3、如权利要求 1 所述的催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法，其特征在于，所述增容剂为酸酐化聚丙烯或酸酐化聚乙烯，其中马来酸酐含量为 1—2.5% 重量比。

4、如权利要求 1 所述的催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法，其特征在于，所述改性蒙脱土的粒径在 10—50 微米。

5、如权利要求 1 所述的催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法，其特征在于，所述改性蒙脱土所用表面活性剂为烷基胺盐，其结构为三甲基十六烷基溴化铵、十八烷基氯化铵或二甲基—二氢化牛脂氯化铵。

6、如权利要求 1 所述的催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法，其特征在于，所述催化剂为镍粒子负载在 20—50 微米级的氧化铝-氧化硅杂化物上，负载催化剂中镍含量为 50%重量比。

催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法

技术领域

本发明涉及一种催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法。

背景技术

聚烯烃材料以其价格低、综合性能好和易加工成型的特点被广泛应用于汽车、电线电缆、建材、室内用品和家具等领域。防火阻燃性能的好坏是决定由聚烯烃材料组成的新产品能否被用户使用的关键技术指标。以往应用于聚烯烃材料的阻燃方法有加入含卤素的阻燃剂，或者加入膨胀型阻燃剂，或者加入无机类型的阻燃剂，如：氢氧化镁、氢氧化铝等。在实际应用过程中，这三类阻燃剂主要存在的问题是：1、含卤素的阻燃剂体系在燃烧过程中释放有毒的气体，已被许多国家限制使用；2、膨胀型阻燃剂和无机类型的阻燃剂的阻燃效率不高，体现在只有加入大量这些阻燃剂时才能赋予聚合物足够好的阻燃性能。

Chem. Mater. (2000, 12, 1866-1873) 报道了在聚烯烃内加入少量有机改性的层状硅酸盐形成纳米复合材料，采用锥型量热计评价材料的阻燃性能时，可明显降低聚烯烃燃烧过程中热释放速率，下降幅度最大达到70—75%，降低了火灾的危险性。通过对层状硅酸盐提高

聚烯烃阻燃性能的机理研究表明,层状硅酸盐片层在燃烧表面聚集产生对裂解组分和氧气不能挥发或渗透是提高材料阻燃性能的原因。然而,层状硅酸盐片层所形成的阻隔层不能向膨胀型阻燃剂可形成三维的保护层。这在一定程度上影响了层状硅酸盐聚烯烃阻燃性能的提高。进一步提高层状硅酸盐片层对聚烯烃的阻燃作用是目前面临的问题。Chem. Mater. (2002, 14, 189-193)报道了层状硅酸盐与十溴联苯醚、三氧化铋阻燃剂复合以进一步提高聚烯烃-蒙脱土纳米复合材料的阻燃性能,但结果并不好。

发明内容

本发明的目的是提供一种催化成炭提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能的方法。

本发明是在聚烯烃纳米复合材料中加入少量的催化成炭的催化剂,利用蒙脱土片层对聚烯烃裂解挥发组分的阻隔作用,使挥发组分转化为固体炭,进一步提高材料的阻燃性能。

本发明克服了上述现有技术中材料燃烧过程中产生毒气和需要添加大量阻燃剂而导致材料性能下降的缺点,利用聚烯烃-蒙脱土纳米复合材料在成炭负载催化剂作用下,通过蒙脱土与催化剂的协同效应提高聚烯烃纳米复合材料的阻燃性能。

本发明将聚烯烃、增容剂与有机改性蒙脱土、负载金属催化剂通过在聚合物混合设备中进行熔融混合制成聚烯烃纳米复合材料,然后通过锥型量热计评价的方法来测定材料的阻燃性能。其基本步骤和工艺条件为:

将聚烯烃、增容剂、有机改性蒙脱土和镍负载催化剂在密炼机中于 160—200℃，转速 60—100 转/秒熔融混合 8—10 分钟，制得聚烯烃混合物；其中按重量组成比，聚烯烃为 75—90%，增容剂为 5—10%，改性蒙脱土为 0—10%，催化剂为 0—5%；或者

先将聚烯烃、增容剂与改性蒙脱土在室温下预混合，从主加料口将此混合物进入挤出机中熔融混合制备母料，然后从第 2 加料口将负载催化剂加入继续进行熔融混合，挤出机各段温度在 160—200℃ 范围内，挤出机螺杆转速为 200—300 转/分，得聚烯烃纳米复合物。

其中聚烯烃包括聚丙烯或聚乙烯；增容剂为酸酐化聚丙烯或酸酐化聚乙烯，马来酸酐含量为 1—2.5% 重量比；改性蒙脱土所用表面活性剂为烷基胺盐，其结构为三甲基十六烷基溴化铵、十八烷基氯化铵或二甲基—二氢化牛脂氯化铵；所用改性蒙脱土的粒径在 10—50 微米；所用催化剂为镍粒子负载在 20—50 微米级的氧化铝-氧化硅杂化物上，负载催化剂中镍含量为 50% 重量比。

本发明中采用的成炭催化剂与聚烯烃纳米复合材料中蒙脱土具有协同相应，在燃烧过程中可以促进聚烯烃本身转化为石墨结构炭，从而减少燃烧过程中聚合物裂解释放出的可燃气体含量，降低材料的燃烧速度，热释放速率下降幅度最大达到 85—90%。并且聚烯烃与阻燃组分混合的工艺简单，阻燃效率高。

具体实施方式

实施例 1

将聚丙烯与马来酸酐含量为 1% 重量比的酸酐化聚丙烯按 90:

10 重量比同时进入密炼机中，在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚丙烯混合物。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 1850 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 420 秒。

实施例 2

将聚丙烯、马来酸酐含量为 1% 重量比的酸酐化聚丙烯与粒径为 10 微米的三甲基十六烷基溴化铵改性的蒙脱土、粒径为 30 微米的负载催化剂按 80: 10: 5: 5 重量比同时进入密炼机中，在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚丙烯复合物。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 320 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 1110 秒。

实施例 3

按重量比将 87.5% 聚丙烯、7.5% 马来酸酐含量为 2.5% 重量比的酸酐化聚丙烯与 2.5% 粒径为 30 微米的十八烷基氯化铵改性蒙脱土、2.5% 粒径为 20 微米的负载催化剂同时进入密炼机中，在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚丙烯复合物。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。

加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 490 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 850 秒。

实施例 4

按重量比将 5%粒径为 50 微米的负载催化剂与 75%聚丙烯、10%马来酸酐含量为 2%重量比的酸酐化聚丙烯和 10%粒径为 40 微米的二甲基一二氢化牛脂氯化铵改性蒙脱土同时加入密炼机中，在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚丙烯混合物。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 280 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 1650 秒。

实施例 5

按重量比将 5%实例 2 中所用的负载催化剂与 80%聚乙烯、10%马来酸酐含量为 2.5%重量比的酸酐化聚乙烯和 5%实例 3 中所用的改性蒙脱土同时加入密炼机中，在 160°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚乙烯复合物。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 360 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 990 秒。

实施例 6

采用重量比 10%的实例 4 中所用的改性蒙脱土、5%实例 2 中所

用的负载催化剂与 75%聚乙烯和 10%马来酸酐含量为 1%重量比的酸酐化聚乙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合，螺杆转速为 200 转/分，四段温度分别为 160°C、170°C、170°C 和 170°C。在双螺杆挤出机中先将含聚乙烯与改性蒙脱土在第 1 加料口加入，再在第 2 加料口将负载催化剂加入。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 290 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 1350 秒。

实施例 7

采用重量比 10%的实例 2 中所用的改性蒙脱土、5%实例 3 中所用的负载催化剂与 75%聚丙烯和 10%马来酸酐含量为 1.5%重量比的酸酐化聚丙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合，螺杆转速为 300 转/分，四段温度分别为 180°C、190°C、200°C 和 200°C。在双螺杆挤出机中先将含聚丙烯与改性蒙脱土在第 1 加料口加入，再在第 2 加料口将负载催化剂加入。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 270 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 1680 秒。

实施例 8

采用重量比 7%的实例 4 中所用的改性蒙脱土、3%实例 3 中所用

的负载催化剂与 80%聚丙烯和 10%马来酸酐含量为 1.5%重量比的酸酐化聚丙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合，螺杆转速为 250 转/分，四段温度分别为 180°C、190°C、200°C 和 200°C。在双螺杆挤出机中先将含聚丙烯与改性蒙脱土在第 1 加料口加入，再在第 2 加料口将负载催化剂加入。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 300 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 1250 秒。

实施例 9

采用重量比 5%的实例 4 中所用的改性蒙脱土与 85%聚丙烯和 10%马来酸酐含量为 1.5%重量比的酸酐化聚丙烯同时加入密炼机中，在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚丙烯复合物。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米的试件，按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 370 千瓦/平方米，燃烧持续时间为 850 秒。

实施例 10

采用重量比 5%的实例 4 中所用负载催化剂与 85%聚丙烯和 10%马来酸酐含量为 1.5%重量比的酸酐化聚丙烯同时加入密炼机中，在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚丙烯复合物。

用模压法将上述样品制成尺寸为 100 毫米 X 100 毫米 X 6 毫米

的试件,按照 ASTM E 1354 规定的锥型量热仪法测定聚合物阻燃性能。

加热器的辐射强度 35 千瓦/平方米。样品在燃烧过程中释热速率峰值为 700 千瓦/平方米,燃烧持续时间为 410 秒。