



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109233225 A

(43)申请公布日 2019.01.18

(21)申请号 201811189164.8

C08K 9/04(2006.01)

(22)申请日 2015.01.16

C08K 5/5313(2006.01)

(30)优先权数据

D01F 6/90(2006.01)

61/928,503 2014.01.17 US

D01F 1/07(2006.01)

62/068,189 2014.10.24 US

C09K 21/12(2006.01)

(62)分案原申请数据

201580009014.2 2015.01.16

(71)申请人 QED实验室公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 D·A·瑞曼帕 G·乔吉卡马斯

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 宋融冰

(51)Int.Cl.

C08L 67/02(2006.01)

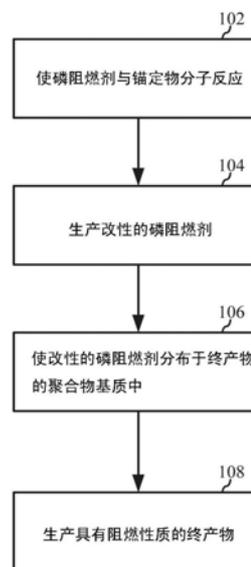
权利要求书2页 说明书16页 附图9页

(54)发明名称

具有改进的阻燃性和/或熔滴性质的制品

(57)摘要

本发明公开了具有改进的火焰性质的组合物和制品,以及具有改进的熔滴性质的织物。减少的熔滴可以防止损伤。本发明公开了制备和使用此类组合物、制品和织物的方法。



1. 一种阻燃制品,其包含:

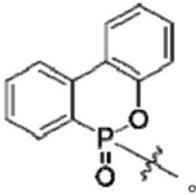
阻燃剂,所述阻燃剂具有第一反应官能团;

锚定物分子,所述锚定物分子具有与所述阻燃剂的所述第一反应官能团化学连接而形成缀合物的第二反应官能团;以及

聚合物基质,所述缀合物分散于所述聚合物基质中,

其中所述第一反应官能团和所述第二反应官能团选自以下官能团的组合:胺和酸、胺和环氧化物、胺和酸酐、胺和异氰酸酯、胺和醛、胺和烷基卤化物、胺和烷基磺酸酯、胺和硫醇、环氧化物和酸酐、环氧化物和羟基以及环氧化物和酸;并且

其中所述阻燃剂为具有以下结构的磷化合物



2. 权利要求1所述的阻燃制品,其中所述锚定物分子为胺改性的或酸酐改性的聚合物,其具有环氧官能团、羟基官能团、酸酐官能团、羧基官能团、巯基官能团、酯官能团或醚官能团的至少一者。

3. 权利要求1所述的阻燃制品,其中所述锚定物分子为纳米颗粒。

4. 权利要求3所述的阻燃制品,其中所述纳米颗粒为剥离的石墨、石墨烯和石墨烯氧化物的至少一者。

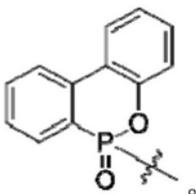
5. 权利要求4所述的阻燃剂,其中所述锚定物分子进一步包含与所述纳米颗粒的表面化学连接的大分子。

6. 一种制备阻燃制品的方法,其包括:

将改性的阻燃剂与聚合物基质混合,其中所述改性的阻燃剂包含具有第一反应官能团的阻燃剂与具有第二反应性官能团的锚定物分子的反应产物,

其中所述第一反应官能团和所述第二反应官能团选自以下官能团的组合:胺和酸、胺和环氧化物、胺和酸酐、胺和异氰酸酯、胺和醛、胺和烷基卤化物、胺和烷基磺酸酯、胺和硫醇、环氧化物和酸酐、环氧化物和羟基以及环氧化物和酸;和

形成包含所述聚合物基质的阻燃制品,其中所述聚合物基质包含所述改性的阻燃剂,其中所述阻燃剂为具有以下结构的磷化合物



7. 权利要求6所述的方法,其中所述阻燃剂的反应产物通过包括以下步骤的工艺制备:使所述阻燃剂与所述锚定物分子的环氧官能团、羟基官能团、酸酐官能团、羧基官能团、巯基官能团、酯官能团或醚官能团的至少一者反应。

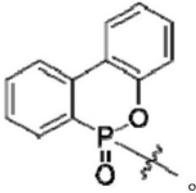
8. 权利要求6所述的方法,其中所述混合步骤包括将所述改性的阻燃剂加入至连续相聚合物中。

9. 一种制备阻燃制品的方法,其包括:

将改性的阻燃剂与聚合物基质混合,其中所述改性的阻燃剂包含具有第一反应官能团的阻燃剂与具有第二反应性官能团的纳米颗粒的反应产物,

其中所述第一反应官能团和所述第二反应官能团选自以下官能团的组合:胺和酸、胺和环氧化物、胺和酸酐、胺和异氰酸酯、胺和醛、胺和烷基卤化物、胺和烷基磺酸酯、胺和硫醇、环氧化物和酸酐、环氧化物和羟基以及环氧化物和酸;和

形成包含所述聚合物基质的阻燃制品,其中所述聚合物基质包含所述改性的阻燃剂,其中所述阻燃剂为具有以下结构的磷化合物



10. 权利要求9所述的方法,其中所述反应产物通过包括以下步骤的方法生产:使所述阻燃剂与剥离的石墨、石墨烯和石墨烯氧化物纳米颗粒的至少一者反应。

11. 权利要求9所述的方法,其中所述反应步骤进一步包括使所述纳米颗粒与大分子反应,从而生产所述改性的阻燃剂。

12. 权利要求11所述的方法,其中所述混合步骤包括将所述改性的阻燃剂分散于疏水性聚合物基质中。

13. 一种改性的阻燃剂,其包含具有第一反应官能团的阻燃剂与具有第二反应性官能团的锚定物分子的反应产物。

14. 权利要求13所述的改性的阻燃剂,其中所述锚定物分子包含纳米颗粒。

## 具有改进的阻燃性和/或熔滴性质的制品

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是申请日为2015年01月16日、申请号为201580009014.2、发明名称为“具有改进的阻燃性和/或熔滴性质的制品”的分案申请。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本申请要求2014年1月17日提交的美国申请No.61/928,503和2014年10月24日提交的美国申请No.62/068,189的权益,上述申请的内容以引用方式全文并入本文。

### 技术领域

[0005] 本公开涉及提供阻燃和防火保护的组合物、制品和方法,包括具有改进的熔滴性质的织物。

### 背景技术

[0006] 阻燃性和熔滴清空是诸如织物之类的制品的两个重要的性质。阻燃剂是抵抗火灾蔓延的化学品,并且在例如热塑性塑料、纺织品和涂料中使用。通常,阻燃剂是卤化的(即溴化的)或磷酸盐基的。但是,这些阻燃剂和防火材料通常是无效的或者对环境具有不利的影响。例如卤化的阻燃剂(例如溴化的阻燃剂)对人和环境具有持续性、生物累积性和毒性。溴化的阻燃剂疑似会引起不利的神经行为影响和内分泌失调。溴化的阻燃剂还可以释放能够比火灾本身引起更多死亡的毒性气体。

[0007] 非卤化的阻燃剂(例如磷酸盐基阻燃剂)通常是非毒性的并且是环境友好的。但是,磷酸盐基阻燃剂往往是低效率的。通常这些磷酸盐基阻燃剂需要高的加载(即剂量/体积),这会降低效力。这种高的剂量可以损害机械性质,由此增加施用磷酸盐基阻燃剂的织物和其他材料失效的易感性。磷酸盐基阻燃剂往往还溶出材料至表面,使材料易于着火。

[0008] 目前市场上常用的非卤化阻燃剂比卤化阻燃剂的效率低。例如聚合物可以包含30%至60%的磷基阻燃剂物质,其中仅15%的卤化阻燃剂可以是足够的。这种较高的百分率可以损害制品的结构整体性,并导致终产品的性质劣化。

[0009] 当塑料或织物暴露于火焰或火灾时,塑料或织物的熔滴也是不期望的。由于由塑料或织物形成的热的、粘性的、熔融的物质可以导致局部的且极严重的烧伤,所以穿戴者皮肤上的熔滴可以导致痛苦的肌体损伤。例如用于防御个人的聚酰胺(例如尼龙-6和尼龙-6,6)制服在暴露于火焰时,显示不期望的熔滴问题。

[0010] 因此,理想的是具有显示改进的阻燃性并且在暴露于火焰时能够降低熔滴的纤维、织物和其他制品。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明公开的化合物、制品和方法满足了上述目的。

[0013] 在第一个方面中,提供一种组合物。所述组合物包含第一聚合物和第二聚合物。第一聚合物使用第一官能团官能化。第二聚合物使用不同于第一官能团并且与第一官能团互补的第二官能团官能化。第一聚合物和第二聚合物在暴露于火焰时通过交联形成第三聚合

物。第三聚合物可以具有比第一聚合物或第二聚合物更高的分子量。这些第一和第二聚合物可以形成织物。

[0014] 第一官能团和第二官能团可以是反应对,例如胺和酸、胺和环氧化物、胺和酸酐、胺和异氰酸酯、胺和醛、胺和烷基卤化物、胺和烷基磺酸酯、胺和硫醇、环氧化物和酸酐、环氧化物和羟基或者环氧化物和酸。在一个实例中,第一官能团为环氧基,第二官能团为羟基或胺。

[0015] 第一官能团或第二官能团可以包括阻燃剂,例如磷化合物。

[0016] 在一些实施方案中,第一聚合物或第二聚合物的至少一者可以为聚烯烃,其包含释放水的添加剂。

[0017] 在某些实施方案中,第一聚合物或第二聚合物的至少一者可以具有比另一者更低的熔点,并且包含反应性交联剂,例如环氧基改性的9,10-二氢-9-氧基-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)。

[0018] 在第二个方面中,提供一种织物。所述织物具有多个第一纤维和多个第二纤维。第一纤维包含使用第一官能团官能化的第一聚合物。第二纤维包含使用第二官能团官能化的第二聚合物,其中所述第二官能团不同于第一官能团并且与第一官能团互补。第一聚合物和第二聚合物在暴露于火焰时通过交联而形成第三聚合物。在一些实施方案中,织物可以编织。

[0019] 第一纤维和第二纤维可以是不同的。例如第一纤维可以是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),第二纤维可以是尼龙。第一和第二纤维还可以是相同的。例如第一和第二纤维可以是尼龙。尼龙-6和尼龙-6,6为常用的尼龙,但是可以使用其他的尼龙。

[0020] 在一些实施方案中,第一官能团和第二官能团可以是成对的,例如胺和酸、胺和环氧化物、胺和酸酐、胺和异氰酸酯、胺和醛、胺和烷基卤化物、胺和烷基磺酸酯、胺和硫醇、环氧化物和酸酐、环氧化物和羟基或者环氧化物和酸。

[0021] 在某些实施方案中,第一纤维可以是在第二纤维上螺旋缠绕的。第一纤维还可以与第二纤维相同的方向或与第二纤维垂直的方向编织。在其他的实施方案中,第一和第二纤维还可以形成双组分纤维。

[0022] 织物可以包含多个第三纤维。例如第三纤维可以为棉花、人造丝、羊毛、头发、丝和芳族聚酰胺(例如Kevlar®)的至少一者。这些第三纤维可以具有比第一纤维或第二纤维更高的熔融温度。

[0023] 织物还可以包含多个金属纤维或多个官能化的纳米纤维。在一个实例中,第一纤维包含使用羟基官能团官能化的尼龙和二氧化硅纳米颗粒,第二纤维包含使用环氧官能团官能化的尼龙和硅纳米颗粒。

[0024] 在一些实施方案中,第一官能团或第二官能团可以包含阻燃剂,例如磷化合物。

[0025] 在某些实施方案中,第一聚合物或第二聚合物的至少一者可以为聚烯烃,其包含释放水的添加剂。

[0026] 在其他的实施方案中,第一聚合物或第二聚合物的至少一者可以具有比另一者较低的熔点,并且包含反应性交联剂,例如环氧基改性的9,10-二氢-9-氧基-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)。

[0027] 第一纤维和第二纤维可以包含化学物质对,所述化学物质对在结合时会产生泡

沫。泡沫可以起到减少火焰蔓延和熔滴的作用。

[0028] 在第三个方面中,提供了编织的方法。提供了使用第一官能团官能化的第一聚合物的多个第一纤维,和使用第二官能团官能化的第二聚合物的多个第二纤维,其中所述第二官能团不同于第一官能团,并且与第一官能团互补。第一聚合物和第二聚合物被构造成在暴露于火焰时通过交联而形成第三聚合物。第一纤维和第二纤维经编织而形成织物。

[0029] 第一纤维可以在第二纤维上螺旋编织。第一纤维还可以以与第二纤维相同的方向或与第二纤维垂直的方向编织。第一和第二纤维还可以形成双组分纤维。

[0030] 多个第三纤维可以编织成织物。例如第三纤维可以为棉花、人造丝、羊毛、头发、丝和芳族聚酰胺(例如 Kevlar®)的至少一者。这些第三纤维可以具有比第一纤维或第二纤维更高的熔融温度。

[0031] 多个金属纤维可以编织成织物,或者多个官能化的纳米颗粒可以加入至织物中。

[0032] 作为第四个实施方案,提供良性且非毒性的阻燃剂。阻燃剂分子或颗粒可以锚定于制品或成品的聚合物基质上,并且稳定地且均匀地分布于其中。阻燃剂分子锚定于聚合物基质上会减少阻燃剂分子滤出并涌现至制品表面上的风险。阻燃剂分子的这种互锁或锚定还有助于当阻燃剂过量使用以达到耐火等级时抵消聚合物成品的机械性质的损失。将锚定物连接至阻燃剂分子上的益处在于这允许锚定的阻燃剂与聚合物基质混合,即使在阻燃剂和聚合物基质的熔点本质上不同时。只要锚定物分子能够在混合过程中熔融、混合并与聚合物基质整合,则阻燃剂分子可以与所述基质一起携带并分布于该基质中。

[0033] 在一些实施方案中,锚定物通过共价的、静电的或范德华力相互作用与阻燃剂分子连接,然后加入至聚合物基质中。在其他的实施方案中,可以在将阻燃剂加入至聚合物制品的过程中使阻燃剂与锚定物反应或键合。在这些实施方案中,锚定物和阻燃剂可以在将聚合物加工成最终制品的过程中分开加入。

[0034] 可以根据聚合物制品的化学环境来调整锚定物。例如锚定物可以与聚合物基质具有基本相似的化学结构,和/或与聚合物是相容的。锚定物和阻燃剂的组合缀合物可以与所述聚合物是分开的实体,从而使得最终产品容易回收。这还允许由回收的产品生产的新产品保留阻燃剂,并具有原始制品的阻燃性质。

[0035] 作为第五个方面,公开了阻燃制品。阻燃制品可以包括与锚定物分子的反应性官能团化学连接的磷酸盐基阻燃剂,从而形成缀合物,其中所述缀合物分散于聚合物基质中。

[0036] 磷酸盐基阻燃剂可以为红磷、多磷酸铵、磷酸三氯丙酯(TCCP)、DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)和Fyro1 PMP(1,3-亚苯基甲基磷酸酯)的至少一者。锚定物可以为胺改性的或酸酐改性的聚合物,其具有环氧官能团、羟基官能团、酸酐官能团、羧基官能团、巯基官能团、酯官能团或醚官能团等。备选地,锚定物可以为纳米颗粒,例如剥离的石墨、石墨烯和石墨烯氧化物。锚定物还可以包括与纳米颗粒的表面化学连接的大分子。

[0037] 作为第六个方面,公开了制备阻燃制品的方法。该方法可以包括使磷酸盐基阻燃剂与锚定物分子的反应性官能团反应,从而形成改性的阻燃剂,以及将改性的阻燃剂与聚合物基质混合。反应步骤可以进一步包括使磷酸盐基阻燃剂与锚定物分子的环氧官能团、羟基官能团、酸酐官能团、羧基官能团、巯基官能团、酯官能团或醚官能团的至少一者反应。混合步骤可以进一步包括将改性的阻燃剂加入至连续相聚合物中。

[0038] 在一些实施方案中,所述方法可以包括使磷酸盐基阻燃剂与纳米颗粒的反应性官

能团反应,从而形成改性的阻燃剂,以及将改性的阻燃剂与聚合物基质混合。反应步骤可以包括使磷酸盐基阻燃剂与剥离的石墨、石墨烯和石墨烯氧化物纳米颗粒的至少一者反应。反应步骤可以进一步包括使纳米颗粒与大分子反应,从而产生改性的阻燃剂。反应步骤可以进一步包括将改性的阻燃剂分散于疏水性聚合物基质中。

[0039] 在另一个方面中,本发明涉及改性的阻燃剂,其包含磷酸盐基阻燃剂与锚定物分子的反应性官能团的反应产物。在一些实施方案中,锚定物分子包括纳米颗粒。

[0040] 可以由本发明公开推导出其他方面。

[0041] 附图简述

[0042] 在附图的图中阐述了装置、系统和方法的实施方案,所述附图意在是示例性的而非限定性的,其中相同的参照是指相同的或相应的部件。

[0043] 图1示出将阻燃剂分子锚定于聚合物基质上的方法。

[0044] 图2示出红磷的结构。

[0045] 图3示出多磷酸铵的结构。

[0046] 图4示出磷酸三氯丙酯(TCCP)的结构。

[0047] 图5示出DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)的结构。

[0048] 图6示出1,3-亚苯基甲基膦酸酯的结构。

[0049] 图7示出使阻燃剂与包含环氧官能团的锚定物反应的方法。

[0050] 图8示出DOPO与环氧官能团的代表性反应。

[0051] 图9示出阻燃剂与系带分子分子反应的方法。

[0052] 图10示出环氧官能团与胺官能团的示例性反应的示意图。

[0053] 图11示出纳米颗粒的官能化5的方法。

[0054] 图12示出DOPO与环氧官能团的代表性反应。

[0055] 图13示出使用大分子对纳米颗粒进行改性的方法,其中所述大分子在给定的溶剂中具有可变的溶解度。

[0056] 发明详述

[0057] 关联附图和实施例,通过参照以下描述可以更容易地理解本发明,附图和实施例均构成了本发明公开的一部分。应该理解的是,本发明不限于本文所述和/或所示的具体的产物、分子、条件或参数,并且本文所使用的术语仅是为了通过实例来描述特定的实施方案,并且无意于限定任何宣称的发明。类似地,除非另外明确地陈述,否则关于用于改进的可行机制或者作用模式或原理的任何描述仅是示意性的,并且本发明不应该受限于用于改进的任何此类建议的机制或者作用模式或原理的正确性或不正确性。在整篇内容中,应该认识到本说明书涉及组合物以及制备和使用该组合物的方法。换言之,在本发明公开描述和/或声称了与系统或仪器或者制备或使用系统或仪器的方法有关的特征或实施方案的情况下,应该领会的是这种描述和/或声称是意图将这些特征或实施方案扩展至这些内容的每一个方面(即,系统、仪器和使用方法)的实施方案中。

[0058] 在本发明公开中,单数形式“一种”(“a”、“an”和“the”)包括复数参照物,并且所提及的特定的数值至少包含该特定的值,除非内容中另外清楚地说明。因此,例如所提及的“材料”是指此类材料和本领域那些技术人员已知的等价物等的至少一者。

[0059] 当数值通过描述语“大约”表示为近似值时,应该理解的是特定的值形成了另一个

实施方案。通常,术语“大约”的使用表明近似值,其可以根据所公开的主题寻求获得的所需的性质而改变,并且可以基于其功能在使用所述术语的具体内容中解释。本领域的技术人员能够将其理解为惯例。在一些情况下,用于特定数值的大量有效数字可以是确定词语“大约”的程度的一种非限定性方法。在其他的情况下,可以使用在一系列数值中使用的等级来确定对各值可以使用术语“大约”的预期范围。在存在上述范围的情况下,所有的范围均是包含性的并且是可结合的。换言之,在多个范围中陈述的所提及的值包括上述范围内的每个值。

[0060] 通常,当存在一定的范围时,该范围内的所有组合都包含在内。例如1至4不仅包含1至4,而且还包含1至2、1至3、2至3、2至4以及3至4。

[0061] 应该理解的是,本发明的某些特征(为了清楚起见,这些特征在本发明中在分开的实施方案的内容中描述)还可以在单一的实施方案中组合提供。换言之,除非明显不相容的或者是特异性排除的,否则各个单独的实施方案均被认为是与任何其他实施方案(多个)相容的,并且此类组合被认为是另一个实施方案。相反,本发明的多个特征(为了简洁,在单一的实施方案的内容中进行描述)还可以分开或者以任何的亚组合形式提供。最后,尽管一个实施方案可以描述为一系列步骤的一部分或者作为更通常的结构的一部分来描述,但是各个所述步骤还可以被认为本身是独立的实施方案,可以与其他步骤结合。

[0062] 当存在一种列举物时,除非另作陈述,应该理解的是列举物的各种单独的要素以及列举物的各种组合均是分开的实施方案。例如以“A、B或C”表示的实施方案的列举物应该解释为包括实施方案“A、”“B、”“C、”“A或B、”“A或C、”“B或C、”或者“A、B或C”。

[0063] 诸如织物之类的制品在暴露于火焰时,制品的熔滴和可燃性都可以成为问题。例如由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和尼龙制成的织物在燃烧时可以形成熔滴,并且使穿戴这种织物的人受到严重的损伤。尽管在PET和尼龙中使用阻燃剂系统,但是它们均不能成功地减少或阻止熔滴。本发明描述了这样的实施方案,当由PET和尼龙以及其他聚合材料制成的织物或制品在遭遇火焰时,本发明的实施方案可以用于减少或消除熔滴。

[0064] 在一个实施方案中,加入至纤维纺织熔体中的反应性组分的交联促进与尼龙基质形成相互渗透的网络。所述交联增强了材料在燃烧时的粘度,从而潜在地减少了熔滴。

[0065] 在一个实施方案中,由DuPont得到的Elvamide®尼龙共聚物在纤维纺织的过程中作为添加剂加入至尼龙熔体中。使用诸如聚氧化乙烯的二环氧甘油醚之类的环氧交联剂来交联Elvamide®分子。在另一个实施方案中,来自Strukto1的环氧基改性的DOPO阻燃剂分子可以用于改性一些胺,从而进一步赋予阻燃性和形成炭的能力。DOPO可以是与锚定物一起使用的表面改性添加剂。该实施方案不限于尼龙,但是还可以通过选择合适的反应性分子而用于其他的热塑性纤维,例如PET。在使用包含COOH和NH<sub>2</sub>官能团的Elvamide®(由DuPont出售的尼龙树脂)或类似的尼龙聚合物的条件下,可以使用可包含环氧基、酸酐、胺、异氰酸酯或羟基的多官能交联剂(其可包含至少2个官能团)来产生交联的网络。其他基团或物质也可以包含在交联剂中,并且交联剂不仅限于本文中的这些实例。

[0066] 在另一个实施方案中,可以在合并的熔体前沿(例如双组分纤维所遭遇的那些)之间引起交联。这些纤维通过如下方式制得:在喷丝头中混合两种不同的材料,以产生其中两种不同材料以多种不同的形状连接在一起的纤维。可以利用该技术来产生交联的纤维。在一个实例中,2股尼龙聚合物熔体流(一股熔体流包含Elvamide®尼龙树脂,而另一股熔体流

包含双官能交联剂,例如PEG的二环氧甘油醚)汇集成双组分纤维(均由PET制备)。当熔体前沿相遇时,反应性分子彼此反应,从而形成交联,其中熔体前沿相遇,导致在着火的情况下熔滴抗性增强。

[0067] 本发明所讨论的技术和实施方案不仅适用于熔体,而且还适用于溶剂相工艺,例如由“涂料”(聚合物溶液)得到纤维纺织、由聚合物沉淀或其他工艺生产薄膜和中空纤维的生产。

[0068] 我们发现可以通过在暴露于火焰的过程中经由交联机制产生高分子量聚合物,来减少或消除制品(例如织物)中的熔滴。这种高分子量的聚合物结构具有低的熔体粘度,并因此在暴露于火焰时,具有较低的聚合物滴落熔融液滴的机会。可以使用阻燃剂进一步改性纤维和织物,使得它们在暴露于火焰时显示自熄灭行为。

[0069] 非官能化的聚合物可以具有大约2000至大约200000的分子量,包括其间所有的数值和范围。在暴露于火焰时,高分子量聚合物结构的分子量可以为大约50000至大约2000000,包括其间所有的数值和范围。但是,交联系统可以被认为是具有无限的分子量,而不是有限的分子量。

[0070] 在一个实例中,高分子量聚合物结构具有大约50cps至大约20000cps的熔体粘度,包括其间所有的数值和范围。粘度随着分子量而增加。如果所有的聚合物链均通过交联而连接,则所述材料将不再是能够熔融的热塑性材料。相反,所述材料转变成在暴露于火焰时炭化而非熔融的热固性材料。

[0071] 本文公开的实施方案可以应用于合成纤维,例如尼龙(聚酰胺)、聚酯(可生物降解的和非生物降解的)、聚烯烃(例如聚丙烯,聚乙烯)或者苯乙烯基聚合物(例如聚苯乙烯及其共聚物)。本发明公开的实施方案还可以应用于弹性体纤维,例如由天然橡胶或合成橡胶得到的那些。本发明公开的实施方案还可以应用于天然纤维,例如由动物(例如丝、羊毛纤维或动物毛发)得到的那些。本发明公开的实施方案还可以应用于芳香族纤维(例如Kevlar®芳族聚酰胺和Nomex®芳族聚酰胺,其由E.I. du Pont de Nemours and Company出售)或者聚氨酯纤维(例如Lycra®氨纶,其由Invista出售)。本发明公开的实施方案还可以应用于可生物降解的纤维,例如PLA(聚乳酸)、由蛋白质衍生得到的纤维、植物来源的纤维(例如大麻、黄麻纤维、人造丝、棉花纤维或棉花的共混物)和合成纤维。当然,本发明公开的实施方案可以应用于未明确列举的其他纤维。

[0072] 在纤维生产的过程中,可以通过将包含能够彼此反应的互补性官能团的两种聚合物混合来进行交联。当所生产的聚合物制品/织物暴露于火焰时,发生交联。当包含聚烯烃时,可以在低至大约120°C的温度下引发交联,或者当包含高温聚合物时,可以在高达大约350°C至大约400°C的温度下引发交联。引发交联的温度范围可以为大约110°C至大约450°C之间,包括其间所有的数值和范围,或者大约150°C至大约350°C。

[0073] 催化剂可以用于加速互补性官能团之间的反应。在一个此类的实例中,纤维可以在一种纤维中包含过量的酸酐基团,在另一种纤维中包含环氧基团,以及加速剂,例如Imicure(由Air Products and Chemicals, Inc.制造)。

[0074] 互补性官能团包括但不限于胺和酸、胺和环氧化物、胺和酸酐、胺和异氰酸酯、胺和醛、胺和烷基卤化物、胺和烷基磺酸酯、胺和硫醇、环氧化物和酸酐、环氧化物和羟基、环氧化物和酸或者影响熔滴的其他组合。

[0075] 在一个实施方案中,使用两种不同纤维的交替样式来构造织物。一种纤维具有携带官能团A(例如环氧基团)的聚合物添加剂,且另一种纤维具有在表面上(通过接枝或局部处理)或本体中(在熔体共混和加工中加入)具有官能团B(例如羟基)的聚合物添加剂。当此类织物或其他制品暴露于火焰时,官能团A和B在热度下彼此反应,从而立即升高纤维中聚合物网络的分子量。这种升高的分子量转而增加粘度,从而减少熔滴。

[0076] 预计一些官能团存在于纤维的表面上,从而增强熔体前沿的界面处的熔体粘度。由于火焰事件导致温度突然升高,所以预计纤维几乎同时处于熔体状态。这导致不同的聚合物纤维熔融并混合,从而使得单个纤维中的官能团之间轻易发生反应,并导致熔体粘度增加。因此,官能团定位于纤维中的深度可以影响熔滴性质。可以调节该深度,从而影响熔滴的性质。

[0077] 对于完全交联系统而言,官能团A和B的比例可以为大约1:1。但是,可以选择所述比例,使得超过大约10%的A基团可以与B基团反应,从而得到增加的分子量。在一个实例中,大约20%至大约80%的A基团与相应的B基团反应,从而得到增加的熔体粘度。

[0078] 在另一个实施方案中,可以共同编织相同材料或不同材料的纤维,从而生产阻燃剂纤维。在一个实例中,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维(其携带添加剂,例如多官能环氧化合物)可以与携带多官能胺添加剂(例如聚胺)或多羟基化合物以及合适的催化剂的尼龙纤维共同编织,并熔融共混至尼龙纤维中。当此类纤维汇集并暴露于火焰/热度时,它们熔融并融合,互补性官能团发生反应,从而产生相互渗透的网络,由此增加结合纤维团块的熔体粘度,并减少织物的滴落特征。

[0079] 在另一个实施方案中,包含互补性官能团的一种纤维在包含能够与第一纤维反应的互补性官能团的另一种纤维的顶部螺旋编织。因此,当暴露于火焰时,多种纤维融合在一起,从而生成能够降低熔体粘度的界面交联。

[0080] 在另一个实施方案中,两种纤维为具有不同官能团的相同材料。例如具有诸如多胺聚合物之类的添加剂的尼龙纤维与包含聚环氧化合物或聚酸酐化合物的另一种尼龙纤维共同编织。

[0081] 在另一个实施方案中,编织的纤维可以在相同的方向(经纱)上或在垂直的方向(纬纱)上。这能够使纤维沿着它们的长度(经纱)融合或者当它们彼此垂直编织时(纬纱)在连接点融合。

[0082] 在另一个实施方案中,在编织工艺过程中,可以加入不会熔融的第三中性纤维(例如棉花或人造丝)作为织物的少数组分。第三纤维可以用作支架,官能化的纤维可以在所述支架周围熔融,并且形成对抗火焰前沿的高粘度前沿。第三纤维具有比第一或第二纤维更高的熔融温度。这种第三纤维的其他实例包括羊毛、头发、丝或芳族聚酰胺(例如Kevlar®或Nomex®)。

[0083] 在另一个实施方案中,金属纤维相互编织以用作散热片,使得来自火焰区域的热可以被携带至远端位置,在该位置处可以发生功能纤维的熔体融合,因此防止火焰前沿的进一步传播。这些金属纤维可以是铜、铁材料(例如钢丝棉)、金、银、镍、锰、铝或者可以用作散热片的其他金属或合金。

[0084] 在另一个实施方案中,多官能添加剂本身可以包含阻燃剂实体,例如磷酸盐或膦酸盐(例如包含环氧基的磷化合物),所述阻燃剂实体有助于在暴露于火焰的表面上形成

炭,由此有助于燃烧制品的自熄灭。

[0085] 在另一个实施方案中,可以将结合时会产生泡沫的化学物质对加入至相邻的纤维中,以使在熔融和融合时,形成气体或形成泡沫的组分汇聚在一起,并且在基质的熔融纤维内形成泡沫,从而使其绝缘,并防止火焰前沿传播和滴落。在一个实例中,将碳酸氢钠浸渍于一种纤维中,并将酸(例如柠檬酸)浸渍于第二纤维中。当纤维汇聚在一起时,反应导致CO<sub>2</sub>的产生。在另一个实例中,将异氰酸酯浸渍于一种纤维中,将释放水的阻燃剂(例如氢氧化铝(ATH))浸渍于第二纤维中。当水合作用水被释放时,异氰酸酯可以与水反应并释放CO<sub>2</sub>。其他化学物质对在结合时也可以产生泡沫,并且这些仅是实例。

[0086] 在另一个实施方案中,可以使用编织技术或针织技术将两种互补性纤维或三种互补性纤维/惰性纤维的组合(两种互补性纤维以及一种或多种惰性纤维)转变成织物。在一个实例中,通过使用官能化的聚酯、官能化的尼龙以及金属纤维或者官能化的聚酯、官能化的尼龙和聚丙烯纤维制备3种纤维组合的织物。

[0087] 互补性纤维为具有如下反应性基团的那些:所述反应性基团可以反应以连接纤维。惰性纤维为基本不含此类反应性基团。

[0088] 在另一个实施方案中,可以将释放水的添加剂(例如ATH)加入至由聚烯烃制备的纤维中。由于ATH的分解温度低于尼龙或PET的加工温度,所以其仅可以与较低熔融的聚合物(例如聚烯烃)一起使用。当此类包含ATH的纤维(例如聚烯烃)与尼龙或PET共同编织时,包含ATH的纤维在火焰传播过程中提供了水源,由此猝灭火,并减少热量。硼酸盐和氧化锌基阻燃剂、氢氧化镁、碱式硫酸镁、碳酸镁低水合物、氢氧化钙、无水硫酸钙和五水磷酸镁为在火焰传播过程中还可以提供水源的材料的实例。根据应用和所用的其他阻燃剂,释放水的添加剂的加入范围可以为1PHR至75PHR,包括其间所有的数值和范围。PHR表示每百份。

[0089] 在另一个实施方案中,含氮的增效剂(例如三聚氰胺)可以熔体共混于一种纤维中,而包含环氧基团的分子熔体混合于另一种纤维中。这种含氮的增效剂为含氮纤维中的添加剂。当这两种纤维在火焰存在下熔融并融合时,三聚氰胺和环氧基之间的反应被引发,从而产生表现类似于热固性材料的交联的网络。由于三聚氰胺的熔融温度为350°C,所以在用于生产尼龙或PET纤维的传统加工温度(<300°C)中,预计不与三聚氰胺发生反应。该网络应该减少熔滴,并有助于使火焰自熄灭。在另一个实施方案中,三聚氰胺添加剂与包含磷的添加剂联合使用,这是因为含氮分子协同地有助于含磷分子的阻燃性质。交联的网络为具有低熔体粘度的大分子量聚合物。在交联过程中形成的链之间的另外的键必须断裂,然后在热解过程中发生链的逐步降解。交联还会增加燃烧区域的熔融聚合物的熔体粘度,由此降低了可燃的热解产物(可燃的气体)输送至火焰的速率。尽管讨论的是三聚氰胺,但是还可以使用脲、碳酸胍、三聚氰胺氰尿酸酯、三聚氰胺甲醛、磷酸三聚氰胺、三聚氰胺多聚物(melamine poly)或其他材料。

[0090] 在另一个实施方案中,可以在合并熔体前沿(例如双组分纤维所遭遇的那些)之间形成交联。这些纤维通过将喷丝头中的两种不同的材料混合而制备,从而产生其中两种不同材料以多种不同的形状连接在一起的纤维。使用互补性官能团将两种纤维官能化。可以利用该技术来产生交联的纤维。在一个实例中,2股PET聚合物熔体流(一股包含尼龙树脂,以商品名ELVAMIDE®出售(由DuPont制造),而另一股熔体流包含双官能交联剂,例如聚乙二醇(PEG)的二环氧甘油醚)汇集在一起。当熔体前沿相遇时,反应性分子彼此反应,从而

形成交联,其中熔体前沿相遇,导致在着火的情况下熔滴抗性增强。双组分纤维还可以由两种不同的熔体流制备。例如一种可以为尼龙,而另一种可以为PET。PET部分可以包含聚酸酐或双官能交联剂,例如PEG的二环氧甘油醚,而尼龙部分可以不包含添加剂或低分子量尼龙类似物,例如六亚甲基四胺(HMTA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)或五亚乙基六胺(PEHA)。当PET和尼龙熔体汇聚在一起时,在胺和酸酐(或环氧基)之间形成交联,从而产生抑制熔滴的相互渗透网络。

[0091] 在另一个实施方案中,使用2层或多层织物,或双纤维/多纤维织物。层中的一个为在更低温度下熔融的纤维,且该熔体囊封第二纤维(聚酰胺)和/或整个织物。低熔点纤维具有反应性交联剂,例如环氧基改性的9,10-二氢-9-氧基-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),其在纤维的生产过程中熔融混合。在低熔点纤维在火焰/着火事件过程中熔融并囊封其他纤维/织物时,反应性阻燃剂交联尼龙纤维(暴露于相同的火焰/火)的融体前沿。这种交联剂则驱动两种纤维的交联。

[0092] 在另一个实施方案中,可以在熔体加工的过程中将携带互补性官能团的颗粒加入至纤维中。例如可以在纤维纺丝的过程中加入表面改性的二氧化硅或硅纳米颗粒。第一尼龙纤维可以包含使用羟基官能团改性的二氧化硅纳米颗粒,而第二尼龙纤维可以包含使用环氧官能团改性的硅纳米颗粒表面。这两种纤维则以本领域已知的多种造型要素和样式编织在一起。当此类织物暴露于火焰时,在硅纳米颗粒表面上存在的互补性官能团之间引发熔体相中的反应,从而产生颗粒的交联的网络,所述网络应该增强熔体粘度并减少滴落。

[0093] 除了二氧化硅或硅以外,这些颗粒还可以为TiO<sub>2</sub>、沉淀的碳酸钙(PCC)、重质碳酸钙(GCC)、纤维状填料(例如碳纤维、玻璃纤维、石墨烯、炭黑、粘土、矿物填料)、金属颗粒(例如铝、铁颗粒)或具有互补性官能团的其他材料。颗粒的加载范围可以为低于大约1%(对于高纵横比填料,例如石墨烯和粘土)直至大约40%至大约50%(对于诸如二氧化硅、玻璃纤维和炭黑之类的填料)。

[0094] 可以加入具有本文中公开的官能添加剂的颗粒,其占织物或纤维重量的大约1%至50%,包括其间所有的数值和范围。可以加入本文中公开的反应性分子,其占聚合物或纤维重量的大约1%至10%,包括其间所有的数值和范围。

[0095] 可以使用能够生产具有改进的熔滴性质的织物的编织或针织技术。

[0096] 本发明还涉及与良性和非毒性阻燃剂有关的组合物、制品和方法,其中阻燃剂分子或颗粒锚定于制品或成品的聚合物基质,并且稳定且均匀地分布于其中。在一个方面中,含磷化学品是有效的阻燃剂,并且由于与溴化化合物有关的环境考虑,使用含磷化学品来替代溴化化合物。

[0097] 组合物可以包含一种或多种磷基阻燃剂分子,所述一种或多种磷基阻燃剂分子与组合物中所包含的一种或多种锚定物反应,从而形成改性的阻燃剂或缀合物,所述锚定物例如为具有反应性官能团的寡聚的或聚合的链,所述反应性官能团例如环氧官能团、羟基官能团、酸酐官能团、羧基官能团、巯基官能团、酯官能团、醚官能团、其他类型的官能团或其组合。改性的阻燃剂可以通过键合或物理缠结而被掺入聚合物基质中,并用于将阻燃性质赋予终产物(例如颜料、纺织品、涂料和其他制品)。

[0098] 参照图1来描述将阻燃剂分子锚定于聚合物基质上的方法。如图所示,磷基阻燃剂与锚定物反应,所述锚定物例如为寡聚的或聚合的链,其包含对阻燃剂具有反应性的官能

团,如框102中所示。该反应得到使用聚合物链或锚定物改性的阻燃剂,如框104所示。然后,可以将改性的阻燃剂与制品的聚合物基质(例如热塑性材料、纺织物和/或涂料)混合,如框106所示,从而提供具有阻燃性质的终产物,如框108所示。锚定物允许阻燃剂在制品聚合物基质中的分散增加,并且还能够具有高的加载,例如至多大约40%,而不会由于锚定物或尾部与制品聚合物基质的键合或物理缠结而不利地影响制品的机械性质。

[0099] 例如可以使用胺作为催化剂,使磷阻燃剂DOP0(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)与包含环氧官能团的锚定物反应。使用环氧官能团改性的磷阻燃剂(例如DOP0)可以与包含胺基团或酸酐基团的分子反应。可以水解磷阻燃剂(例如DOP0)以提供可以与异氰酸酯官能团进一步反应的羟基官能团。类似地,磷阻燃剂FYROL PMP(1,3-亚苯基甲基磷酸酯,由ICL-IP America, Inc.分配)可以与异氰酸酯基团反应,并有效地掺入由聚氨酯聚合物制备的泡沫中。

[0100] 可以使用的磷基阻燃剂的一些实例包括例如但不限于红磷(图2中所示)、多磷酸铵(图3中所示)、磷酸三氯丙酯(TCCP)(图4中所示)、DOP0(图5中所示)、Fyro1 PMP(图6中所示)、其他磷基阻燃剂和其组合。

[0101] 锚定物或锚定物分子通常为可以通过共价、静电或范德华相互作用而与磷基阻燃剂连接的寡聚体或聚合物。通常,锚定物分子选择为由与制品的聚合物基质基本上相似的分子和/或与制品的聚合物基质相容的分子制备。有多种可以用作锚定物的市售分子。例如酸酐改性的或胺改性的分子可以与环氧基官能化的阻燃剂反应。胺改性的聚合物(例如胺化的二氧化硅或胺改性的聚丙二醇)可以用作锚定物。其他的锚定物包括羧基改性的锚定物,并且DOP0中的P-H反应性基团使得其与环氧官能团具有反应性,由此使得环氧基改性的锚定物分子可以用作锚定物。所述锚定物还可以为多官能的,能够与阻燃剂反应,并具有可以用于与其他实体反应的其他官能团。

[0102] 具有合适的锚定物的脂肪族阻燃剂可以与聚合物基质一起使用,其中所述聚合物基质例如包括但不限于脂肪族聚合物(例如聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸酯、弹性体、脂肪族聚酯和聚氨酯)、乙缩醛(聚甲醛)、聚酰胺和其组合以及本发明公开的其他聚合物。类似地,具有合适的锚定物的芳香族阻燃剂可以与聚合物基质一起使用,其中所述聚合物基质例如包括但不限于聚酯、苯乙烯聚合物(例如聚苯乙烯、ABS、苯乙烯丁二烯橡胶)和其组合以及本发明公开的其他聚合物。

[0103] 参照图7来描述阻燃剂与包含环氧官能团的锚定物的反应的方法。如图所示,使用胺作为催化剂,使诸如DOP0之类的磷阻燃剂与包含环氧官能团的锚定物反应,如框702所示,从而生产官能化的磷阻燃剂,如框704所示。例如使用胺作为催化剂,DOP0(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(3,4,5,6-二苯并-1,2-氧杂磷-2-氧化物)(一种包含14.3重量%的磷的反应性分子)可以与环氧基改性的聚丙二醇二环氧甘油醚反应。DOP0与环氧官能团的代表性反应示于图8中。典型的反应包括在高温下将化学计量比的DOP0与聚丙二醇二环氧甘油醚干燥混合,或者在高沸点溶剂中在高温下使其反应。然后,可以将官能化的磷阻燃剂(例如官能化的DOP0-聚丙二醇二环氧甘油醚)加入至连续相聚合物中,如框706所示,并用于形成典型的产物和制品,如框708所示。

[0104] 系带分子还可以用作锚定物。参照图9来描述阻燃剂与系带分子反应的方法。如图所示,系带分子(例如DuPont Fusabond®材料,其包括改性的乙烯丙烯酸酯-一氧化碳三元共

聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚乙烯、金属茂聚乙烯、乙烯丙烯橡胶和聚丙烯)与磷阻燃剂共混,如框902所示。可以将系带分子在母料中在高温下在挤出机中与磷阻燃剂、任选地与催化剂共混,从而产生共价连接的缀合物,如框904所示。然后,可以将缀合的磷分子计量加入传统聚合物加工设备的母料中,如框906所示,并且可以通过将磷聚合物缀合物与少量的聚合物基质混合而挤出小球,从而产生高浓度的锚定的阻燃剂材料,如框908所示。

[0105] 在一个实施方案中,将纳米颗粒与含磷材料结合,从而生产阻燃剂材料。例如石墨烯纳米颗粒具有大的表面积,并且可以与磷化合物结合,从而生产磷改性的石墨烯。还可以以相同的方式对其他纳米颗粒进行改性或官能化,包括但不限于石墨、石墨烯、石墨烯氧化物和其他纳米颗粒。

[0106] 组合物可以包含一种或多种磷基阻燃剂分子,所述一种或多种磷基阻燃剂分子与包含于组合物中的一种或多种纳米颗粒反应,从而形成官能化的纳米颗粒,其中所述纳米颗粒例如具有反应性官能团的石墨烯,所述反应性官能团例如环氧官能团、羟基官能团或其组合。可以将官能化的纳米颗粒掺入聚合物基质中,并用于将阻燃性质赋予终产物(例如颜料、纺织物、涂料和其他制品)。

[0107] 通常,将磷基阻燃剂以占聚合物重量的大约20%至大约60%加入至聚合物中。但是,所述量可能干扰聚合物的固有性质,例如机械强度、玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)和水吸收。

[0108] 为了解决该问题,使用官能化的或非官能化的石墨烯来生产耐火模制品。这样可以生产可以以低加载(例如低至大约1%)使用的有效的阻燃剂,所述阻燃剂可以保持并且甚至增强聚合物制品的性质。石墨烯颗粒具有高强度和表面积,并且由于石墨烯颗粒的尺寸较小,所以可以在较低的加载剂量下达到渗透阈值。

[0109] 在一个实例中,使用含磷材料官能化的包含环氧基和羟基(OH)官能团的非还原石墨烯可以用作阻燃复合材料中的包含相,所述阻燃复合材料保持它们的固有的物理性质。环氧基团的存在允许与胺、酸酐和苯酚(羟基)反应,从而共价固定包含这些基团的多种分子,包括阻燃剂分子。示例性反应的图示示于图10中。

[0110] 参照图11来描述纳米颗粒的官能化的方法。通常,将纳米颗粒暴露于含磷分子中,如框1102所示。纳米颗粒和含磷分子例如在高温下反应,如框1104所示,从而形成官能化的纳米颗粒。然后,可以将官能化的纳米颗粒加入至聚合物基质中,如框1106所示,并用于产生具有阻燃性质的终产物,如框1108所示。

[0111] 在一个实例中,通过非氧化的高温环境下将纳米颗粒(例如石墨烯或石墨烯氧化物)暴露于磷酸或甲基膦酸(或2-羧基乙基苯基次膦酸)来进行磷酸盐的官能化。通常,磷酸或甲基膦酸(或2-羧基乙基苯基次膦酸)在水溶液条件下与大约0.1重量%至大约10重量%、更特别地大约1重量%地颗粒混合,并在大约110°C下的烘箱中干燥以除去水。将混合物置于大约800°C的熔炉中,以促进石墨烯与磷酸盐或膦酸盐官能团之间的反应。通常,在高温(例如高于大约700°C)下,未键合的磷酸盐或膦酸盐部分从石墨烯表面上离开,而碳键合的磷保持稳定。

[0112] 在一个实例中,在作为粘结剂的聚合物熔体的存在下,非还原的石墨烯(石墨烯氧化物)颗粒可以与2-羧基乙基(苯基)次膦酸反应。石墨烯氧化物颗粒上的环氧基或羟基之间的反应可以与有机磷分子中的羧基官能团反应。聚合物粘结剂对2-羧基乙基(苯基)次膦酸可以是反应性的(例如聚酰胺、聚酯)或不反应的(聚烯烃、乙烯基聚合物)。

[0113] 在一个实例中,公开了磷酸盐官能化的石墨堆颗粒。在该实例中,通过将10%多聚磷酸加入至大约1重量%的石墨烯颗粒中来生产磷酸盐官能化的石墨堆颗粒。将混合物封闭于玻璃容器中,密封并放置于大约500°C的熔炉中。可以通过使用氩气将熔炉中的气氛控制为非氧化的。在大约4个小时后,将颗粒浆料在水中洗涤,从而除去未反应的磷酸,并重悬于水中或干燥以便进一步使用。

[0114] 在另一个实例中,公开了使用DOPO官能化的石墨烯(石墨烯氧化物)。在该实例中,DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(3,4,5,6-二苯并-1,2-氧杂磷-2-氧化物))(一种包含大约14.3重量%的磷的反应性分子)用作官能化试剂,从而将阻燃性质赋予石墨烯。具有环氧官能团的DOPO的代表性反应示于图12中。

[0115] 典型的反应包括在高温下将化学计量比的DOPO与石墨烯干燥混合,或者在高沸点溶剂中在高温下使它们反应。可以将官能化的DOPO-石墨烯加入至连续相聚合物中,并用于形成典型的产物。

[0116] 在另一个实例中,公开了使用AMPA官能化的石墨烯。在该实例中,氨基甲基膦酸(AMPA)提供了使用膦酸盐官能团将非还原的石墨烯上的环氧基团官能化的另一种方式。胺-环氧基反应(图10中示出的实例)是公知的,并且在升高的温度下以干燥形式或在非质子溶剂条件下实施。

[0117] 在另一个实例中,公开了使用甲基膦酸官能化的石墨烯。通常,最初将甲基膦酸溶液与大约0.1重量%至10重量%、更特别地大约1重量%地颗粒混合,并在大约110°C的烘箱中干燥,从而除去水。将混合物置于大约800°C的熔炉中,从而促进石墨烯与磷酸盐或膦酸盐官能团之间的反应。通常,在高温(例如高于大约700°C)下,未键合的磷酸盐或膦酸盐部分从石墨烯表面上离开,而碳键合的磷保持稳定。

[0118] 在另一个实例中,公开了使用Fyrol PMP聚合物官能化的石墨烯。Fyrol PMP(1,3-亚苯基甲基膦酸酯)为用于固化环氧化合物的双官能交联试剂,其将膦酸盐官能团赋予环氧主链交联结构。在一个实施方案中,将胺官能化的石墨烯与MEK或丙酮中的大约1%Fyrol PMP溶液混合,并超声处理大约15分钟。加入占石墨烯大约1重量%的少量二环氧基交联剂,例如PEG-二环氧甘油醚、二环氧甘油醚和/或双酚A。在例如2-甲基咪唑的碱性催化剂的存在下,使反应进行。反应得到被环氧交联剂官能化的一种或多种胺,并且交联剂的另一末端与PMP的膦酸盐基团反应。使用MEK和丙酮洗涤未反应的PMP和环氧交联剂,回收并干燥石墨烯。胺-环氧基和膦酸盐环氧基反应得到与石墨烯键合的Fyrol PMP。

[0119] 在另一个实例中,公开了使用VPA和VPADME官能化的石墨烯。乙烯基膦酸(VPA)或其二甲基酯(VPADME)可以用作石墨烯和聚合物基质之间的增溶剂。在该实例中,使用胺聚合物(例如聚乙烯胺和/或壳聚糖)将石墨烯官能化,从而包含一个或多个伯胺官能团。在膦酸盐官能团和胺基团之间存在强的亲和性。通过将胺-石墨烯悬浮于VPA或VPADME溶液中,使用VPA或/和VPADME的磷基团对胺改性的石墨烯进一步改性。VPA和VPADME由于极高的磷含量(例如VPA包含大约29重量%的磷,而VPADME包含大约23重量%的磷)而赋予包含它们的聚合物以阻燃性质。

[0120] 在另一个实例中,公开了使用环氧基官能化的膦酸盐将石墨烯官能化。可以使用包含环氧基官能化的膦酸盐的化合物(例如环氧基二甲基膦酸盐)将胺官能化的石墨烯官能化。可以在高温下在非质子溶剂中使壳聚糖改性的和/或聚乙烯胺改性的石墨烯与1%环

氧基二甲基膦酸盐溶液反应,从而生产膦酸盐官能化的石墨烯。

[0121] 在一个实施方案中,将大分子或锚定物分子沉积在纳米颗粒(例如剥离的石墨、石墨烯和/或石墨烯氧化物)的表面上,从而使纳米颗粒能够在合适的聚合物基质中混合而无明显的团聚。这允许颗粒以均匀的方式掺入聚合物基质中。

[0122] 通常,聚合物复合材料使用了母料的概念,其中将极高浓度的添加剂与少量聚合物混合,从而产生在聚合物加工过程中加入时容易与聚合物基质混合的颗粒。但是,纳米颗粒之间的分子间力的高粘性使得其难以防止此类颗粒堆积。大分子沉积在纳米颗粒的表面上允许纳米颗粒掺入聚合物基质中,同时避免堆积的顾虑。

[0123] 在一个实施方案中,石墨烯和大分子的缀合物和生物缀合物可以沉积在纳米颗粒的表面上。所得的缀合的纳米颗粒具有疏水性特征,其一旦掺入合适的聚合物基质中,产生最少的聚集。在其他的实施方案中,可以使用缀合物进行表面官能化,从而提供阳离子基团、亲水性基团和/或可以螯合特定金属从而使其在聚合物/金属复合材料系统中可溶混的基团。可以将大分子-石墨烯缀合物分散于连续相聚合物中。这些多组分复合材料的结构与单独的相相比具有优异的性质,包括但不限于增加的传导性、强度、韧性和弹性。

[0124] 参照图13来描述使用大分子改性纳米颗粒的方法,其中所述大分子在给定的溶剂中具有可变的溶解度。在允许的条件下,将大分子溶解于溶剂(例如水)中,如框1302所示。确定溶解度的条件包括但不限于温度、pH等。纳米颗粒均匀地分散于溶剂中,如框1304所示。然后,修改所述条件以降低大分子的溶解度,如框1306所示,从而得到表面改性的纳米颗粒,如框1308所示。

[0125] 大分子改性的纳米颗粒可以容易地分散于疏水性基质中,如框1310所示。使用本领域已知的技术,改性的纳米颗粒可以在分散于疏水性溶剂中时用作包含相。纳米颗粒保持了其优异的物理和化学性质,从而赋予其复合材料的结构。此类性质包含增强的物理和电学性质。

[0126] 在一个实例中,可以利用溶液中pH的变化,使用单层苯乙烯马来酰亚胺(SMAI)在水中分散的亲水性纳米颗粒进行表面改性。由于SMAI聚合物在高pH下是水溶性的,并且在其等电点以下是不溶的,所以可以利用pH变化使SMAI沉积在水分散性纳米颗粒上。在沉积时,颗粒与单独的SMAI涂料聚集,并且可以从溶液中滤出。由于SMAI层起到间隔的作用,所以此类团聚物不会返回至堆积的纳米薄片上。当此类疏水性改性的颗粒加入至聚合物基质时,可分散性变得更加容易,并且SMAI的疏水性苯乙烯部分能够与疏水性基质(具体是包含苯乙烯聚合物的基质,例如聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、苯乙烯丁二烯等)具有良好的界面强度。

[0127] 在另一个实例中,玉米蛋白(一种得自大豆的疏水性非食用性蛋白质)可以用于改性疏水性纳米颗粒的表面。玉米蛋白在高pH下是可溶性的,而在低于其等电点的pH下是不溶的。玉米蛋白在纳米颗粒的表面上形成疏水层,从而使得在疏水性基质中易于分散。还可以使用表现出等电点基溶解度的其他蛋白质,例如酪蛋白。

[0128] 在另一个实例中,壳聚糖(在海洋动物的壳中发现的天然形成的聚合物)可以用于改性纳米颗粒的表面。壳聚糖可以溶解于酸性水溶液中,并且在碱性水溶液中沉淀。然后,通过将溶液的pH简单地改变成碱性溶液,使用壳聚糖沉淀薄层涂敷分散于壳聚糖中的纳米颗粒。

[0129] 在另一个实例中,通过使用环氧化的反应性侧链对聚乙烯胺进行衍生化而开发的一系列聚合物可以用于改性纳米颗粒的表面。主链聚合物可以溶解于水中,但是可以通过沿着主链对伯胺基团进行改性来改变溶解度。可以通过pH变化或通过温度来调控改变的溶解度。尽管加入了具有温度敏感性溶解度的侧链(例如LCST聚合物,如PEO、PPO和其共聚物),通过接枝疏水性侧链,溶解度极限可以调整为pH的函数。通过改变这些聚合物的溶解度,聚合物在水中可以沉淀至石墨烯氧化物颗粒上,从而赋予不同的表面官能团。反应性侧链可以选择为与加入改性的石墨烯氧化物颗粒的聚合物基质相容。

[0130] 其他实例可以包括胺改性的石墨烯或石墨烯氧化物通过与磷酸或多聚磷酸反应而使用磷酸盐基团进行官能化的用途。在石墨烯氧化物表面上存在的固有环氧基团还可以用于与包含环氧基反应性磷酸盐的分子(例如得自Struktol®的那些)反应。

[0131] 本发明具有以下试验实施例,其在本质上无意于进行限定。

[0132] 试验实施例1-石墨烯氧化物颗粒的壳聚糖表面改性:在过夜搅拌下,将大约1重量%的石墨烯氧化物颗粒悬浮于0.01%壳聚糖CG110溶液中,其中所述壳聚糖CG110溶液通过将壳聚糖溶解于低于大约pH 4的酸性水中而制得。在搅拌下,使用稀释的NaOH溶液将悬液的pH升高至高于大约pH 7.5,从而使壳聚糖沉淀至石墨烯氧化物颗粒上。将悬液过滤和/或离心,从而回收改性的颗粒。然后,将颗粒干燥,之后再使用。

[0133] 试验实施例2-使用酰亚胺化的SMA树脂对石墨烯氧化物颗粒的表面改性:在过夜搅拌下,将大约1重量%的石墨烯氧化物颗粒悬浮于0.01%SMA3000I(Sartomer,Exton PA)溶液中,其中所述SMA3000I溶液通过将酰亚胺化苯乙烯马来酸酐树脂溶解于大约pH 4的酸性水中而制得。在搅拌下,使用稀释的NaOH溶液将悬液的pH缓慢升高至大约pH 8,从而使酰亚胺化苯乙烯马来酸酐沉淀至石墨烯氧化物颗粒上。将悬液过滤和/或离心,从而回收改性的颗粒。然后,将颗粒干燥,之后再使用。

[0134] 试验实施例3-使用环氧化的疏水性侧链将聚乙烯胺衍生化:在旋转蒸发仪中,将脂肪族单缩水甘油醚(例如得自CVC chemicals的C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>的缩水甘油醚)与丙酮中的5%聚乙烯胺溶液(Lupamin,BASF)以大约1:10的化学计量比混合。使环氧基与胺之间的反应进行过夜。然后,将衍生化的聚乙烯胺重悬于水中使用。

[0135] 试验实施例4-使用环氧化的聚乙烯胺将石墨烯官能化:将来自实施例4的改性的聚乙烯胺溶解于合适pH的水中。将该溶液加入至大约1重量%颗粒的石墨烯或石墨烯氧化物颗粒悬液中。适当地调节pH,从而确保聚乙烯胺沉淀至石墨烯颗粒的表面上。过滤悬液,并重悬于水中或者干燥,以便进一步使用。

[0136] 试验实施例5-磷酸盐改性的石墨烯颗粒:将10%多聚磷酸加入至石墨烯颗粒(1重量%)中,并封闭于玻璃容器中,密封,然后放置于大约500°C的熔炉中。通过使用流动的氩气将熔炉中的气氛控制为非氧化的。在大约4个小时后,将颗粒浆料在水中洗涤,从而除去未反应的磷酸,并重悬于水中或者干燥,以便进一步使用。

[0137] 试验实施例6-使用聚胺中间层的磷酸盐改性的石墨烯颗粒:在大约60°C下,使来自实施例1或4的使用胺(壳聚糖或聚乙烯胺)改性的石墨烯(还原的或石墨烯氧化物)与多聚磷酸在pH 4下反应大约2小时,直至水蒸发。使用水洗涤反应混合物,并将其重悬于水中。

[0138] 试验实施例7-通过静电组装的石墨烯和金属纳米颗粒的混合物。在一个实施方案中,使用阳离子聚合物处理金属纳米颗粒流,并使用阴离子聚合物处理石墨烯纳米颗粒流。

在高速搅拌下将两股流混合,从而生产静电组装的金属/石墨烯复合材料。此类复合材料的浆料可以以原样的形式用作制备油墨,或者作为添加剂加入至其他的材料中以提高导电性和表面积。

[0139] 试验实施例8-石墨烯氧化物纳米颗粒的磷酸盐改性:将大约6g石墨烯氧化物颗粒(表面上具有OH基团)悬浮于大约60mL干燥吡啶中,并超声处理大约5min。将在30mL二氯甲烷中的大约6mL  $\text{POCl}_3$ 加入悬液中。在大约120°C下将悬液回流3小时。使用水洗涤反应混合物,离心,并重悬于水中,或在大约100°C下干燥,以便进一步使用。

[0140] 试验实施例9-聚酰胺的磷酸盐改性:将环氧基改性的磷酸盐基分子(例如环氧基改性的9,10-二氢-9-氧基-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO))与聚酰胺小球(尼龙-6或尼龙-6,6)干燥共混,并加入至双螺旋挤出机的漏斗中。熔体反应将DOPO分子固定在聚酰胺分子上,并交联熔体中的聚酰胺分子。通过适当地控制DOPO与聚酰胺的比例,可以控制交联密度和滴落行为。事实上,DOPO改性的尼龙6的氧的极限为~24,而未改性尼龙的氧的极限为21。使用熔体纺丝将改性的尼龙6纺丝成纤维,并针织成短袜(束发带)。当DOPO改性的尼龙6作为织物在垂直火焰测试(ASTM D 6413)中进行测试时,尼龙6显示无滴落,并且炭化长度范围为4"-4.3"。未改性尼龙6的炭化长度为~5.7"-6.2"。

[0141] 试验实施例10-聚酯的磷酸盐改性:将环氧基改性的磷酸盐基分子(例如环氧基改性的9,10-二氢-9-氧基-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO))与聚酯(PET)小球干燥共混,并加入至双螺旋挤出机的漏斗中。熔体反应将DOPO分子固定在聚酯分子上,并交联熔体中的聚酯分子。通过适当地控制DOPO与聚酯的比例,可以控制交联密度和滴落行为。

[0142] 在一个实施方案中,公开了制备吸收阻燃剂分子的多孔纳米颗粒的组合物和方法。将阻燃剂以高加载掺入聚合物基质或涂料中的问题是公知的。由于小分子阻燃剂(特别是磷酸盐阻燃剂)的增塑作用而导致的机械性质(如硬度)的损失使得其在工程应用(其中通常非常需要机械完整性和阻燃性质)中不具备吸引力。还公知的是可以加入诸如玻璃纤维、二氧化硅颗粒、粘土之类的填料以增强聚合物制品。这些填料通常通过使用硅烷和其他此类分子对颗粒表面进行表面改性而与聚合物基质整合。

[0143] 为了解决这些问题,可以使多孔纳米颗粒或微粒吸收阻燃剂溶液,然后可以除去溶剂,由此生成加载阻燃剂的纳米颗粒。然后,可以将这些纳米颗粒或微粒以原样或者使用硅烷或类似分子表面改性的形式加入至聚合物基质或涂料配方中。这些多孔颗粒可以为所加入的填料的全部或填料的一小部分。

[0144] 在一个实施方案中,阻燃剂分子可以在还可以溶解聚合物基质的常见溶剂中溶剂化。在一个实例中,将诸如三苯基膦之类的阻燃剂溶解于丙酮中。然后,将溶液与多孔二氧化硅颗粒混合,接着真空干燥,从而生产灌注阻燃剂的颗粒。

[0145] 在另一个实例中,将少量的聚苯乙烯与三苯基膦一起共同溶解于丙酮中。然后,将溶液与多孔二氧化硅颗粒混合。较小分子的阻燃剂扩散至颗粒的空隙中,而较大的膨胀的聚苯乙烯链占据颗粒的外部,当颗粒干燥时,所述颗粒涂覆有聚苯乙烯链。当在加工过程中将颗粒加入至聚苯乙烯基质树脂中时,所述表面改性会改进颗粒的相容性。

[0146] 在一个实施方案中,公开了制备阻燃剂乳胶颗粒的组合物和方法。乳胶颗粒用于涂料、粘结剂、强化和冲击改性添加剂(strengthening and impact modifying additive)(例如水泥中)中。乳胶颗粒为胶体性质,并且通过使用表面活性剂使在水介质(水包油连续

相乳液)中乳化的疏水性单体乳液聚合而制备。在一个实施方案中,可以加入可溶于单体相(油)中的分子,其将被诱捕在胶束中的聚合乳胶珠内部。具有阻燃性质的包含有机磷的分子为一种此类的添加剂。有机磷添加剂可以与单体相以多种加载水平结合,从而获得灌注阻燃剂的乳胶颗粒。

[0147] 在另一个实例中,颗粒可以通过悬液聚合来制备,其中引发剂是油溶性的或是单体可溶性的。在另一个实例中,可以使包含磷的反应性单体(例如乙烯基膦酸酯)在乳胶生产过程中发生乳液共聚,由此将包含磷的单体掺入组成乳胶颗粒的聚合物的化学结构中。

[0148] 尽管关联某些实施方案描述并说明了所述组合物、制品和方法,但是许多改变和修改对于本领域技术人员而言是显而易见的,并且可以在不脱离本发明公开的精神和范围的条件下进行。因此,本发明公开不限于上文列举的方法学或结构的精确细节,这些此类改变和修改都将包含在本发明公开的范围之内。

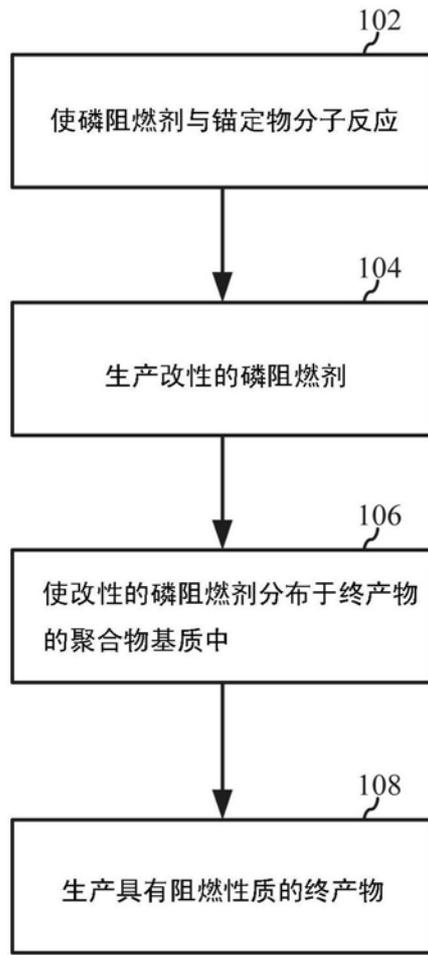


图1

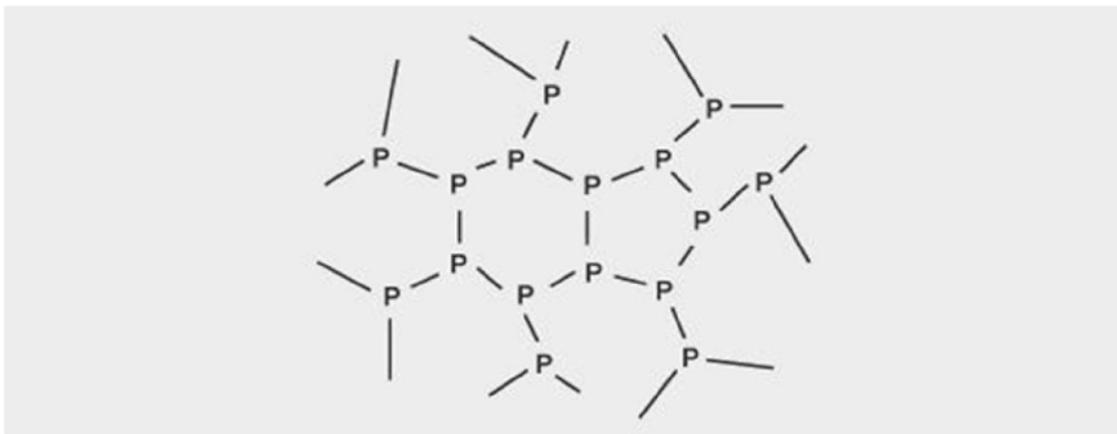


图2



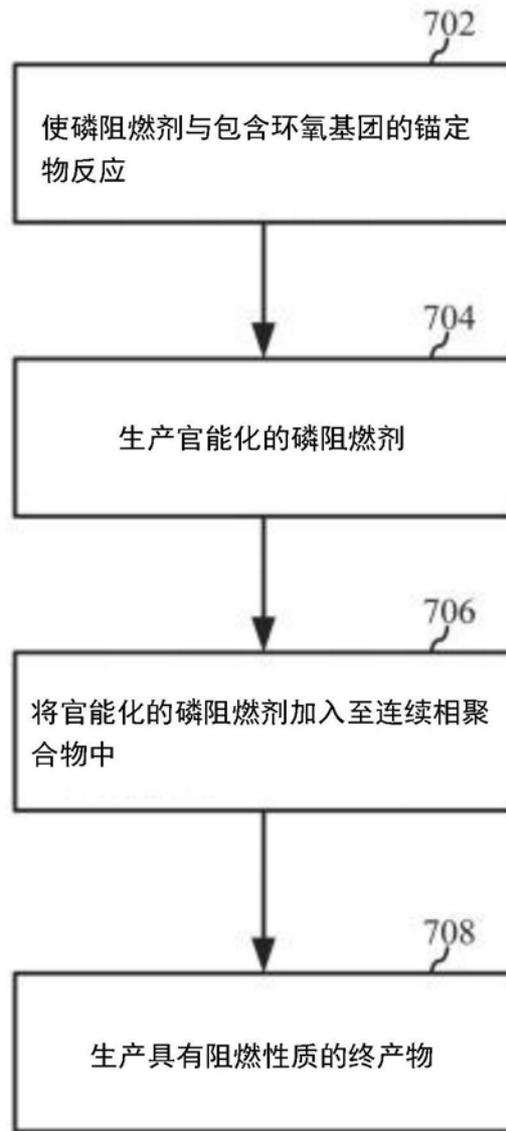


图7

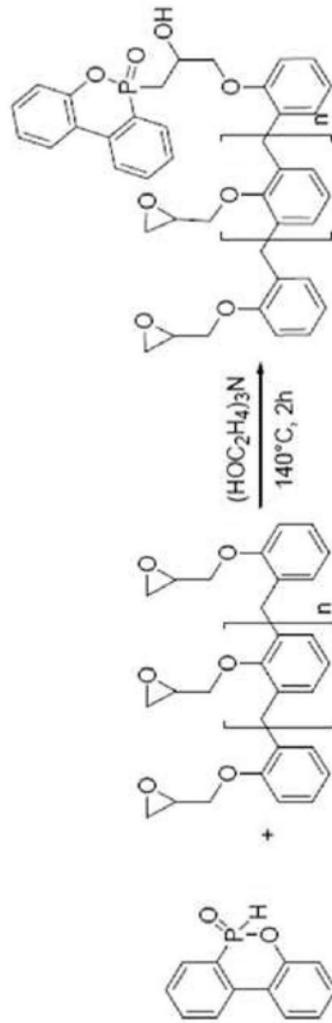


图8

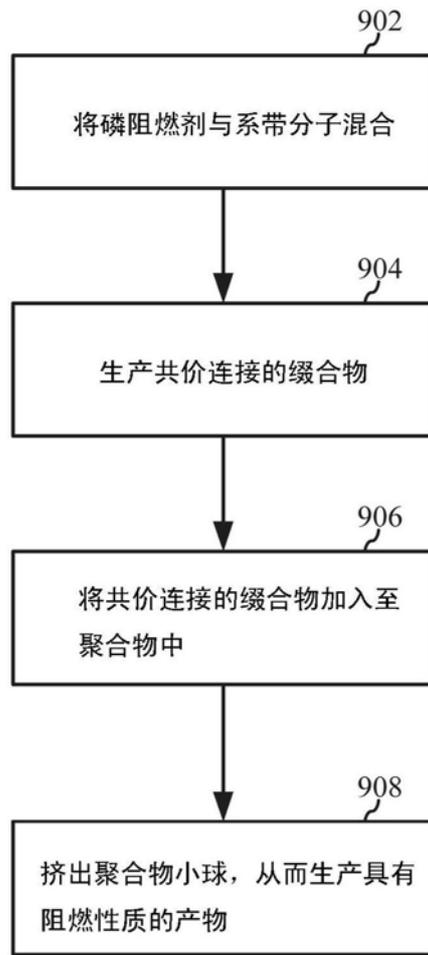


图9

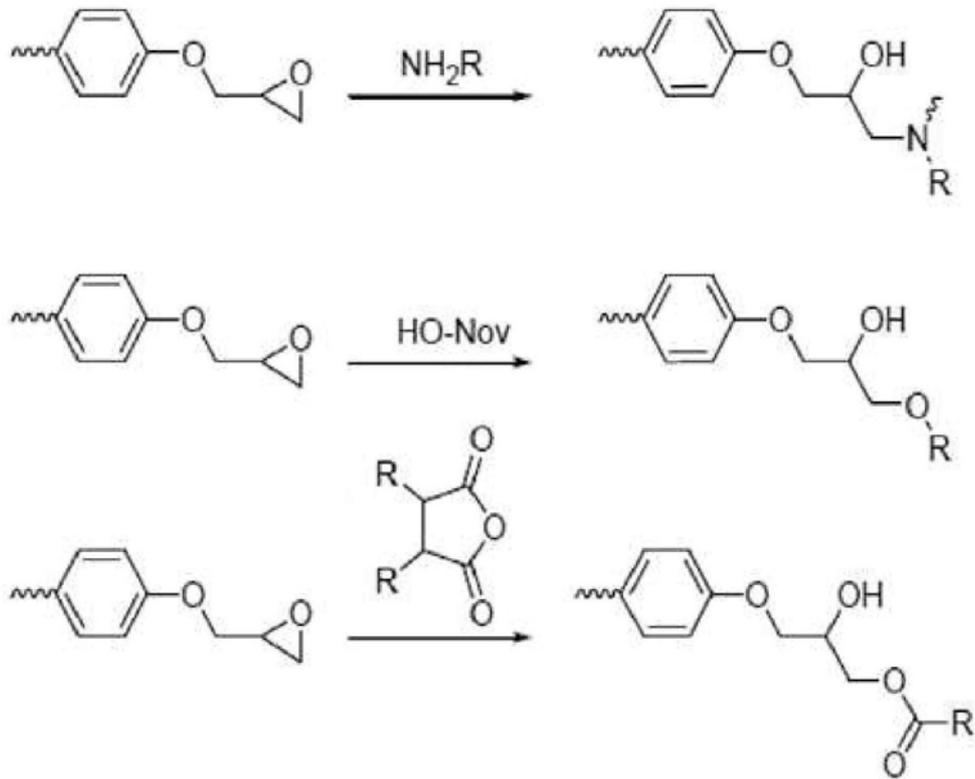


图10

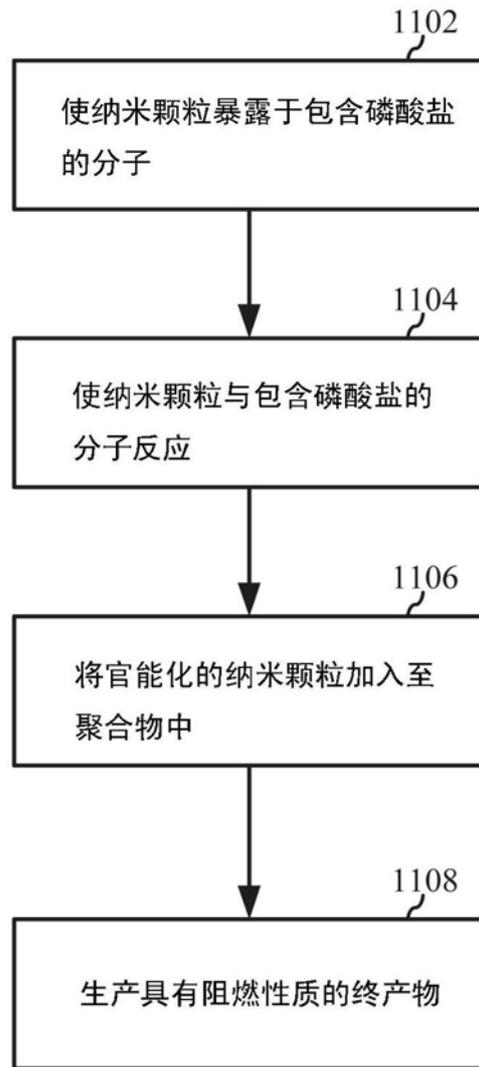


图11

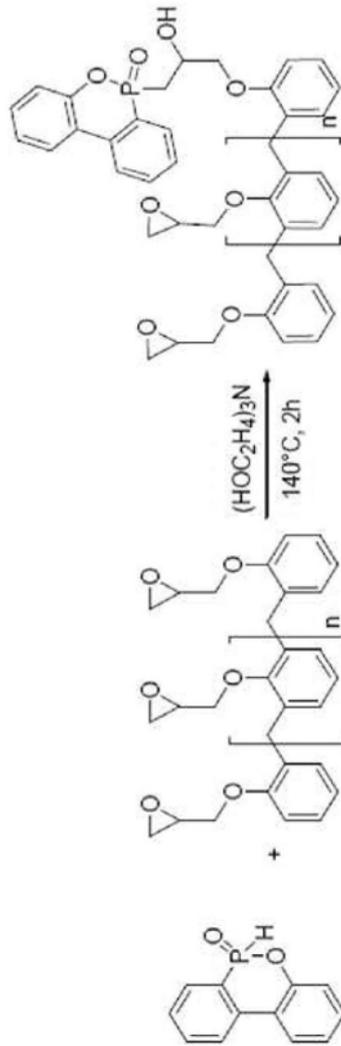


图12

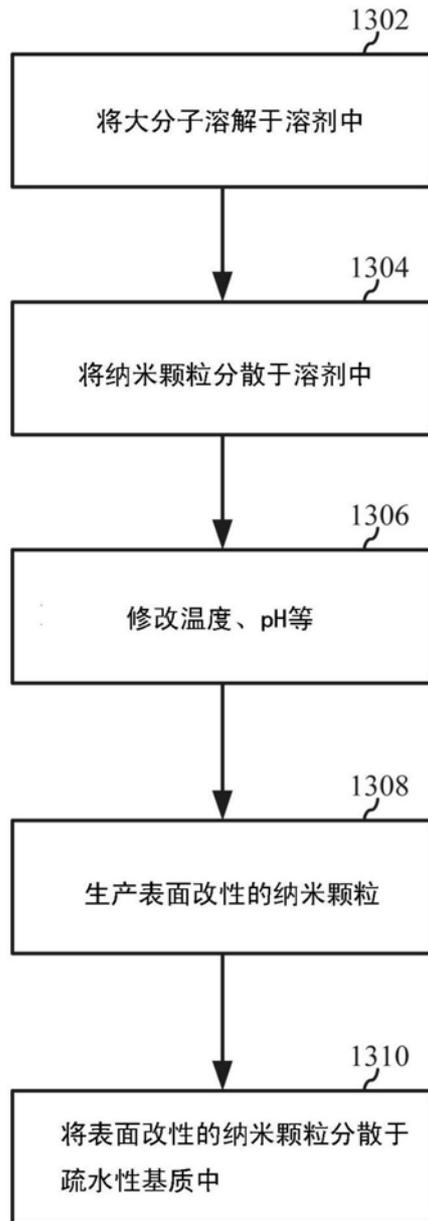


图13