



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104395430 B

(45)授权公告日 2017.10.27

(21)申请号 201380034187.0

(22)申请日 2013.09.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104395430 A

(43)申请公布日 2015.03.04

(30)优先权数据  
2960/DEL/2012 2012.09.21 IN  
1253/DEL/2013 2013.04.29 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.12.26

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/IN2013/000569 2013.09.20

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/045308 EN 2014.03.27

(73)专利权人 国防研究与发展组织总指挥部  
地址 印度新德里

(72)发明人 A·K·萨克斯纳 V·尼加姆  
S·库玛 A·科克塔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 吴亦华

(51)Int.Cl.  
C09K 21/14(2006.01)  
C08G 79/025(2016.01)  
C08L 85/02(2006.01)  
D01F 1/07(2006.01)

(56)对比文件  
US 3455713 A,1969.07.15,  
CN 101960059 A,2011.01.26,  
US 5762746 A,1998.06.09,  
CN 102002770 A,2011.04.06,  
CN 101842525 A,2010.09.22,  
US 2004225041 A1,2004.11.11,  
CN 101743266 A,2010.06.16,  
US 7935283 B2,2011.05.03,  
US 4545950 A,1985.10.08,

审查员 魏燕

权利要求书1页 说明书16页 附图5页

(54)发明名称

阻燃组合物、纤维、制备方法及其应用

(57)摘要

本公开提供了一种阻燃组合物以及纤维,其包含基质和添加剂,其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ),并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。另外,本公开提供了一种对基质和添加剂的阻燃组合物熔体纺丝以获得阻燃纤维的方法,其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自UHMPE和PPZ,并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。本公开的阻燃纤维具有各种工业和医学应用。

1. 一种阻燃组合物,所述组合物由以下组成:

88重量%至97重量%的基质;和

3重量%至12重量%的添加剂;

其中所述基质和所述添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ);

并且其中,当所述基质为UHMPE时,所述添加剂为PPZ,而当所述基质为PPZ时,所述添加剂为UHMPE。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述超高分子量聚乙烯(UHMPE)为91重量%;并且聚磷腈(PPZ)为9重量%。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚磷腈(PPZ)为92重量%;并且超高分子量聚乙烯(UHMPE)为8重量%。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚磷腈(PPZ)选自饱和脂族、不饱和脂族、C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>芳氧基衍生物和氟代烷氧基衍生物、或它们的混合物。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的组合物,其中所述组合物以选自织造织物、纤维、长丝、和涂层的形式配制。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述纤维包含:

88重量%至97重量%的基质;和

3重量%至12重量%的添加剂;

其中所述基质和所述添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ);并且其中,当所述基质为UHMPE时,所述添加剂为PPZ,而当所述基质为PPZ时,所述添加剂为UHMPE。

7. 一种制备阻燃纤维的方法,所述方法包括:

将88重量%至97重量%的基质和3重量%至12重量%的添加剂与有机溶剂混合,以获得反应混合物;和

在130°C至250°C的温度下在熔体喷丝头中对所述反应混合物纺丝和拉伸,以获得所述阻燃纤维;

其中所述基质和所述添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ);并且其中,当所述基质为UHMPE时,所述添加剂为PPZ,而当所述基质为PPZ时,所述添加剂为UHMPE。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述有机溶剂选自萘烷、THF、矿物油、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、三氟乙醇、氯仿、二氯甲烷、或它们的混合物。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ)通过在惰性气氛下的溶液共混来混合。

10. 根据权利要求7所述的方法,其中所述超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ)通过在惰性气氛下的熔体混合方法来混合。

## 阻燃组合物、纤维、制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本公开涉及一种阻燃组合物,其包含基质和添加剂。所述基质和添加剂独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ),其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。本公开还涉及一种通过熔体纺丝方法制备连续的阻燃纤维的方法,本公开的阻燃纤维表现出优异的阻燃性质和各种其它改进的性质。本公开还涉及阻燃纤维在各种应用中的用途。

### 背景技术

[0002] 因其在生产高性能纤维中的实用性,具有较高分子量的柔性聚合物的各种纺丝技术如凝胶纺丝和熔体纺丝已在过去的三十年里吸引了许多注意。聚乙烯、聚丙烯和聚(乙烯醇)纤维为可使用凝胶纺丝加工方法生产的典型的高性能纤维。在这些凝胶纺丝纤维中,超高分子量聚乙烯(UHMPE)纤维已吸引了最多的注意,因为它们的强度超过碳和芳族聚酰胺纤维的强度。另外,因其在生产高性能纤维中的实用性,聚磷腈(PPZ)的电纺丝已在过去的三十年里吸引了许多注意。

[0003] US 8,057,897公开了可熔体纺丝的UHMPE和HDPE的组合物。所述组合物包含某些准球形颗粒。还公开了一种由此类组合物熔体纺丝的方法和所产生的熔体长丝纤维。共混物的流动性质通过毛细管流变表征。US 6,599,982公开了非氟化可熔体加工的聚乙烯的改进的挤出加工能力,所述聚乙烯的挤出加工能力通过引入包含至少两种具有不同门尼粘度的单峰分散的含氟弹性体的过程助剂而改善。

[0004] US 4,281,070公开了具有改进的熔体特性的UHMPE模塑粉,所述模塑粉可用常规的熔体成形设备如螺杆挤出机和注塑机加工。所述模塑粉由70至95重量%的UHMPE、5至30重量%的中间分子量聚乙烯和0.1至10%的细粉碎成核剂组成。US 4,413,110公开了UHMPE在相对非挥发性溶剂中的溶液,所述溶液被挤出通过孔并冷却以形成不定长度的凝胶。凝胶经拉伸形成不同的纤维。

[0005] US 4,545,950公开了UHMPE与熔点为40℃至120℃的石蜡一起的挤出。熔融混合物在180℃至300℃的温度下熔体挤出通过模头。经拉伸的成型制品基本上没有拉伸不均匀性。US 5,474,845公开了一种高强度聚乙烯纤维,其通过高密度聚乙烯经喷丝头熔体纺丝、冷却从喷丝头出来的纤维并在50℃至150℃下拉伸所得纤维来制备。所述熔体纺丝中采用的聚乙烯为重均分子量 $M_w$ 介于125000-175000g/mol之间、多分散性低于5并且密度高于955g/dm<sup>3</sup>的乙烯均聚物。牵伸步骤中的拉伸度为至少400%。

[0006] US 7,935,283公开了为超高分子量聚乙烯与高密度聚乙烯(HPDE)的紧密共混物的组合物,其可熔体纺丝。所述组合物包含某些准球形颗粒。

[0007] 美国专利第5,104,602号公开了从金属氧化物如钛或锆氧化物与醚磷腈的共混物通过电纺丝形成的纤维。所述溶液然后被形成成为纤维并在室温下或使用适度的加热固化。所述复合物也可被掺杂以低晶格能的盐以形成导电纤维。

[0008] 美国专利第5,190,819号公开了由金属氧化物、醚磷腈和盐的共混物制备导电纤

维。所形成的连续纤维通过在室温下挤出或使用适度的加热来固化。该发明对于抗静电纤维任选地含有盐。

[0009] 美国专利第7,235,295号公开了聚合物纳米纤维,其可用于广泛的医学和其它应用中。纳米纤维由可生物降解和不可降解的聚磷腈及它们与有机、无机/有机金属聚合物和此外与纳米尺寸颗粒如羟基磷灰石的共混物形成。

[0010] 美国专利申请2012/0029150公开了一种由两种前体形成纤维的方法,其将具有芯和至少一个已知具有快反应性的官能团的每种前体混合。然后将混合的前体在热的作用下反应性地挤出以在聚磷腈纤维生产过程中交联。

[0011] 美国专利第4,405,738号公开了掺入阻燃量的环三(或四)磷腈的聚酯聚合物和共聚酯聚合物。这些磷腈可在酯交换开始时、在例如缩聚和常规的熔体纺丝之前或如果期望,在缩聚之后但熔体纺丝之前,加入。

[0012] Saxena等人在Journal of Applied Polymer Science,DOI:10.1002/app.32912,(2010),Material and Design 31,1148-1155(2010)、J,Nanoscience&Nanotechnology,9(2009)1-10和J.renif.Plast.Comp.(2892)(2009)15中公开了聚磷腈的合成及其对各种聚合物共混物的影响。

[0013] Mark,J.E.,Allcock等人在Inorganic Polymers,1st Ed.,Prentice-Hall,Englewood Cliffs,NJ,63页,1992中以及Allcock,H.R.在Chemistry and Application of Polyphosphazenes,Wiley-Interscience,NJ,Ch.1,23页,2002中已报道了关于PPZ作为主要基质或添加剂来牵伸纳米纤维及其对一些特定性质的影响的深入研究,但可得到的关于聚磷腈纤维的文献不多。

[0014] Xiaoyan Zhang等人在“Synthesis and Characterization of Novel Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyphosphazene Nanofibers”,Solid State Sciences,11(2009)1861中公开了通过超声辐射经由轻而易举的方法成功地制得的新型磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/聚磷腈纳米纤维。

[0015] Jianwei Fu等人在“The production of porous carbon nanofibers from cross-linked polyphosphazene nanofibers”,Carbon,49(2011)1033-1051中公开了具有90nm的平均直径的均匀多孔碳纳米纤维,其通过形成聚磷腈纳米纤维并使之碳化来制造,无需任何活化步骤。

[0016] Paolo Carampi等人在“Electrospun polyphosphazene nanofibers for in vitro rat endothelial cells proliferation”,Journal of Biomedical Materials Research,Part A,DOI 10.1002/jbm.a.30999中以及Lakshmi S.Nair等人在“Fabrication and Optimization of Methylphenoxy Substitute Polyphosphazene Nanofibers for Biomedical Applications”,Biomacromolecules,2004,5,2212中公开了电纺丝方法允许用于组织工程和生物医学应用的超薄聚磷腈纤维的形成。

[0017] 迄今为止,已报道了关于通过溶胶-凝胶技术或使用HDPE、LDPE作为其它组成成分的熔体纺丝牵引UHMPE纤维的研究,然而,需要具有良好的阻燃性质和其它改进性质的UHMPE纤维。

[0018] 关于经由电纺丝制造可生物降解的聚[双(乙基丙氨酸基)磷腈]-纳米羟基磷灰石(PNEA-nHAp)复合纳米纤维基质的研究表现出可生物降解特性并发现与羟基磷灰石相容。

[0019] 需要具有阻燃性质的纤维,其可用来针对国防应用制造高性能复合材料及消防服

装和装置以便它们可用于需要高温稳定性的多方面应用中。迄今为止,尚没有关于使用熔体纺丝技术来制备聚磷腈纤维的公开。迄今为止报道的大多数公开研究的是使用金属氧化物和羟基磷灰石等作为其它组成成分通过电纺丝技术和在热的作用下溶液挤出来制备聚磷腈纤维。另外,牵伸聚磷腈弹性体的纤维是一项艰巨的任务,因为其熔体稳定性差。因此,需要用于制备聚磷腈纤维的组合物和方法。

### 发明内容

[0020] 本发明的一个方面提供了一种阻燃组合物,其包含:88%至97% (重量/重量)的基质和3%至12% (重量/重量)的添加剂;其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ),并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。

[0021] 本公开的另一方面提供了一种阻燃纤维,其包含:88%至97% (重量/重量)的基质和3%至12% (重量/重量)的添加剂,其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ),并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。

[0022] 本公开的再一方面提供了一种对UHMPE-PPZ阻燃组合物熔体纺丝以获得阻燃纤维的方法。

[0023] 本公开的又一方面提供了本公开的阻燃纤维在各种工业和医学目的中的用途。

[0024] 结合下面的描述,本发明主题的这些及其它特征、方面和优点将得到更好的理解。提供本概述从而以简化的形式引入一系列理念。本概述并非意图指认本发明主题的关键特征或基本特征,也并非意图用来限制本发明主题的范围。

### 附图说明

[0025] 结合下面的描述和附图,本发明主题的上述及其它特征、方面和优点将得到更好的理解,在附图中:

[0026] 图1(a)示出了基于UHMPE的熔纺阻燃纤维。

[0027] 图1(b)示出了基于PPZ的熔纺阻燃纤维。

[0028] 图2示出了纯聚磷腈的DSC曲线。

[0029] 图3示出了聚磷腈-超高分子量聚乙烯阻燃组合物的DSC曲线。

[0030] 图4示出了本公开的(UHMPE(基质)-PPZ(添加剂))组合物的蠕变行为。

[0031] 图5(a)示出了本公开的组合物(UHMPE-88%-PPZ-12%) 在流动条件下的流变显微图像。图5(b)示出了本公开的组合物(UHMPE-91%-PPZ-9%) 在流动条件下的流变显微图像。

[0032] 图6(a)示出了纯聚磷腈的TGA曲线。

[0033] 图6(b)示出了聚磷腈(基质)-超高分子量聚乙烯(添加剂)阻燃组合物的TGA曲线。

[0034] 图7示出了纯聚磷腈和聚磷腈(基质)-超高分子量聚乙烯(添加剂)阻燃组合物的粘度。

[0035] 图8示出了纯聚磷腈和聚磷腈(基质)-超高分子量聚乙烯(添加剂)阻燃组合物的储能模量。

## 具体实施方式

[0036] 本公开提供了一种阻燃组合物,其包含:88%至97% (重量/重量)的基质和3%至12% (重量/重量)的添加剂,其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ),并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。

[0037] 本公开的一个实施方式提供了阻燃组合物,其包含:作为基质的超高分子量聚乙烯(UHMPE)和作为添加剂的聚磷腈(PPZ)。

[0038] 本公开的另一个实施方式提供了阻燃组合物,其包含:88%至97% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE);和3%至12% (重量/重量)的聚磷腈。

[0039] 本公开的另一个实施方式提供了阻燃组合物,其包含:91% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE);和9% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ)。

[0040] 本公开的又一个实施方式提供了阻燃组合物,其包含:作为基质的聚磷腈(PPZ)和作为添加剂的超高分子量聚乙烯(UHMPE)。

[0041] 本公开的再一个实施方式提供了阻燃组合物,其包含:88%至97% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ);和3%至12% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)。

[0042] 本公开的另一个实施方式提供了阻燃组合物,其包含:92% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ);和8% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)。

[0043] 本公开的又一个实施方式提供了阻燃组合物,其包含:90% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ);和10% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)。

[0044] 在本公开的一个实施方式中,提供了以选自挤出物、薄膜(film)、膜(membrane)、层合物、织造织物、纤维、长丝、纱、团粒、涂层和泡沫的形式配制的阻燃组合物。

[0045] 本公开的另一个实施方式提供了纤维,其包含:88%至97% (重量/重量)的基质和3%至12% (重量/重量)的添加剂,其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ),并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。

[0046] 本公开的又一个实施方式提供了纤维,其具有圆形、具有均匀直径的环形纤维、三叶形、中空、平椭圆、椭圆形到圆形、三角形(圆边)、狗骨、纵向小叶状、Y形、带状、圆形(纵向锯齿)的物理形状。

[0047] 本公开还提供了制备阻燃纤维的方法,其包括:将88%至97% (重量/重量)的基质和3%至12% (重量/重量)的添加剂与有机溶剂混合,以获得反应混合物;和在100℃至250℃的温度下在熔体喷丝头中对反应混合物纺丝和拉伸,以获得阻燃纤维;其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ);并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。

[0048] 本公开的一个实施方式提供了制备阻燃纤维的方法,其包括:混合88%至97% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)、3%至12% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ)和有机溶剂,以获得反应混合物;和在100℃至250℃的温度下在熔体喷丝头中对反应混合物纺丝和拉伸,以获得阻燃纤维。

[0049] 本公开的另一个实施方式提供了制备阻燃纤维的方法,其包括:将97% (重量/重

量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)和3%(重量/重量)的聚磷腈与有机溶剂混合,以获得反应混合物;和在130℃至250℃的温度下在熔体喷丝头中对反应混合物纺丝和拉伸,以获得阻燃纤维。

[0050] 本公开的又一个实施方式提供了制备阻燃纤维的方法,其包括:将91%(重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)和9%(重量/重量)的聚磷腈与有机溶剂混合,以获得反应混合物;和在130℃至250℃的温度下在熔体喷丝头中对反应混合物纺丝和拉伸,以获得阻燃纤维。

[0051] 在本公开的一个实施方式中,超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈通过溶液共混或通过在惰性气氛下的熔体混合方法来混合。

[0052] 本公开的又一个实施方式提供了制备阻燃纤维的方法,其包括:将88%至97%(重量/重量)的聚磷腈(PPZ)和3%至12%(重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)与有机溶剂混合,以获得反应混合物;和在100℃至250℃的温度下在熔体喷丝头中对反应混合物纺丝和拉伸,以获得阻燃纤维。

[0053] 本公开的一个实施方式提供了制备阻燃纤维的方法,其包括:将97%(重量/重量)的聚磷腈和3%(重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)与有机溶剂混合,以获得反应混合物;和在100℃至250℃的温度下在熔体喷丝头中对反应混合物纺丝和拉伸,以获得阻燃纤维。

[0054] 本公开的另一个实施方式提供了制备阻燃纤维的方法,其包括:将92%(重量/重量)的聚磷腈和8%(重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMP)和有机溶剂混合,以获得反应混合物;和在100℃至250℃的温度下在熔体喷丝头中对反应混合物纺丝和拉伸,以获得阻燃纤维。

[0055] 本公开的又一个实施方式提供了制备阻燃纤维的方法,其包括:将90%(重量/重量)的聚磷腈和10%(重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMP)和有机溶剂混合,以获得反应混合物;和在100℃至250℃的温度下在熔体喷丝头中对反应混合物纺丝和拉伸,以获得阻燃纤维。

[0056] 本公开的方法中使用的有机溶剂的非限制性实例有萘烷(decaline)、THF、矿物油、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、三氟乙醇、氯仿、二氯甲烷、或它们的混合物。

[0057] 用于熔体纺丝根据本公开的纤维的熔体喷丝头的非限制性实例有Ventures and Consultancy Bradford Limited所制造的型号。

[0058] 从喷丝头出来的纤维被引导通过长度为约2.5米的冷却塔。

[0059] 在本公开的实施方式中,聚磷腈(PPZ)和超高分子量聚乙烯(UHMPE)通过溶液共混或通过在惰性气氛下的熔体混合方法来混合。

[0060] 在本公开的另一个实施方式中,PPZ和UHMPE按重量计以88:12至97:3的比率混合,并且所述混合通过溶液共混、冷冻研磨或在惰性气氛下的熔体混合方法进行。

[0061] 根据本公开的熔体纺丝在各种压力和约60℃至250℃的温度下进行,以使得聚合物可在低于聚合物的降解温度下被加工。

[0062] 根据本公开使用的聚磷腈(PPZ)的非限制性实例选自饱和脂族、不饱和脂族、芳氧基衍生物、氟代烷氧基衍生物、或它们的混合物。聚磷腈的制备中使用的芳氧基衍生物通常具有C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>的碳原子。氟代烷氧基衍生物通常使用具有C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>的碳原子的氟代醇制备。

[0063] 本公开中使用的聚磷腈通过六氯磷腈三聚体的热开环聚合、然后用适宜的有机部分进行亲核取代来合成,如Allcock等人在J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 4216中所报道。制备了具有氟代烷氧基和烯丙基苯氧基作为侧基的多种PPZ共聚物并用来牵伸纤维,所述纤维通过经溶液流延适当地分散UHMPE而添加UHMPE作为添加剂。表征所得聚合物并熔体纺丝以牵伸纤维。

[0064] 在本公开的实施方式中,可在50℃至150℃的温度下制备阻燃可拉伸纤维。

[0065] 本公开还提供了阻燃纤维,其包含:88%至97% (重量/重量)的基质和3%至12% (重量/重量)的添加剂;其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ),并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。

[0066] 本公开的实施方式提供了阻燃纤维,其包含:88%至97% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)和3%至12% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ)。

[0067] 本公开的另一个实施方式提供了阻燃纤维,其包含:91% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE);和9% (重量/重量)的聚磷腈。

[0068] 本公开的又一个实施方式提供了阻燃纤维,其包含:88%至97% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ)和3%至12% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)。

[0069] 本公开的另一个实施方式提供了阻燃纤维,其包含:97% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ);和3% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)。

[0070] 本公开的再一个实施方式提供了阻燃纤维,其包含:92% (重量/重量)的聚磷腈(PPZ);和8% (重量/重量)的超高分子量聚乙烯(UHMPE)。

[0071] 本公开的另一个实施方式提供了阻燃纤维,其在高达300℃至高达400℃的范围内具有热稳定性。

[0072] 本公开还提供了根据本公开制得的阻燃纤维用于各种工业和医学目的中的用途。本公开的阻燃纤维具有各种各样的应用,少许此类应用为如下:(a)本公开的阻燃纤维可广泛地用于国防装备如坦克、装甲车、防割夹克、防割手套,以赋予良好的温度适应性;(b)本公开的阻燃纤维也可用于复合材料领域中,如用于航空航天复合材料、用于军舰的绳索、渔网、对抗风浪的海洋网箱、运动设备和建设项目;(c)本公开的阻燃纤维可用于飞机内饰、家居内饰、船舶内饰、旅馆内饰、公共娱乐中心的内饰、任何移动系统的内饰中的独立应用;(d)本公开的阻燃纤维还用于防弹背心、夹克、服装、头盔和板的制造中;(e)本公开的阻燃纤维可结合到现有聚合物材料中以使其从易燃转变为不易燃的复合材料。

[0073] 根据本公开制得的阻燃纤维具有光滑的织构、良好的阻燃性以及改进的可牵伸性、耐久性和热稳定性,可用于各种各样的工业和医学应用中。

[0074] 在实施方式中,本公开的阻燃纤维的拉伸强度随作为基质所采用的UHMPE/PPZ的分子量及此外作为添加剂所采用的PPZ/UHMPE的量的改变而改变。

[0075] 基于UHMPE/PPZ的纤维的高熔体粘度和不良加工性的起源可追溯到高分子量聚合物链的缠结。高缠结密度赋予在最终用途应用中的优异的力学性质,但其导致加工过程中熔体中聚合物链的受限的运动性。因此,降低UHMPE的缠结密度和增加PPZ的熔体稳定性可产生具有提高的流动特性的可加工性良好的纤维及其完全熔合的产物。此贡献中报道的策略基于的是防止聚合物链在溶液共混过程中变得缠结并因此在UHMPE中产生独特的新生形



态 (nascent morphology)。流变学实验证明,通过使用弹性体聚磷腈作为UHMPE基质中的添加剂和通过使用UHMPE作为PPZ基质的添加剂,可能产生具有独特的解缠结形态的超高分子量聚乙烯和具有独特形态的聚磷腈,所述聚磷腈有着足够的熔体强度和流动性以从其牵伸纤维。例如,向UHMPE基质中加入12Phr (每一百份树脂的份数) PPZ和向PPZ基质中加入10Phr (每一百份树脂的份数) UHMPE。超过上述组成的分散剂的Phr数将导致主要基质的固有性质的损失。因此,鉴于未来的应用,上述组成对于纤维牵伸来说是最佳的。最佳缠结密度将正面影响流动和因此材料的可加工性,如通过压塑片材制备和纤维牵伸所证实。随后在熔融温度( $T_m$ )以上加热导致聚合物链的逐渐缠结和完全熔合的无晶界产物的形成。

[0076] 根据本公开制得的纤维的物理形状的非限制性实例有具有均匀直径的环形纤维、圆形、三叶形、中空、平椭圆、椭圆形到圆形、三角形(圆边)、狗骨、纵向小叶状、Y形、带状、圆形(纵向锯齿)。

[0077] 制备根据本公开的阻燃纤维的一般方案:

[0078] 二氯聚磷腈弹性体的制备:在250℃的烘箱中进行六氯磷腈三聚体的热开环聚合,如Allcock, H.R. 等人在Am. Chem. Soc. 1965, 87, 4216中所报道。

[0079] 亲核取代PPZ的制备:取二氯聚磷腈到含THF的三颈烧瓶中,在惰性气氛下分别通过滴液漏斗向其中逐滴加入三氟乙醇、八氟戊醇和烯丙基苯酚的钠盐并搅拌约24小时。将所得物质倒入水中以收集弹性体并然后在真空烘箱中干燥。

[0080] 基质和添加剂的混合:88%至97% (重量/重量)的基质和3%至12% (重量/重量)的添加剂,其中所述基质和添加剂中的每一种独立地选自超高分子量聚乙烯(UHMPE)和聚磷腈(PPZ);并且其中,当基质为UHMPE时,添加剂为PPZ,而当基质为PPZ时,添加剂为UHMPE。将具有三氟乙氧基、八氟戊氧基和烯丙基苯氧基的UHMPE/PPZ基质与作为添加剂的PPZ/UHMPE混合。所述基质和添加剂通过溶液混合来混合。采用的溶剂为萘烷(decaline)和THF。其后通过冷冻研磨混合溶解后的聚合物并在300℃下使用压缩模塑流延成膜。

[0081] 旋转流变学:通过AR.G2型旋转流变仪在室温( $27 \pm 2^\circ\text{C}$ )下表征纯UHMPE和纯PPZ、如上所述制得的UHMPE和PPZ组合物的膜的粘度和流动性质。在所有测试中,采用的锥和板几何形状具有25mm的直径和 $2^\circ$ 的锥角。将膜的一段切成小圆片并置于锥和板几何形状之间,在这里,其被熔化并测量粘度随剪切速率的变化。

[0082] 熔体纺丝:通过使用120℃至250℃的纺丝温度在Ventures and Consultancy Bradford Limited制造的熔体喷丝头中纺制UHMPE和PPZ的各种组合物的纤维并拉伸。从喷丝头出来的纤维被引导通过长度为2.5m的冷却塔。从冷却塔,纤维绕逆转辊被传送到拉伸辊。

[0083] 在本公开的另一个实施方式中,基于PPZ的纤维的LOI (极限氧指数)值随PPZ上反应性侧基的变化和添加剂(UHMPE)的量而异。

[0084] 在本公开的又一个实施方式中,基于UHMPE的纤维的LOI值随UHMPE上反应性侧基的变化和添加剂(PPZ)的量而异。

[0085] 实施例

[0086] 下面的实施例为了示意本公开而给出,不应理解为限制本发明的范围。应理解,前面的一般描述和后面的详细描述均仅是示例性和说明性的并且意在提供对本发明主题的进一步说明。

**[0087] 实施例1**

[0088] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体 (20.0克, 0.055摩尔) 到含干燥的THF (400ml) 的三颈烧瓶 (3.0升) 中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇 (26.4克, 0.264摩尔)、八氟戊醇 (11.49克, 0.0495摩尔)、烯丙基苯酚 (2.21克, 0.0165摩尔) 的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后, 将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0089] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的苯烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以97/3 (重量/重量) 的UHMPE/PPZ比例混合, 其后通过冷冻研磨混合, 在300℃下使用压缩模塑流延成膜并表征, 最后在200℃下将混合物熔体纺丝成纤维。

**[0090] 实施例2**

[0091] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体 (20.0克, 0.055摩尔) 到含干燥的THF (400ml) 的三颈烧瓶 (3.0升) 中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇 (26.4克, 0.264摩尔)、八氟戊醇 (11.49克, 0.0495摩尔)、烯丙基苯酚 (2.21克, 0.0165摩尔) 的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后, 将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0092] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的苯烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以88/12 (重量/重量) 的UHMPE/PPZ比例混合, 其后通过冷冻研磨混合, 在280℃下使用压缩模塑流延成膜并表征, 最后在190℃下将混合物熔体纺丝成纤维。

**[0093] 实施例3**

[0094] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体 (20.0克, 0.055摩尔) 到含干燥的THF (400ml) 的三颈烧瓶 (3.0升) 中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇 (26.4克, 0.264摩尔)、八氟戊醇 (11.49克, 0.0495摩尔)、烯丙基苯酚 (2.21克, 0.0165摩尔) 的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后, 将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0095] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的苯烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以91/9 (重量/重量) 的UHMPE/PPZ比例混合, 其后通过冷冻研磨混合, 在300℃下使用压缩模塑流延成膜并表征, 最后在200℃下将混合物熔体纺丝成纤维。

**[0096] 实施例4**

[0097] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体 (20g) 到含干燥的THF (400ml) 的三颈烧瓶 (3升) 中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇 (26.4克, 0.264摩尔)、八氟戊醇 (11.49克, 0.0495摩尔)、烯丙基苯酚 (2.21克, 0.0165摩尔) 的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后, 将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0098] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的苯烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以88/12 (重量/重量) 的PPZ/UHMPE比例混合与UHMPE 8 (重量/重量%) 混合, 其后通过

冷冻研磨混合,在300℃下使用压缩模塑流延成膜并表征,最后在180℃下将混合物熔体纺丝成纤维。

[0099] 实施例5

[0100] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20g)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0101] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以97/3(重量/重量)的PPZ/UHMPE比例混合与UHMPE 8(重量/重量%)混合,其后通过冷冻研磨混合,在300℃下使用压缩模塑流延成膜并表征,最后在180℃下将混合物熔体纺丝成纤维。

[0102] 实施例6

[0103] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20g)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0104] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以92/8(重量/重量)的PPZ/UHMPE比例混合与UHMPE 8(重量/重量%)混合,其后通过冷冻研磨混合,在300℃下使用压缩模塑流延成膜并表征,最后在180℃下将混合物熔体纺丝成纤维。

[0105] 实施例7

[0106] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20g)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0107] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以90/10(重量/重量)的PPZ/UHMPE比例混合,其后通过冷冻研磨混合,在280℃下使用压缩模塑流延成膜并表征,最后在150℃下将混合物熔体纺丝成纤维。

[0108] 实施例8

[0109] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20.0克,0.055摩尔)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3.0升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯

丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0110] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以98/2(重量/重量)的UHMPE/PPZ比例混合,其后通过冷冻研磨混合。最后,该混合物不能够熔体纺丝,因为分散剂PPZ的Phr数不足以为UHMPE基质提供流动性。

[0111] 实施例9

[0112] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20.0克,0.055摩尔)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3.0升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0113] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以99/1(重量/重量)的UHMPE/PPZ比例混合,其后通过冷冻研磨混合。最后,该混合物不能够熔体纺丝,因为分散剂PPZ的Phr数不足以为UHMPE基质提供流动性。

[0114] 实施例10

[0115] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20.0克,0.055摩尔)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3.0升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0116] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以98/2(重量/重量)的PPZ/UHMPE比例混合,其后通过冷冻研磨混合。最后,该混合物不能够熔体纺丝,因为分散剂PPZ的Phr数不足以为PPZ基质提供流动性。

[0117] 实施例11

[0118] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20.0克,0.055摩尔)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3.0升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0119] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以51/49(重量/重量)的UHMPE/PPZ比例混合,其后通过冷冻研磨混合,在250℃下使用压缩模塑流延成膜并表征,最后在150℃下将混合物熔体纺丝成纤维。所产生的组合物本质上不混溶,因为分散相浓度饱和,并且纤维在其织构及其性质方面不均匀。

[0120] 实施例12

[0121] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20.0克,0.055摩尔)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3.0升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇

(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0122] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以50/50(重量/重量)的UHMPE/PPZ比例混合,其后通过冷冻研磨混合,在250℃下使用压缩模塑流延成膜并表征,最后在150℃下将混合物熔体纺丝成纤维。所产生的组合物本质上不混溶,因为分散相浓度饱和,并且纤维在其结构及其性质方面不均匀。

[0123] 实施例13

[0124] 取如通过所报道的方法制得的二氯聚磷腈弹性体(20.0克,0.055摩尔)到含干燥的THF(400ml)的三颈烧瓶(3.0升)中。在惰性气氛下于干燥的THF中分别制备三氟乙醇(26.4克,0.264摩尔)、八氟戊醇(11.49克,0.0495摩尔)、烯丙基苯酚(2.21克,0.0165摩尔)的钠盐。在惰性气氛下通过滴液漏斗向聚合物溶液中交替地逐滴加入所制得的氟代醇和烯丙基苯酚的钠盐并连续搅拌24小时。反应完成后,将整个物料倒入水中以提供取代的PPZ。在真空烘箱中于100℃、6-7mm Hg下干燥如此提供的PPZ 4小时。

[0125] 在分别作为UHMPE和PPZ的助溶剂的萘烷和THF中通过溶液混合将所制得的PPZ与UHMPE以51/49(重量/重量)的PPZ/UHMPE比例混合,其后通过冷冻研磨混合,在250℃下使用压缩模塑流延成膜并表征,最后在150℃下将混合物熔体纺丝成纤维。所产生的组合物本质上不混溶,因为分散相浓度饱和,并且纤维在其结构及其性质方面不均匀。

[0126] 实施例14

[0127] UHMPE、PPZ及它们的组合物的热性质:

[0128] 差示扫描量热法(DSC)是一种热分析技术,其中测量升高样品(3-5mg本发明的纤维)和参比物的温度所需的热量的差异随温度的变化。在整个实验中,使样品和参比物二者保持在几乎相同的温度下。通常,用于DSC分析的升温程序设计为使得样品架温度随时间线性升高。参比样品在待扫描的温度范围上具有明确的热容。差示扫描量热计(DSC)测量与材料中热转变相关的温度和热流。由此获得阻燃纤维的玻璃化转变温度和熔融温度。常见用途包括所研究材料的试验、选择、比较和最终性能评价、质量控制以及生产应用。表1中示出了纯UHMPE、纯PPZ及其不同的组合物的DSC结果。UHMPE的熔融温度在不同的组合物中不同。在混配UHMPE与3%至12重量%的PPZ后,DSC温谱图中仅出现一个尖锐的熔融峰,这可归因于单相形态的形成。图2和3中示出了纯PPZ和PPZ-UHMPE(92:8)组合物的DSC温谱图。纯PPZ的 $T_g$ 为~55摄氏度并在70℃附近观察到指示PPZ的非晶性质的宽熔融峰。熔融始于50℃并结束于130℃。在混配PPZ与3-12重量%作为添加剂的UHMPE后,DSC温谱图中仅在117℃附近出现一个尖锐的熔融峰,这可归因于单相形态的形成。这些特征表明,PPZ和UHMPE是相容的。

[0129] PPZ-UHMPE(92:8)的TG(热重)分析显示,从室温到300℃,无质量损失,故可以推断,这些组合物在至高300℃下是热稳定的。另外,实施例1-7的组合物显示,从室温到400℃,无质量损失,故可以推断,这些组合物在至高300℃下是热稳定的。所有组合物降解的发生始于约300℃并结束于500℃,最大降解速率在430-490℃下。发现800℃下成炭率为30%。

[0130] 纯PPZ的TG分析显示,从200℃至250℃有重量损失,这是由于截留的溶剂的缘故。

聚合物主链的分解始于300℃并结束于382℃,最大分解速率在320℃下。发现800℃下成炭率为55%,并且基于Krevelen方程,LOI为29.5%,如表1中所示。纯聚合物以及各种组合物的TG分析揭示了成炭率和LOI(极限氧指数)值随PPZ含量增加的一致增加,从而表明了成炭性与阻燃性之间的直接相关性。从下表1中示出的结果可得出结论,实施例1-7的组合物具有优异的阻燃和热性质,而实施例8、9和10的组合物不具有所期望的阻燃和热性质。由于不均匀的纤维形成或无纤维形成,故不能评估实施例11、12和13的阻燃和热性质。

[0131] 表1:纤维的阻燃和热性质

[0132]

组成	极限氧指数 (LOI)	玻璃化转变温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	熔融温度 (T <sub>m</sub> ) (°C)	T <sub>f</sub>	备注
UHMPE(100)	17.8	-	114	450	立即着火
PPZ(100)	29.5	-55	60	300	不着火
实施例 1: UHMPE(97) + PPZ (3)	25.0	35.1	104	413	不着火, 熔融
实施例 2: UHMPE(88) +	28.0	25.2	91	380	不着火, 熔融

[0133]

PPZ (12)					
实施例 3: UHMPE(91) + PPZ (9)	26.0	30	100	400	不着火, 熔 融
实施例 4: PPZ (88) + UHMPE (12)	24.0	-	109	400	不着火, 熔 融
实施例 5: PPZ (97) + UHMPE (3)	28.0	-	120	385	不着火, 熔 融
实施例 6: PPZ (92) + UHMPE (8)	26.0	-	117	400	不着火, 熔 融
实施例 7: PPZ (90) + UHMPE (10)	25.0	-	110	400	不着火, 熔 融
实施例 8: UHMPE(98) + PPZ (2)	18.5	-	115	455	着火
实施例 9: UHMPE(99) + PPZ (1)	18.0	-	114	450	着火
实施例 10: PPZ (98) + UHMPE (2)	28.0	-	122	381	不着火
实施例 11: UHMPE(51) + PPZ (49)	发生不混溶, 这导致不均匀的纤维形成				
实施例 12: UHMPE(50) + PPZ (50)	发生不混溶, 这导致不均匀的纤维形成				
实施例 13: PPZ (51) + UHMPE (49)	发生不混溶, 这导致不均匀的纤维形成				

[0134] 其中Tf为聚合物的流体温度, 其与聚合物分子量有着直接关系。

[0135] 实例15

[0136] UHMPE、PPZ及它们的组合物的力学性质：

[0137] 其是纤维强度最重要的单一指标。测定将纤维拉开所需的力以及断裂前纤维拉伸的程度。拉伸试验在Electro pulse 1000万能试验机上根据ASTM D-3822进行，拉伸试验的十字头速度为1mm/min。对每种组合物测试至少五个样品并将结果平均。从下表2中示出的结果可得出结论，实施例1-3的组合物具有优异的力学性质，而实施例8、9和10的组合物不具有所期望的力学性质。由于不均匀的纤维形成，故不能评估实施例11、12和13的力学性质。

[0138] 表2:纤维的力学性质

[0139]

组成	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 (GPa)	旦尼尔	直径 (cm)
实施例 1: UHMPE(97) + PPZ (3)	401	15.8	475	0.040
实施例 2: UHMPE(88) + PPZ (12)	390	16.0	468	0.055
实施例 3: UHMPE(91) + PPZ (9)	391	16.0	490	0.050
实施例 8: UHMPE(98) + PPZ (2)	无纤维形成			
实施例 9: UHMPE(99) + PPZ (1)	无纤维形成			
实施例 10: PPZ (98) + UHMPE (2)	无纤维形成			
实施例 11: UHMPE(51) + PPZ (49)	发生不混溶，这导致不均匀的纤维形成			
实施例 12: UHMPE(50) + PPZ (50)	发生不混溶，这导致不均匀的纤维形成			
实施例 13: PPZ (51) + UHMPE (49)	发生不混溶，这导致不均匀的纤维形成			

[0140] 实施例16

[0141] UHMPE、PPZ及它们的组合物的流变特性：

[0142] 不同组合物的储能模量和粘度随PPZ含量的增大而减小。然而，PPZ作为添加剂的9%组合物的储能模量( $G'$ ) 在28°C下保持约60GPa，该值对于UHMPE纤维在环境条件下的一般应用是足够的。图6中示出了纯UHMPE和UHMPE-PPZ组合物的蠕变曲线。对于纯UHMPE，不存在常见的粘弹性流动，而在PPZ的组合物中流动是一致的。如图6中所示，组合物中PPZ含量



越高,则表观粘度越低,此外,解缠结减少。PPZ弹性体的引入降低了UHMPE的粘度并改善了可加工性。本公开的UHMPE-PPZ组合物表现出改善的流变行为。PPZ给UHMPE提供了熔体粘弹性流动,并因此可以预期,UHMPE与PPZ可通过常规方法加工。此观察结果可不仅具有学术重要性而且具有工业重要性,并且主要是对于国防部门应用来说。另外,不同组合物的粘度和储能模量随PPZ中UHMPE含量的增大而增大,分别如图7和8中所示。发现纯PPZ的储能模量( $G'$ )为约100Pa,然而,仅仅通过向其中添加UHMPE,储能模量增大至700Pa。组合物的储能模量的该七倍增大赋予PPZ熔体以熔体稳定性,并且粘度数据也显示,在较高的应力下,PPZ和PPZ-UHMPE粘度彼此相当。

[0143] 虽然已结合其某些优选的实施方式相当详细地描述了本发明的主题,但其它实施方式也是可能的。因此,本公开的宗旨和范围不应局限于本文所包含的优选实施方式的描述。

[0144] 参考文献:

[0145] 1. "Compatibilizing effect of functionalized polyphosphazene on the properties of poly(phenylene oxide)/Vectra A blend system", S. Bose, C. K. Das, A. K. Saxena, A. Ranjan, Journal of Applied Polymer Science, DOI:10.1002/app.32912, (2010).

[0146] 2. "Synthesis and effect of polyphosphazenes on the thermal, mechanical and morphological properties of poly(etherimide)/thermotropic liquid crystalline polymer blend", S. Bose, N. Pramanik, C. K. Das, A. Ranjan, A. K. Saxena, Materials and Design 31, 1148-1155 (2010).

[0147] 3. "Effect of Modified MW CNT and Polyphosphazene Elastomer on the Properties of PES/LCP Blend System," S. Bose, M. Mukherjee, C. K. Das & A. K. Saxena, J. Nanoscience & Nanotechnology, 9 (2009) 1-10.

[0148] 4. "Effect of Polyphosphazene Elastomers on The Properties of Blends of Nylon 66 and a thermotropic liquid Crystalline Polymer (Vectra A 950)", S. Bose, M. Mukherjee, T. Rath, C. K. Das, A. K. Saxena, J. Reinf. Plast. Comp. 28 (2) (2009) 15.

[0149] 5. Allcock, H. R.; Kugel, R. L. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 4216.

[0150] 6. Joseph H. Magill; "Fiber or tape forming potential of polyphosphazenes" AD-A211458, US Army Research office, University of Pittsburgh, 1989.

[0151] 7. Mark, J. E., Allcock, H. R., West, R., Inorganic Polymers, 1<sup>st</sup> Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pg. 63, 1992.

[0152] 8. Allcock, H. R., Chemistry and Application of Polyphosphazenes, Wiley-Interscience, NJ, Ch. 1, pg. 23, 2002.

[0153] 9. Xiaoyan Zhang, Qiaoyu Dai, Xiaobin Huang, Xiaozhen Tang "Synthesis and Characterization of Novel Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyphosphazene Nanofibers", Solid State Sciences, 11 (2009) 1861.

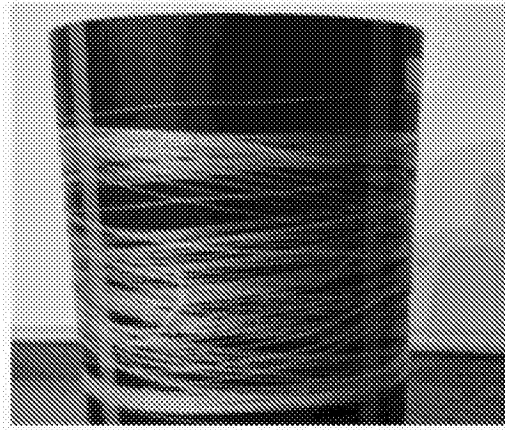
[0154] 10. Jianwei Fu, Zhimin Chen, Qun Xu, Jiafu Chen, Xiaobin Huang, Xiaozhen

Tang; "The production of porous carbon nanofibers from cross-linked polyphosphazene nanofibers" CA R B O N 49 (2011) 1033-1051

[0155] 11. Paolo Carampi, Maria Teresa Conconi, Silvano Lora, Anna Michela Menti, Silvia Baiguera, Silvia Bellin, Claudio Grandi, Pier Paolo Parnigotto, "Electrospun polyphosphazene nanofibers for in vitro rat endothelial cells proliferation", Journal of Biomedical Materials Research, Part A, DOI 10.1002/jbm.a.30999.

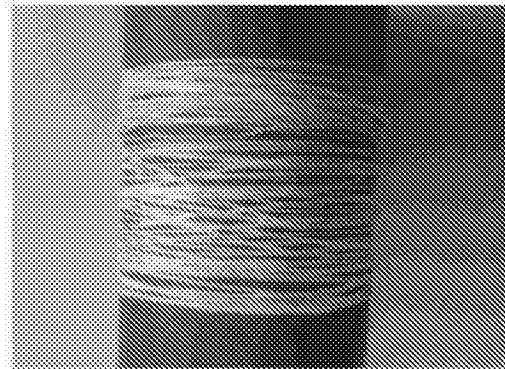
[0156] 12. Lakshmi S. Nair, Subhabrata Bhattacharya, Jared D. Bender, Yaser E. Greish, Paul W. Brown, Harry R. Allcock, and Cato T. Laurencin, "Fabrication and Optimization of Methylphenoxy Substitute Polyphosphazene Nanofibers for Biomedical Applications", Biomacromolecules, 2004, 5, 2212.

[0157] 13. Bhattacharya, Subhabrata, Kumbar, Sangamesh G., Khan, Yusuf M., Nair, Lakshmi S., Singh, Anurima, Krogman, Nick R., Brown, Paul W., Allcock, Harry R., Laurencin, Cato T., "Biodegradable Polyphosphazene-Nanohydroxyapatite Composite Nanofibers: Scaffolds for Bone Tissue Engineering", Journal of Biomedical Nanotechnology, Volume 5, Number 1, February 2009, pp. 69-75 (7)



基于 UHMPE 的熔体纺丝阻燃纤维

图1 (a)



基于 PPZ 的熔体纺丝阻燃纤维

图1 (b)

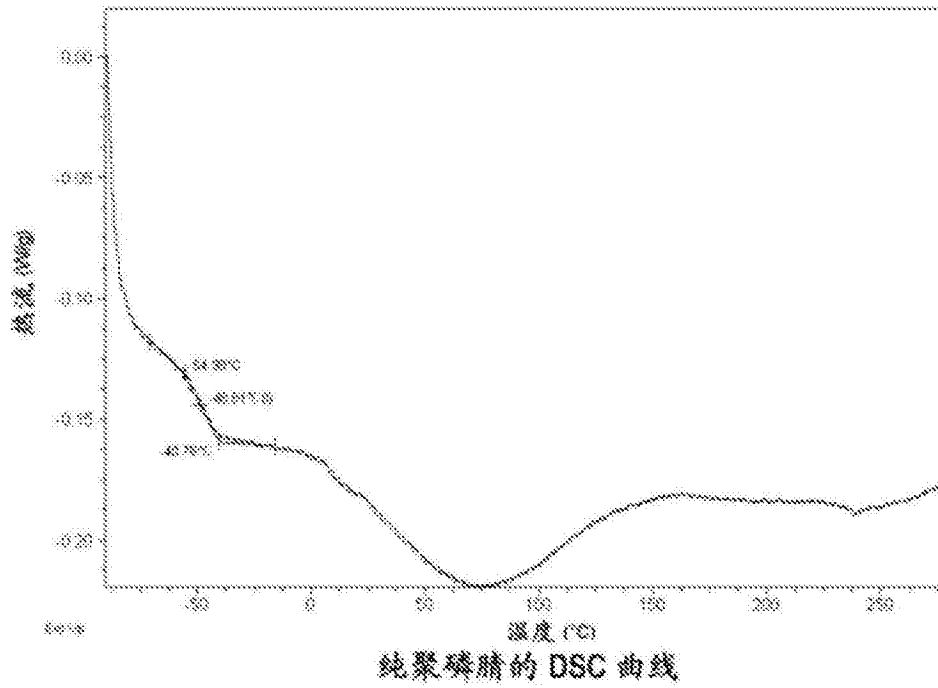


图2

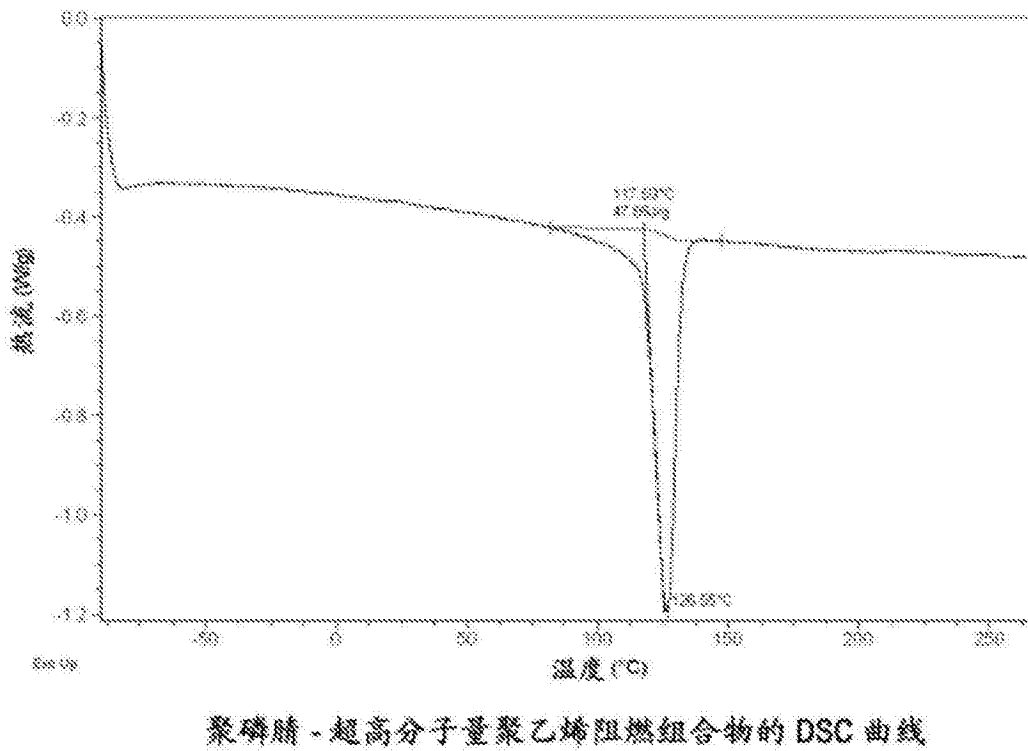
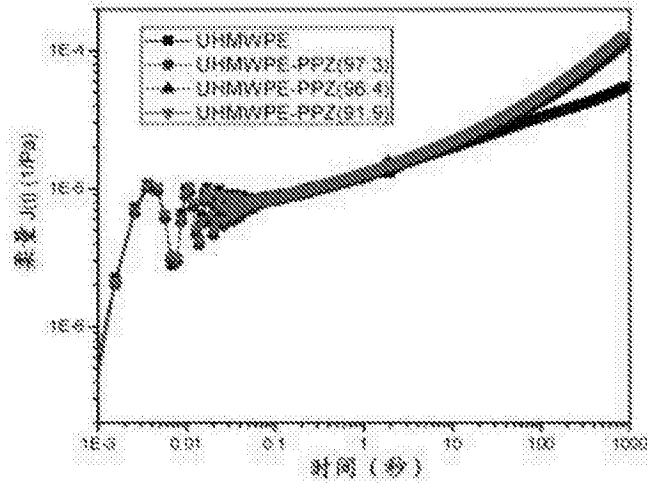
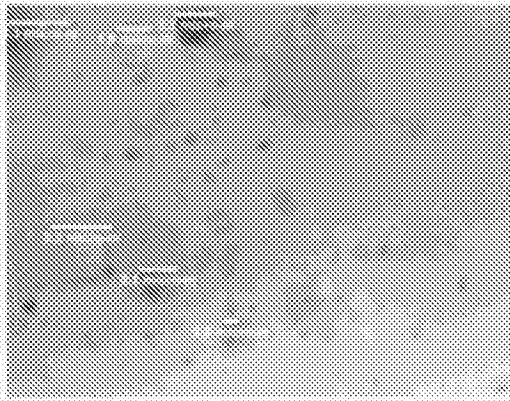


图3



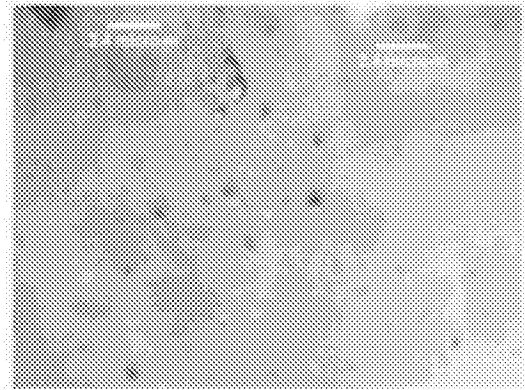
(UHMPE (基质)-PPZ (添加剂)) 组合物的蠕变行为

图4



(a)

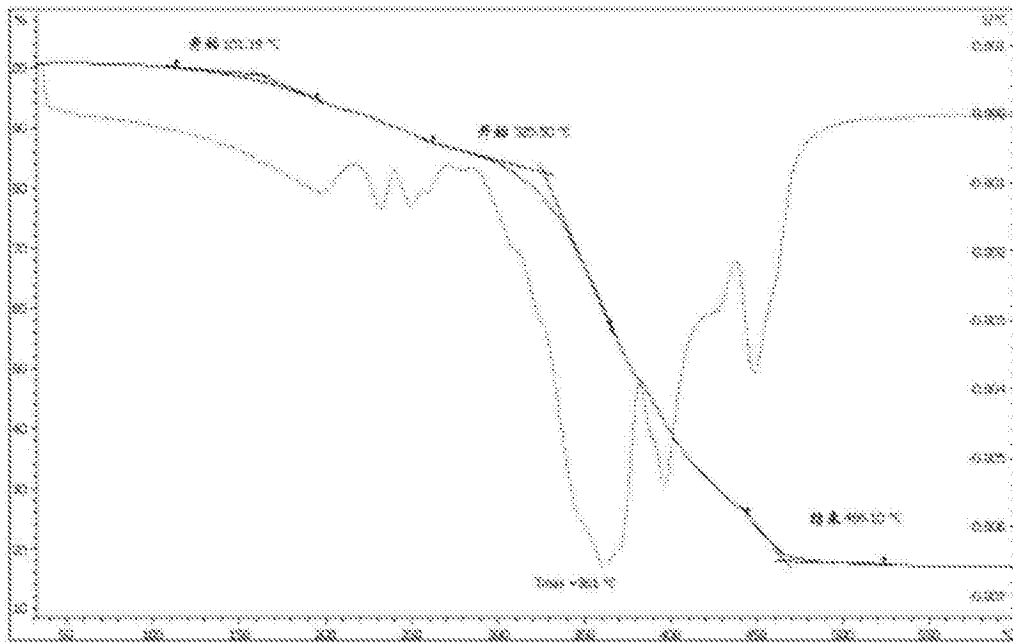
组合物 (UHMPE-88%-PPZ-12%) 在流动条件下的流变显微图像



(b)

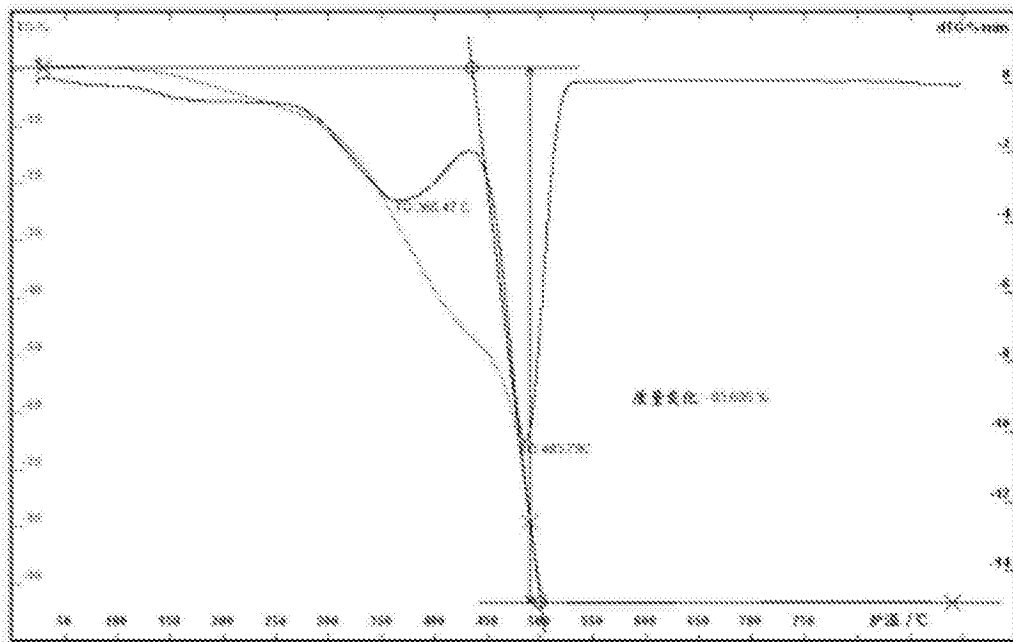
组合物 (UHMPE-91%-PPZ-9%) 在流动条件下的流变显微图像

图5



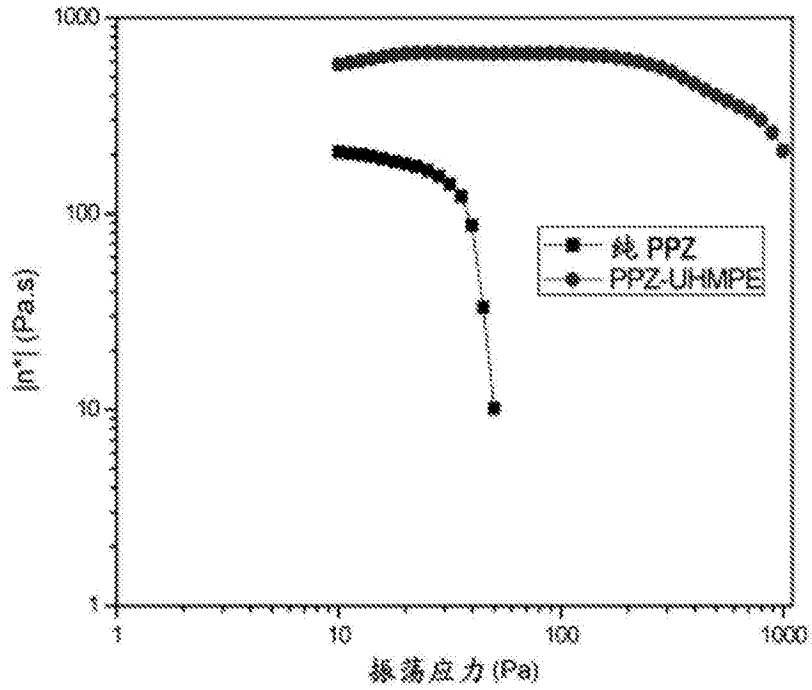
纯聚磷腈的 TGA 曲线

图6 (a)



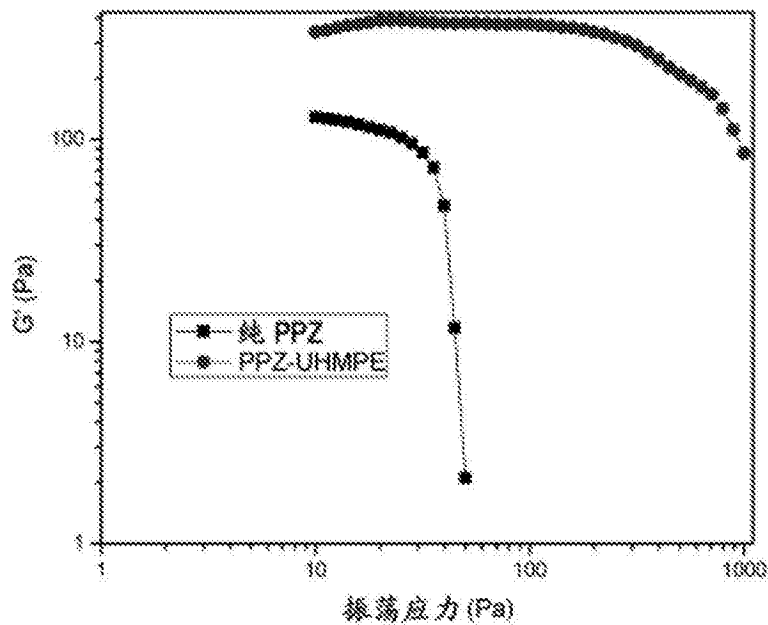
聚磷腈(基质)-超高分子量聚乙烯(添加剂)阻燃组合物的 TGA 曲线

图6 (b)



纯聚磷腈和聚磷腈(基质)-超高分子量聚乙烯(添加剂)阻燃组合物的粘度

图7



纯聚磷腈和聚磷腈(基质)-超高分子量聚乙烯(添加剂)阻燃组合物的储能模量

图8