



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105037997 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510403847. 9

CO8K 3/38(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 07. 10

CO8K 5/098(2006. 01)

(71) 申请人 江苏理工学院

CO8K 5/09(2006. 01)

地址 213001 江苏省常州市钟楼区中吴大道
1801 号

B29C 47/92(2006. 01)

(72) 发明人 周健

(74) 专利代理机构 常州市江海阳光知识产权代
理有限公司 32214

代理人 孙晓晖

(51) Int. Cl.

CO8L 27/06(2006. 01)

CO8L 91/06(2006. 01)

CO8K 13/06(2006. 01)

CO8K 5/12(2006. 01)

CO8K 5/523(2006. 01)

CO8K 3/22(2006. 01)

CO8K 3/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

无卤阻燃 TPVC 材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无卤阻燃 TPVC 材料及其制备方法,该无卤阻燃 TPVC 材料是由下述重量份的组分制成:PVC 树脂 100 份,增塑剂 50~100 份,热稳定剂 5~10 份,润滑剂 2~4 份以及无卤阻燃剂 40~100 份;增塑剂由对苯二甲酸二辛酯、环氧脂肪酸甲酯、磷酸二苯一异辛酯以及氯化石蜡按照 100:(10~20):(100~50):(5~15) 的重量比组成;无卤阻燃剂由活性氢氧化镁、微胶囊红磷、三氧化二锑、硼酸锌按照 100:(10~20):(5~15):(5~15) 的重量比组成。本发明的无卤阻燃 TPVC 材料具有较好的阻燃性能和力学性能,而且属于对人体和环境无害的绿色环保材料。

1. 一种无卤阻燃 TPVC 材料,其特征在于它是由下述重量份的组分制成:PVC 树脂 100 份,增塑剂 50 ~ 100 份,热稳定剂 5 ~ 10 份,润滑剂 2 ~ 4 份以及无卤阻燃剂 40 ~ 100 份。

2. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 TPVC 材料,其特征在于:所述的增塑剂由对苯二甲酸二辛酯、环氧脂肪酸甲酯、磷酸二苯一异辛酯以及氯化石蜡按照 100 : (10 ~ 20) : (100 ~ 50) : (5 ~ 15) 的重量比组成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的无卤阻燃 TPVC 材料,其特征在于:所述的无卤阻燃剂由活性氢氧化镁、微胶囊红磷、三氧化二锑、硼酸锌按照 100 : (10 ~ 20) : (5 ~ 15) : (5 ~ 15) 的重量比组成。

4. 根据权利要求 3 所述的无卤阻燃 TPVC 材料,其特征在于:所述的活性氢氧化镁由 1450 目 ~ 2500 目的氢氧化镁经硅烷偶联剂处理得到,氢氧化镁与硅烷偶联剂的重量比为 100 : (1.5 ~ 3.3)。

5. 一种无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法,其特征在于具有以下步骤:

①按照下述重量份称取 PVC 树脂、增塑剂、热稳定剂、润滑剂以及无卤阻燃剂,待用:PVC 树脂 100 份,增塑剂 50 ~ 100 份,热稳定剂 5 ~ 10 份,润滑剂 2 ~ 4 份以及无卤阻燃剂 40 ~ 100 份;

②先将 PVC 树脂倒入转速为 1000 转 / 分钟 ~ 1500 转 / 分钟的高速混合机中混合至 80℃ ~ 85℃,使 PVC 树脂发生膨胀;然后将增塑剂倒入高速混合机中继续混合 5min ~ 10min,使增塑剂完全被 PVC 树脂所吸收;接着将热稳定剂、润滑剂以及无卤阻燃剂倒入高速混合机中继续混合,直至混合所产生的摩擦热使得混合物料的温度达到 90℃ ~ 95℃,出料冷却;

③将冷却后的混合物料送入到双螺杆挤出机中熔融挤出,所挤出的条料经水槽冷却、牵引进入切粒机造粒,即得无卤阻燃 TPVC 材料。

6. 根据权利要求 5 所述的无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法,其特征在于:步骤①中所述的增塑剂由对苯二甲酸二辛酯、环氧脂肪酸甲酯、磷酸二苯一异辛酯以及氯化石蜡按照 100 : (10 ~ 20) : (100 ~ 50) : (5 ~ 15) 的重量比组成。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法,其特征在于:步骤①中所述的无卤阻燃剂由活性氢氧化镁、微胶囊红磷、三氧化二锑、硼酸锌按照 100 : (10 ~ 20) : (5 ~ 15) : (5 ~ 15) 的重量比组成。

8. 根据权利要求 7 所述的无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法,其特征在于:所述的活性氢氧化镁由 1450 目 ~ 2500 目的氢氧化镁经硅烷偶联剂处理得到,氢氧化镁与硅烷偶联剂的重量比为 100 : (1.5 ~ 3.3),具体方法如下:先将 1450 目 ~ 2500 目的氢氧化镁倒入高速混合机中混合,高速混合机的转速为 1000 转 / 分钟 ~ 1500 转 / 分钟,混合时间为 8min ~ 15min,待高速混合所产生的摩擦热使得物料的温度达到 90℃ ~ 100℃时,将硅烷偶联剂倒入高速混合机中继续混合 5min ~ 10min,直至硅烷偶联剂均匀包覆在氢氧化镁表面后出料即得。

9. 根据权利要求 8 所述的无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法,其特征在于:步骤③中,双螺杆挤出机各区的温度为: $T_1=90 \sim 100^\circ\text{C}$, $T_2=100 \sim 110^\circ\text{C}$, $T_3=110 \sim 120^\circ\text{C}$, $T_4=120 \sim 130^\circ\text{C}$, $T_5=130 \sim 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{模头}}=130 \sim 140^\circ\text{C}$ 。

10. 根据权利要求 5 或 6 所述的无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法,其特征在于:步骤③

中,双螺杆挤出机各区的温度为: $T_1=90 \sim 100^\circ\text{C}$, $T_2=100 \sim 110^\circ\text{C}$, $T_3=110 \sim 120^\circ\text{C}$, $T_4=120 \sim 130^\circ\text{C}$, $T_5=130 \sim 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{模头}}=130 \sim 140^\circ\text{C}$ 。

无卤阻燃 TPVC 材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子复合材料及其制备方法,具体涉及一种无卤阻燃 TPVC 材料及其制备方法。

背景技术

[0002] PVC 是一种常用的通用塑料,其具有来源广、价格低廉、强度高、耐腐蚀性等优点,被广泛用于建筑、化工、医疗器械等领域,特别是在 PVC 弹性体(简称 TPVC)制造及应用领域日趋广泛。其主要原因是 TPVC 制造便利、成型加工容易、弹性好、耐低温型好、耐老化,有取代传统橡胶制造与加工的趋势。

[0003] 现有的 TPVC 材料存在的问题主要包括:(1)在制造 TPVC 材料的过程中需要添加大量的增塑剂,而绝大多数增塑剂都属于易燃物质,从而导致 TPVC 材料易燃性增加;(2)采用的增塑剂主要为邻苯二甲酸酯类,这类增塑剂对人体有害;(3)添加了阻燃剂的 TPVC 材料的力学性能大大降低。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于解决上述问题,提供一种对人体和环境无害、且阻燃性能与力学性能均较好的无卤阻燃 TPVC 材料。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法。

[0006] 实现本发明目的之一的技术方案是:一种无卤阻燃 TPVC 材料,它是由下述重量份的组分制成:PVC 树脂 100 份,增塑剂 50 ~ 100 份,热稳定剂 5 ~ 10 份,润滑剂 2 ~ 4 份以及无卤阻燃剂 40 ~ 100 份。

[0007] 所述的 PVC 树脂为聚合度较高的 SG-3 型、S-2500 型或者 S-2700 型 PVC 树脂。

[0008] 所述的增塑剂由对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、环氧脂肪酸甲酯、磷酸二苯一异辛酯(DPOP)以及氯化石蜡按照 100 : (10 ~ 20) : (100 ~ 50) : (5 ~ 15) 的重量比组成。

[0009] 所述的热稳定剂为钙锌复合稳定剂。

[0010] 所述的润滑剂由硬脂酸钙、硬脂酸以及聚乙烯蜡按照 1 : 1.1 : 1 的重量比组成。

[0011] 所述的无卤阻燃剂由活性氢氧化镁、微胶囊红磷、三氧化二锑、硼酸锌按照 100 : (10 ~ 20) : (5 ~ 15) : (5 ~ 15) 的重量比组成。

[0012] 所述的活性氢氧化镁由 1450 目 ~ 2500 目的氢氧化镁经硅烷偶联剂处理得到,氢氧化镁与硅烷偶联剂的重量比为 100 : (1.5 ~ 3.3)。

[0013] 实现本发明另一目的的技术方案是:一种无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法,具有以下步骤:

①按照下述重量份称取 PVC 树脂、增塑剂、热稳定剂、润滑剂以及无卤阻燃剂,待用:PVC 树脂 100 份,增塑剂 50 ~ 100 份,热稳定剂 5 ~ 10 份,润滑剂 2 ~ 4 份以及无卤阻燃剂 40 ~ 100 份;

②先将 PVC 树脂倒入转速为 1000 转/分钟 ~ 1500 转/分钟的高速混合机中混合

至 80℃~85℃,使 PVC 树脂发生膨胀;然后将增塑剂倒入高速混合机中继续混合 5min~10min,使增塑剂完全被 PVC 树脂所吸收;接着将热稳定剂、润滑剂以及无卤阻燃剂倒入高速混合机中继续混合,直至混合所产生的摩擦热使得混合物料的温度达到 90℃~95℃,出料冷却;

③将冷却后的混合物料送入到双螺杆挤出机中熔融挤出,所挤出的条料经水槽冷却、牵引进入切粒机造粒,即得无卤阻燃 TPVC 材料。

[0014] 所述的 PVC 树脂为聚合度较高的 SG-3 型、S-2500 型或者 S-2700 型 PVC 树脂。

[0015] 所述的增塑剂由对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、环氧脂肪酸甲酯、磷酸二苯一异辛酯(DPOP)以及氯化石蜡按照 100:(10~20):(100~50):(5~15)的重量比组成。

[0016] 所述的热稳定剂为钙锌复合稳定剂。

[0017] 所述的润滑剂由硬脂酸钙、硬脂酸以及聚乙烯蜡按照 1:1.1:1 的重量比组成。

[0018] 所述的无卤阻燃剂由活性氢氧化镁、微胶囊红磷、三氧化二锑、硼酸锌按照 100:(10~20):(5~15):(5~15)的重量比组成。

[0019] 所述的活性氢氧化镁由 1450 目~2500 目的氢氧化镁经硅烷偶联剂处理得到,氢氧化镁与硅烷偶联剂的重量比为 100:(1.5~3.3),具体方法如下:先将 1450 目~2500 目的氢氧化镁倒入高速混合机中混合,高速混合机的转速为 1000 转/分钟~1500 转/分钟,混合时间为 8min~15min,待高速混合所产生的摩擦热使得物料的温度达到 90℃~100℃时,将硅烷偶联剂倒入高速混合机中继续混合 5min~10min,直至硅烷偶联剂均匀包覆在氢氧化镁表面后出料即得。

[0020] 上述步骤③中,双螺杆挤出机各区的温度为: $T_1=90\sim 100^\circ\text{C}$, $T_2=100\sim 110^\circ\text{C}$, $T_3=110\sim 120^\circ\text{C}$, $T_4=120\sim 130^\circ\text{C}$, $T_5=130\sim 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{模头}}=130\sim 140^\circ\text{C}$ 。

[0021] 本发明具有的积极效果:(1)本发明的无卤阻燃 TPVC 材料采用对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、环氧脂肪酸甲酯、磷酸二苯一异辛酯(DPOP)以及氯化石蜡按照 100:(10~20):(100~50):(5~15)的重量比组成增塑体系;其中,DOTP 为环保型的对苯二甲酸酯类增塑剂,用其替代对人体有害的邻苯二甲酸酯类增塑剂使得本发明的无卤阻燃 TPVC 材料属于绿色环保材料;而环氧脂肪酸甲酯不仅能够提高 TPVC 材料的耐寒性,即使 TPVC 材料在低温下保持良好的弹性,同时还能够起到辅助热稳定作用;而 DPOP 与 PVC 树脂具有较好的相容性,从而能够防止其它增塑剂在低温下析出或渗出,而且还具有一定的阻燃效果;而氯化石蜡的加入可以进一步起到协同阻燃的作用,但其用量不能较多,否则容易在 TPVC 中析出而影响其作用。很显然,本发明的增塑体系不仅具有较好的环保型,而且具有较好的增塑效果、耐低温性、协同热稳定性、协同阻燃性以及与 PVC 较好的相容性,最终得到性能优异的无卤阻燃 TPVC 材料。(2)本发明的无卤阻燃 TPVC 材料采用无毒的钙锌复合稳定剂,进一步保证了该材料符合欧盟颁布的《ROHS》相关环保指令要求。(3)本发明的无卤阻燃 TPVC 材料采用价格低廉的氢氧化镁、微胶囊红磷、三氧化二锑以及硼酸锌按照 100:(10~20):(5~15):(5~15)的重量比组成阻燃体系,该阻燃体系不仅具有成本低、环保无毒等特点,而且具有良好的阻燃协同作用(高阻燃性和消烟性),特别是能够与部分 DPOP 和部分氯化石蜡一起具有阻燃协同作用,最关键的是,该阻燃体系能够保证制得的 TPVC 材料保持较好的力学性能(拉伸强度、断裂伸长率)和成型加工性能。(4)本发明的无卤阻燃 TPVC 材料采用硬脂酸钙、硬脂酸以及聚乙烯蜡按照 1:1.1:1 的重量比组成润滑体系,该润滑体系

对 TPVC 材料兼有恰当的内、外润滑作用,保证 TPVC 材料具有良好的成型加工性和制品表面的光滑性。

具体实施方式

[0022] (实施例 1)

本实施例的无卤阻燃 TPVC 材料由下述重量的组分制成：

100kg 的 SG-3 型 PVC 树脂。

[0023] 作为增塑剂的 30kg 对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、4.5kg 环氧脂肪酸甲酯、22.5kg 磷酸二苯一异辛酯(DPOP) 以及 3kg 氯化石蜡。

[0024] 6kg 的钙锌复合稳定剂。

[0025] 作为润滑剂的 1kg 硬脂酸钙、1.1kg 硬脂酸以及 1kg 聚乙烯蜡。

[0026] 作为无卤阻燃剂的 50kg 活性氢氧化镁、6kg 微胶囊红磷、4kg 三氧化二锑以及 5kg 硼酸锌。

[0027] 上述无卤阻燃 TPVC 材料的制备方法具有以下步骤：

①按照上述重量份称取 SG-3 型 PVC 树脂、对苯二甲酸二辛酯、环氧脂肪酸甲酯、磷酸二苯一异辛酯、氯化石蜡、钙锌复合稳定剂、硬脂酸钙、硬脂酸、聚乙烯蜡、活性氢氧化镁、微胶囊红磷、三氧化二锑以及硼酸锌待用；

其中活性氢氧化镁的制备过程如下：将 150kg 的 1450 目~2500 目的氢氧化镁入高速混合机中混合,在 1200 转/分钟的转速下混合 10min,待高速混合所产生的摩擦热使得物料的温度达到 95℃时(这时除去氢氧化镁中吸湿的水分),将 3kg 的硅烷偶联剂倒入高速混合机中继续混合 8min,直至硅烷偶联剂均匀包覆在氢氧化镁表面后出料即得。

[0028] ②先将 PVC 树脂倒入转速为 1200 转/分钟的高速混合机中混合至 85℃,使 PVC 树脂发生膨胀；然后将对苯二甲酸二辛酯、环氧脂肪酸甲酯、磷酸二苯一异辛酯以及氯化石蜡倒入高速混合机中继续混合 8min,使增塑剂完全被 PVC 树脂所吸收；接着将钙锌复合稳定剂、硬脂酸钙、硬脂酸、聚乙烯蜡、活性氢氧化镁、微胶囊红磷、三氧化二锑以及硼酸锌倒入高速混合机中继续混合,直至混合所产生的摩擦热使得混合物料的温度达到 95℃后,出料冷却；

③将冷却后的混合物料送入到双螺杆挤出机中熔融挤出,所挤出的条料经水槽冷却、牵引进入切粒机造粒,即得无卤阻燃 TPVC 材料。

[0029] 双螺杆挤出机各区的温度为： $T_1=90 \sim 100^\circ\text{C}$, $T_2=100 \sim 110^\circ\text{C}$, $T_3=110 \sim 120^\circ\text{C}$, $T_4=120 \sim 130^\circ\text{C}$, $T_5=130 \sim 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{模头}}=130 \sim 140^\circ\text{C}$ 。

[0030] (实施例 2 ~ 实施例 6)

各实施例的制备方法与实施例 1 相同,不同之处在于无卤阻燃 TPVC 材料的配方,具体见表 1。

[0031] 表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
PVC 树脂	SG-3 型 100kg	SG-3 型 100kg	SG-3 型 100kg	S-2500 型 100kg	S-2500 型 100kg	S-2500 型 100 kg
DOTP	30kg	30kg	30kg	30kg	30kg	30kg
环氧脂肪酸甲酯	4.5kg	5kg	4kg	4.5kg	6kg	3kg
DPOP	22.5kg	20kg	25kg	22.5kg	15kg	15kg
氯化石蜡	3kg	4kg	2kg	3kg	4.5kg	1.5kg

钙锌复合稳定剂	6kg	6kg	6kg	6kg	6kg	6kg
硬脂酸钙	1kg	1kg	1kg	1kg	1kg	1kg
硬脂酸	1.1kg	1.1kg	1.1kg	1.1kg	1.1kg	1.1kg
聚乙烯蜡	1kg	1kg	1kg	1kg	1kg	1kg
活性氢氧化镁	50kg	50kg	60kg	60kg	60kg	60kg
微胶囊红磷	6kg	6kg	6kg	9kg	8kg	6kg
三氧化二锑	4kg	4kg	4kg	8kg	8kg	8kg
硼酸锌	5kg	6kg	6kg	6kg	8kg	6kg

[0032] (应用例)

将实施例 1 ~ 实施例 6 制得的无卤阻燃 TPVC 材料采用模压成型和制样, 并按国家标准对该标准试样进行力学性能和阻燃性能测试, 测试结果见表 2。

[0033] 表 2

测试性能	性能指标	测试标准	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
拉伸强度 /MPa	> 10.0	GB/T1043 2006	12.8	13.1	12.1	12.5	12.6	12.5
断裂伸长率 /%	> 250	GB/T1043 2006	280	300	286	278	270	285
热老化(80°C, 168h) 拉伸强度	> 10.0		11.6	11.7	11.0	11.4	11.4	11.3
热老化(80°C, 168h) 拉伸强度变化率 /%	≤ 20		9.4	10.7	9.1	8.8	9.5	9.6
邵氏硬度	75 ± 5	GB/T2411 2008	76	75	76	76	76	76
氧指数 /%	> 31	GB/T2406.2 2009	31.5	32.0	33.0	33.1	33.1	33.0
垂直燃烧	V 0	GB/T2408 2008	V 0	V 0	V 0	V 0	V 0	V 0