

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410077970.8

[43] 公开日 2006 年 3 月 29 日

[11] 公开号 CN 1752130A

[22] 申请日 2004.9.22

[21] 申请号 200410077970.8

[71] 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

共同申请人 北京中超海奇科技有限公司

[72] 发明人 郭 奋 陈建峰 张馨桂 王国会
陈国术

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 卢国楷

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

纳米氢氧化铝、粘土与乙烯-醋酸乙烯共聚物的阻燃复合材料的阻燃复合材料

[57] 摘要

本发明纳米氢氧化铝、粘土与乙烯-醋酸乙烯共聚物复合阻燃材料，主要组分的质量百分数含量如下：(1) 表面改性纳米氢氧化铝：氢氧化铝的粒径为 80~150 纳米，表面改性剂为钛酸酯偶联剂，用量为 40~50%；(2) 纳米有机蒙脱土，用量为 4~10%；(3) 硼酸锌用量为 0~3%；(4) 乙烯-醋酸乙烯共聚物用量为 25~45%；(5) 马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物，用量为 5~15%。是一种在氢氧化铝阻燃剂用量少的条件下阻燃性、力学性能、流动加工性能均好的白色乙烯-醋酸乙烯共聚物阻燃复合材料。

- 1、一种纳米氢氧化铝、粘土与乙烯-醋酸乙烯共聚物复合阻燃材料，以乙烯-醋酸乙烯共聚物为基体树脂，阻燃剂中包括氢氧化铝和阻燃增效剂硼酸锌，其特征在于：氢氧化铝为用钛酸酯偶联剂改性的纳米氢氧化铝，阻燃增效剂中还有粘土：纳米有机蒙脱土，添加了马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物，复合阻燃材料主要组分的质量百分数含量如下：
- 5 (1)表面改性纳米氢氧化铝：氢氧化铝的粒径为 80~150 纳米，表面改性剂为钛酸酯偶联剂，用量为 40~50%；
- (2)纳米有机蒙脱土，用量为 4~10%；
- (3)硼酸锌用量为 0~3%；
- 10 (4)乙烯-醋酸乙烯共聚物用量为 25~45%；
- (5)马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物，用量为 5~15%。
- 2、根据权利要求 1 所述的复合阻燃材料，其特征在于：乙烯-醋酸乙烯共聚物中醋酸乙烯质量百分数含量为 10~20%，熔融指数为 2~10g/10min。
- 3、根据权利要求 1 所述的复合阻燃材料，其特征在于：表面改性纳米氢
- 15 氧化铝中钛酸酯偶联剂与纳米氢氧化铝的质量比为 0.5~1.5%。
- 4、根据权利要求 3 所述的复合阻燃材料，其特征在于：表面改性纳米氢氧化铝中钛酸酯偶联剂与纳米氢氧化铝的质量比为 0.5%。

纳米氢氧化铝、粘土与乙烯-醋酸乙烯共聚物的阻燃复合材料技术领域

本发明涉及一种含无机阻燃剂的阻燃复合材料，特别是以乙烯-醋酸乙烯共聚物为基体树脂，纳米氢氧化铝、粘土为主要阻燃剂的阻燃复合材料。

背景技术

乙烯-醋酸乙烯共聚物是一种阻燃材料的基体树脂。它是一种无卤材料，在燃烧时分解出水和二氧化碳，不产生明显的烟雾和有害气体，它本身并不阻燃，需要添加无卤阻燃剂，如无机填充型阻燃剂才能成为实用的无卤阻燃复合材料。

在“氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用”（《中国塑料》1999年第6期第80～85页）介绍了氢氧化铝阻燃剂，它具有阻燃、消烟和填充三个功能，不产生二次污染，又能与多种阻燃剂产生协同效应，氢氧化铝单独使用时，添加量必须在60%以上才具有较好的阻燃效果，但高填充量会影响塑料的加工性和力学性能。所采用的超细的氢氧化铝也就是微米级氢氧化铝。

“无卤阻燃电缆材料的开发”（《绝缘材料通讯》1994年第2期第15～16页）报道了在聚烯烃共聚物中添加氢氧化铝对材料阻燃性能的影响，在聚烯烃共聚物100份中，氢氧化铝的加入量在150份时，材料才能达到电缆材料必须达到氧指数在27以上的要求。氢氧化铝为150份时，材料的拉伸强度仅为8.0Mpa。氢氧化铝作为阻燃填充剂，与高分子材料在物理形态和化学结构上很不相同，两者亲和性很差。因此，添加大量的氢氧化铝后，使材料的力学性能明显下降。为了改变氢氧化铝的表面活性，可以在材料中加入偶联剂，提高材料的力学性能。在100份聚烯烃共聚物中加入有机过氧化物2.4份、硬脂酸1份、氢氧化铝150份、金属酯偶联剂1份，阻燃复合材料的氧指数33.0%，拉伸强度4.9Mpa，伸长率445%。复合材料的拉伸强度仍然达不到阻燃电缆材料的性能要求。氢氧化铝常常是与多种阻燃增效剂在一起，使它们产生协同阻燃效应。为了能减少阻燃填充剂的添加量，除了添加磷系阻燃剂之外，还可以添加硼酸锌。磷系阻燃剂中红磷对氢氧化铝的增效效果最明显，与红磷复配使用，使氢氧化铝的用量减少，材料的阻燃性能和力学性能较好。

但是，红磷原料是一种危险品，而且它的颜色和吸水率影响其应用。硼酸锌是一种常用的阻燃增效剂。

蒙脱土（Montmorillonite, MMT）是层状硅酸盐的一种，它是属于膨润土一类的天然粘土。蒙脱土是我国产量较大的天然粘土矿物。其结构片层是纳米尺度，片层带有负电荷，因此容易与烷基季铵盐或其它有机阳离子进行离子交换反应生成有机化蒙脱土（OMMT）。有机化蒙脱土可进一步用于制备聚合物/粘土纳米复合材料。

蒙脱土的分解发生在 270℃至 420℃，但由于它的吸热量很小，单独使用阻燃效果不如氢氧化铝。

M. Cross 等人在 “Effects of tin additives on the flammability and smoke emission characteristics of halogen-free ethylene-vinyl acetate copolymer” ([J]. Polymer Degradation and Stability, 2003 (79): 311)报道了纳米级有机化粘土和锡酸锌作为阻燃增效剂与氢氧化铝配合使用，氢氧化铝的粒径为 2 微米。在 100 份乙烯-醋酸乙烯共聚物中加入 81 份氢氧化铝、9 份锡酸锌和 10 份有机粘土后，氧指数仅为 27.6，在该文中没有报道有关燃烧等级和力学性能的数据。使用的锡酸锌价格昂贵、有毒性。

发明内容

本发明的目的是提出一种在氢氧化铝阻燃剂用量少的条件下阻燃性、力学性能均好的乙烯-醋酸乙烯共聚物阻燃复合材料。

本发明纳米氢氧化铝、粘土与乙烯-醋酸乙烯共聚物复合阻燃材料的技术特征在于：氢氧化铝为用钛酸酯偶联剂改性的纳米氢氧化铝，阻燃增效剂中还有粘土：纳米有机蒙脱土，添加了马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物，复合阻燃材料主要组分的质量百分数含量如下：

- (1)表面改性纳米氢氧化铝：氢氧化铝的粒径为 80~150 纳米，表面改性剂为钛酸酯偶联剂，用量为 40~50%；
- (2)纳米有机蒙脱土，用量为 4~10%；
- (3)硼酸锌用量为 0~3%；
- (4)乙烯-醋酸乙烯共聚物用量为 25~45%；
- (5)马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物，用量为 5~15%。

本发明的复合阻燃材料，所采用的乙烯-醋酸乙烯共聚物中醋酸乙烯质量百分数含量为 10~20%，熔融指数为 2~10g/10min。

本发明的复合阻燃材料，所采用的表面改性纳米氢氧化铝中钛酸酯偶联剂与纳米氢氧化铝的质量比为 0.5~1.5%，优选表面改性纳米氢氧化铝中钛酸酯偶联剂与纳米氢氧化铝的质量比为 0.5%。

5 本发明采用公知的干法改性方法，用钛酸酯偶联剂对纳米氢氧化铝进行表面改性。即用液体石蜡将钛酸酯偶联剂稀释喷洒在纳米氢氧化铝表面，搅拌得到的表面改性纳米氢氧化铝。采用未加表面改性的纳米与经过表面改性的纳米氢氧化铝得到的阻燃复合材料，由透射电镜照片比较可知，经过表面改性的纳米氢氧化铝在基体树脂中的分散状态有明显改善。本发明经过实验筛选钛酸酯偶联剂用量与纳米氢氧化铝的质量比
10 为 0.5%对纳米氢氧化铝进行改性的效果更好。所以在实施例选用钛酸酯偶联剂用量为 0.5%为例进行进一步说明。

本发明所用的纳米有机蒙脱土，为市售的商品名为“纳米有机蒙脱土” (OMMT)，经过电子显微镜检测在聚合物基体中分散成层片状，层片的厚度为 5~20 纳米，长度为 50~200 纳米，所以称为“纳米有机蒙
15 脱土”。纳米有机蒙脱土的作用是阻燃增效和提高拉伸性能。如果不添加纳米有机蒙脱土，氧指数仅为 24.0，垂直燃烧为不能自熄，拉伸强度为 9.2 MPa，不能满足需要。

本发明所采用的硼酸锌作用是阻燃增效，可使垂直燃烧提高到 0 级。

本发明采用市售的马来酸酐含量 2%的马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯
20 (MEVA)，其作用是提高拉伸性能和阻燃增效。在纳米氢氧化铝用量为 50%时添加 10%的马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯，可使阻燃复合材料的拉伸强度达到 11.0 MPa，比不添加马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯的对比例提高 37%。垂直燃烧则由 1 级提高到 0 级。

乙烯-醋酸乙烯共聚物为市售，是聚烯烃阻燃材料常用的基体聚合物。
25 乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 中醋酸乙烯 (VA) 质量百分数含量为 10~20%，熔融指数为 2~10g/10min。醋酸乙烯的含量过低，与无机填充剂的粘附性不足，醋酸乙烯的含量过高，材料的力学性能相应下降。熔融指数过低，物料的熔融流动性差，熔融指数过高，材料的力学性能相应下降。

30 用本发明的阻燃复合材料的原料预混后，经双螺杆挤出机造粒，得到白色的阻燃复合材料 (粒料)，可进一步用于制造阻燃制品。

本发明制备的阻燃复合材料采用 ISO527/2-1993(E)测试拉伸强度、断裂伸长率,按 GB2406-93 方法测试材料的氧指数,按 ANSI/UL94 方法测试垂直燃烧等级。

由于本发明采用用钛酸酯偶联剂改性的纳米级的氢氧化铝与阻燃增效剂复配;在阻燃复合材料中添加了马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物,改善乙烯-醋酸乙烯共聚物和氢氧化铝的相容性使阻燃复合材料的阻燃性能和力学性能同时得到保证。使得纳米氢氧化铝的用量不超过 50%,加上阻燃增效剂阻燃剂总量也不超过 60%;甚至纳米氢氧化铝的用量仅为 40%即便是加上阻燃增效剂阻燃剂总量也不超过 50%,就可以使复合阻燃材料具有理想的阻燃性能。在能保证复合材料阻燃性能的前提下,降低氢氧化铝用量更有利于提高复合材料的力学性能。本发明的阻燃复合材料由于不使用卤素类阻燃剂和红磷,也没有由此导致的缺陷。

本发明制成的阻燃复合材料,当氢氧化铝用量为40%;马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物用量为10%; 乙烯-醋酸乙烯共聚物用量为40%; 纳米有机蒙脱土8~10%; 硼酸锌用量为0~2%时,阻燃复合材料的性能能达到氧指数 $\geq 32\%$;垂直燃烧(UL94)1级或0级;拉伸强度 $\geq 10\text{Mpa}$;断裂伸长率 $\geq 150\%$,可满足阻燃电缆料使用的要求。

众所周知,降低无机填料的用量可以提高复合材料的流动性,有利于提高聚合物复合材料的加工流动性能。由实验结果得知,当 EVA 为 100%, 改性纳米氢氧化铝为 0, 熔体流动速率(即熔融指数)为 1.68g/10min; 当 EVA 为 60%, 改性纳米氢氧化铝为 40%, 熔体流动速率为 1.41g/10min; 当 EVA 为 40%, 改性纳米氢氧化铝为 60%, 熔体流动速率为 0.53g/10min。当改性纳米氢氧化铝用量为 40%时,混合物料的熔体流动速率仅略低于纯 EVA,但改性纳米氢氧化铝用量为 60%时,熔体流动速率就大大低于纯 EVA 了。可见,降低改性纳米氢氧化铝用量对改善物料的熔融流动性有重要作用。

本发明采用表面改性的纳米级氢氧化铝作阻燃剂,可以使复合材料的阻燃效果和力学性能有所提高。对纳米氢氧化铝复配适宜的阻燃增效剂,采用蒙脱土、硼酸锌作为阻燃增效剂,可以在氢氧化铝阻燃剂用量少的条件下得到阻燃性能、力学性能均好的乙烯-醋酸乙烯共聚物阻燃复

合材料。可用于制造阻燃电缆或其它阻燃制品。该阻燃复合材料是白色、流动性能好，用途广。

具体实施方式

本发明的实施例 1~9 及对比例 1、对比例 2 的阻燃复合材料配方见
5 表 1，表中的单位为质量百分数。纳米氢氧化铝的粒径范围在 80~150 纳米，钛酸酯偶联剂用量为 0.5%对纳米氢氧化铝进行用表面改性。

本发明的实施例 1~6 及对比例 1 和对比例 2 的阻燃复合材料的性能见表 2。

由表 1 和表 2 中的的实施例 5 与对比例 1 的组成与性能比较可知，
10 对比例 1 中不添加马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物（马来酸酐接枝 EVA），乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）为 44%，实施例 5 马来酸酐接枝 EVA 为 10%，EVA 为 34%，其余组分相同。添加马来酸酐接枝 EVA 后，阻燃复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都显著提高。

由表 1 和表 2 中的对比例 2 与实施例 1 和实施例 2 的组成与性能比
15 较可知，它们的组分中，表面改性纳米氢氧化铝和马来酸酐接枝 EVA 的含量相同，对比例 2 不含纳米有机蒙脱土，实施例 1 和实施例 2 的纳米有机蒙脱土含量不同。添加纳米有机蒙脱土后，氧指数、拉伸强度、断裂伸长率都显著提高，垂直燃烧性能也由不能自熄提高到 1 级。

表1

实 例	表面改性纳米 氢氧化铝	纳米有机蒙脱土	马来酸酐接枝 EVA	硼酸锌	EVA
实施例 1	40	8	10	0	42
实施例 2	40	10	10	0	40
实施例 3	40	8	10	2	40
实施例 4	50	4	10	0	36
实施例 5	50	6	10	0	34
实施例 6	50	6	10	2	32
实施例 7	50	8	15	2	25
实施例 8	40	8	10	3	39
实施例 9	40	8	5	2	45
对比例 1	50	6	0	0	44
对比例 2	40	0	10	0	50

表 2

实 例	氧指数 %	垂直燃烧	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %
实施例1	31. 6	1级	11. 4	340
实施例2	32. 0	1级	12. 4	270
实施例3	33. 8	0级	11. 0	311
实施例4	35. 6	1级	12. 0	301
实施例5	36. 2	0级	11. 0	262
实施例6	36. 6	0级	10. 1	231
对比例1	35. 2	1级	8. 0	85
对比例2	24. 0	不能自熄	9. 2	661