



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105542430 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201610142885. 8

(22) 申请日 2016. 03. 14

(71) 申请人 昆山聚威工程塑料有限公司

地址 215324 江苏省苏州市昆山市锦溪镇锦  
顺路 168 号

(72) 发明人 王晶 张天荣 张路旻

(51) Int. Cl.

C08L 71/12(2006. 01)

C08L 51/00(2006. 01)

C08K 13/06(2006. 01)

C08K 9/10(2006. 01)

C08K 3/02(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

C08K 7/06(2006. 01)

B01J 13/14(2006. 01)

B01J 13/22(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种导电阻燃聚苯醚

(57) 摘要

本发明公开了一种导电阻燃聚苯醚，包括聚苯醚、聚烯烃、导电剂以及阻燃剂，所述阻燃剂为微胶囊包覆红磷和纳米氢氧化铝，所述微胶囊包覆的红磷与纳米氢氧化铝的质量比为1:1~5。本发明提供的一种导电阻燃聚苯醚，导电阻燃聚苯醚由于碳纤维、聚烯烃的加入影响聚苯醚的阻燃性，采用复合阻燃剂，微胶囊包覆红磷能够在高温下热分解并与聚苯醚形成阻隔层，纳米氢氧化铝能够在吸收聚烯烃碳纤维燃烧而释放的热量，形成芳香族碳化阻隔层吸收燃烧释放的热量。

	拉伸强度 MPa	氧指数% %	表面电阻 欧
实施例 1	53.5	33.1	1200
实施例 2	49.8	36.1	1400
实施例 3	51.2	32.6	880
实施例 4	45.8	34.4	1200
对比例 1	44.1	29.1	1300
对比例 2	46.3	31.2	910

1. 一种导电阻燃聚苯醚，其特征在于：包括聚苯醚、聚烯烃、导电剂以及阻燃剂，所述阻燃剂为微胶囊包覆红磷和纳米氢氧化铝，所述微胶囊包覆的红磷与纳米氢氧化铝的质量比为1:1~5。

2. 如权利要求1所述的一种导电阻燃聚苯醚，其特征在于：所述聚苯醚为聚苯醚树脂或苯乙烯改性的聚苯醚树脂。

3. 如权利要求2所述的一种导电阻燃聚苯醚，其特征在于：所述聚烯烃为马来酸酐或琥珀酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯或者马来酸酐或琥珀酸酐接枝的氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。

4. 如权利要求3所述的一种导电阻燃聚苯醚，其特征在于：所述导电剂为石墨、炭黑、碳纤或者钢纤中的一种或者几种。

5. 如权利要求4所述的一种导电阻燃聚苯醚，其特征在于：所述微胶囊分为2层包覆，由内到外第一层为阿拉伯-明胶包覆层，第二层为苯乙烯包覆层。

6. 如权利要求5所述的一种导电阻燃聚苯醚，其特征在于，所述微胶囊第一层的制作方法为：

1) 分别称取4.0g明胶和4.0g阿拉伯树胶，在40℃条件下溶于蒸馏水中，4000r/min条件下将红磷15g在上述溶液中乳化15min；

2) 然后用10%的氢氧化钠溶液调节pH至为3.8~4.0左右，3000r/min复凝30min；

3) 将体系移入-20℃低温环境中，3000r/min搅拌条件下降温至0~5℃，调节体系pH值为9.0左右碱处理20min；

4) 加入4mL戊二醛溶液搅拌30min后，将体系移入40℃的恒温水浴锅中升温，当温度恒定后固化反应3h，然后加入50mL含有4.0g单宁酸的溶液固化处理4.5h；

5) 离心、水洗、过滤、晾干，得到包覆一层的微胶囊红磷。

7. 如权利要求6所述的一种导电阻燃聚苯醚，其特征在于，所述微胶囊第二层的制作方法为：

1) 将包覆第一层的微胶囊红磷100份、1份偶氮二异丁氰引发剂、25份反应单体丁二稀、以及3份十二烷基苯磺酸钠一起加入到含有1200毫升环己烷与1000毫升水的混合溶液中，在70℃的条件下反应8h；

2) 反应结束后，抽虑、烘干得到包覆第二层的微胶囊红磷。

8. 如权利要求7所述的一种导电阻燃聚苯醚，其特征在于：将包覆有第一层的微胶囊红磷与乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷、乙烯基三硅烷中的一种或几种混合后，再包覆第二层微胶囊。

## 一种导电阻燃聚苯醚

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电阻燃聚苯醚。

### 背景技术

[0002] 聚苯醚树脂(简称PPE或PPO)是一种主链上含有苯环的非极性线型结构的高分子工程塑料,这种结构赋予了材料良好的物理机械性能、耐热性和电气绝缘性,其吸湿性低、强度高,尺寸稳定性好,高温下耐蠕变性是所有热塑性工程塑料中最优的。但是纯PPE树脂玻璃化温度高,熔体黏度较高,需要在300°C高温下加工,而高温加工(330°C)又易发生热氧降解,加工成型困难和能耗过大,实际应用推广受限制,为此通常加入PP、PS、PA和弹性体等组分进行改性,但是这些组分由于具有易燃性,加入后会严重损害材料的阻燃性能。另外高分子材料体积电阻率大,易积聚大量静电荷,从而妨碍了生产过程和产品质量,重则引起火灾、爆炸等事故。

[0003] 随着对产品性能要求的提高,以及对产品生产安全和使用安全的重视,国内外对聚苯醚的阻燃性和导电性研究的非常多,例如美国通用电气公司申请的专利:阻燃聚苯醚组合物,公开号为:CN1116359C,以及其申请的专利:导电聚苯醚-聚酰胺共混物,公开号:CN1238426C,分别研究了聚苯醚的阻燃、导电性能。但是,同时研究解决聚苯醚的阻燃性和导电性能的却很少见,主要是因为产品做到导电后,阻燃性会大大降低。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种导电阻燃聚苯醚,具体为:

[0005] 包括聚苯醚、聚烯烃、导电剂以及阻燃剂,所述阻燃剂为微胶囊包覆红磷和纳米氢氧化铝,所述微胶囊包覆的红磷与纳米氢氧化铝的质量比为1:1~5。

[0006] 上述的一种导电阻燃聚苯醚,其中:所述聚苯醚为聚苯醚树脂或苯乙烯改性的聚苯醚树脂。

[0007] 上述的一种导电阻燃聚苯醚,其中:所述聚烯烃为马来酸酐或琥珀酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯或者马来酸酐或琥珀酸酐接枝的氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。

[0008] 上述的一种导电阻燃聚苯醚,其中:所述导电剂为石墨、炭黑、碳纤或者钢纤中的一种或者几种。

[0009] 上述的一种导电阻燃聚苯醚,其中:所述微胶囊分为2层包覆,由内到外第一层为阿拉伯-明胶包覆层,第二层为苯乙烯包覆层。

[0010] 上述的一种导电阻燃聚苯醚,其中:所述微胶囊第一层的制作方法为:

[0011] 1)分别称取4.0g明胶和4.0g阿拉伯树胶,在40°C条件下溶于蒸馏水中,4000r/min条件下将红磷15g在上述溶液中乳化15min;

[0012] 2)然后用10%的氢氧化钠溶液调节pH至为3.8~4.0左右,3000r/min复凝30min;

[0013] 3)将体系移入-20°C低温环境中,3000r/min搅拌条件下降温至0~5°C,调节体系

pH值为9.0左右碱处理20min;

[0014] 4)加入4mL戊二醛溶液搅拌30min后,将体系移入40℃的恒温水浴锅中升温,当温度恒定后固化反应3h,然后加入50mL含有4.0g单宁酸的溶液固化处理4.5h;

[0015] 5)离心、水洗、过滤、晾干,得到包覆一层的微胶囊红磷。

[0016] 上述的一种导电阻燃聚苯醚,其中:所述微胶囊第二层的制作方法为:

[0017] 1)将包覆第一层的微胶囊红磷100份、1份偶氮二异丁氰引发剂、25份反应单体丁二稀、以及3份十二烷基苯磺酸钠一起加入到含有1200毫升环己烷与1000毫升水的混合溶液中,在70℃的条件下反应8h;

[0018] 2)反应结束后,抽虑、烘干得到包覆第二层的微胶囊红磷。

[0019] 上述的一种导电阻燃聚苯醚,其中:将包覆有第一层的微胶囊红磷与乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷、乙烯基三硅烷中的一种或几种混合后,再包覆第二层微胶囊。

[0020] 本发明相对于现有技术具有如下有益效果:

[0021] 导电阻燃聚苯醚由于碳纤维、聚烯烃的加入影响聚苯醚的阻燃性,采用复合阻燃剂,微胶囊包覆红磷能够在高温下热分解并与聚苯醚形成阻隔层,纳米氢氧化铝能够在吸收聚烯烃碳纤维燃烧而释放的热量,形成芳香族碳化阻隔层吸收燃烧释放的热量。

## 附图说明

[0022] 图1为实施例制得的导电阻燃聚苯醚树脂组合物的性能检测数据表。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图的表格和实施例对本发明作进一步的描述。

[0024] 导电阻燃聚苯醚包括聚苯醚、聚烯烃、导电剂以及阻燃剂,所述阻燃剂为微胶囊包覆红磷和纳米氢氧化铝,所述微胶囊包覆红磷与纳米氢氧化铝的质量比为1:1-5。

[0025] 所述聚苯醚树脂为聚苯醚树脂或苯乙烯改性的聚苯醚树脂。聚苯醚树脂在25℃下的粘度为0.38-0.42Pa·s,所述苯乙烯改性的聚苯醚树脂的常温缺口冲击强度为150-250J/M,弯曲强度为40-80MPa。

[0026] 所述聚烯烃为马来酸酐或琥珀酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯或者马来酸酐或琥珀酸酐接枝的氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。该聚烯烃与聚苯醚具有良好的相容性,能够提高导电剂阻燃剂与聚苯醚之间的相容性。

[0027] 所述导电剂为炭黑、碳纤或者钢纤中的一种或者几种。

[0028] 微胶囊包覆红磷为2层包覆,由内到外,第一层为阿拉伯-明胶包覆层,第二层为苯乙烯包覆层。

[0029] 导电阻燃聚苯醚由于碳纤维、聚烯烃的加入影响聚苯醚的阻燃性,采用复合阻燃剂,微胶囊包覆红磷能够在高温下热分解并与聚苯醚形成阻隔层,纳米氢氧化铝能够在吸收聚烯烃碳纤维燃烧而释放的热量,二者质量比最优在1:1-5,实验发现,更优的质量比更易形成芳香族碳化阻隔层和吸收燃烧释放的热量。

[0030] 微胶囊红磷的制备方法:

[0031] 分别称取4.0g明胶和4.0g阿拉伯树胶,在40℃条件下溶于蒸馏水中。4000r/min条

件下将红磷15g在上述溶液中乳化15min,然后用10%的氢氧化钠溶液调节pH至为3.8~4.0左右,3000r/min复凝30min。将体系移入-20℃低温环境中,3000r/min搅拌条件下降温至0~5℃,调节体系pH值为9.0左右碱处理20min。加入4mL戊二醛溶液搅拌30min后,将体系移入40℃的恒温水浴锅中升温。当温度恒定后固化反应3h,然后加入50mL含有4.0g单宁酸的溶液固化处理4.5h。最后离心、水洗、过滤、晾干,得到包覆一层的微胶囊红磷;

[0032] 将包覆第一层的微胶囊红磷100份、1份偶氮二异丁氰引发剂、25份反应单体丁二稀(发生反应量)、以及3份十二烷基苯磺酸钠一起加入到含有1200毫升环己烷与1000毫升水的混合溶液中,在70℃的条件下反应8h,反应结束后,抽虑、烘干得到包覆第二层的微胶囊红磷。

[0033] 复合凝胶法制备微胶囊是微胶囊制备工艺领域的常见方法,通过将包覆层溶于溶质,并将芯分散于溶质中,形成乳液,通过调整溶液的,使得包覆层发生沉淀,并在芯表面聚合、固化。

[0034] 作为一种优选的技术方案,将所述的包覆有第一层的微胶囊红磷与乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷、乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷中的一种或几种混合后,再包覆第二层。

[0035] 下面通过具体的实施例和详细说明本发明:

[0036] 微胶囊制作方案一:

[0037] 分别称取4.0g明胶和4.0g阿拉伯树胶,在40℃条件下溶于蒸馏水中。4000r/min条件下将红磷15g在上述溶液中乳化15min,然后用10%的氢氧化钠溶液调节pH至为3.8~4.0左右,3000r/min复凝30min。将体系移入-20℃低温环境中,3000r/min搅拌条件下降温至0~5℃,调节体系pH值为9.0左右碱处理20min。加入4mL戊二醛溶液搅拌30min后,将体系移入40℃的恒温水浴锅中升温。当温度恒定后固化反应3h,然后加入50mL含有4.0g单宁酸的溶液固化处理4.5h。最后离心、水洗、过滤、晾干,得到包覆一层的微胶囊红磷;

[0038] 将包覆第一层的微胶囊红磷100份、1份偶氮二异丁氰引发剂、25份反应单体丁二稀、以及3份十二烷基苯磺酸钠一起加入到含有1200毫升环己烷与1000毫升水的混合溶液中,在70℃的条件下反应8h,反应结束后,抽虑、烘干得到包覆第二层的微胶囊红磷。

[0039] 微胶囊制作方案二:

[0040] 分别称取4.0g明胶和4.0g阿拉伯树胶,在40℃条件下溶于蒸馏水中。4000r/min条件下将红磷15g在上述溶液中乳化15min,然后用10%的氢氧化钠溶液调节pH至为3.8~4.0左右,3000r/min复凝30min。将体系移入-20℃低温环境中,3000r/min搅拌条件下降温至0~5℃,调节体系pH值为9.0左右碱处理20min。加入4mL戊二醛溶液搅拌30min后,将体系移入40℃的恒温水浴锅中升温。当温度恒定后固化反应3h,然后加入50mL含有4.0g单宁酸的溶液固化处理4.5h。最后离心、水洗、过滤、晾干,得到包覆一层的微胶囊红磷;

[0041] 将包覆有第一层的微胶囊红磷与乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷(按照微胶囊红磷的质量百分比15%,1:1)混合,。

[0042] 将处理过的包覆第一层的微胶囊红磷100份、1份偶氮二异丁氰引发剂、25份反应单体丁二稀、以及3份十二烷基苯磺酸钠一起加入到含有1200毫升环己烷与1000毫升水的混合溶液中,在70℃的条件下反应8h,反应结束后,抽虑、烘干得到包覆第二层的微胶囊红磷。

- [0043] 聚苯醚:旭化成公司S-201A,25℃下的粘度为0.4Pa·s  
[0044] 马来酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物:广东康盟得T-302,马来酸酐的接枝率为1.0%,橡塑比为2:1,在25℃下10%甲苯溶液中的粘度为1600MPa·s。

- [0045] 纳米氢氧化铝:合肥皖燃科技;  
[0046] 抗氧剂1010型号:Irganox1010瑞士汽巴精化;  
[0047] 润滑剂EBS印尼朝阳化学有限公司;硬脂酸钙(优等品)山东省高密市友和助剂有限公司;质量比2:1复配。

[0048] 实施例1

[0049] 将100重量份的聚苯醚粉、90重量份的马来酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物以及10重量份的石墨、5重量份的微胶囊红磷1,5重量份的纳米氢氧化铝、1重量份的抗氧剂和1重量份的润滑剂加入高速混合机(张家港亿利机械SHR-500A)中,以低速档混合均匀,通过双螺杆挤出机(南京新时代XSD-75型)挤出造粒,双螺杆挤出机各区温度分别设置为:

一区 230-240℃ 二区 240-250℃ 三区 250-260℃

[0050] 四区 260-280℃ 五区 275-265℃ 六区 265-255℃

七区 255-245℃ 八区 245-235℃ 机头 245-235℃

[0051] 在双螺杆挤出机的螺杆转速为250r/min,喂料速度为50r/min的条件下挤成条状,经冷却后切粒,得到导电阻燃性聚苯醚树脂组合物产品。

[0052] 实施例2

[0053] 将100重量份的聚苯醚粉、90重量份的马来酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物以及10重量份的石墨、5重量份的微胶囊红磷2,5重量份的纳米氢氧化铝1重量份的抗氧剂和1重量份的润滑剂加入高速混合机(张家港亿利机械SHR-500A)中,以低速档混合均匀,通过双螺杆挤出机(南京新时代XSD-75型)挤出造粒,双螺杆挤出机各区温度分别设置为:

一区 230-240℃ 二区 240-250℃ 三区 250-260℃

[0054] 四区 260-280℃ 五区 275-265℃ 六区 265-255℃

七区 255-245℃ 八区 245-235℃ 机头 245-235℃

[0055] 在双螺杆挤出机的螺杆转速为250r/min,喂料速度为50r/min的条件下挤成条状,经冷却后切粒,得到导电阻燃性聚苯醚树脂组合物产品。

[0056] 实施例3

[0057] 将30重量份的聚苯醚粉、90重量份的马来酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物以及10重量份的石墨、2重量份的微胶囊红磷1,10重量份的纳米氢氧化铝加入高速混合机(张家港亿利机械SHR-500A)中,以低速档混合均匀,通过双螺杆挤出机(南京新时代XSD-75型)挤出造粒,双螺杆挤出机各区温度分别设置为:

一区 230-240 °C    二区 240-250 °C    三区 250-260 °C

[0058] 四区 260-280 °C    五区 275-265 °C    六区 265-255 °C

七区 255-245 °C    八区 245-235 °C    机头 245-235 °C

[0059] 在双螺杆挤出机的螺杆转速为250r/min,喂料速度为50r/min的条件下挤成条状,经冷却后切粒,得到导电阻燃性聚苯醚树脂组合物产品。

[0060] 实施例4

[0061] 将30重量份的聚苯醚粉、90重量份的马来酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物以及10重量份的石墨、2重量份的微胶囊红磷1,10重量份的纳米氢氧化铝,1重量份的抗氧剂和1重量份的润滑剂加入高速混合机(张家港亿利机械SHR-500A)中,以低速档混合均匀,通过双螺杆挤出机(南京新时代XSD-75型)挤出造粒,双螺杆挤出机各区温度分别设置为:

一区 230-240 °C    二区 240-250 °C    三区 250-260 °C

[0062] 四区 260-280 °C    五区 275-265 °C    六区 265-255 °C

七区 255-245 °C    八区 245-235 °C    机头 245-235 °C

[0063] 在双螺杆挤出机的螺杆转速为250r/min,喂料速度为50r/min的条件下挤成条状,经冷却后切粒,得到导电阻燃性聚苯醚树脂组合物产品。

[0064] 对比例1

[0065] 将30重量份的聚苯醚粉、90重量份的马来酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物以及10重量份微胶囊红磷,10重量份的石墨、1重量份的份的纳米氢氧化铝,1重量份的抗氧剂和1重量份的润滑剂加入高速混合机(张家港亿利机械SHR-500A)中,以低速档混合均匀,通过双螺杆挤出机(南京新时代XSD-75型)挤出造粒,双螺杆挤出机各区温度分别设置为:

一区 230-240 °C    二区 240-250 °C    三区 250-260 °C

[0066] 四区 260-280 °C    五区 275-265 °C    六区 265-255 °C

七区 255-245 °C    八区 245-235 °C    机头 245-235 °C

[0067] 在双螺杆挤出机的螺杆转速为250r/min,喂料速度为50r/min的条件下挤成条状,经冷却后切粒,得到导电阻燃性聚苯醚树脂组合物产品。

[0068] 对比例2

[0069] 将30重量份的聚苯醚粉、90重量份的马来酸酐接枝的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物以及10重量份的石墨、10重量份的纳米氢氧化铝,1重量份的抗氧剂和1重量份的润滑剂加入高速混合机(张家港亿利机械SHR-500A)中,以低速档混合均匀,通过双螺杆挤出机(南京新时代XSD-75型)挤出造粒,双螺杆挤出机各区温度分别设置为:

一区 230-240 °C    二区 240-250 °C    三区 250-260 °C

[0070] 四区 260-280 °C    五区 275-265 °C    六区 265-255 °C

七区 255-245 °C    八区 245-235 °C    机头 245-235 °C

[0071] 在双螺杆挤出机的螺杆转速为250r/min,喂料速度为50r/min的条件下挤成条状,经冷却后切粒,得到导电阻燃性聚苯醚树脂组合物产品。

[0072] 虽然本发明已以较佳实施例揭示如上,然其并非用以限定本发明,任何本领域技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作些许的修改和完善,因此本发明的保护范围当以权利要求书所界定的为准。

	拉伸强度 MPa	氧指数% %	表面电阻 欧
实施例 1	53.5	33.1	1200
实施例 2	49.8	36.1	1400
实施例 3	51.2	32.6	880
实施例 4	45.8	34.4	1200
对比例 1	44.1	29.1	1300
对比例 2	46.3	31.2	910

图1