

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 21/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610161634.0

[43] 公开日 2007 年 7 月 18 日

[11] 公开号 CN 100999669A

[22] 申请日 2006.12.29

[21] 申请号 200610161634.0

[71] 申请人 江苏工业学院

地址 213016 江苏省常州市白云路江苏工业
学院科技处

[72] 发明人 姚超 丁永红 陈志刚 李连惠
李效棠 李为民 陈杨 张良

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所
代理人 汪旭东

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种纳米凹土基无机阻燃剂的制备方法

[57] 摘要

本发明为一种以纳米凹土为核体，进行 Mg、Al、Sb 等表面包覆形成一种复合无机阻燃剂的制备方法。其将纳米凹土水分散体配成固含量 10 ~ 200g/L 的悬浮液，加热至 40 ~ 100℃，在搅拌的状态下，利用无机阻燃剂对纳米凹土进行无机表面包覆处理，纳米凹土表面包覆物为 Al₂O₃水合物、MgO 水合物、氧化锑水合物、ZnO 水合物、硼酸锌中的一种、二种或多种，静置，使经无机表面包覆处理的纳米凹土从悬浮液中沉降分离，实现初步的固 - 液分离；经过板框过滤和洗涤，将洗涤后的纳米凹土滤饼在 80 ~ 150℃ 下干燥；再粉碎，以减轻纳米凹土基无机阻燃剂的团聚程度。本发明制备的纳米凹土基无机阻燃剂不仅起到阻燃的作用，而且会起到良好的补强作用。

1. 一种纳米凹土基无机阻燃剂的制备方法，其首先将天然凹土进行分散和提纯处理，并制备纳米凹土水分散体，然后在液相中用无机阻燃剂对纳米凹土进行化学表面包覆处理，其特征在于：

(1) 将纳米凹土水分散体加热至 40~100℃，在搅拌的状态下，利用无机阻燃剂对纳米凹土进行无机表面包覆处理，纳米凹土表面包覆物为氧化铝水合物、氧化镁水合物、氧化锑水合物、氧化锌水合物、硼酸锌中的一种、二种或多种，无机包覆物与凹凸棒土质量比为 40%~500%；

(2) 静置，使经无机表面包覆处理的纳米凹土从悬浮液中沉降分离，实现初步的固-液分离；

(3) 板框过滤和洗涤，将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 300 μ s/cm；

(4) 干燥，将洗涤后的纳米凹土滤饼在 80~150℃下热处理 5~24 小时；

(5) 粉碎，以减轻纳米凹土基无机阻燃剂的团聚程度。

2. 根据权利要求 1 所述的一种纳米凹土基无机阻燃剂的制备方法，其特征是无机包覆物与凹凸棒土质量比为 50%~200%。

一种纳米凹土基无机阻燃剂的制备方法

技术领域

本发明涉及一种纳米凹土基无机阻燃剂的制备方法，具体为一种以纳米凹土为核体，进行 Mg、Al、Sb、Zn 等表面包覆形成一种复合无机阻燃剂的制备方法。

背景技术

阻燃剂是使聚合物不容易着火和着火后使其燃烧速度变慢的一种助剂。它使材料具有难燃性、自熄性和消烟性等特点，是合成高分子材料加工的重要助剂之一。随着人们环保意识的增强，阻燃产品对环境的影响已经成为选择阻燃剂的首要考虑的问题。长期以来卤系阻燃剂一直是重要的阻燃剂品种之一，然而由于其燃烧时释放有毒烟雾，造成二次危害，已有被逐渐限制甚至取消的趋势。如工业上广泛应用的十溴联苯醚由于怀疑其在加工或燃烧过程中产生剧毒物质，已在欧洲和日本市场受到抵制。这些都促进了无卤阻燃剂的研究和发展。无机阻燃剂主要指一些金属的氢氧化物和氧化物的水合物。如铝、镁系阻燃剂(氢氧化铝、氢氧化镁及其改性组成)、锑系阻燃剂(三氧化二锑、胶体五氧化二锑、锑酸钠等)、硼系阻燃剂(硼酸锌)、锡系阻燃剂等。这类化合物受热分解，吸收大量热，使聚合物表面温度降低；同时，分解产物水蒸汽有蓄热和稀释高分子表面可燃性气体浓度的作用，从而达到阻燃的目的。无机阻燃剂具有无毒、消烟、抗腐蚀和耐高温等优点，但其阻燃效用相对较低，添加量大，对高分子基体材料的加工性能和物理力学性能影响较大。因此，无机阻燃材料的复合，近年来已逐渐成为其加工与应用的主要发展方向之一。凹土也称凹凸棒石（土）、凹凸棒、坡缕石，是一种天然硅酸盐矿物，凹土的显微结构由三个层次构成，一是其基本结构单元为棒晶，棒晶呈纤维状，长 0.5~2 μ m，直径为 0.01~0.02 μ m，属于一维纳米材料。二是由棒晶紧密平行聚集而成棒晶束。三是由晶束相互聚集而成各种聚集体。由于纳米凹土独特的晶体结构，将其加入到高分子材料中可起良好的补强作用。另外，凹土微孔中存在大量的物理和化学吸附水，在高温下可以产生水蒸汽、阻断氧气、吸收热量，因此，凹土可以作为一种无机阻燃剂。中国专利 CN 1654529A、CN 1654599A、CN 1737045A、CN 1737083A 提出一种坡缕石复合阻燃剂，其制备方法是将天然坡缕石粉碎至 100~5000 目，再与氢氧化镁、三聚氰胺、多聚磷酸胺、季戊四醇等进行机械混合而成。这种方法有两点不足：其一，机械混合

一般存在分散不均问题，不能完全发挥阻燃剂间的协同作用；其二，由于只是将天然凹土粉碎至100~5000目，仅属于凹土的粗粉碎、粗加工，并没有将凹土聚集体分散成凹土纳米单晶。粗加工所得的凹土粒径较大，加入到高分子材料中，不但不会对基体材料起到良好补强作用，还会降低材料的力学性能。

天然凹土经液相分散和提纯后，会形成纳米凹土水分散体。由于凹土粒子较细，进行固液分离时会存在以下问题：如果采用滤饼过滤，由于过滤介质的制约，对纳米凹土的截留效果较差，产品流失严重。而且随着越来越厚致密滤饼层的形成，过滤速度越来越小，洗涤也越来越困难。洗涤和离心洗涤会形成致密的滤饼层，过滤速度越来越小，洗涤也越来越困难，效率较低。如果采用离心分离，由于纳米凹土具有分散悬浮性好、粒子小、与水的密度差小等特点。造成离心分离的能耗高、分离效率低。目前，纳米凹土的固-液分离问题仍是制约其规模化生产的一个瓶颈。

发明内容

鉴于背景技术所存在的问题，本发明的目的之一是提供一种化学复合法制备纳米凹土基无机阻燃剂的方法。本发明的目的之二开发一种可以对高分子材料起到良好补强作用的凹土基无机阻燃剂。本发明的目的之三是通过铝、镁、锑、锌等无机阻燃剂对纳米凹土表面包覆，充分发挥阻燃剂间的协同作用，提高阻燃效果。本发明的目的之四是通过铝、镁、锑、锌等无机阻燃剂对纳米凹土表面包覆改变纳米凹土的表面性质，提高固液分离过程中纳米凹土过滤速度、减少纳米凹土的流失率。

本发明的原理是：首先，将天然凹土在液相中分散成纳米凹土单晶，即将凹凸棒束聚集体分散成游离的棒晶。然后，控制一定反应条件在纳米凹土单晶包覆一种或一种以上的无机阻燃剂。这样的化学复合一方面提高了阻燃剂间的协同作用，另一方面改变纳米凹土的表面的电性质，达到提高固液分离效率的作用。

本发明解决上述问题的技术解决方案是：

一种纳米凹土基无机阻燃剂的制备方法，首先将天然凹土进行分散和提纯处理，并制备纳米凹土水分散体。天然凹土分散和提纯方法可参见美国专利US 6130179、US 6444601 和中国专利CN 1562865A。然后在液相中用无机阻燃剂对纳米凹土进行化学表面包覆处理。其特征在于：

1、将纳米凹土水分散体加热至40~100℃，在搅拌的状态下，利用无机阻燃剂对纳米凹土进行无机表面包覆处理，纳米凹土表面包覆物为氧化铝水合物、氧化镁水合物、氧化锑水合物、氧化锌水合物、硼酸锌中的一种、二种或多种，无机包覆物与凹凸棒土质量比为40%~500%；

2、静置，使经无机表面包覆处理的纳米凹土从悬浮液中沉降分离，实现初步的固-液分离；

3、板框过滤和洗涤，将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 $300 \mu\text{s}/\text{cm}$ ；

4、干燥，将洗涤后的纳米凹土滤饼在 $80\sim150^\circ\text{C}$ 下热处理 5~24 小时；

5、粉碎，以减轻纳米凹土基无机阻燃剂的团聚程度。

纳米凹土基无机阻燃剂的使用领域十分广，根据添加体系的差异，可增加一些辅助工艺。如果加入塑料、橡胶、化纤、涂料等非极性有机体系中，为改善纳米凹土在有机体系的相容性和分散性，改进添加纳米凹土复合体系的性能，必须对纳米凹土进行有机表面改性。有机表面改性的用量一般占纳米凹土基无机阻燃剂质量的 3%~15%。

本发明制备的纳米凹土基无机阻燃剂具有以下优点：

1、本发明是以分散处理的纳米凹土为核体，采用液相沉积法在纳米凹土表面包覆有一层或多层阻燃剂。这种方法使纳米凹土与其它无机阻燃剂之间达到完全的化学复合，充分发挥不同阻燃剂间的协同作用，提高阻燃效果。

2、由于纳米凹土基无机阻燃剂的颗粒形貌为纤维状，是一维纳米材料，加入到高分子材料中不仅起到阻燃的作用，而且会起到良好的补强作用。克服了以往无机阻燃剂添加量过多会造成高分子基体材料的加工性能和力学性能下降的缺点。

3、纳米凹土经其它无机阻燃剂化学复合后，改变纳米凹土的表面性质，提高固液分离过程中纳米凹土过滤速度、减少纳米凹土的流失率。纳米凹土浆液变得很容易沉淀分层，过滤、洗涤速率明显变快，可用常用的过滤设备（如板框过滤机、叶滤机、真空转鼓过滤机、离心机等）方便地进行固-液分离操作，解决了纳米凹土规模化生产的一个瓶颈难题。

4、本发明以天然凹土为原料，经分散、提纯和化学复合形成纳米凹土基无机阻燃剂，产品还具有原料来源广、成本低的特点。

具体实施方式

实施例 1：将天然凹土矿物加入溶有 3% 聚丙酸钠（与凹土的质量比）的去离子水中，配制成含凹土 120g/L 的悬浮液，超声分散 2h，静置 24h；将所得上层纳米凹土分散液的 pH 值调节到 9.5，升温至 100°C ，一边搅拌，一边向纳米凹土分散液中并流滴加 $0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铝酸钠水溶液和 $0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸，维持反应温度 100°C ， $\text{pH}=9.0\sim10.0$ ，1 h 内滴加占凹土质量 40%（以 Al_2O_3 计）的铝酸钠；滴完后，用稀硫酸调节 $\text{pH}=7.0$ ，熟化 0.5h，料液放入沉降槽中静置 2 天，把上

层的清水层和下层的凹土浓浆分离；将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 $300\mu\text{s}/\text{cm}$ ；将洗涤完的纳米凹土滤饼在 150°C 下干燥 5h，气流粉碎，得到纳米凹土基无机阻燃剂。

实施例 2：将天然凹土矿物加入溶有 3% 聚丙酸钠(与凹土的质量比)的去离子水中，配制成含凹土 $80\text{g}/\text{L}$ 的悬浮液，用乳化机高速分散 4h，静置 24h；将所得上层纳米凹土分散液的 pH 值调节到 9.5，升温至 40°C ，一边搅拌，一边向纳米凹土分散液中并流滴加 $0.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铝水溶液和 $1.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀氨水，维持反应温度 40°C ， $\text{pH}=9.0\sim10.0$ ，5h 内滴加占凹土质量 500%（以 Al_2O_3 计）的硫酸铝；滴完后，用稀硫酸调节 $\text{pH}=7.0$ ，熟化 0.5h，料液放入沉降槽中静置 1 天，把上层的清水层和下层的凹土浓浆分离；将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 $300\mu\text{s}/\text{cm}$ ；将洗涤完的纳米凹土滤饼在 80°C 下干燥 24h，气流粉碎，得到纳米凹土基无机阻燃剂。

实施例 3：将天然凹土矿物加入溶有 3% 聚丙酸钠(与凹土的质量比)的去离子水中，配制成含凹土 $60\text{g}/\text{L}$ 的悬浮液，用乳化机高速分散 2h，静置 24h；将所得上层纳米凹土分散液的 pH 值调节到 9.5，升温至 70°C ，一边搅拌，一边向纳米凹土分散液中并流滴加 $0.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铝水溶液和 $1.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠水溶液，维持反应温度 70°C ， $\text{pH}=9.0\sim10.0$ ，5h 内滴加占凹土质量 200%（以 Al_2O_3 计）的硫酸铝；滴完后，用稀硫酸调节 $\text{pH}=7.0$ ，熟化 0.5h，料液放入沉降槽中静置 1 天，把上层的清水层和下层的凹土浓浆分离；将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 $300\mu\text{s}/\text{cm}$ ；将洗涤完的纳米凹土滤饼在 110°C 下干燥 15h，气流粉碎，得到纳米凹土基无机阻燃剂。

实施例 4：将天然凹土矿物加入溶有 5% 六偏磷酸钠(与凹土的质量比)的去离子水中，配制成含凹土 $50\text{g}/\text{L}$ 的悬浮液，用乳化机高速分散 2h，超声分散 1h，静置 24h；将所得纳米凹土分散液的 pH 值调节到 9.5，升温至 40°C ，一边搅拌，一边向纳米凹土分散液中并流滴加 $0.4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化镁水溶液和 $0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠水溶液，维持反应温度 40°C ， $\text{pH}=10.0\sim11.0$ ，2 h 内滴加占凹土质量 100% 的氯化镁（以 MgO 计）；滴完后，用稀盐酸调节 $\text{pH}=8.0$ ，熟化 0.5h，料液放入沉降槽中静置 3 天，把上层的清水层和下层的凹土浓浆分离；将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 $300\mu\text{s}/\text{cm}$ ；将洗涤完的纳米凹土滤饼在 110°C 下干燥 10h，气流粉碎，得到纳米凹土基无机阻燃剂。

实施例 5：将天然凹土矿物加入溶有 3% 三聚磷酸钠(与凹土的质量比)的去离子水中，配制成含凹土 $90\text{g}/\text{L}$ 的悬浮液，用乳化机高速分散 1h，超声分散 1h，

静置 24h；将所得纳米凹土分散液用稀盐酸把体系的 pH 值调节到 1.0，升温至 80℃，一边搅拌，一边向纳米凹土分散液中并流滴加 0.4 mol · L⁻¹ 的三氯化锑水溶液和 2mol · L⁻¹ 的氢氧化钠水溶液，维持反应温度 80℃，pH=1.0~1.5，2 h 内滴加占凹土质量 50% 的三氯化锑和（以 Sb₂O₃ 计）；滴完后，熟化 0.5h，料液放入沉降槽中静置 10h，把上层的清水层和下层的凹土浓浆分离；将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 300μs/cm；将洗涤完的纳米凹土滤饼在 110℃下干燥 10h，气流粉碎，得到纳米凹土基无机阻燃剂。

实施例 6：将天然凹土矿物加入溶有 3% 三聚磷酸钠(与凹土的质量比)的去离子水中，配制成含凹土 90g/L 的悬浮液，用乳化机高速分散 1h，超声分散 1h，静置 24h；将所得纳米凹土分散液升温至 95℃，一边搅拌，一边向纳米凹土分散液中加入占凹土质量 40%（以 ZnO 计）的硫酸锌水溶液，搅拌 10min，用 0.4 mol · L⁻¹ 硼砂水溶液调节 pH=7.0~8.0，维持反应温度 95℃，搅拌反应 5 h；滴完后，料液放入沉降槽中静置 2 天，把上层的清水层和下层的凹土浓浆分离；将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 300μs/cm；将洗涤完的纳米凹土滤饼在 110℃下干燥 10h，气流粉碎，得到纳米凹土基无机阻燃剂。

实施例 7：将天然凹土矿物加入溶有 4% 焦磷酸钠(与凹土的质量比)的去离子水中，配制成含凹土 80g/L 的悬浮液，用乳化机高速分散 2h，静置 100h；将所得纳米凹土分散液的 pH 值调节到 9.5，升温至 65℃，一边搅拌，一边向纳米凹土分散液中并流滴加 0.5mol · L⁻¹ 的氯化锌水溶液和 1.0 mol · L⁻¹ 的稀氨水，维持反应温度 65℃，pH=9.0~10.0，2 h 内滴加占凹土质量 500%（以 ZnO 计）的硫酸锌；滴完后，料液放入沉降槽中静置 1 天，把上层的清水层和下层的凹土浓浆分离；将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于 300μs/cm；将洗涤完的纳米凹土滤饼在 120℃下干燥 10h，气流粉碎，可得到纳米凹土基无机阻燃剂。

实施例 8：将天然凹土矿物加入溶有 3% 三聚磷酸钠(与凹土的质量比)的去离子水中，配制成含凹土 90g/L 的悬浮液，用乳化机高速分散 1h，超声分散 1h，静置 24h；将所得纳米凹土分散液的 pH 值调节到 9.5，升温至 70℃，一边搅拌，一边向纳米凹土分散液中并流滴加 0.4 mol · L⁻¹ 的氯化锌水溶液和 0.6mol · L⁻¹ 的铝酸钠水溶液，维持反应温度 60~70℃，pH=10.0~11.0，2 h 内滴加占凹土质量 80% 的氯化锌和（以 ZnO 计）；滴完后，用稀硫酸调节 pH=6.0，料液放入沉降槽中静置 1 天，把上层的清水层和下层的凹土浓浆分离；将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤，洗涤至滤液的电导率小于

300 $\mu\text{s}/\text{cm}$; 将洗涤完的纳米凹土滤饼在 110℃下干燥 10h, 气流粉碎, 得到纳米凹土基无机阻燃剂。

实施例 9: 将天然凹土矿物加入溶有 5%三聚磷酸钠(与凹土的质量比)的去离子水中, 配制成含凹土 90g/L 的悬浮液, 用乳化机高速分散 3h, 超声分散 1h, 静置 24h; 将所得纳米凹土分散液的 pH 值调节到 9.5, 升温至 80℃, 一边搅拌, 一边向纳米凹土分散液中滴加氯化锌和氯化镁组成的等摩尔混合水溶液(氯化锌的浓度为 0.4mol·L⁻¹), 同时加入含 0.6mol·L⁻¹ 的铝酸钠和 0.3 mol·L⁻¹ 锡酸钠的碱性水溶液, 维持反应温度 80℃, pH=10.0~11.0, 6 h 内滴加占凹土质量 48 %的氯化锌和 (以 ZnO 计); 滴完后, 用稀硫酸调节 pH=8.0, 料液放入沉降槽中静置 1 天, 把上层的清水层和下层的凹土浓浆分离; 将沉降分离所得的纳米凹土浓浆压入板框过滤机中进行压滤和洗涤, 洗涤至滤液的电导率小于 300 $\mu\text{s}/\text{cm}$; 将洗涤完的纳米凹土滤饼在 130℃下干燥 8h, 气流粉碎, 得到纳米凹土基无机阻燃剂。

将实施例所得的样品用占凹土质量 6.0%的硅烷偶联剂(KH570)进行干法表面改性, 用于试验力学和阻燃性能的聚丙烯/纳米凹土复合材料的混料配方 (质量比) 为: PP, 100 份; 纳米凹土基无机阻燃剂, 80 份; 其它助剂, 0.5 份。将硬脂酸改性后的纳米凹土基无机阻燃剂分别与 PP 进行混合, 加入双螺杆挤出机中熔融混合、造粒, 最后经过注射成型, 制取标准的试样注射成型的样条经 72 h 的松弛后进行性能测试。

拉伸强度按 GB/T1040-92 测试;

简支梁冲击强度按 GB/T1043-93 测试;

氧指数的测定依据 ASTMD-2863 进行;

阻燃等级通过垂直燃烧试验测定, 依据 ANSI/UL94-1985 测试。

复合材料的力学和阻燃性能测试结果如表 1 所示

表 1 聚丙烯/纳米凹土复合材料的力学和阻燃性能

材料种类	纯 PP	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9
冲击强度 / kJ·m ⁻²	4.3	6.6	6.7	7.1	6.5	5.7	6.1	8.1	6.4	8.4
拉伸强度 / MPa	33.9	25.2	22.3	23.4	26.7	22.0	27.9	23.7	28.4	30.1
氧指数 (OI)/%	19.1	30	29	32	32	33	32	28.3	29	33
UL94 阻 燃等级	不够 级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0