



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102633277 A

(43) 申请公布日 2012.08.15

(21) 申请号 201210132961.9

(22) 申请日 2012.05.02

(71) 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号天津大学

(72) 发明人 黄定海 王迪 陈帮烈

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

代理人 王丽

(51) Int. Cl.

C01B 35/12 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种协效阻燃剂纳米硼酸锌的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种协效阻燃剂纳米硼酸锌的制备。无卤阻燃剂具有良好的阻燃效果,同时在燃烧时不产生有毒气体而备受关注。纳米硼酸锌微粒是无机协效阻燃剂的一种,具有热稳定性好,粒度细,比重小,易分散,无毒等优点,在塑料,橡胶,化工建材及其他有机高分子复合材料的阻燃添加剂中具有优良协同效果。本发明涉及一种纳米硼酸锌的制备方法,该方法具有操作简单,成本低,产物单一,产率高,粒径分布均匀,反应过程无毒副产物生成等特点。通过实验,得到最适宜的条件是:锌盐:硼砂配料比 0.1 ~ 12 : 1,反应温度在 50 ~ 90℃,滴加速率控制在 100 ~ 200ml/h。本技术方法工艺简单,反应周期短,原料利用率高。

1. 一种协效阻燃剂纳米硼酸锌的制备方法,其步骤如下:

1) 以乙醇和水为溶剂,配制 $6.2 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ 的锌盐溶液备用;

2) 以乙醇和水为溶剂,配制 $3.6 \times 10^{-2} \sim 6.4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的硼砂溶液备用;

3) 将步骤 2) 中所配溶液放入水浴锅中,温度从室温升至 $50 \sim 90^\circ\text{C}$,待硼砂溶解后,将 1) 中所配溶液在磁力搅拌下逐滴加到 2) 中所配溶液中;

4) 滴加完毕后继续反应 $0.1 \sim 2.5 \text{h}$,停止加热,冷却至常温后取出适量产物进行抽滤,用去离子水及无水乙醇洗涤 $2 \sim 8$ 次,取出产物,在 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 $10 \sim 60 \text{h}$,得到纳米硼酸锌微粒。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述的锌盐是硝酸锌、硫酸锌、氯化锌或磷酸锌中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于锌盐与硼砂的摩尔比为 $0.1 \sim 12 : 1$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 3) 的滴加过程中,持续进行磁力搅拌。

一种协效阻燃剂纳米硼酸锌的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机纳米粒子制造领域,更具体的是涉及一种协效阻燃剂纳米硼酸锌的制备方法。

背景技术

[0002] 目前,国内大部分阻燃剂以卤素和磷元素为中心阻燃元素,然而含卤阻燃剂在燃烧过程中产生大量具有腐蚀性的气体,对人体及环境危害极大,无卤阻燃剂具有高效、无毒、不污染环境等优点,因此逐渐代替含卤阻燃剂成为新的研究热点。使用无卤阻燃剂时,需要添加较大的量才能达到阻燃要求,但大量的阻燃添加剂会影响材料的机械性能和加工性能,实际阻燃技术中,通常添加数种阻燃剂或阻燃增效剂以达到协同阻燃效果,亦可大大减少阻燃剂的用量。同时,采用新技术如粒径细微化、表面包覆、微胶囊化等技术对颗粒进行表面改性,以改善其阻燃效果。

[0003] 硼酸锌是一种高效的无机协效阻燃剂,纳米硼酸锌颗粒具有热稳定性好,粒度细,比重小,易分散,无毒等优点,与聚磷酸铵、氢氧化镁、氢氧化铝等阻燃添加剂之间存在协同阻燃效果,能够大大降低无机添加量,使添加阻燃剂后的聚合物材料本身机械性能得以改善。无机纳米硼酸锌广泛应用于各类电缆塑料护套,电器塑料,阻燃涂料等产品中。硼酸锌传统的合成方法有:(1)以氢氧化锌和硼酸为原料合成;(2)以氧化锌和硼酸为原料合成;(3)氧化锌、硫酸、硼砂为原料合成。在这些合成方法中,都需除去某些杂质的问题,在溶剂蒸发和干燥中还存在结晶和团聚问题,无法满足纳米硼酸锌的制备需要。

发明内容

[0004] 本发明的目的是设计并制备一种无机纳米硼酸锌粒子。本发明克服上述现有技术的缺点,提出一种工艺简单、性能优良、产物单一的一种制备方法。

[0005] 协效阻燃剂纳米硼酸锌的制备方法,包括:

[0006] 一种协效阻燃剂纳米硼酸锌的制备方法,其步骤如下:

[0007] 1) 以乙醇和水为溶剂,配制 $6.2 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ 的锌盐溶液备用;

[0008] 2) 以乙醇和水为溶剂,配制 $3.6 \times 10^{-2} \sim 6.4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的硼砂溶液备用;

[0009] 3) 将步骤 2) 中所配溶液放入水浴锅中,温度从室温升至 $50 \sim 90^\circ\text{C}$,待硼砂溶解后,将 1) 中所配溶液在磁力搅拌下逐滴加到 2) 中所配溶液中;

[0010] 4) 滴加完毕后继续反应 $0.1 \sim 2.5 \text{h}$,停止加热,冷却至常温后取出适量产物进行抽滤,用去离子水及无水乙醇洗涤 $2 \sim 8$ 次,取出产物,在 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 $10 \sim 60 \text{h}$,得到纳米硼酸锌微粒。

[0011] 所述的锌盐是硝酸锌、硫酸锌、氯化锌或磷酸锌中的一种。

[0012] 所述的锌盐与硼砂的摩尔比为 $0.1 \sim 12 : 1$ 。

[0013] 所述步骤 3) 的滴加过程中,持续进行磁力搅拌。

[0014] 整个制备过程简单快捷,而且产率高,产品粒径小,分布均匀。

[0015] 本发明同传统的纳米粒子的制法相比优势在于：

[0016] 1、硼酸锌的粒度分布对所加入材料的阻燃协效性能和材料外观有较大影响。较大的颗粒在材料中的分散不理想，而高添加量会使材料的使用性能难以达到要求。本发明方法中，采用快速蒸发法，在硫酸锌的乙醇、水溶液的逐滴滴加过程中，磁力搅拌及水浴高温的作用下，乙醇得以快速挥发，同时得到粒径小而均匀的纳米硼酸锌微粒。

[0017] 2、本发明方法制备过程简单，对条件的要求不高。通过温度的控制和速率的控制可减轻结晶和团聚的问题，蒸馏水作为纳米微粒的良好分散剂，最终可得到稳定性较好的纳米微粒。

具体实施方式

[0018] 本技术方法中，锌盐与硼砂的摩尔比是 $0.1 \sim 12 : 1$ 。锌盐的溶液配制为 $6.2 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ ，硼砂的溶液配置比例为 $3.6 \times 10^{-2} \sim 6.4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。

[0019] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明。

[0020] 实施例 1：

[0021] 1) 称取 0.9g (0.0056mol) 硫酸锌粉末，加入 40ml 蒸馏水，50ml 乙醇，($6.2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解；溶液备用。

[0022] 2) 称取 4.4g (0.0115mol) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，加入 80ml 蒸馏水，100ml 乙醇，($6.4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解。溶液备用。(硫酸锌：硼砂 = 1 : 2)

[0023] 3) 将 2 中所配溶液放入水浴锅中，开始升温，温度从室温升至 70°C ，不断搅拌，使硼砂尽量溶解。将 1 中所配溶液放入酸式滴定管，高速磁力搅拌下逐滴加入到 2 中所配溶液中。在 0.5 小时内滴加完毕即可。

[0024] 4) 滴加完毕后，继续反应 0.5h，然后停止加热，冷却至常温后取出产物进行抽滤，用去离子水及无水乙醇各洗涤 3 次，取出后在 70°C 的烘箱中烘 24h。得到纳米硼酸锌微粒。

[0025] 实施例 2：

[0026] 1) 称取 1.8g (0.0112mol) 硫酸锌粉末，加入 50ml 蒸馏水，80ml 乙醇，($8.6 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解；溶液备用。

[0027] 2) 称取 4.4g (0.0115mol) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，加入 80ml 蒸馏水，100ml 乙醇，($6.4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解。溶液备用。(硫酸锌：硼砂 = 1 : 1)

[0028] 3) 将 2 中所配溶液放入水浴锅中，开始升温，温度从室温升至 75°C ，不断搅拌，使硼砂尽量溶解。将 1 中所配溶液放入酸式滴定管，在搅拌过程中逐滴加入到 2 中所配溶液中。在 1 小时内滴加完毕即可。

[0029] 4) 滴加完毕后，继续反应 0.5h，然后停止加热，冷却至常温后取出产物进行抽滤，用去离子水及无水乙醇各洗涤 3 次，取出后在 80°C 的烘箱中烘 24h。得到纳米硼酸锌微粒。

[0030] 实施例 3：

[0031] 1) 称取 3.6g (0.0223mol) 硫酸锌粉末，加入 80ml 蒸馏水，100ml 乙醇，($1.24 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解；溶液备用。

[0032] 2) 称取 4.4g (0.0115mol) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，加入 80ml 蒸馏水，100ml 乙醇，($6.4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解。溶液备用。(硫酸锌：硼砂 = 2 : 1)

[0033] 3) 将 2 中所配溶液放入水浴锅中，开始升温，温度从室温升至 80°C ，不断搅拌，使

硼砂尽量溶解。将 1 中所配溶液放入酸式滴定管,在搅拌过程中逐滴加入到 2 中所配溶液中。在 2 小时内滴加完毕即可。

[0034] 4) 滴加完毕后,继续反应 0.5h,然后停止加热,冷却至常温后取出产物进行抽滤,用去离子水及无水乙醇各洗涤 3 次,取出后在 90℃的烘箱中烘 24h。得到纳米硼酸锌微粒。

[0035] 实施例 4:

[0036] 1) 称取 3.6g(0.0223mol) 硫酸锌粉末,加入 80ml 蒸馏水,100ml 乙醇, ($1.24 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解;溶液备用。

[0037] 2) 称取 2.2g(0.0058mol) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 加入 50ml 蒸馏水,80ml 乙醇, ($4.5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解。溶液备用。(硫酸锌:硼砂=4:1)

[0038] 3) 将 2 中所配溶液放入水浴锅中,开始升温,温度从室温升至 70℃,不断搅拌,使硼砂尽量溶解。将 1 中所配溶液放入酸式滴定管,在搅拌过程中逐滴加入到 2 中所配溶液中。在 1 小时内滴加完毕即可。

[0039] 4) 滴加完毕后,继续反应 0.5h,然后停止加热,冷却至常温后取出产物进行抽滤,用去离子水及无水乙醇各洗涤 3 次,取出后在 80℃的烘箱中烘 24h。得到纳米硼酸锌微粒。

[0040] 实施例 5:

[0041] 1) 称取 3.2g(0.0223mol) 磷酸锌粉末,加入 80ml 蒸馏水,100ml 乙醇, ($1.24 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解;溶液备用。

[0042] 2) 称取 1.1g(0.0029mol) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 加入 30ml 蒸馏水,50ml 乙醇, ($3.6 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解。溶液备用。(磷酸锌:硼砂=8:1)

[0043] 3) 将 2 中所配溶液放入水浴锅中,开始升温,温度从室温升至 70℃,不断搅拌,使硼砂尽量溶解。将 1 中所配溶液放入酸式滴定管,在搅拌过程中逐滴加入到 2 中所配溶液中。在 0.5 小时内滴加完毕即可。

[0044] 4) 滴加完毕后,继续反应 0.5h,然后停止加热,冷却至常温后取出产物进行抽滤,用去离子水及无水乙醇各洗涤 3 次,取出后在 70℃的烘箱中烘 24h。得到纳米硼酸锌微粒。

[0045] 实施例 6:

[0046] 1) 称取 3.06g(0.0223mol) 硝酸锌粉末,加入 60ml 蒸馏水,100ml 乙醇, ($1.4 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解;溶液备用。

[0047] 2) 称取 4.4g(0.0115mol) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 加入 80ml 蒸馏水,100ml 乙醇, ($6.4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 搅拌使之溶解。溶液备用。(硝酸锌:硼砂=2:1)

[0048] 3) 将 2 中所配溶液放入水浴锅中,开始升温,温度从室温升至 80℃,不断搅拌,使硼砂尽量溶解。将 1 中所配溶液放入酸式滴定管,在搅拌过程中逐滴加入到 2 中所配溶液中。在 2 小时内滴加完毕即可。

[0049] 4) 滴加完毕后,继续反应 0.5h,然后停止加热,冷却至常温后取出产物进行抽滤,用去离子水及无水乙醇各洗涤 3 次,取出后在 90℃的烘箱中烘 24h。得到纳米硼酸锌微粒。