



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109021291 A

(43)申请公布日 2018.12.18

(21)申请号 201811083732.6

C08K 3/34(2006.01)

(22)申请日 2018.09.18

(71)申请人 江苏宝源高新电工有限公司

地址 225800 江苏省扬州市宝应县宝胜路  
588号

申请人 西北师范大学

(72)发明人 张哲 孙江波 解朝辉 张元硕  
雷自强

(74)专利代理机构 北京智客联合知识产权代理  
事务所(特殊普通合伙)  
11700

代理人 李戌

(51)Int.Cl.

C08K 9/04(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种凹凸棒石基高分子材料助剂及其制备方法  
和在制备阻燃高分子材料中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种凹凸棒石基高分子材料助剂,该凹凸棒石基高分子材料助剂为表面化学接枝二乙酸二丁基锡的凹凸棒石。可通过凹凸棒石与二乙酸二丁基锡在有机溶剂中于60~100℃反应得到。该凹凸棒石基高分子材料助剂可显著改善高分子材料结壳性,宏观表现在阻燃性,降低烟气释放量,降低燃烧时的毒性,燃烧后残炭率提高,可用于制备阻燃高分子材料如无卤低烟阻燃电缆料。

1. 一种凹凸棒石基高分子材料助剂,其特征在于:所述凹凸棒石基高分子材料助剂为表面化学接枝二乙酸二丁基锡的凹凸棒石。

2. 权利要求1所述凹凸棒石基高分子材料助剂的制备方法,包括:凹凸棒石与二乙酸二丁基锡在有机溶剂中于60~100℃反应得到所述凹凸棒石基高分子材料助剂。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述二乙酸二丁基锡的用量为凹凸棒石质量的1~20%。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂为乙醇,反应时间1~5h。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:在凹凸棒石与二乙酸二丁基锡反应之前,先用碱对凹凸棒石进行活化处理。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述活化处理的过程包括:将凹凸棒石加入碱溶液中,在80~100℃反应5~10h,优选地,所述碱溶液为浓度为5~15wt%的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

7. 权利要求1所述凹凸棒石基高分子材料助剂的应用,其特征在于:所述凹凸棒石基高分子材料助剂作为阻燃助剂在制备阻燃高分子材料中的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于:所述阻燃高分子材料为无卤低烟阻燃电缆料。

9. 一种阻燃高分子材料,其特征在于:所述阻燃高分子材料含有如权利要求1所述的凹凸棒石基高分子材料助剂。

10. 根据权利要求9所述阻燃高分子材料,其特征在于:所述凹凸棒石基高分子材料助剂在所述阻燃高分子材料中的含量为0.5~2wt%。

## 一种凹凸棒石基高分子材料助剂及其制备方法和在制备阻燃高分子材料中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于阻燃材料领域,具体涉及一种凹凸棒石基高分子材料助剂及其制备方法和在制备阻燃高分子材料中的应用。

### 背景技术

[0002] 随着科学技术的发展,越来越多的高分子材料开始进入人们的生活,尤其是橡胶、塑料、纤维等合成高分子的广泛应用,使人类材料应用的历史呈现出前所未有的繁荣。“塑料时代”使人们感受到绚丽多彩的高分子材料带给我们的恩惠时,也使人们饱受由它引起的火灾威胁。据美国统计数字显示:建筑火情每60s发生一次、住宅火情每82s发生一次、交通火情每85s出现一次;户外火情更是频繁,每34s发生一次。全国平均起来的火灾频率是每17s发生一次。愈演愈烈的火灾危害导致50年代后期美国、日本等国家相继开始了聚合物阻燃材料的研究与开发。

[0003] 阻燃材料的研究显得非常重要,最初,20世纪50年代美国Hooker公司研制出多种含卤、含磷反应型阻燃剂单体,它们可以用于一系列缩聚高分子化合物。但是随着社会的发展,科技的进步以及人们对环保要求的提高,含卤素含卤阻燃剂危害的争论,从此无卤阻燃材料的研究引起了全球范围的广泛关注。

[0004] 无卤阻燃剂虽然来源广泛,价格低廉,但其阻燃效率低,添加量大,对材料的机械性能影响较大。解决以上问题的有效途径主要有超细化处理、微胶囊化处理、表面处理、协同增效复合化等。美国Alcoa公司、Lonza公司和Salem公司等不断推出新产品,已经系列化。国内山东铝厂、江苏海水研究所、北京化工大学、大连理工大学等也对此进行了研究,北京化工大学已实现了超细氢氧化镁的产业化。总之,无卤、低毒、低烟阻燃剂的研究已成为当前阻燃领域研究的前沿课题。

[0005] 目前国内大部分无卤低烟阻燃高分子材料,包括无卤低烟阻燃电缆料,无卤阻燃低烟家电制造材料等,添加量最大的仍然是氢氧化镁和氢氧化铝粉体材料。大部分公司的无卤低烟阻燃材料为了使氧指数达到36以上,添加了大量的氢氧化镁或氢氧化铝粉体材料。过多的无机物添加导致复合材料的新能严重下降,牺牲了其它物理性能。

[0006] 凹凸棒石(坡缕石)素有“千土之王”、“万用之土”的称号,在工业和其它多种行业上具有特种用途。凹凸棒石是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物。其理想分子式为: $(Mg,Al,Fe)_5Si_8O_{20}(HO)_2(OH)_4 \cdot nH_2O$ ,理论化学成分为:SiO<sub>2</sub> 56.96%;(Mg,Al,Fe)O 23.83%;H<sub>2</sub>O 19.21%。成份中常有Al、Fe混入,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>替代部分MgO。凹凸棒石晶体呈毛发状或纤维状,在电子显微镜下呈长柱状或针状,白、灰、浅绿或浅褐色,硬度一般为2-3,当加热到700-800℃时,硬度可能提高到5,密度2.05-2.32g/cm<sup>3</sup>。具有很大的比表面积和吸附能力,很好的流变性和催化性能,同时,具有理想的胶体性能和耐热性能。

[0007] 由于凹凸棒石发现早,现已广泛用于农业、医学、石油化工、钻井、建筑、核工业、食品、环保、硅酸盐工业等部门的诸多领域。农业:主要用作农药的载体及化肥的缓释剂。医

学：一方面可作为载体吸附、除去大肠杆菌、黄曲霉素等大分子病毒，另一方面可直接作为药物。石油化工：坡缕石的热稳定性好，使得其可作为石油化工的触媒、催化剂等；另外在化工中还可作为橡胶的加工助剂、催化剂载体等。钻井：可作为深海钻井、内陆含盐地层石油钻井和地热钻井的优质泥浆增强剂。建筑：坡缕石的纤维状形态决定其具有增强纤维材料的特点，而微孔结构、高孔隙率、低容重所赋予的导热性，使其可作为优质的保温隔热材料。日本已研制开发坡缕石质的新型的阻燃壁纸墙体材料。核工业：可用作核废料的吸附永久处理的主要材料。食品：可作为优质饮料、酒类的直接净化过滤材料，不仅有物理的除渣作用，还有较好的除菌能力。环保：主要制成滤膜、滤球等对污水进行除臭、脱色等净化处理。硅酸盐工业：制作复合硅酸盐保温隔热材料。提取碘单质：坡缕石是继智利碘硝石后又一种富含碘的固体矿石。

[0008] 凹凸棒石的优点是表面含有大量的羟基，能够非常有效的参与化学反应，其表面也能够高效接枝有机化合物。

[0009] 有机锡化合物常用作催化剂（二丁基锡、辛酸亚锡）、稳定剂（如二甲基锡、二辛基锡、四苯基锡）、农用杀虫剂、杀菌剂（如二丁基锡、三丁基锡、三苯基锡）及日常用品的涂料和防霉剂等。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的在于根据上述背景技术的现状，在凹凸棒石表面上接枝二乙酸二丁基锡，改性后的凹凸棒石可显著改善高分子材料结壳性，宏观表现在阻燃性，降低烟气释放量，降低燃烧时的毒性，燃烧后残炭率提高。

[0011] 为了解决上述技术问题，本发明提供了如下的技术方案：

一种凹凸棒石基高分子材料助剂，其特点在于：所述的凹凸棒石基高分子材料助剂为表面化学接枝二乙酸二丁基锡的凹凸棒石。

[0012] 上述凹凸棒石基高分子材料助剂的制备方法，包括：凹凸棒石与二乙酸二丁基锡在有机溶剂中于60~100℃反应得到所述的凹凸棒石基高分子材料助剂。

[0013] 优选地，所述二乙酸二丁基锡的用量为凹凸棒石质量的1~20%。

[0014] 优选地，所述的有机溶剂为乙醇，反应时间1~5h。

[0015] 为了增加凹凸棒石表面的羟基，提高二乙酸二丁基锡接枝量，优选地，在凹凸棒石与二乙酸二丁基锡反应之前，先用碱对凹凸棒石进行活化处理。

[0016] 优选地，所述的活化处理的过程包括：将凹凸棒石加入碱溶液中，在80~100℃反应5~10h，优选地，所述碱溶液为浓度为5~15wt%的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

[0017] 上述凹凸棒石基高分子材料助剂作为阻燃助剂在制备阻燃高分子材料中的应用。

[0018] 优选地，所述的阻燃高分子材料为无卤低烟阻燃电缆料。

[0019] 一种阻燃高分子材料，其特点在于：所述的阻燃高分子材料含有如上所述的凹凸棒石基高分子材料助剂。

[0020] 优选地，所述的凹凸棒石基高分子材料助剂在所述的阻燃高分子材料中的含量为0.5~2wt%。

## 附图说明

[0021] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。在附图中:

图1是本发明凹凸棒石基高分子材料助剂的红外光谱图。

### 具体实施方式

[0022] 以下结合附图对本发明的优选实施例进行说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0023] (一)凹凸棒石基高分子材料助剂的制备过程如下:

凹凸棒石的活化:将凹凸棒石粉末加入到10wt%的氢氧化钠溶液中,配置成浓度为15wt%~35wt%的泥浆液,80~100℃下搅拌反应5~10h,之后离心洗涤至中性,100~150℃下干燥5h,并粉碎至2000目以上。

[0024] 改性:将经过活化处理的凹凸棒石粉体加入无水乙醇中,质量浓度控制在15%~35%,并加入凹凸棒石粉体质量分数1~20%的二乙酸二丁基锡,60~100℃下搅拌反应1~5h,之后离心。

[0025] 纯化:将该离心后的产品依次使用丙酮,二氯甲烷,三氯甲烷各索氏提取10~15h,最后100~120℃下真空干燥10~15h,气流粉碎至2500目以上即得凹凸棒石基高分子材料助剂。

[0026] 该凹凸棒石基高分子材料助剂利用红外光谱做了表征,通过谱图(如图1所示)我们能够看出在经过了长时间不同有机溶剂索氏提取以后,在2969  $\text{cm}^{-1}$ 、2929  $\text{cm}^{-1}$ 、2875  $\text{cm}^{-1}$ 、2861  $\text{cm}^{-1}$ 、2628  $\text{cm}^{-1}$ 处仍然有明显的羧基和亚甲基的伸缩振动峰,说明二乙酸二丁基锡通过化学链接枝到凹凸棒石表面,不是简单地物理共混。

[0027] (二)性能测试

本发明中选择了目前市场占有率最大的江苏某品牌无卤低烟阻燃材料,在该材料中添加本发明的凹凸棒石基高分子材料助剂0.5wt%~2wt%,根据国标规定测试材料的氧指数,烟密度(NBS烟箱无焰测试),以下数据均使用锥形量热仪测试(生烟速率,总烟释放量,总烟产生量,一氧化碳产生量,二氧化碳产生量,总氧消耗量及质量损失率)等。

[0028] 空白试验:上述的某品牌无卤低烟阻燃材料。

[0029] 对比实验1:只在上述某品牌无卤低烟阻燃材料中添加1wt%的未改性的凹凸棒石。

[0030] 对比实验2:只在上述某品牌无卤低烟阻燃材料中添加1wt%的二乙酸二丁基锡。

[0031] 测试结果表明,凹凸棒石表面接枝二乙酸二丁基锡后,可显著改善高分子材料结壳性,宏观表现在阻燃性,降低烟气释放量,降低燃烧时的毒性,燃烧后残炭率提高,具体数据见下表。

测试性能	空白 试验	对比实 验 1	对比实 验 2	本发明凹凸棒石基高分子材料助剂			
				0.5%	1%	15%	2%
氧指数	37	32	35	38	38.6	39.1	40.2
烟密度	179	164	189	156	150	143	136
生烟速率 (SPR m <sup>2</sup> /s)	0.19	0.18	0.24	0.17	0.15	0.10	0.07
总烟释放量 (TSR m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	6348.8 3	5163.2 5	6581.4 1	5132.8 9	4975.2 9	3499.1 2	2178.1 2
总烟产生量 (TSP m <sup>2</sup> )	60.12	51.46	68.12	51.03	48.31	42.16	21.81
一氧化碳产生 量 (COY kg/kg)	0.050	0.049	0.062	0.048	0.042	0.038	0.021
二氧化碳产生 量 (CO2Y kg/kg)	2.01	1.92	2.45	1.90	1.79	1.53	1.03
总氧消耗量 (TOC g)	39.18	38.16	41.86	37.00	35.81	31.28	20.77
残炭率 (%)	45%	40%	37%	48%	51%	55%	59%

## [0032] 实施例1

将凹凸棒石粉末加入到10wt%的氢氧化钠溶液中,配置成浓度为15wt%的泥浆液,80℃下搅拌反应10h,之后离心洗涤至中性,100~150℃下干燥5h,并粉碎至2000目以上。将该粉体加入无水乙醇中,质量浓度控制在15%~35%,并加入凹凸棒石粉体质量分数1%的二乙酸二丁基锡,60℃下搅拌反应5 h,之后离心。将该离心后的产品依次使用丙酮,二氯甲烷,三氯甲烷各索氏提取10~15h,最后100~120℃下真空干燥10~15h,气流粉碎至2500目以上即得凹凸棒石基高分子材料助剂。

## [0033] 实施例2

将凹凸棒石粉末加入到10wt%的氢氧化钠溶液中,配置成浓度为20wt%的泥浆液,90℃下搅拌反应8h,之后离心洗涤至中性,100~150℃下干燥5h,并粉碎至2000目以上。将该粉体加入无水乙醇中,质量浓度控制在15%~35%,并加入凹凸棒石粉体质量分数5%的二乙酸二丁基锡,70℃下搅拌反应4 h,之后离心。将该离心后的产品依次使用丙酮,二氯甲烷,三氯甲烷各索氏提取10~15h,最后100~120℃下真空干燥10~15h,气流粉碎至2500目以上即得凹凸棒石基高分子材料助剂。

## [0034] 实施例3

将凹凸棒石粉末加入到10wt%的氢氧化钠溶液中,配置成浓度为25wt%的泥浆液,90℃下搅拌反应6h,之后离心洗涤至中性,100~150℃下干燥5h,并粉碎至2000目以上。将该粉体加入无水乙醇中,质量浓度控制在15%~35%,并加入凹凸棒石粉体质量分数10%的二乙酸二丁基锡,80℃下搅拌反应3 h,之后离心。将该离心后的产品依次使用丙酮,二氯甲烷,三氯甲烷各索氏提取10~15h,最后100~120℃下真空干燥10~15h,气流粉碎至2500目以上即得凹凸棒石基高分子材料助剂。

**[0035] 实施例4**

将凹凸棒石粉末加入到15wt%的氢氧化钠溶液中,配置成浓度为25wt%的泥浆液,100℃下搅拌反应5h,之后离心洗涤至中性,100~150℃下干燥5h,并粉碎至2000目以上。将该粉体加入无水乙醇中,质量浓度控制在15%~35%,并加入凹凸棒石粉体质量分数20%的二乙酸二丁基锡,100℃下搅拌反应1 h,之后离心。将该离心后的产品依次使用丙酮,二氯甲烷,三氯甲烷各索氏提取10~15h,最后100~120℃下真空干燥10~15h,气流粉碎至2500目以上即得凹凸棒石基高分子材料助剂。

**[0036] 实施例5**

将凹凸棒石粉末加入到5wt%的氢氧化钠溶液中,配置成浓度为15wt%的泥浆液,80℃下搅拌反应10h,之后离心洗涤至中性,100~150℃下干燥5h,并粉碎至2000目以上。将该粉体加入无水乙醇中,质量浓度控制在15%~35%,并加入凹凸棒石粉体质量分数15%的二乙酸二丁基锡,90℃下搅拌反应2 h,之后离心。将该离心后的产品依次使用丙酮,二氯甲烷,三氯甲烷各索氏提取10~15h,最后100~120℃下真空干燥10~15h,气流粉碎至2500目以上即得凹凸棒石基高分子材料助剂。

**[0037]** 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

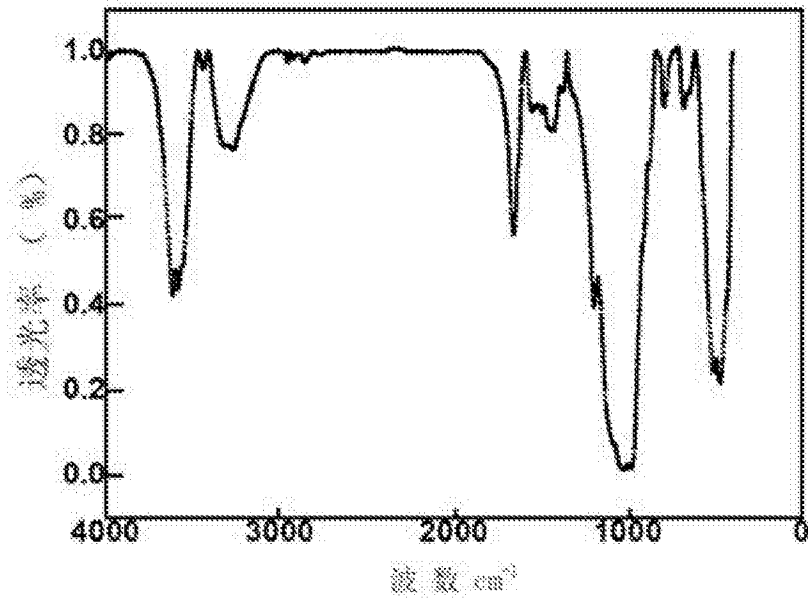


图1