



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109437855 B

(45)授权公告日 2019.07.19

(21)申请号 201910031824.8

C04B 33/132(2006.01)

(22)申请日 2019.01.14

C04B 33/13(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C04B 33/04(2006.01)

申请公布号 CN 109437855 A

审查员 陈胜尧

(43)申请公布日 2019.03.08

(73)专利权人 江西星东柔瓷建材有限公司

地址 330000 江西省南昌市西湖区灌婴路
599号丰源金润广场二期30-1706(第
17层)

(72)发明人 张凯

(74)专利代理机构 北京华识知识产权代理有限公司 11530

代理人 廖彬佳

(51)Int.Cl.

C04B 33/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种环保软瓷的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种环保软瓷的制备方法,包括制备纳米银纤维、改性氮化硼纳米管、制备相变微胶囊、制备软瓷和表面处理,所述环保软瓷包括无机粉料30-50份、水泥15-35份、相变微胶囊10-15份、丙烯酸类聚合物乳液10-30份、颜料0-2份、偶联剂0.5-2份、蒙脱石0.5-1.2份、硅藻土0.5-1.2份、木纤维0.8-1.5份,本申请制备的环保软瓷,具有良好的透气、防污自洁和调温控湿性能。

1. 一种环保软瓷的制备方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) 采用多元醇法制备纳米银纤维;

(2) 氢氧化钠溶液对氮化硼纳米管进行羟基化改性,再交联纳米银纤维并用戊二醛进行醛基化改性;

(3) 正十八烷在壳聚糖的乙酸水溶液中分散乳化,再与改性的氮化硼纳米管相互作用制备相变微胶囊;

(4) 按原料质量比例为:经前处理的无机粉料30-50份、水泥15-35份、相变微胶囊10-15份、丙烯酸类聚合物乳液10-30份、颜料0-2份、蒙脱石0.5-1.2份、硅藻土0.5-1.2份、木纤维0.8-1.5份,混合后加入5-10%的水,搅拌均匀得到浆料,模具浇注,100-120℃压制成型,180-200℃固化,脱模得到产品;

所述前处理为无机粉料粉碎后加入0.5-2份偶联剂进行加热搅拌均匀后干燥,温度80-100℃。

2. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,所述纳米银纤维直径60-70nm,长度15-35 μ m。

3. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,所述氢氧化钠溶液浓度为5M,氮化硼纳米管添加量为5g/L,改性条件为100℃保温搅拌12h。

4. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,所述戊二醛溶液质量分数为50%,与羟基化改性的氮化硼纳米管的添加比例为2ml/g。

5. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,所述壳聚糖脱乙酰度为85-95%,质量浓度15%,正十八烷添加量为壳聚糖的10%。

6. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,所述无机粉料为废弃泥土、红黄黑白土、水泥弃块粉料、石粉、煤渣粉料之一或其组合。

7. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,所述木纤维为竹木纤维、杨木纤维、松木纤维、梨木纤维、澳亚木纤维之一或其组合,纤维直径0.01-0.1mm,纤维长度0.5-5mm。

8. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,脱模后对产品进行10-100kGy的辐射处理。

9. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,所述原料还含有0.5-1.5份的抗氧化剂和/或0.5-1.5份的紫外线吸收剂。

10. 根据权利要求1所述的一种环保软瓷的制备方法,其特征是,脱模得到的产品进行介质阻挡放电等离子体处理,再喷淋雾化的硬脂酸。

一种环保软瓷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及建筑及装饰材料领域,具体涉及一种环保软瓷的制备方法。

背景技术

[0002] 改性无机粉材料,简称MCM装饰材料,俗称软瓷,是以天然原始土、城建废弃土、水泥弃块及瓷渣、石粉等无机物为原料,经分类混合、复合改性,在光化异构及曲线温度下成型,制成的墙体饰面板材,外观质感好,具有柔、薄、轻、安全,方便施工等特点。软瓷技术在节能减排的指标上符合节能环保的发展趋势,是建筑垃圾再利用的一种新型低碳环保装饰材料,具有广泛的推广价值。

[0003] 尽管软瓷具有上述优点,但普遍存在物理性能指标单一的问题,其功能化产品种类稀少,综合性能指标相对不高,随着软瓷技术的不断发展,功能化、多元化的软瓷产品将成为行业发展方向,如保温隔热,抗污自洁,透气拒水等。

发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明提供一种环保软瓷的制备方法。

[0005] 本发明的目的采用以下技术方案来实现:一种环保软瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 采用多元醇法制备纳米银纤维;

[0007] (2) 氢氧化钠溶液对氮化硼纳米管进行羟基化改性,再交联纳米银纤维并用戊二醛进行醛基化改性;

[0008] (3) 正十八烷在壳聚糖的乙酸水溶液中分散乳化,再与改性的氮化硼纳米管相互作用制备相变微胶囊;

[0009] (4) 按原料质量比例为:经前处理的无机粉料30-50份、水泥15-35份、相变微胶囊10-15份、丙烯酸类聚合物乳液10-30份、颜料0-2份、蒙脱石0.5-1.2份、硅藻土0.5-1.2份、木纤维0.8-1.5份,混合后加入5-10%的水,搅拌均匀得到浆料,模具浇注,100-120℃压制成型,180-200℃固化,脱模得到产品;

[0010] 所述前处理为无机粉料粉碎后加入0.5-2份偶联剂进行加热搅拌均匀后干燥,温度80-100℃;

[0011] 优选的,所述纳米银纤维直径60-70nm,长度15-35 μ m;

[0012] 优选的,所述氢氧化钠溶液浓度为5M,氮化硼纳米管添加量为5g/L,改性条件为100℃保温搅拌12h;

[0013] 优选的,所述戊二醛溶液质量分数为50%,与羟基化改性的氮化硼纳米管的添加比例为2ml/g;

[0014] 优选的,所述壳聚糖脱乙酰度为85-95%,质量浓度15%,正十八烷添加量为壳聚糖的10%;

[0015] 优选的,所述无机粉料为废弃泥土、红黄黑白土、水泥弃块粉料、石粉、煤渣粉料之

一或其组合；

[0016] 优选的，所述木纤维为竹木纤维、杨木纤维、松木纤维、梨木纤维、澳亚木纤维之一或其组合，纤维直径0.01-0.1mm，纤维长度0.5-5mm；

[0017] 优选的，脱模后对产品进行10-100kGy的辐射处理；

[0018] 优选的，所述原料还含有0.5-1.5份的抗氧化剂和/或0.5-1.5份的紫外线吸收剂；

[0019] 优选的，脱模得到的产品进行介质阻挡放电等离子体处理，再喷淋雾化的硬脂酸。

[0020] 本发明的有益效果为：

[0021] (1) 环保，本申请中无机粉料可用城建废弃土，实现资源的综合利用，摒弃煤炭、重油等高污染原料，生产过程无污染，废料可循环利用。

[0022] (2) 微孔透气，硅藻土具有天然的多孔性构造，增加软瓷的透气性能，蒙脱石为极细颗粒的含水铝硅酸盐构成的层状矿物，吸水易膨胀，在高温烘焙条件下，蒙脱石脱水，水蒸气溢出，体积收缩和水蒸气溢出为软瓷提供均匀的微孔结构，进一步增强软瓷透气性能；木纤维除提高柔韧性外，在高温烘焙条件下也发生部分碳化，为软瓷提供微孔结构。

[0023] (3) 调温控湿，硅藻土、蒙脱石、碳纤维以及软瓷都具有多微孔结构，能对环境湿度做出响应，改变其含水量，对环境具有一定的控湿作用；软瓷中添加的相变微胶囊，具有潜热高的特点，纳米银纤维与改性氮化硼纳米管形成交联网络，增强相变微胶囊壁材-芯材之间的导热效果，具有良好的调温作用。

[0024] (4) 防污自洁，软瓷表面进行等离子体刻蚀，构造类荷叶表面的疏水微纳粗糙结构，与具有低表面能的蜡质晶体的共同作用，表现出良好的防污自清洁效果。

具体实施方式

[0025] 结合以下实施例对本发明作进一步描述。

[0026] 丙烯酸类聚合物乳液包括丙烯酸酯类聚合物乳液、丙烯酸酯类高分子共聚乳液、丙烯酸-2-乙基己酯聚合物乳液；颜料多为无机颜料，可根据实际需要施用；偶联剂为铝酸酯偶联剂或钛酸酯偶联剂；抗氧化剂包括抗氧剂1010、抗氧剂164；紫外吸收剂包括紫外吸收剂UV-0、紫外吸收剂UV-9。

[0027] 实施例1

[0028] 一种环保软瓷的制备方法，包括以下步骤：

[0029] (1) 纳米银纤维制备

[0030] 100ml热的丙三醇中加入3.0g PVP搅拌溶解，冷却后加入0.8g $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ 、5ml丙三醇、0.02g NaCl ，0.3ml去离子水，边缓慢搅拌边加热至200℃，停止加热，继续搅拌至冷，8000rpm离心10min，100ml无水乙醇洗涤沉淀，重复三次离心和洗涤，得到纳米银纤维的乙醇分散液，记为溶液A；

[0031] (2) BNNT改性

[0032] 氮化硼纳米管添加到5M的氢氧化钠溶液中，添加量为5g/L，加热至100℃保温搅拌12h，过滤并洗涤滤饼至滤液呈中性，真空干燥制得表面羟基化改性的氮化硼，记为产物B，取5g产物B，加入80ml无水乙醇，边摇晃边滴加入10ml的50%的戊二醛溶液，50℃保温24h，加入20ml溶液A，充分混匀后滤出沉淀，去离子水洗涤，沉淀用40ml去离子水分散，记为溶液C；

[0033] (3) 相变微胶囊的制备

[0034] 脱乙酰度90%的壳聚糖在4%的乙酸水溶液中溶解,溶解浓度15% (w/v),加热至40℃,逐滴滴加壳聚糖质量10%的正二十烷,1500r/min搅拌4h充分乳化,缓慢滴加壳聚糖溶液体积25%的溶液C,同时500r/min搅拌,滴加完毕后,保持搅拌8h,滤出沉淀,分别以稀碱溶液、去离子水洗涤,干燥,得到相变微胶囊;

[0035] (4) 软瓷制备

[0036] 废弃泥土30份粉碎后加入0.5份偶联剂进行加热搅拌,温度80℃,搅拌均匀后干燥,加入水泥15份、相变微胶囊10份、丙烯酸类聚合物乳液10份、蒙脱石0.5份、硅藻土0.5份、木纤维0.8份,原料混合后加入5%的水,搅拌均匀得到浆料,模具浇注,100-120℃压制成型,180-200℃固化,脱模得到软瓷,软瓷进行10kGy的辐射处理。

[0037] 实施例2

[0038] 一种环保软瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0039] (1) 纳米银纤维制备

[0040] 100ml热的丙三醇中加入3.0g PVP搅拌溶解,冷却后加入0.8g Ag (NO)₃、5ml丙三醇、0.02g NaCl,0.3ml去离子水,边缓慢搅拌边加热至200℃,停止加热,继续搅拌至冷,8000rpm离心10min,100ml无水乙醇洗涤沉淀,重复三次离心和洗涤,得到纳米银纤维的乙醇分散液,记为溶液A;

[0041] (2) BNNT改性

[0042] 氮化硼纳米管添加到5M的氢氧化钠溶液中,添加量为5g/L,加热至100℃保温搅拌12h,过滤并洗涤滤饼至滤液呈中性,真空干燥制得表面羟基化改性的氮化硼,记为产物B,取5g产物B,加入80ml无水乙醇,边摇晃边滴加入10ml的50%的戊二醛溶液,50℃保温24h,加入20ml溶液A,充分混匀后滤出沉淀,去离子水洗涤,沉淀用40ml去离子水分散,记为溶液C;

[0043] (3) 相变微胶囊的制备

[0044] 脱乙酰度85%的壳聚糖在4%的乙酸水溶液中溶解,溶解浓度15% (w/v),加热至40℃,逐滴滴加壳聚糖质量10%的正二十烷,1500r/min搅拌4h充分乳化,缓慢滴加壳聚糖溶液体积25%的溶液C,同时500r/min搅拌,滴加完毕后,保持搅拌8h,滤出沉淀,分别以稀碱溶液、去离子水洗涤,干燥,得到相变微胶囊;

[0045] (4) 软瓷制备

[0046] 废弃泥土、水泥弃块粉料、红土共40份粉碎后加入1份偶联剂进行加热搅拌,温度100℃,搅拌均匀后干燥,加入水泥25份、相变微胶囊13份、丙烯酸类聚合物乳液20份、蒙脱石1份、硅藻土1份、木纤维1份、抗氧化剂0.5份、紫外吸收剂1.5份,原料混合后加入10%的水,搅拌均匀得到浆料,模具浇注,100-120℃压制成型,180-200℃固化,脱模得到软瓷,软瓷进行50kGy的辐射处理。

[0047] 实施例3

[0048] 一种环保软瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0049] (1) 纳米银纤维制备

[0050] 100ml热的丙三醇中加入3.0g PVP搅拌溶解,冷却后加入0.8g Ag (NO)₃、5ml丙三醇、0.02g NaCl,0.3ml去离子水,边缓慢搅拌边加热至200℃,停止加热,继续搅拌至冷,

8000rpm离心10min,100ml无水乙醇洗涤沉淀,重复三次离心和洗涤,得到纳米银纤维的乙醇分散液,记为溶液A;

[0051] (2) BNNT改性

[0052] 氮化硼纳米管添加到5M的氢氧化钠溶液中,添加量为5g/L,加热至100℃保温搅拌12h,过滤并洗涤滤饼至滤液呈中性,真空干燥制得表面羟基化改性的氮化硼,记为产物B,取5g产物B,加入80ml无水乙醇,边摇晃边滴加入10ml的50%的戊二醛溶液,50℃保温24h,加入20ml溶液A,充分混匀后滤出沉淀,去离子水洗涤,沉淀用40ml去离子水分散,记为溶液C;

[0053] (3) 相变微胶囊的制备

[0054] 脱乙酰度95%的壳聚糖在4%的乙酸水溶液中溶解,溶解浓度15% (w/v),加热至40℃,逐滴滴加壳聚糖质量10%的正二十烷,1500r/min搅拌4h充分乳化,缓慢滴加壳聚糖溶液体积25%的溶液C,同时500r/min搅拌,滴加完毕后,保持搅拌8h,滤出沉淀,分别以稀碱溶液、去离子水洗涤,干燥,得到相变微胶囊;

[0055] (4) 软瓷制备

[0056] 水泥弃块粉料、石粉共50份粉碎后加入2份偶联剂进行加热搅拌,温度100℃,搅拌均匀后干燥,加入水泥35份、相变微胶囊15份、丙烯酸类聚合物乳液25份、蒙脱石1.2份、硅藻土0.8份、木纤维1.5份、抗氧化剂1份、紫外吸收剂1份,原料混合后加入10%的水,搅拌均匀得到浆料,模具浇注,100-120℃压制成型,180-200℃固化,脱模得到软瓷,软瓷进行100kGy的辐射处理;

[0057] (5) 表面处理

[0058] 软瓷进行介质阻挡放电等离子体处理,处理条件为,高压电极与地电极间距8mm,材料置于地电极板上,电极间通有超纯水蒸汽,高压交流电源频率200Hz,电压15kV,水蒸汽流量0.5L/min,放电时间5min;硬脂酸加热至70-80℃,雾化,喷淋等离子体处理的软瓷表面,得到产品。

[0059] 实施例4

[0060] 一种环保软瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0061] (1) 纳米银纤维制备

[0062] 100ml热的丙三醇中加入3.0g PVP搅拌溶解,冷却后加入0.8g $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ 、5ml丙三醇、0.02g NaCl ,0.3ml去离子水,边缓慢搅拌边加热至200℃,停止加热,继续搅拌至冷,8000rpm离心10min,100ml无水乙醇洗涤沉淀,重复三次离心和洗涤,得到纳米银纤维的乙醇分散液,记为溶液A;

[0063] (2) BNNT改性

[0064] 氮化硼纳米管添加到5M的氢氧化钠溶液中,添加量为5g/L,加热至100℃保温搅拌12h,过滤并洗涤滤饼至滤液呈中性,真空干燥制得表面羟基化改性的氮化硼,记为产物B,取5g产物B,加入80ml无水乙醇,边摇晃边滴加入10ml的50%的戊二醛溶液,50℃保温24h,加入20ml溶液A,充分混匀后滤出沉淀,去离子水洗涤,沉淀用40ml去离子水分散,记为溶液C;

[0065] (3) 相变微胶囊的制备

[0066] 脱乙酰度90%的壳聚糖在4%的乙酸水溶液中溶解,溶解浓度15% (w/v),加热至

40℃,逐滴滴加壳聚糖质量10%的正二十烷,1500r/min搅拌4h充分乳化,缓慢滴加壳聚糖溶液体积25%的溶液C,同时500r/min搅拌,滴加完毕后,保持搅拌8h,滤出沉淀,分别以稀碱溶液、去离子水洗涤,干燥,得到相变微胶囊;

[0067] (4) 软瓷制备

[0068] 废弃泥土、煤渣粉料共38份粉碎后加入1.5份偶联剂进行加热搅拌,温度90℃,搅拌均匀后干燥,加入水泥25份、相变微胶囊13份、丙烯酸类聚合物乳液30份、蒙脱石1.2份、硅藻土0.8份、木纤维1份、颜料2份、抗氧化剂1.5份、紫外吸收剂0.5份,原料混合后加入8%的水,搅拌均匀得到浆料,模具浇注,100-120℃压制成型,180-200℃固化,脱模得到软瓷;

[0069] (5) 表面处理

[0070] 软瓷进行介质阻挡放电等离子体处理,处理条件为,高压电极与地电极间距8mm,材料置于地电极板上,电极间通有超纯水蒸汽,高压交流电源频率200Hz,电压15kV,水蒸汽流量0.5L/min,放电时间5min;硬脂酸加热至70-80℃,雾化,喷淋等离子体处理的软瓷表面,得到产品。

[0071] 对比例:软瓷制备中不添加硅藻土、蒙脱石以及木纤维,其它条件同实施例3。

[0072] 测试实验:

[0073] (1) 将4μl去离子水滴于实施例制备的软瓷表面,通过分析仪实时记录水滴在软瓷表面的形状变化,经模拟测得接触角,测试结果见表1。

[0074] 表1接触角测试结果

[0075]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
接触角/°	103	102	121	119

[0076] (2) 测定实施例3与对比例所制备产品的密度,计算孔隙率 $p = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100\%$,测得孔隙率p为18.9%。

[0077] (3) 各实施例制备的软瓷基本性能测试结果见表2。

[0078] 表2基本性能测试结果

[0079]

项目	方法	结果
抗化学腐蚀性	GB/T 3810.13-2006	800h,无气泡、剥落现象
不透水性	GB/T 18173.1-2006	30min,无渗透
阻燃性	GB 8624-2006	B级
抗冻性	GB/T 3810.12-2006	100次循环后,无裂纹、剥落现象
耐老化性	GB 1865-1997	1200h,外观无裂纹
撕裂强度	GB/T 529-1999	$\geq 20\text{kN/m}$
柔韧性	JC/T 864-2000	无裂纹、断裂

[0080] 最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细地说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。