

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 10 月 8 日 (08.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/199350 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01F 11/46 (2006.01) *C30B 29/46* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *C30B 29/62* (2006.01)
C30B 7/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/091136
- (22) 国际申请日: 2019 年 6 月 13 日 (13.06.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910256421.3 2019 年 3 月 30 日 (30.03.2019) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路
422 号, Fujian 361005 (CN)。 北京紫光英力化
工技术有限公司 (TH-UNIS INSIGHT CO., LTD.)

[CN/CN]; 中国北京市海淀区安宁庄东路
18 号, Beijing 100085 (CN)。

- (72) 发明人: 尹应武 (YIN, Yingwu); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 尹露 (YIN, Lu); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 孙响响 (SUN, Xiangxiang); 中国北京市海淀区安宁庄东路 18 号, Beijing 100085 (CN)。 刘泽涵 (LIU, Zehan); 中国北京市海淀区安宁庄东路 18 号, Beijing 100085 (CN)。 吐松 (TU, Song); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 叶李艺 (YE, Liyi); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 赵玉芬 (ZHAO, Yufen); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。

(54) Title: HIGH-PERFORMANCE CALCIUM SULFATE WHISKER MATERIAL AND PREPARATION PROCESS THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高性能的硫酸钙晶须材料及制备工艺

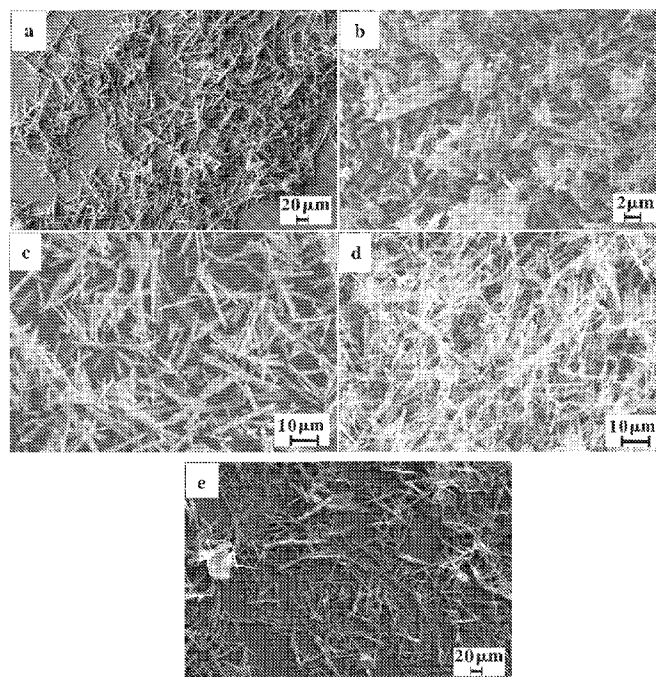


图 1

(57) Abstract: Disclosed are an in situ modified calcium sulfate whisker in a mixed solvent and a preparation method therefor, wherein a modifier comprises a high polymer material, such as an amino acid, a stearic acid, a styrene-acrylic emulsion and a calcium cellulose sulfonate. In this application, a new path is developed for recycling waste, and a high value-added high-performance nano calcium sulfate material is synthesized from the by-products. The method is particularly suitable for recycling the "three wastes", and has the advantages of a simple production process, mild conditions, a low production cost, a good product performance, etc. The modified



(74) 代理人: 北京北翔知识产权代理有限公司(PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.);
中国北京市海淀区中关村南大街1号16幢
一层63201号, Beijing 100873 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

product can significantly enhance the mechanical properties of a composite material and the adhesive strength and the water resistance of an adhesive, and has a wide range of uses.

(57) 摘要: 一种混合溶剂中原位改性硫酸钙晶须及其制备方法, 改性剂包含氨基酸、硬脂酸、苯丙乳液和纤维素磺酸钙等高分子原料。开辟了废弃物资源化及副产品合成高附加值高性能纳米硫酸钙材料的新途径。特别适合"三废"资源化, 具有生产工艺简单、条件温和, 生产成本低、产品性能好等优点。改性产品可明显增强复合材料的力学性能及胶黏剂的胶合强度和耐水性, 具有广泛用途。

一种高性能的硫酸钙晶须材料及制备工艺

技术领域

本发明涉及一种高性能的硫酸钙晶须材料及制备方法，属于纳米材料生产及应用领域。

背景技术

5 硫酸钙有片状、晶须状、纺锤状等多种形貌，硫酸钙晶须具有工业应用价值。硫酸钙晶须是一种横截面均匀的纤维状单晶体，一般长度为 30 μm ~140 μm ，长径比为 10~300，可作高模量、高强度、低缺陷纤维状的填充剂改性和填充到合成高分子材料中，可达到降低材料成本、提高或保持性能降低复合材料成本的目的。硫酸钙晶须由于成本低廉，原料来源广泛，在塑料、橡胶、涂料、粘合剂等领域的应用值得开发。

10 目前，硫酸钙晶须制备方法主要有常压酸化法和水压热法。常压酸化法是将石膏原料以一定浓度溶解后，加入酸溶剂，通过调控反应体系的pH值、温度、反应时间等条件得到硫酸钙晶须；水压热法是指将一定浓度的石膏分散液置于可加压容器中，控制反应压力、温度及时间来制备硫酸钙晶须。但此两种制备方法存在产品质量差，生产波动大，效率低等问题，目前硫酸钙晶须工业应用还不多，产品价格偏高，尚无法与碳酸钙特别是纳米碳酸钙产品竞争。

15 由于硫酸钙晶须容易形成，且表面结构完整，极性强和亲水疏油的特性使其与有机基体复合相容性差，因此合成更小尺寸的纳米硫酸钙晶须同时进行表面改性是增加其与有机基体的相容性，提升其在复合材料中的使用性能的有效途径。目前改性硫酸钙晶须的方法主要有干法改性和湿法改性两种工艺。干法改性是指将硫酸钙和改性剂加入现有的改性大多采用粉体加表面改性剂加热在混合机中混合，使改性剂在粉体表面吸附、反应或包膜的干法改性，使用效果不佳。此种方法改性硫酸钙与复合材料界面粘结度较低，粉体团聚问题改善不大；湿法改性是指将改性剂加入到溶剂中生成液相成分，实现晶须表面的包覆改性。常用改性剂为硬脂酸、硅烷偶联剂、油酸等等。改性后的硫酸钙作为填充剂，对材料性能有一定的提升，但是同样存在改性主要在团聚体表面，添加量增大性能大幅下降的问题。

20 我们在研究中发现，在合成过程中添加改性剂，特别是添加高分子改性剂进行原位改性，一定浓度的改性剂特别是高分子改性剂的存在不但可以有效控制纳米硫酸钙的结晶过程、减少单晶和团聚体尺寸，而且可以改善加工性能，显著增韧增强的效果。在较高温度下脱水干燥的产品具有更低的晶粒尺寸和更好的添加效果。

25 氯化钙是盐碱工艺最大废弃物资源，由于至今没有大规模高附加值利用途径，目前少量加工成固体氯化钙外，大多数采取直排江海或渗入地下，污染环境又浪费资源，氯化钙废液已经成为制约氯碱工业发展的最大障碍。另一方面，钛白粉生产过程中大量副产硫酸及硫酸

盐，每生产1吨的钛白粉副产硫酸亚铁2.5~4.0吨，质量分数20%的废硫酸8~10吨。除此之外，硫酸钠是许多工业的副产物，地球上芒硝资源非常丰富，特别是海水中硫酸钠是第二大含量的盐，制盐过程中大量的硫酸钠又排放到了海里。据地质学报报道我国钙芒硝岩分布面积为3280 km²，出现连续、厚层沉积，保守估算罗布泊钙芒硝总资源量3200亿吨。

5 因此，充分利用氯化钙废弃物、废硫酸及芒硝资源生产高附加值纳米硫酸钙，对于推行循环经济和促进氯碱及复合材料行业的发展意义重大。

我们曾在专利 201710032872.X 中发明了一种在醇-水体系中简单、经济生产高品质纳米硫酸钙以及硫酸钙晶须的方法。但并没有进行硬脂酸改性剂的用量优化及高分子原位改性、用量优化，没有进行添加高分子改性剂的原位合成及性能评价。

10 本发明在前期研究基础在醇水体系中进行了硬脂酸、苯丙乳液、木质素和纤维素磺酸钙等不同改性剂原位改性合成高性能纳米硫酸钙晶须深入研究，确定了性价比最高原位改性产品。

发明内容

15 本发明提供了一种常温反应合成原位改性硫酸钙晶须新产品及新方法，可充分利用氯化钙、芒硝、硫酸钠、硫酸铝等可溶性原料，在醇-水混合溶液中，根据需要选择硬脂酸、苯丙乳液、纤维素磺酸钙等不同改性剂，进行常温合成并原位可改性获得使用性能优异的改性纳米硫酸钙晶须。

我们通过反复摸索和工艺优化，发明了一种简单经济、快速方便、合成改性硫酸钙晶须的方法。

20 具体的，本发明提供了一种原位改性硫酸钙晶须的制备方法，所述方法包括如下步骤：

在可溶性钙的水溶液中加入一定量的醇和及改性剂形成醇水混合液，在充分混合的体系

中控制反应温度 35℃以下，加入硫酸或可溶性硫酸盐的水溶液，控制终点 pH 为 7~10.5，加完物料后继续反应 1~3 小时后，过滤、洗涤、干燥温度 140℃以上充分干燥脱水即得到改性硫酸钙晶须。

25 优选的，上述制备方法中，所述改性剂为水溶性高分子改性剂或可形成乳化液的高分子改性剂，优选的，所述高分子改性剂为苯丙乳液、木质素钠、纯丙乳液、硅纯丙乳液、氟纯丙乳液、尿醛树脂、酚醛树脂、木质素磺酸盐或纤维素磺酸盐中的一种或多种，优选的，改性剂为硬脂酸、苯丙乳液、木质酸钠、纤维磺酸盐，用量可为理论硫酸钙生成量的 1%~50%wt，优选用量为理论硫酸钙生成量的 4%~10%wt，其中 3%wt 硬脂酸、4%wt 苯丙乳液改性的纳米

30 硫酸钙晶须性能最好。

优选的，上述制备方法中，所述可溶性钙盐可为氢氧化钙、氨基酸钙、氯化钙、硝酸钙

或秸秆或其它生物质磷酸钙盐中的一种或多种，优选的，可溶性钙盐为氯化钙，硫酸为工业废硫酸，可溶性硫酸盐为芒硝原料。

优选的，上述制备方法中，在可溶性钙的水溶液中加入醇及改性剂形成醇水混合液，醇水混合液中钙离子的摩尔浓度 ≤ 1 摩尔/升；优选的，加完物料后继续保温搅拌 2-3 小时充分生长晶须，过滤洗涤得到二水合硫酸钙晶须，干燥温度 $\geq 140^{\circ}\text{C}$ 干燥即得到半水合改性硫酸钙晶须或无水改性硫酸钙晶须。

优选的，上述制备方法中，所述可溶性钙的水溶液中钙离子的摩尔浓度为 0.1-2.0 摩尔/升，反应温度为 -10°C 至 35°C ，控制终点的 pH 为 10 ± 0.5 ，加完物料后继续在 35°C 以下搅拌 3 小时充分生长晶须，干燥时间为 0.1-6.0 小时，优选干燥时间为 0.1-2.0 小时，干燥温度为 $140-180^{\circ}\text{C}$ ，优选反应温度为 $25-35^{\circ}\text{C}$ 。

优选的，上述制备方法中，所述干燥温度为 140°C 及以上，较长的干燥时间，无论得到硫酸钙晶须、纳米硫酸钙或普通硫酸钙都具有较小的晶粒尺寸，更好的使用效果。

优选的，上述制备方法中，在醇水混合液中添加可溶性镁盐作为晶型调节剂，形成镁调节混合液，在充分混合的体系中控制反应温度 35°C 以下，加入硫酸或可溶性硫酸盐的水溶液，控制终点 pH 为 7~10.5，优选的，镁调节混合液中钙离子和镁离子的摩尔比为 10:1。

优选的，上述制备方法中，分离晶须得到的滤液蒸馏回收并循环套用醇水，剩余的氯化钠水溶液可作工业原料。

优选的，上述制备方法中，所述醇是 C1-C4 的醇，其中可溶性钙的水溶液与醇的体积比为 1: (0.5-4.0)，优选的，醇为乙醇，可溶性钙的水溶液与乙醇的体积比为 1:1。

优选的，上述制备方法中，所述水溶性钙为氨基酸钙的情况下，可用硫酸或废硫酸直接合成氨基酸改性的硫酸钙；或者，水溶性钙为氨基酸钙的情况下，用硫酸或废硫酸直接合成氨基酸改性的硫酸钙，再添加上述的改性剂生产改性硫酸钙，无副产盐，反应后抽滤的氨基酸溶液循环用于溶解电石渣或石灰。

优选的，上述制备方法中，在 7%~10% 石灰乳不加乙醇的条件下，合成使用性能良好的改性纳米硫酸钙。

本发明还提供了上述制备方法所制备的原位改性硫酸钙晶须的用途，其特征在于所述原位改性硫酸钙晶须作为填料或改性剂用于提高复合材料的韧性、强度，改善复合材料加工性能，降低成本，所述复合材料包括但不限于塑料、橡胶、涂料、密封剂、油墨、胶黏剂、沥青、纸张或复合材料中的一种或多种。

本发明还提供了一种硫酸钙晶须，其特征在于所述硫酸钙为晶须状，晶须的平均直径为 $0.5-3.0\ \mu\text{m}$ ，长径比为 30-130。优选的，所述硫酸钙晶须上述的制备方法制备得到。

本发明的有益效果

本发明制备的产品在工业材料上应用时，显示出了优于现有的其它纳米材料的性能，具有巨大的开发潜力：本发明开发的 5%硬脂酸原位改性纳米硫酸钙晶须，在 PP 中添加量为 20% 时冲击韧性可提高 64.88%，添加量达到 60% 时冲击韧性仍没有明显降低；3%硬脂酸原位改
5 性硫酸钙添加量为 20% 时，相对于纯 PP 冲击韧性增加 59.25%，且拉伸强度基本保持不变，加工性能良好。添加量增加至 50%、60% 复合材料的冲击韧性仍可基本得到保持，3%硬脂酸纳米硫酸钙晶须性能最好。4%苯丙乳液改性硫酸钙在 PP 中添加量为 20% 时冲击韧性可提高 49.33%；纤维素磺酸钙改性硫酸钙添加量为 10% 的时候，冲击韧性增加 74.97%，添加量为 40% 时冲击韧性仍略有提升；苯丙乳液改性硫酸钙应用于胶黏剂中，添加量为 50% 时，胶合
10 强度提升 28.46% 且可通过耐水性测试；纤维素磺酸钙改性硫酸钙应用于胶黏剂中，添加量为 30% 时胶合强度增加 86.50%，添加量为 50% 时，胶合强度仍可提升 54.00%，且均可通过 8 小时耐水性测试。即使是在不加入醇的水溶液中，可以很好消纳废硫酸的甘氨酸法及石灰乳中加入高分子改性剂合成的原位的改性硫酸钙晶须产品，在 PP 中的添加效果仍然不错。因此，本发明的系列改性纳米硫酸钙晶须具有很好开发应用前景，可在大幅提升添加量的同时大幅
15 提升或较好保持复合材料性能，显著降低成本。

在醇水溶液中，应用改性剂制备硫酸钙晶须的方法，通过研究 pH 值对硫酸钙晶须的性能影响研究，发现 pH 为 10 左右的情况下是能够获得优异的硫酸钙晶须。

通过调剂 pH 的提高，尤其是溶液体系达到碱性后，在硫酸钙晶须的晶格面形成保护膜，阻碍晶体变粗，所以晶须直径减小，当 pH 值超过一定值后，晶须直径不会再继续减小。

20 本发明中，140℃干燥的硫酸钙晶须具有比 100℃干燥的硫酸钙晶须更优异的性能，两个温度干燥产生的硫酸钙晶须的单晶晶粒的大小变化，140℃干燥下的硫酸钙晶须单晶晶粒 40 nm 以下，100℃干燥下的硫酸钙晶须单晶晶粒在 40 nm 以上，140℃干燥能够产生更优异的性能。

25 高温干燥硫酸钙晶须使得硫酸钙晶须的结合水减少，同时使得硫酸钙晶须的颗粒粒径减小，同时也使得硫酸钙晶须对聚合物性能的提高比较大。

附图说明

图 1 对比例 1 的硫酸钙、实施例 1、2、3、4 改性硫酸钙的 SEM 图；a 图为对比例 1 的未改性硫酸钙，b 图为实施例 1 的改性产品，c 图为实施例 2 的改性产品，d 图为实施例 3 的改性产品，e 图为实施例 4 甘氨酸法水体系中生产的产品；

30 图 2 实施例 1 的不同烘干温度时硫酸钙 XRD，A 图为 100℃烘干，B 图为 140℃烘干，其中 a 线为烘干 2h，b 线为烘干 4h，c 线为烘干 6h，d 线为烘干 8h，e 线为烘干 10h，f 线为烘干

12h;

图3 实施例1的改性产品在PP中应用效果评价;

图4 实施例2的改性产品在PP中应用效果评价;

图5 改性硫酸钙与PP复合切面SEM图, a图为实施例1, b图为实施例3;

5 图6 硫酸钙的XRD图, a线为对比例1的未改性硫酸钙, b线为实施例1的硬脂酸改性硫酸钙, c线为实施例2的苯丙乳液改性硫酸钙, d线为实施例3的纤维素磺酸钙改性硫酸钙, e线为实施例4的电石渣制备硫酸钙;

图7 实施例5、6、7、8改性硫酸钙的SEM图; a图为实施例5的硬脂酸改性硫酸钙, a1为醇水体系, a2为水体系; b为实施例6的苯丙乳液改性硫酸钙, b1为醇水体系, b2为水体系;
10 系; c为实施例7的葵花杆磺酸钙改性硫酸钙, c1为硫酸中加石灰乳, c2为石灰乳中加硫酸; d为实施例8的苯丙乳液改性硫酸钙, d1为醇水体系, d2为水体系;

图8 实施12改性产物不同添加量对胶黏剂胶合强度测定结果;

图9 不同 Mg^{2+}/Ca^{2+} 离子摩尔比对硫酸钙晶须直径及长径比的影响结果, 其中 diameter 是指硫酸钙晶须直径, aspect ratio 为长径比。

15 具体实施方式

下面结合具体实施例, 进一步阐述本发明的技术方案。这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。

在实施例和对比例中所使用的各种材料均是市售可得, 或可通过本领域技术人员已知的方法获得。

20 实施例1 以硬脂酸为改性剂

本实施例以硬脂酸为改性剂, 原位改性硫酸钙晶须。测试产品作为填充剂对聚丙烯树脂力学性能的影响。

取 2 mol/L 的 $CaCl_2$ 溶液 1 L 于 5 L 烧杯中, 加入 2 L 工业乙醇, 机械搅拌 5 min, 分别取硬脂酸 2.72 g、5.44 g、8.16 g、10.88 g、13.60 g、16.32 g (使其与产物硫酸钙理论质量比为
25 1:100、2:100、3:100、4:100、5:100、6:100, 所得产物分别定义为 1%硬脂酸改性硫酸钙)。搅拌 15 min 后, 再向溶液中加入 2 mol/L 的硫酸钠溶液 1 L, 充分搅拌, 控制反应终点的 pH 值为 10, 将所得浆液分别搅拌 2 h 后, 进行抽滤, 得到的硫酸钙在 140℃下烘箱中烘 4 h 得到改性硫酸钙产品。

改性硫酸钙分别按照硫酸钙与混合物(硫酸钙与 pp 的混合物)总质量比 10%、20%、30%、
30 40%、50%、60%添加, 共混密炼, 注塑出样条后在万能拉力测试机上进行测试。

表 1 1%硬脂酸改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	5.09	28.68	16.37	8.21
20%	5.45	27.21	18.51	8.14
30%	4.81	26.39	21.61	7.19
40%	3.55	24.22	23.27	9.97
50%	2.00	21.81	26.29	10.57
60%	2.21	18.16	23.01	4.60

表 2 2%硬脂酸改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	5.66	28.80	16.63	10.56
20%	5.50	27.35	18.17	7.81
30%	4.76	25.63	21.17	8.23
40%	3.94	23.54	22.81	6.68
50%	2.14	21.79	28.28	6.37
60%	1.79	19.63	25.22	4.59

对比表 1 和表 2，整体看来冲击韧性随硫酸钙添加量的增加先增大后减小，拉伸强度缓慢下降，但是添加量达到 50%时仍可维持在 20 MPa 以上，可满足绝大部分材料要求。弯曲强度随添加量增加逐渐增大，熔融指数增大，加工性能变好。硬脂酸从 1%增加至 2%，冲击韧性有所提升，拉伸强度及弯曲强度基本不变。添加量低于 20%时，相对于纯 PP 冲击韧性增加幅度最大且拉伸强度有所提升或者基本保持不变，加工性能良好。添加量在 20%以上时冲击韧性开始下降，40%添加量时，冲击韧性保持不变拉伸强度在 20 MPa 以上，弯曲强度几乎增加两倍，加工性能良好。本改性硫酸钙产品大幅添加可保持或提升 PP 使用效果，大大降低

表 3 3%硬脂酸改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72

10%	5.44	28.21	17.27	9.49
20%	5.94	26.98	18.43	7.92
30%	5.51	24.80	19.75	7.33
40%	4.45	22.80	21.29	8.45
50%	3.55	19.90	23.96	7.96
60%	3.49	18.73	21.75	7.34

表 4 4%硬脂酸改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	4.68	28.00	16.00	12.27
20%	5.55	26.76	17.67	13.51
30%	5.13	25.00	20.16	9.71
40%	4.35	23.30	21.82	8.22
50%	3.88	18.89	23.79	6.94
60%	3.53	17.77	21.75	8.28

对比表 3 和表 4，整体看来冲击韧性、拉伸强度、弯曲强度及熔融指数有着相同的前述规律。3%硬脂酸改性硫酸钙添加量为 20%时，相对于纯 PP 冲击韧性增加 59.25%，且拉伸强度基本保持不变，加工性能良好。添加量在 20%以上时冲击韧性开始下降，40%添加量时，冲击韧性增加 16.62%，拉伸强度在 20 MPa 以上，弯曲强度增加 52.69%，加工性能良好。添加量增加至 50%、60%复合材料的冲击韧性仍可基本得到保持。

表 5 5%硬脂酸改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	5.87	28.70	16.77	8.63
20%	6.15	27.07	17.67	8.88
30%	5.73	25.13	20.16	8.84
40%	5.17	22.95	21.82	10.58
50%	3.10	19.66	25.59	10.47
60%	2.76	18.80	22.89	11.55

表 6 6%硬脂酸改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	6.28	28.93	16.42	7.76
20%	6.16	26.73	17.55	8.83
30%	5.24	24.58	18.87	8.75
40%	4.43	22.50	20.31	8.21
50%	2.87	19.67	25.34	11.55
60%	2.65	18.74	23.54	10.59

对比表 5 和表 6，整体看来冲击韧性、拉伸强度、弯曲强度及熔融指数有着相同的前述规律。改性硫酸钙添加量为 20% 时，相对于纯 PP 冲击韧性增加 64.88%，且拉伸强度基本保持不变，加工性能良好。添加量在 20% 以上时冲击韧性开始下降，40% 添加量时，5% 硬脂酸改性冲击韧性增加 38.63%，拉伸强度在 20 MPa 以上，弯曲强度增加 52.69%，加工性能良好。如附图 3 所示力学性能变化趋势。

由于硬脂酸的成本在 1 万元/吨左右，从节约成本、增强复合材料性能的角度来看，3% 硬脂酸为最优改性剂使用量。硬脂酸改性后的 PP 明显增强了 PP 的抗冲击能力，可以大大节约成本。改性后硫酸钙活化度为 100%。单晶晶粒大小约为 47nm，长径比约为 35。由图 5 可看出，改性后的硫酸钙在 PP 中分散均匀。

对比之前专利 201710201351.2 中改性效果添加量为 23.1% 时，冲击韧性仅提升 45.5%，本法改性硫酸钙效果明显提升。由表 7 及图 2 可看出，使用 140℃ 可烘干改性产品，得到单晶晶粒约为 35nm 左右的半水硫酸钙，而低温长时间烘干，晶型逐渐由二水硫酸钙转为半水硫酸钙，单晶晶粒尺寸逐渐减小但仍大于高温烘干。单晶晶粒尺寸小有利于 PP 树脂力学性能的提升。

表 7 不同烘干温度及时间对晶粒大小的影响

烘干温度 (℃)	单晶晶粒大小 (nm)					
	2h	4h	6h	8h	10h	12h
100	87.1	47.3	44.3	41.2	44.5	42.0
140	37.1	35.9	35.7	34.7	38.7	36.1

可见，提高烘干温度，适当增加时间可以得到晶粒尺寸更小添加效果更好的半水合硫酸钙。

实施例 2 以苯丙乳液为改性剂

本实施例以苯丙乳液为改性剂，原位改性硫酸钙晶须，测试其作为填充剂对聚丙烯树脂力学性能的影响。

取 2 mol/L 的 CaCl_2 溶液 1 L 于 5 L 烧杯中，加入 2 L 工业乙醇，机械搅拌 5 min，取苯丙乳液 5.44 g、10.88 g、16.32 g、21.76 g（使其与产物硫酸钙理论质量比为 2:100、4:100、6:100、8:100，获得的硫酸钙晶须分别定义为 2%乳液改性硫酸钙，4%乳液改性硫酸钙，6%如何改性硫酸钙，8%乳液改性硫酸钙）。机械搅拌 15 min 后，再向溶液中加入 2 mol/L 的硫酸钠溶液 1 L，调节混合溶液的 pH 为 9.5，将所得浆液分别搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙在 140℃ 下烘箱中烘 4 h 得到改性硫酸钙产品。改性硫酸钙分别按照硫酸钙与混合物（硫酸钙与 pp 的混合物）总质量比 10%、20%、30%、40% 添加，共混密炼，注塑出样条后在万能拉力测试机上进行测试。

表 8 2%乳液改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	4.59	27.06	16.98	5.63
20%	4.72	23.91	20.47	5.20
30%	3.98	21.43	22.61	8.15
40%	3.39	20.61	23.57	6.94

表 9 4%乳液改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	4.87	29.41	16.69	12.55
20%	5.57	27.01	18.62	9.42
30%	5.30	23.98	19.45	8.21
40%	5.01	22.01	20.70	7.43

表 10 6%乳液改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72

10%	4.65	29.39	16.33	9.77
20%	4.77	28.25	18.56	9.16
30%	4.86	25.12	20.00	9.46
40%	3.90	23.47	22.06	10.59

表 11 8%乳液改性硫酸钙在 PP 中的使用效果评价

硫酸钙添加 量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	5.17	29.49	17.21	12.14
20%	5.38	24.10	18.10	9.49
30%	4.58	23.57	19.97	8.43
40%	3.34	21.76	21.20	9.30

可见，4%乳液改性硫酸钙具有最好的增韧增强效果和提升加工性能的作用。在 PP 中添加量为 20%时冲击韧性可提高 49.33%，拉伸强度基本不变，弯曲强度增加 30.30%，熔融指数增加，加工性能大幅提升，如附图 4 力学性能变化趋势。综合来看，乳液改性硫酸钙最优使用量为 4%，此时晶须的长径比约为 35。

实施例 3 以纤维素磺酸钙为改性剂

本实施例以纤维素磺酸钙为改性剂，与硫酸铝反应原位改性硫酸钙晶须，测试其作为填充剂对聚丙烯树脂力学性能的影响。

取 1 mol/L 氯化钙溶液 1 L 于 5 L 烧瓶中，称取 95 g 纤维素磺酸钙（用量与产物硫酸钙的比例为 70: 100）倒入 5 L 烧瓶中，以 300 r/min 转速机械搅拌 15 min，使两溶液充分混合，取 1 mol/L 硫酸铝溶液 1 L 加入混合液，搅拌反应 2 h，抽滤，140℃烘干 4 h 得改性硫酸钙产品。

将上述制备的改性硫酸钙晶须分别按照 10%、20%、30%、40%、50%、60%加入量添加到聚丙烯树脂中经相同的加工工艺处理后，再分别对所得到的改性后的聚丙烯树脂进行力学性能测试。

表 12 纤维素磺酸钙改性后硫酸钙表面元素对比

表面原 子含量 (%)	元素种类	C	O	S	Ca	Al	其他
	未改性	0.100	65.600	21.520	12.460	0	0.32
	改性	33.775	44.325	8.403	8.628	1.850	3.020

由表 12 看出，以纤维素磺酸钙与硫酸铝制备得到的硫酸钙表面吸附一定量的 C、Al 元

素，其中表面 C 含量约为 33.775%，Al 含量约为 1.850%。

表 13 纤维素磺酸钙改性硫酸钙对 PP 冲击韧性的影响

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)
纯 PP	5.853	56.257	41.440
10%	10.241	47.801	36.450
20%	7.391	44.105	34.475
30%	8.505	41.811	36.000
40%	6.052	39.590	42.925
50%	4.199	40.482	42.025
60%	3.570	39.636	42.225

纤维素磺酸钙与硫酸铝反应后得到的改性硫酸钙与 PP 复合后，添加量为 10% 的时候，冲击韧性由 5.853 kJ/m² 提升至 10.241 kJ/m²，增加 74.97%，即使添加量达到 40%，冲击韧性仍可略有提升为 6.052 kJ/m²。改性后硫酸钙的单晶晶粒大约为 36 nm，长径比约为 30。

实施例 4 甘氨酸法生产硫酸钙

本实施例通过甘氨酸、硫酸与电石渣为原料制备硫酸钙及其对 PP 树脂力学性能影响。

取 2 mol/L 的氨基酸钙溶液（可由甘氨酸或甘氨酸循环液有电石渣或石灰浆常温混合过滤得到）1 L 于 5 L 烧杯中，向溶液中加入 2 mol/L 的硫酸溶液 1 L，将所得浆液分别搅拌 2 h 后，进行抽滤，洗涤，得到的硫酸钙在 140℃ 的烘箱中烘 4 h 得到改性硫酸钙产品。氨基酸溶液可以循环套用于溶解电石渣，这种不产生含盐废水的新工艺特别适合钛白粉等副产废硫酸及电石渣的高附加值利用。

改性硫酸钙分别按照硫酸钙与混合物（硫酸钙与 pp 的混合物）总质量比 30%、50% 添加，共混密炼，注塑出样条后在万能拉力测试机上进行测试。

表 14 甘氨酸钙改性硫酸钙对 PP 树脂力学性能影响

硫酸钙添加量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
30%	3.47	24.71	22.48	14.74
50%	2.15	22.93	26.96	7.37

可见，利用甘氨酸法在水体系可使废硫酸及电石废渣生产出添加性能优异的纳米硫酸钙，在 PP 树脂中添加量为 30% 时冲击韧性基本不降低，弯曲强度提升 57.31%，熔融指数大幅提

高，同时提升了 PP 复合材料的加工性能，在 50%添加量的情况下仍然能够满足大部分 PP 产品的强度要求。此种改性方法得到的硫酸钙单晶尺寸为 52.5 nm，长径比约为 40。

实施例 5 以硬脂酸为改性剂

本实施例以硬脂酸为改性剂，甘氨酸、硫酸与电石渣为原料制备硫酸钙。

5 取 150 g 甘氨酸于一定水中溶解，再加入电石渣 185 g（氢氧化钙含量 40%），配制成 20% 甘氨酸钙溶液，机械搅拌 30 min，过滤得到甘氨酸钙溶液。把甘氨酸钙溶液倒入 5 L 烧杯中，取硬脂酸 4.08 g（使其与产物硫酸钙理论质量比为 3:100）加入甘氨酸钙溶液中，机械搅拌 15 min 后，加入 470 g 乙醇（甘氨酸钙溶液与乙醇的质量比为 1:2），搅拌 30 min，再向溶液中滴加 37% 的硫酸 265 g，1 h 内滴加完毕。将所得浆液搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙用
10 烘箱在 120℃ 下烘干 6 h，得到改性硫酸钙产品。

不加乙醇重复上述步骤，将所得浆液搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙用烘箱在 120℃ 下烘干 6 h，得到改性硫酸钙产品。

醇水体系改性得到的硫酸钙晶型为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ ，晶粒大小为 43.0 nm；水体系制备得到的改性硫酸钙晶型为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，晶粒大小为 70.4 nm。可见，醇水体系有利于得到晶型
15 更为稳定的较少结合水硫酸钙，同时晶粒尺寸更小。

实施例 6 以苯丙乳液为改性剂

本实施例以苯丙乳液为改性剂，以硫酸和甘氨酸钙为原料制备改性硫酸钙。

取 150 g 甘氨酸于一定水中溶解，再加入电石渣 185 g（氢氧化钙含量 40%），配制成 20% 甘氨酸钙溶液，机械搅拌 30 min，过滤得到甘氨酸钙溶液。把甘氨酸钙溶液倒入 5 L 烧杯中，
20 取苯丙乳液 4.08 g（使其与产物硫酸钙理论质量比为 3:100）加入甘氨酸钙溶液中，机械搅拌 15 min 后，加入 470 g 乙醇（甘氨酸钙溶液与乙醇的质量比为 1:2），搅拌 30 min，再向溶液中滴加 37% 的硫酸 265 g，1 h 内滴加完毕。将所得浆液搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙用烘箱在 140℃ 下烘干 4 h，得到改性硫酸钙产品。

不加乙醇重复上述步骤，将所得浆液搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙用烘箱在 140℃
25 下烘干 4 h，得到改性硫酸钙产品。

醇水体系改性得到的硫酸钙晶型为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ ，晶粒大小为 34.8 nm；水体系制备得到的改性硫酸钙晶型为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，晶粒大小为 51.6 nm。醇水体系有利于得到晶型更为稳定的较少结合水硫酸钙，同时晶粒尺寸更小。由附图 7 可看出，以甘氨酸钙及硫酸为原料，制得的改性硫酸钙形貌为堆积的片状而非晶须状。

30 实施例 7 以葵花杆磷酸钙为改性剂

取 37% 的硫酸 265 g，向硫酸中加入葵花杆磷酸钙溶液 40.8 g（使其与产物硫酸钙理论质

量比为 30:100)，机械搅拌 15 min 后，加入 185 g 乙醇（石灰溶液与乙醇的质量比为 1:2），搅拌 30 min。取 88 g 石灰（氢氧化钙含量 84%）加入到一定量的水中，配制成 20% 氢氧化钙溶液，将氢氧化钙溶液滴加到硫酸-葵花杆磺酸钙-乙醇-水体系中，1 h 内滴加完毕。将所得浆液搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙用烘箱在 120℃ 下烘干 6 h，得到改性硫酸钙产品。

- 5 改变加料顺序为向石灰中加入硫酸重复上述操作。将所得浆液搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙用烘箱在 120℃ 下烘干 6h，得到改性硫酸钙产品。

硫酸中加入石灰改性方法得到的硫酸钙为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ ，单晶晶粒大小为 37.4 nm。改变加料顺序后得到的产物为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合物，其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量 68.3%， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量为 31.7%，晶粒大小为 73.9 nm。醇水体系中采用水溶性生物基磺酸盐改性可获得晶粒尺寸更小的纳米硫酸钙，以向酸性原料中加石灰乳粒径更小，产品纯度更好。

实施例 8 以苯丙乳液为改性剂

本实施例以苯丙乳液为改性剂，以硫酸和电石渣为原料制备改性硫酸钙。

取 150 g 甘氨酸于一定水中溶解，再加入电石渣 185 g（氢氧化钙含量 40%），配制成 20% 甘氨酸钙溶液，机械搅拌 30 min，过滤得到甘氨酸钙溶液。把甘氨酸钙溶液倒入 5 L 烧杯中，取苯丙乳液 4.08 g（使其与产物硫酸钙理论质量比为 3:100）加入甘氨酸钙溶液中，机械搅拌 15 min 后，加入 470 g 乙醇（甘氨酸钙溶液与乙醇的质量比为 1:2），搅拌 30 min，再向溶液中滴加 37% 的硫酸 265 g，1 h 内滴加完毕。将所得浆液搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙用烘箱在 140℃ 下烘干 4 h，得到改性硫酸钙产品。

- 20 改变加料顺序为向石灰中加入硫酸重复上述操作重复上述步骤，将所得浆液搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙用烘箱在 140℃ 下烘干 4 h，得到改性硫酸钙产品。

醇水体系中石灰乳中加硫酸得到的改性硫酸钙晶型为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ ，晶粒大小为 41.1 nm。硫酸中加石灰乳改性硫酸钙晶型为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ ，晶粒大小为 52.8 nm。石灰乳中滴加硫酸可以得到晶粒更小的改性硫酸钙。

25 实施例 9 以木质素钠为改性剂

取 1 mol/L 氯化钙水溶液 1 L 于 3 L 烧杯中，称取 68 g 木质素钠（使得木质素钠用量与产物硫酸钙的比例为 50:100）倒入 3 L 烧杯中，以 500 r/min 转速机械搅拌 15 min 使两溶液充分混合，取 1 mol/L 硫酸钠溶液 1 L 加入混合液，搅拌反应 2 h，抽滤，140℃ 烘干 4 h 得改性硫酸钙产品。

- 30 改性硫酸钙分别按照硫酸钙与混合物（硫酸钙与 pp 的混合物）总质量比 30% 添加，共混密炼，注塑出样条后在万能拉力测试机上进行测试。

表 15 木质素钠改性硫酸钙对 PP 树脂力学性能影响

硫酸钙添加 量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
30%	3.80	26.72	22.54	6.32

木质素钠大分子改性后的硫酸钙其单晶粒径在 100 nm 左右, 在 PP 中添加量为 30% 时, 能够基本保持冲击韧性及拉伸强度, 增加弯曲强度。

实施例 10 以纤维素磺酸钙为改性剂

5 本实施例以纤维素磺酸钙为改性剂, 与硫酸铵反应原位改性硫酸钙晶须, 测试其作为填充剂对聚丙烯树脂力学性能的影响。

取纤维钙 500 g, 加水稀释至 1 L, 取 100 g 硫酸铵加水溶解, 定容于 1 L 容量瓶, 加入纤维钙中搅拌反应 2 h, 抽滤, 140℃ 烘干 4 h 得磺酸盐制备硫酸钙产品。

10 改性硫酸钙分别按照硫酸钙与混合物(硫酸钙与 pp 的混合物)总质量比 50% 添加, 共混密炼, 注塑出样条后在万能拉力测试机上进行测试。

表 16 木质素钠改性硫酸钙对 PP 树脂力学性能影响

硫酸钙添加 量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
50%	2.04	26.44	28.79	3.17

纤维素磺酸钙改性, 与硫酸铵原位反应所得改性硫酸钙单晶晶粒大小约为 140nm 左右, 在 PP 中添加量至 50% 时拉伸强度为纯 PP 的 92.13%, 弯曲强度为纯 PP 的 201.47%。

实施例 11 以苯丙乳液为改性剂

15 本实施例以苯丙乳液为改性剂, 原位改性硫酸钙晶须, 测试其作为填充剂对胶黏剂胶合强度及耐水性的影响。

取 2 mol/L 的 CaCl₂ 溶液 1 L 于 5 L 烧杯中, 加入 2 L 工业乙醇, 机械搅拌 5 min, 取苯丙乳液 21.76 g (使其与产物硫酸钙理论质量比为 8:100)。机械搅拌 15 min 后, 再向溶液中加入 2 mol/L 的硫酸钠溶液 1 L, 调节 pH 为 10, 将所得浆液分别搅拌 2 h 后, 进行抽滤, 得到的硫酸钙在 140℃ 下烘箱中烘 4 h 得到改性硫酸钙产品。制备的改性硫酸钙晶须分别按照 40%、50% 加入量添加到稀释至固含量为 30% 的苯丙乳液中, 经相同的加工工艺处理后, 再分别对所得到的改性后的胶黏剂进行胶合强度及耐水性测试(100℃ 沸水煮 8 小时)。数据如表 17 所示。

表 17 乳液原位改性硫酸钙对胶黏剂胶合强度及耐水性影响

添加剂种类	质量分数 (%)	平均断裂拉力 (N)	平均拉伸强 度 (MPa)	100℃耐水性 (8 小时)
	0	2310.31	7.73	未通过
改性硫酸钙	40	2860.28	9.57	通过
硫酸钙	40	2389.89	7.99	未通过
碳酸钙	40	2422.87	8.10	未通过
改性硫酸钙	50	2968.39	9.93	通过
硫酸钙	50	2207.25	7.38	未通过
碳酸钙	50	2360.80	7.90	未通过

乳液原位改性后硫酸钙对质量分数为 30% 的苯丙乳液胶合强度提升 28.46%，同时提高其耐水性能。优于未改性硫酸钙和碳酸钙。

实施例 12 以纤维素磺酸钙为改性剂

5 本实施例以纤维素磺酸钙为改性剂，原位改性硫酸钙晶须，测试其作为填充剂对胶黏剂胶合强度及耐水性的影响。

取 6mol/L 氯化钙溶液 50 mL 于 500 mL 烧瓶中，称取 20.4 g 纤维素磺酸钙（质量与产物硫酸钙的比例为 50：100）倒入 500 mL 烧瓶中，以 300 r/min 转速机械搅拌 15 min 使两溶液充分混合，取 1 mol/L 硫酸铝溶液 100 mL 加入混合液，搅拌反应 2 h，60℃ 真空干燥得改性
10 硫酸钙产品。制备的改性硫酸钙晶须分别按照表中质量分数（质量分数=硫酸钙质量/（硫酸钙质量+纯乳液质量））加入量添加到稀释至固含量为 30% 的苯丙乳液中，搅拌混合 1 h 后，然后按照国标 GB7124-86 分别测试其粘性，用木板作为测试材料，分别对所得到的改性后的胶黏剂进行胶合强度及耐水性测试（100℃沸水煮 8 小时）。结果如下表所示。

表 18 不同用量纤维钙改性硫酸钙对苯丙乳液胶合强度的影响

添加量 (%)	0	10	20	30	40	50
拉伸强度 (MPa)	4.00	6.08	6.67	7.46	6.77	6.16

15

表 19 纤维素磺酸钙改性硫酸钙对苯丙乳液胶黏剂耐水性能影响

添加量 (%)	水浴时间 (h)		
	2	4	8
0	未通过	未通过	未通过

10	通过	通过	通过
20	通过	通过	通过
30	通过	通过	通过
40	通过	通过	通过
50	通过	通过	通过

纤维素磺酸钙改性硫酸钙应用于胶黏剂中，添加量为 30%时胶合强度增加 86.50%，添加量为 50%时，胶合强度仍可提升 54.00%，且均可通过 8 小时耐水性测试，提升胶黏剂性能的同时大大降低了成本。

实施例 13 不同离子对硫酸钙晶须的影响

用 100 ml 的量筒量取 50 ml 的一定浓度的氯化钙溶液倒入 500 ml 的三口烧瓶中，向其中加入一定体积无水乙醇，搅拌混合 5 min 后，加入一定质量的氯化镁至混合液中溶解或调混合溶液的 pH 值，混合搅拌 5 min，再加入一定浓度的硫酸钠溶液 50 ml，600 r/min 搅拌反应一段时间，取硫酸钙浆液过滤，在烘箱中 100℃下干燥 6 h，得到硫酸钙粉体。

调节 Mg^{2+}/Ca^{2+} 的比例进行多次试验，然后对硫酸钙粉体的晶须直径和长径比进行测量，结果参见图 9，从图 9 中可以看出，当 Mg^{2+}/Ca^{2+} 离子摩尔比为 0.1 时可得到硫酸钙晶须直径最小、长径比最大，此时硫酸钙晶须的长度约为 1.16 μm ，长径比约为 94，可见体系中掺杂少量 Mg^{2+} 有利于合成高长径比的硫酸钙晶须。

实施例 14 体系 pH 值对硫酸钙晶须制备的影响

用 100 ml 的量筒量取 50 ml 的一定浓度的氯化钙溶液倒入 500 ml 的三口烧瓶中，向其中加入一定体积无水乙醇，搅拌混合 5 min 后，用氢氧化钠和硫酸调节 pH 值，加入一定浓度的硫酸钠溶液 50 ml。在不同陈化时间下取硫酸钙浆液过滤，在烘箱中 100℃下干燥 6 h，得到硫酸钙粉体。

通过调节不同的 pH 值后制备不同 pH 条件下的硫酸钙晶须，然后分别测量不同条件下的硫酸钙晶须的晶须直径和长径比，具体情况如下：

表 20 不同 pH 条件下硫酸钙晶须的平均直径和长径比

pH 值	形貌	平均直径/宽 (μm)	平均长径 (宽) 比
7	晶须	0.95	70
9	晶须	1.96	20
10	晶须	0.50	120
11	颗粒	0.56	无
12	颗粒	0.48	无

随着 pH 值的增加硫酸钙晶体的直径逐渐减小，体系中 pH 值为 10 时晶须长径比最大约为 120，此时晶须直径为 500 nm 左右。pH 值继续增加，直径不在发生明显变化，长度变小，变成短颗粒形貌。

对比例 1 水体系制备硫酸钙

5 本实施例通过水体系制备硫酸钙及其对聚丙烯树脂的力学性能影响的过程如下：

取 2 mol/L 的 CaCl_2 溶液 1 L 于 5 L 烧杯中，搅拌 5 min，搅拌 15 min 后，再向溶液中加入 2 mol/L 的硫酸钠溶液 1 L，将所得浆液分别搅拌 2 h 后，进行抽滤，得到的硫酸钙在 140 °C 下烘箱中烘 4 h 得到未改性硫酸钙产品。

未改性硫酸钙分别按照硫酸钙与混合物（硫酸钙与 pp 的混合物）总质量比 10%、20%、
10 30%、40%添加，共混密炼，注塑出样条后在万能拉力测试机上进行测试。

表 21 水体系制备硫酸钙对 PP 力学性能的影响

硫酸钙添加 量	冲击韧性 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	熔融指数 (g/10min)
0	3.73	28.70	14.29	7.72
10%	4.55	28.03	18.01	8.47
20%	4.47	24.71	18.87	11.57
30%	3.48	22.69	21.80	9.18
40%	2.95	22.18	24.44	6.66

水体系制备硫酸钙当添加量为 10% 时冲击韧性 4.55 kJ/m²，相对于纯 PP 提高 21.98%。对复合材料的力学性能有一定提升，效果不如醇水体系高分子改性后的性能好。这与其形貌有很大的关系，水体系制备得的硫酸钙为片状结构，醇水体系高分子改性后硫酸钙为晶须状，
15 长径比约为 40 左右。

权 利 要 求 书

1. 一种原位改性硫酸钙晶须的制备方法，所述方法包括如下步骤：

在可溶性钙的水溶液中加入一定量的醇和改性剂形成醇水混合液，在充分混合的体系中控制反应温度 35℃ 以下，加入硫酸或可溶性硫酸盐的水溶液，控制终点 pH 为 7~10.5，加完
5 物料后继续反应 1~3 小时后，过滤、洗涤、在 140℃ 以上的温度下充分干燥脱水即得到改性硫酸钙晶须。

2. 权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述改性剂为水溶性高分子改性剂或可形成乳化液的高分子改性剂，优选的，所述高分子改性剂为苯丙乳液、木质素钠、纯丙乳液、硅
10 纯丙乳液、氟纯丙乳液、尿醛树脂、酚醛树脂、木质素磺酸盐或纤维素磺酸盐中的一种或多种，优选的，改性剂为硬脂酸、苯丙乳液、木质酸钠、纤维磺酸盐，用量可为理论硫酸钙生成量的 1%~50%wt，优选用量为理论硫酸钙生成量的 4%~10%wt，其中 3%wt 硬脂酸、4%wt 苯丙乳液改性的纳米硫酸钙晶须性能最好。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于可溶性钙盐可为氢氧化钙、氨基酸钙、氯化钙、硝酸钙或秸秆或其它生物质磺酸钙盐中的一种或多种，优选的，可溶性钙盐为氯化
15 钙，硫酸为工业废硫酸，可溶性硫酸盐为芒硝原料。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法，其特征在于在可溶性钙的水溶液中加入醇及改性剂形成醇水混合液，醇水混合液中钙离子的摩尔浓度 ≤ 1 摩尔/升；优选的，加完物料后继续保温搅拌 2-3 小时充分生长晶须，过滤洗涤得到二水合硫酸钙晶须，干燥温度 $\geq 140^\circ\text{C}$ 干燥即得到半水合改性硫酸钙晶须或无水改性硫酸钙晶须。

20 5. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于可溶性钙的水溶液中钙离子的摩尔浓度为 0.1-2.0 摩尔/升，反应温度为 -10°C 至 35°C ，控制终点的 pH 为 10 ± 0.5 ，加完物料后继续在 35°C 以下搅拌 3 小时充分生长晶须，干燥时间为 0.1-6.0 小时，优选为 0.1-2.0 小时，干燥温度为 $140-180^\circ\text{C}$ ，优选反应温度为 $25-35^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于干燥温度为 140°C 及以上，较长的干燥
25 时间，无论得到硫酸钙晶须、纳米硫酸钙或普通硫酸钙都具有较小的晶粒尺寸，更好的使用效果。

7. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法，其特征在于，在醇水混合液中添加可溶性镁盐作为晶型调节剂，形成镁调节混合液，在充分混合的体系中控制反应温度 35°C 以下，加入硫酸或可溶性硫酸盐的水溶液，控制终点 pH 为 7~10.5，优选的，镁调节混合液中钙离子
30 和镁离子的摩尔比为 10:1。

8. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法，其特征在于分离晶须得到的滤液蒸馏回收并循环套用醇水，剩余的氯化钠水溶液可作工业原料。

9. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法，其特征在于所述醇是 C1-C4 的醇，其中可溶性钙的水溶液与醇的体积比为 1: (0.5-4.0)，优选的，醇为乙醇，可溶性钙的水溶液与乙醇的体积比为 1:1。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于水溶性钙为氨基酸钙的情况下，可用硫酸或废硫酸直接合成氨基酸改性的硫酸钙；或者，水溶性钙为氨基酸钙的情况下，用硫酸或废硫酸直接合成氨基酸改性的硫酸钙，再添加权利要求 2 所述的改性剂生产改性硫酸钙，无副产盐，反应后抽滤的氨基酸溶液循环用于溶解电石渣或石灰。

11. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法，在 10 高分子改性剂存在下，用 7%~10%wt 石灰乳不加乙醇的条件下，合成使用性能良好的改性纳米硫酸钙。

12. 权利要求 1-11 任一项所述的制备方法所制备的原位改性硫酸钙晶须的用途，其特征在于所述原位改性硫酸钙晶须作为填料或改性剂用于提高复合材料的韧性、强度，改善复合材料加工性能，降低成本，所述复合材料包括但不限于塑料、橡胶、涂料、密封剂、油墨、15 胶黏剂、沥青、纸张或复合材料中的一种或多种。

13. 一种硫酸钙晶须，其特征在于所述硫酸钙为晶须状，晶须的平均直径为 0.5-3.0 μm ，长径比为 30-130。

14. 根据权利要求 13 所述的硫酸钙晶须，其特征在于所述硫酸钙晶须由权利要求 1-11 任一项所述的制备方法制备得到。

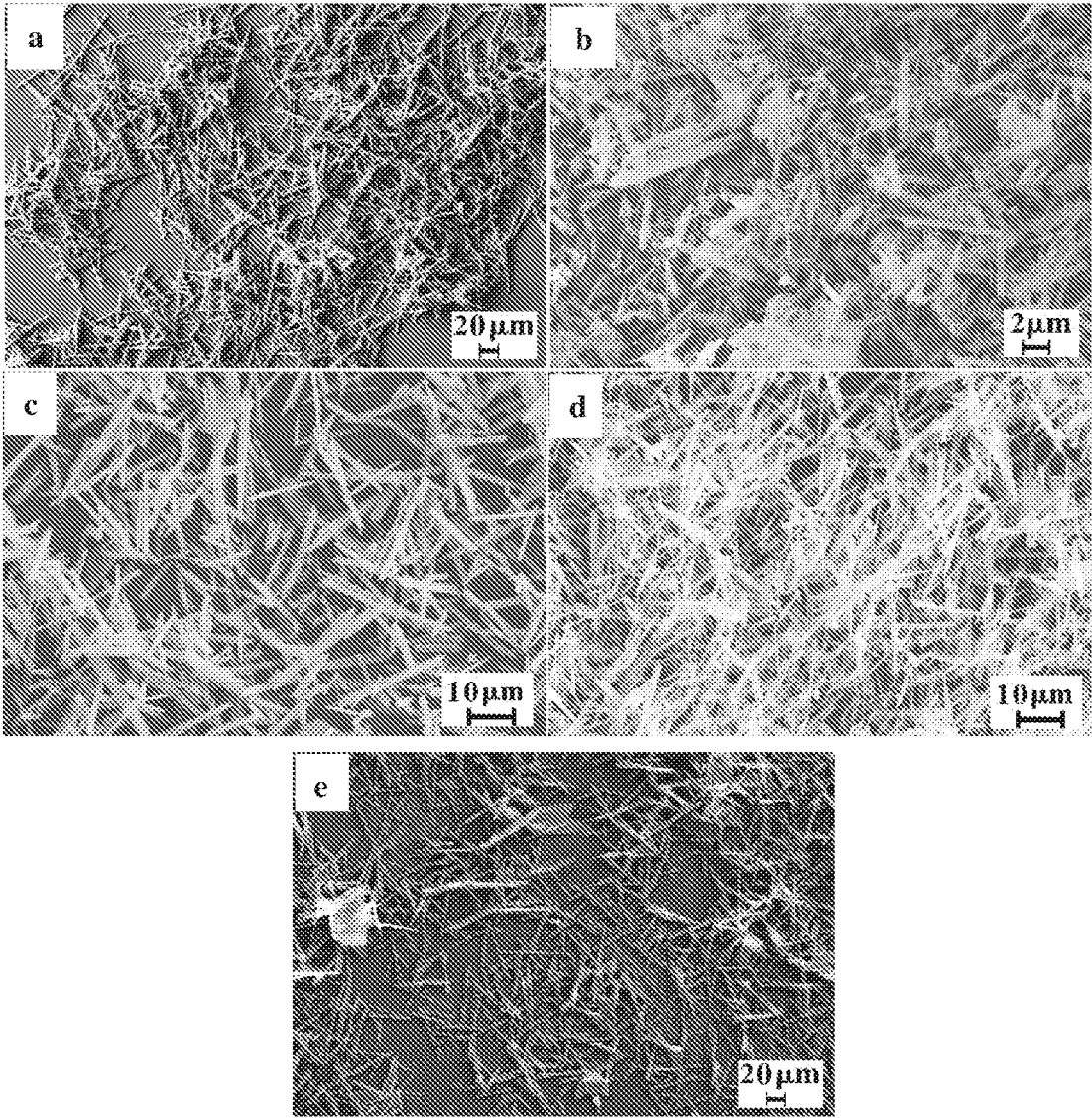


图 1

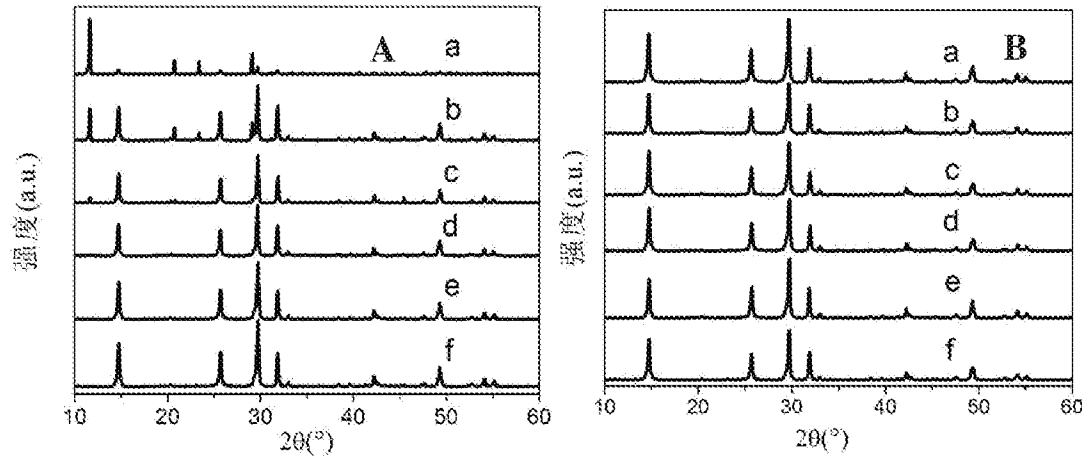


图 2

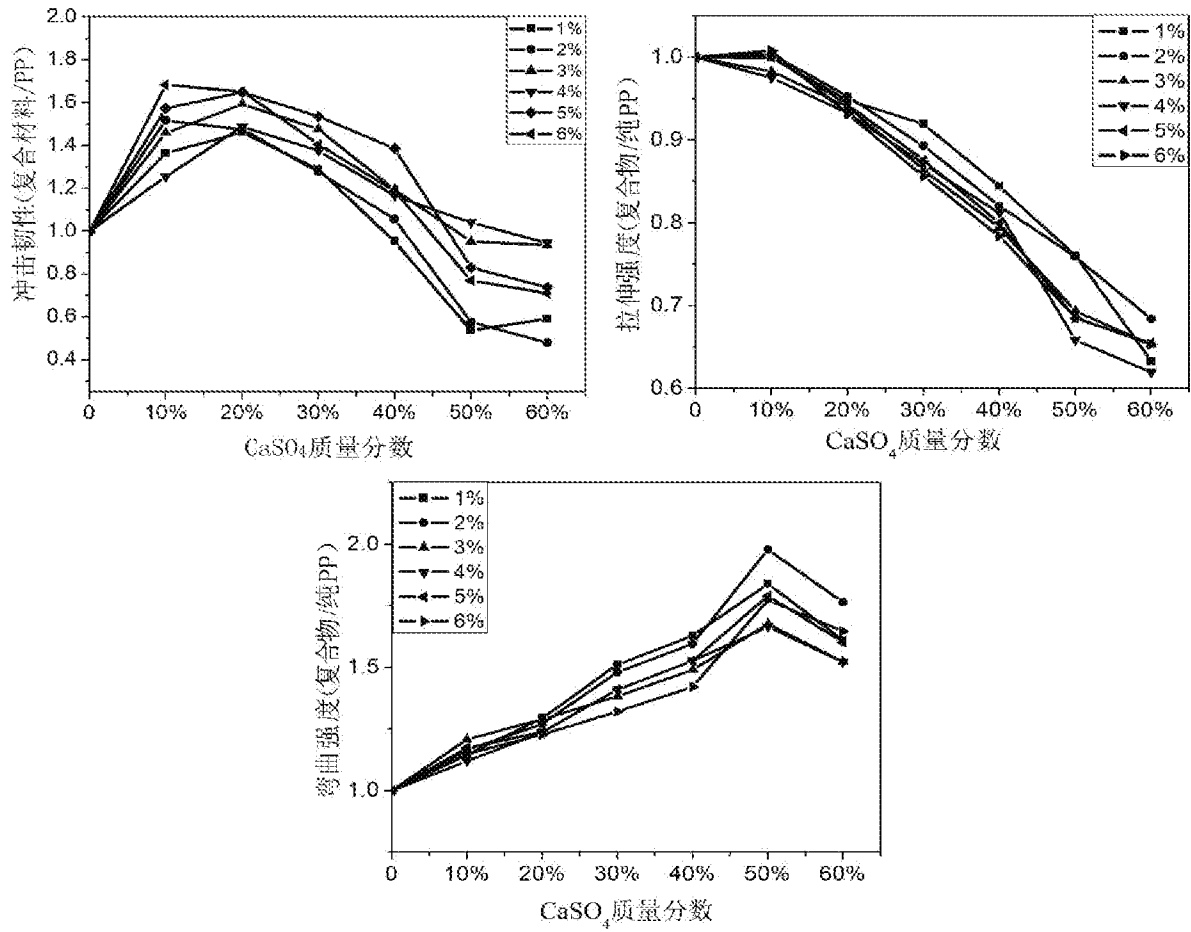


图 3

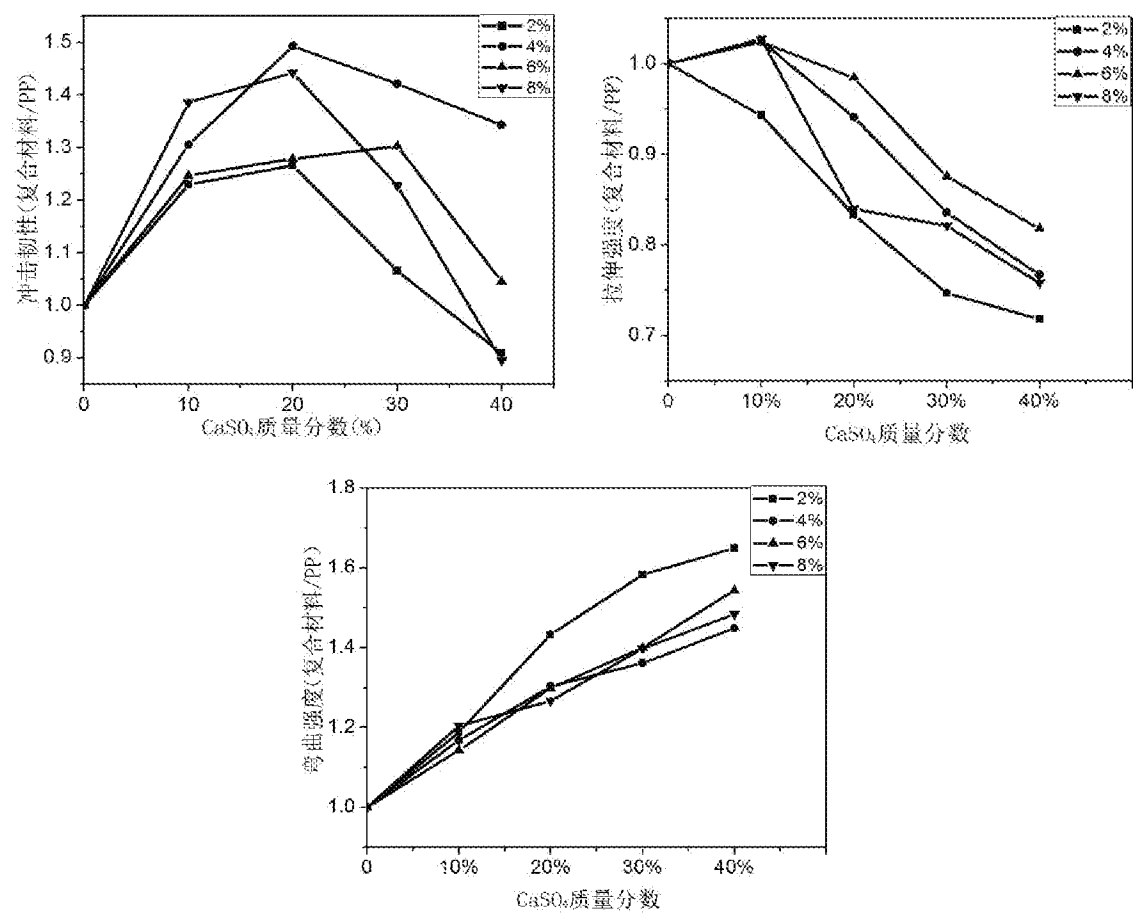


图 4

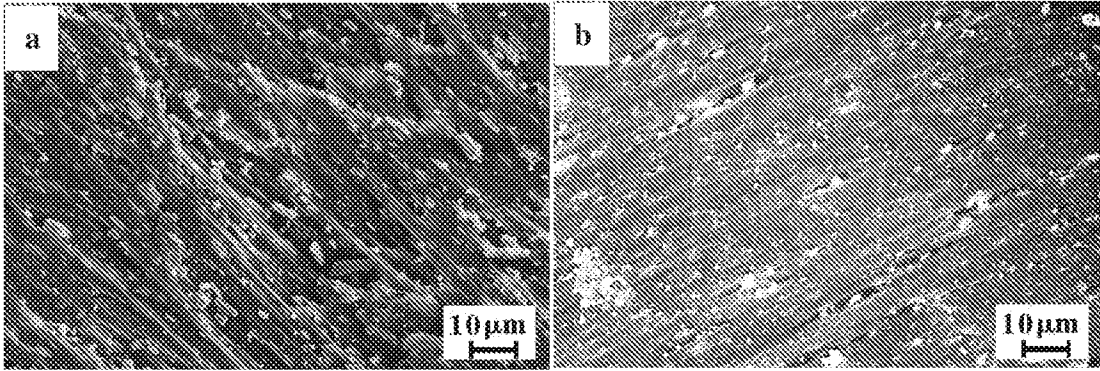


图 5

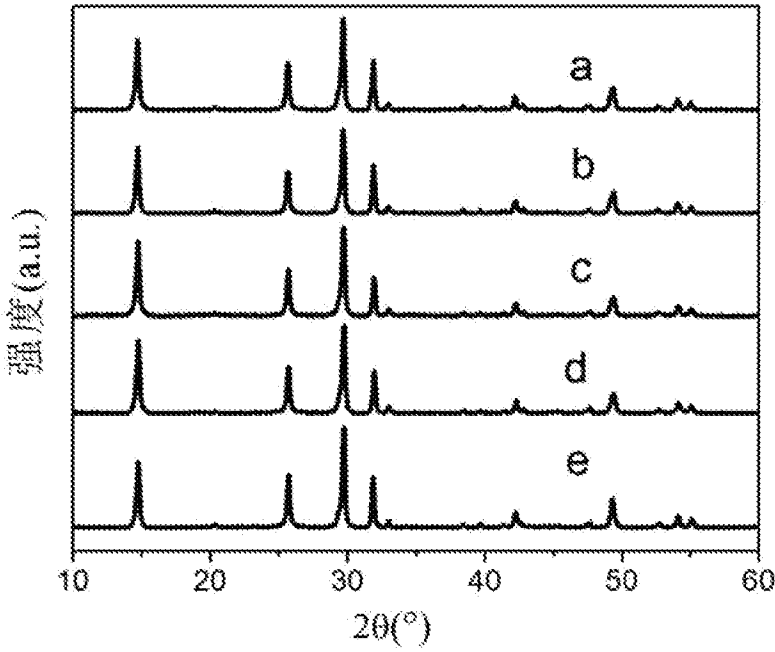


图 6

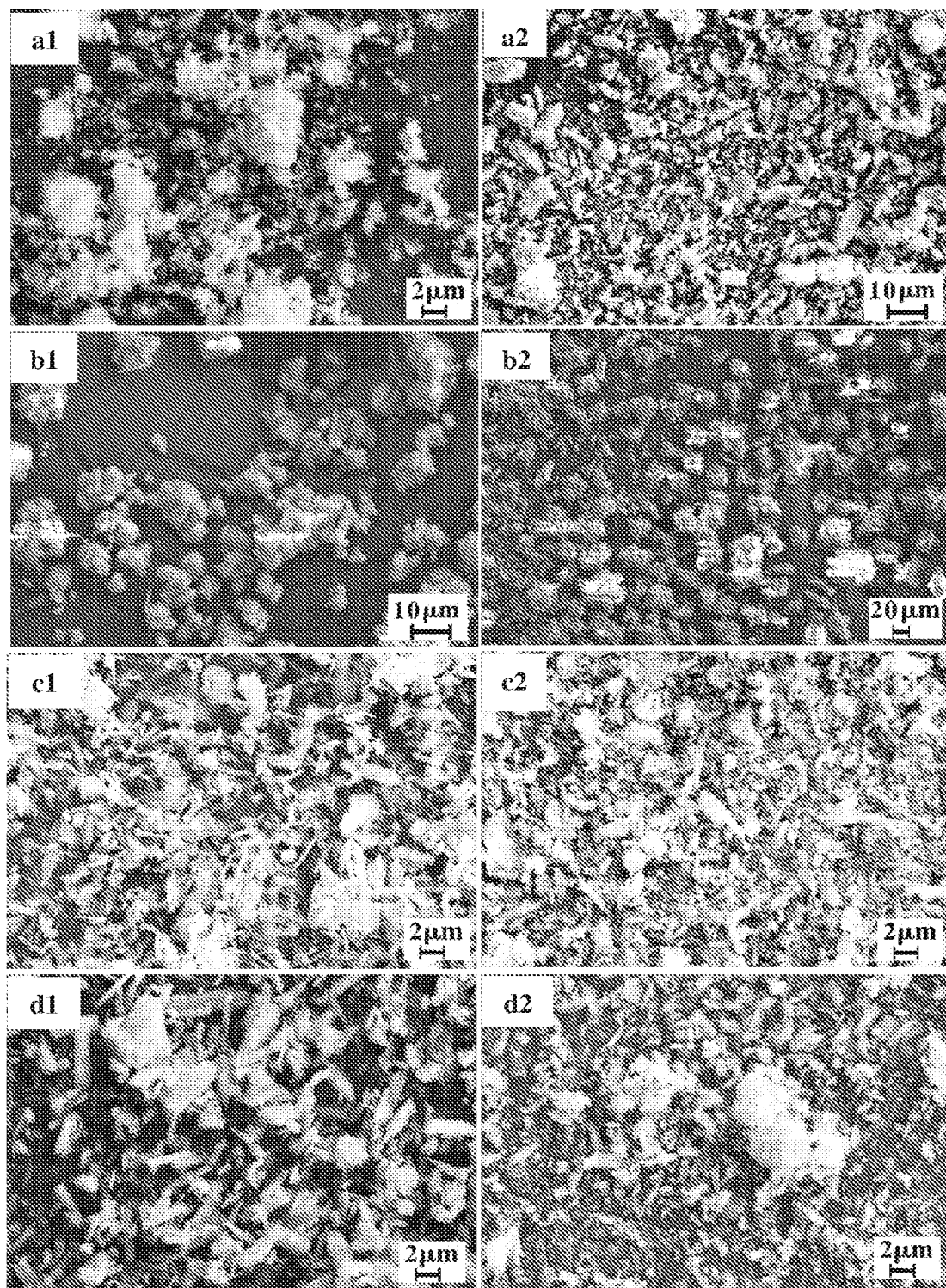


图 7

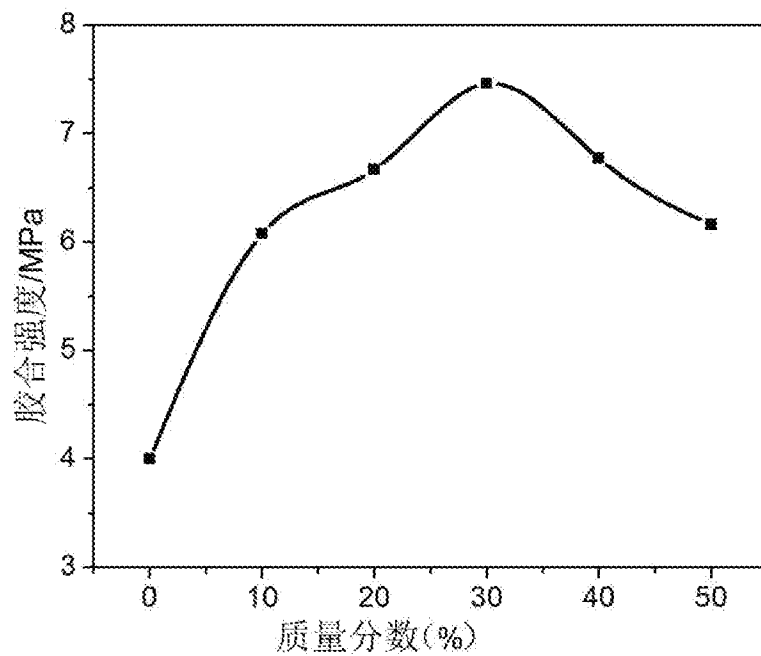


图 8

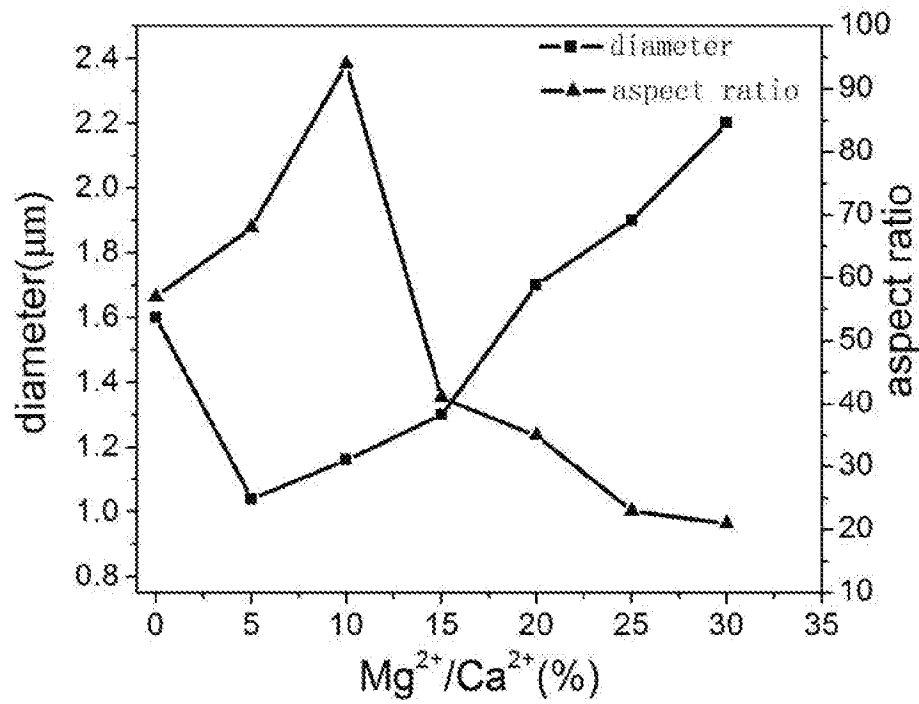


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/091136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 11/46(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; C30B 7/14(2006.01)i; C30B 29/46(2006.01)i; C30B 29/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F, B82Y, C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CPRS; CNKI; CNABS, 厦门大学, 紫光英力, 尹应武, 尹露, 孙响响, 刘择涵, 赵玉芬, 孔祥波, 姚思强, 孙瑞, 魏嘉成, 任毅华, 吐松, 叶李艺, 张海双, 硫酸钠, 石膏, 晶须, 纤维, 乳液, 树脂, 高分子, 改性剂, 镁, Sodium sulfate, gypsum, crystal whisker, fiber, emulsion, resin, polymer, modifier, magnesium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104846440 A (KUNMING METALLURGICAL RESEARCH INSTITUTE) 19 August 2015 (2015-08-19) description, page 4, embodiment 1	13-14
Y	CN 106745161 A (XIAMEN UNIVERSITY et al.) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs 0022-0023 and page 4, embodiment 2	1-12
Y	CN 106087064 A (QINGHAI UNIVERSITY) 09 November 2016 (2016-11-09) description, page 4, embodiment 1	1-12
Y	CN 102534773 A (SICHUAN WANRUN NON-METALLIC MINERALS MATERIALS CO., LTD.) 04 July 2012 (2012-07-04) description, paragraph 0010	7
A	CN 105088347 A (HEFEI UNIVERSITY) 25 November 2015 (2015-11-25) entire document	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2019

Date of mailing of the international search report

30 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
 No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
 100088
 China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/091136

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104846440	A	19 August 2015	CN	104846440	B	24 November 2017
CN	106745161	A	31 May 2017	CN	106745161	B	18 January 2019
CN	106087064	A	09 November 2016	None			
CN	102534773	A	04 July 2012	CN	102534773	B	08 April 2015
CN	105088347	A	25 November 2015	CN	105088347	B	27 June 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/091136

A. 主题的分类 C01F 11/46(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; C30B 7/14(2006.01)i; C30B 29/46(2006.01)i; C30B 29/62(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01F, B82Y, C30B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI; EPDOC; CPRS; CNKI; CNABS, 厦门大学, 紫光英力, 尹应武, 尹露, 孙响响, 刘择涵, 赵玉芬, 孔祥波, 姚思强, 孙瑞, 魏嘉成, 任毅华, 吐松, 叶李艺, 张海双, 硫酸钠, 石膏, 晶须, 纤维, 乳液, 树脂, 高分子, 改性剂, 镁, Sodium sulfate, gypsum, crystal whisker, fiber, emulsion, resin, polymer, modifier, magnesium																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104846440 A (昆明冶金研究院) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 说明书第4页实施例1</td> <td>13-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106745161 A (厦门大学等) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书0022-0023段, 第4页实施例2</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106087064 A (青海大学) 2016年 11月 9日 (2016 - 11 - 09) 说明书第4页实施例1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102534773 A (四川万润非金属矿物材料有限公司) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书0010段</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105088347 A (合肥学院) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104846440 A (昆明冶金研究院) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 说明书第4页实施例1	13-14	Y	CN 106745161 A (厦门大学等) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书0022-0023段, 第4页实施例2	1-12	Y	CN 106087064 A (青海大学) 2016年 11月 9日 (2016 - 11 - 09) 说明书第4页实施例1	1-12	Y	CN 102534773 A (四川万润非金属矿物材料有限公司) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书0010段	7	A	CN 105088347 A (合肥学院) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1-14
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 104846440 A (昆明冶金研究院) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 说明书第4页实施例1	13-14																		
Y	CN 106745161 A (厦门大学等) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书0022-0023段, 第4页实施例2	1-12																		
Y	CN 106087064 A (青海大学) 2016年 11月 9日 (2016 - 11 - 09) 说明书第4页实施例1	1-12																		
Y	CN 102534773 A (四川万润非金属矿物材料有限公司) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书0010段	7																		
A	CN 105088347 A (合肥学院) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1-14																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2019年 12月 13日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 30日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 白小琳 电话号码 010-53962240																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/091136

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104846440	A	2015年 8月 19日	CN 104846440 B	2017年 11月 24日
CN	106745161	A	2017年 5月 31日	CN 106745161 B	2019年 1月 18日
CN	106087064	A	2016年 11月 9日	无	
CN	102534773	A	2012年 7月 4日	CN 102534773 B	2015年 4月 8日
CN	105088347	A	2015年 11月 25日	CN 105088347 B	2017年 6月 27日