



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111286218 A

(43)申请公布日 2020.06.16

(21)申请号 202010222755.1 *C08K 9/02*(2006.01)
(22)申请日 2020.03.26 *C08K 9/04*(2006.01)
(71)申请人 青海大学 *C08K 3/22*(2006.01)
地址 810016 青海省西宁市城北区宁大路
251号 *C08L 23/08*(2006.01)
申请人 青海柴达木兴华锂盐有限公司
(72)发明人 朱东海 孟庆芬 兰生杰 党力
吕智慧 杨林博
(74)专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限
公司 62002
代理人 曹向东
(51)Int.Cl.
C09C 1/40(2006.01)
C09C 3/06(2006.01)
C09C 3/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,包括以下步骤:(1)向碱液中加入一维硼酸镁,经超声分散,活化一维硼酸镁表面,得到质量分数为5%~15%的硼酸镁浆料;(2)所述硼酸镁浆料中加入固体偏铝酸钠,搅拌使其溶解,得到浆料A;(3)机械搅拌下,向所述浆料A中滴加乙酸乙酯,滴加完毕经水解0.5~2h得到浆料B;(4)机械搅拌下,向所述浆料B中滴加有机磷酸酯乙醇溶液,得到浆料C;(5)将所述浆料C转移至反应釜,经水热反应后自然冷却至室温,再依次经过滤、洗涤、干燥,即得有机-无机杂化复合粒子。本发明方法易于实施,所得复合粒子具有增强性能,可以有效提高阻燃效率、增强界面相容性和结合力。

1. 一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,包括以下步骤:

(1)向质量分数为2%~5%的碱液中加入一维硼酸镁,经超声分散,活化一维硼酸镁表面,得到质量分数为5%~15%的硼酸镁浆料;

(2)所述硼酸镁浆料中加入固体偏铝酸钠,搅拌使其溶解,得到浆料A;所述偏铝酸钠与所述一维硼酸镁的质量比为1:10~1:50;

(3)机械搅拌下,向所述浆料A中滴加乙酸乙酯,滴加完毕经水解0.5~2h得到浆料B;所述乙酸乙酯与所述偏铝酸钠的质量比为5:1~10:1;

(4)机械搅拌下,向所述浆料B中滴加浓度为5~15g/L的有机磷酸酯乙醇溶液,得到浆料C;所述有机磷酸酯乙醇溶液中的有机磷酸酯与所述偏铝酸钠的质量比为1:0.6~1:1.5;

(5)将所述浆料C转移至反应釜,经水热反应后自然冷却至室温,再依次经过滤、洗涤、干燥,即得有机-无机杂化复合粒子。

2. 如权利要求1所述的一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中碱液是指氨水、氢氧化钠和氢氧化钾溶液的一种。

3. 如权利要求1所述的一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中超声分散的条件是指超声频率为20~50KHz,超声时间15~30min。

4. 如权利要求1所述的一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)~(4)中机械搅拌转速为500~1000rpm/min。

5. 如权利要求1所述的一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中乙酸乙酯的滴加速度为5~15g/min。

6. 如权利要求1所述的一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中浓度为5~15g/L的有机磷酸酯乙醇溶液是指在1L无水乙醇溶液中加入5~15g有机磷酸酯,混合均匀所得的溶液;所述有机磷酸酯为烷基链为C₁₂~C₁₄。

7. 如权利要求1所述的一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中有机磷酸酯乙醇溶液的滴加速度为5~15mL/min。

8. 如权利要求1所述的一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)中水热反应的条件是指温度为150~200℃,时间为8~16h。

一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工材料制备领域,尤其涉及一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法。

背景技术

[0002] 氢氧化铝具有阻燃、消烟和填充等功能,是一种环境友好型绿色阻燃剂,在电子、交通运输、塑料和橡胶等行业中具有广泛的应用,是目前人们研究开发关注的热点无机阻燃剂之一。但是氢氧化铝表面亲水疏油,添加到亲油疏水性聚合物中容易团聚,界面难以形成良好的结合和黏结,造成聚合物的力学性能下降;此外,氢氧化铝主要通过分解吸热,分解产物水蒸气稀释可燃气体和 Al_2O_3 作为覆盖层隔绝空气和阻断火焰,起到阻燃作用,阻燃效率低,需要很大的添加量,进一步恶化了材料的力学性能。

[0003] 为改善聚合物复合材料的力学性能,现有技术最常用的方法是添加氢氧化铝前对其进行表面改性,常用的改性剂有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂等。采用干法或湿法工艺,使用改性剂对氢氧化铝进行单一或复合改性,可以改善氢氧化铝与聚合物的相容性,提高其在聚合物中的分散性和界面结合力,进而降低氢氧化铝添加对复合材料力学性能的影响。但是氢氧化铝自身没有增强性能,不能从本质上提升复合材料的力学性能。

[0004] 为提高氢氧化铝的阻燃效率,目前研究主要采用不同阻燃剂进行复配的方法。研究表明与Ni、Zn、Mn、Zr、Sb、Fe、Ti 等的金属氧化物和碱土金属氢氧化物等复合使用,可提高氢氧化铝的阻燃性。不同类型的阻燃剂所含的有效阻燃元素不同,通过阻燃剂合理复配使用,充分利用不同阻燃剂的不同阻燃机理,发挥它们之间的协同效应来提高阻燃效果,进而达到减少阻燃剂的添加量及降低对阻燃复合材料性能损害的目的。但是目前研究多采用不同阻燃剂直接掺混的方法,复配时没有考虑阻燃剂的表面性质及其之间的界面结合方式。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种具有增强性能、高阻燃效率和强界面相容性和结合力的有机-无机杂化复合粒子的制备方法。

[0006] 为解决上述问题,本发明所述的一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,包括以下步骤:

(1)向质量分数为2%~5%的碱液中加入一维硼酸镁,经超声分散,活化一维硼酸镁表面,得到质量分数为5%~15%的硼酸镁浆料;

(2)所述硼酸镁浆料中加入固体偏铝酸钠,搅拌使其溶解,得到浆料A;所述偏铝酸钠与所述一维硼酸镁的质量比为1:10~1:50;

(3)机械搅拌下,向所述浆料A中滴加乙酸乙酯,滴加完毕经水解0.5~2h得到浆料B;所述乙酸乙酯与所述偏铝酸钠的质量比为5:1~10:1;

(4)机械搅拌下,向所述浆料B中滴加浓度为5~15g/L的有机磷酸酯乙醇溶液,得到浆料C;所述有机磷酸酯乙醇溶液中的有机磷酸酯与所述偏铝酸钠的质量比为1:0.6~1:1.5;

(5)将所述浆料C转移至反应釜,经水热反应后自然冷却至室温,再依次经过滤、洗涤、干燥,即得有机-无机杂化复合粒子。

[0007] 所述步骤(1)中碱液是指氨水、氢氧化钠和氢氧化钾溶液的一种。

[0008] 所述步骤(1)中超声分散的条件是指超声频率为20~50KHz,超声时间15~30min。

[0009] 所述步骤(2)~(4)中机械搅拌转速为500~1000rpm/min。

[0010] 所述步骤(3)中乙酸乙酯的滴加速度为5~15g/min。

[0011] 所述步骤(4)中浓度为5~15g/L的有机磷酸酯乙醇溶液是指在1L无水乙醇溶液中加入5~15g有机磷酸酯,混合均匀所得的溶液;所述有机磷酸酯为烷基链为C12~C14。

[0012] 所述步骤(4)中有机磷酸酯乙醇溶液的滴加速度为5~15mL/min。

[0013] 所述步骤(5)中水热反应的条件是指温度为150~200℃,时间为8~16h。

[0014] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

1、本发明中一维硼酸镁具有优异的力学性能,氢氧化铝在一维硼酸镁表面自组装制备无机复合粒子,添加到聚合物中可提升其力学性能。

[0015] 2、本发明中有机磷酸酯具有优异的阻燃性能及与聚合物良好的相容性,将有机磷酸酯接枝到无机复合粒子表面制备有机-无机复合粒子,一方面有机磷酸酯与氢氧化铝协同阻燃可提升其阻燃效率,另一方面无机复合粒子表面有机化,可提升其与聚合物的相容性。

[0016] 3、本发明中无机复合粒子的制备及有机杂化接枝均在同一水性体系中完成,既可克服干法处理工艺中粉体飞扬易被人吸入的不足,又可减少湿法处理工艺中的程序和成本。

附图说明

[0017] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

[0018] 图1为本发明实施例1所得产品的XRD图。

[0019] 图2为一维硼酸镁的SEM图。

[0020] 图3为本发明实施例1所得产品的SEM图。

具体实施方式

[0021] 实施例1 一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,包括以下步骤:

(1)向质量分数为3%的氢氧化钠溶液中加入一维硼酸镁,在频率为35KHz的条件下超声分散20min,活化一维硼酸镁表面,得到质量分数为10%的硼酸镁浆料。

[0022] (2)硼酸镁浆料中加入固体偏铝酸钠,以800rpm/min搅拌使其溶解,得到浆料A。

[0023] 其中:偏铝酸钠与一维硼酸镁的质量比为1:30。

[0024] (3)在800rpm/min机械搅拌下,以10g/min的速度向浆料A中滴加乙酸乙酯,滴加完毕经水解1h得到浆料B,从而实现氢氧化铝在硼酸镁表面的自组装。

[0025] 其中:乙酸乙酯与偏铝酸钠的质量比为7:1。

[0026] (4)在800rpm/min机械搅拌下,以8mL/min的速度向浆料B中滴加浓度为10g/L的有

机磷酸酯乙醇溶液,得到浆料C。

[0027] 其中:有机磷酸酯与偏铝酸钠的质量比为1:1。

[0028] 浓度为10g/L的有机磷酸酯乙醇溶液是指在1L无水乙醇溶液中加入10g有机磷酸酯,混合均匀所得的溶液;有机磷酸酯为烷基链为C12~C14。

[0029] (5)将浆料C转移至反应釜,于180℃水热反应12h后自然冷却至室温,再依次经过滤、去离子水洗涤后于110℃干燥8h,即得有机-无机杂化复合粒子,记作产品A。

[0030] 产品A的XRD图如图1所示,可以看到产品A中检测到了硼酸镁和氢氧化铝的衍射峰。产品A的SEM图如图3所示,与一维硼酸镁相比较,可以看到,一维硼酸镁(如图2所示)表面光滑,而产品A表面粗糙,这是由于氢氧化铝在一维硼酸镁表面原位生长和表面包覆有机磷酸酯所致。

[0031] 实施例2 一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,包括以下步骤:

(1)向质量分数为2%的氢氧化钾溶液中加入一维硼酸镁,在频率为20KHz的条件下超声分散15min,活化一维硼酸镁表面,得到质量分数为5%的硼酸镁浆料。

[0032] (2)硼酸镁浆料中加入固体偏铝酸钠,以500rpm/min搅拌使其溶解,得到浆料A。

[0033] 其中:偏铝酸钠与一维硼酸镁的质量比为1:50。

[0034] (3)在500rpm/min机械搅拌下,以5g/min的速度向浆料A中滴加乙酸乙酯,滴加完毕经水解0.5h得到浆料B,从而实现氢氧化铝在硼酸镁表面的自组装。

[0035] 其中:乙酸乙酯与偏铝酸钠的质量比为5:1。

[0036] (4)在500rpm/min机械搅拌下,以5mL/min的速度向浆料B中滴加浓度为5g/L的有机磷酸酯乙醇溶液,得到浆料C。

[0037] 其中:有机磷酸酯与偏铝酸钠的质量比为1:1.5。

[0038] 浓度为5g/L的有机磷酸酯乙醇溶液是指在1L无水乙醇溶液中加入5g有机磷酸酯,混合均匀所得的溶液;有机磷酸酯为烷基链为C12~C14。

[0039] (5)将浆料C转移至反应釜,于150℃水热反应8h后自然冷却至室温,再依次经过滤、去离子水洗涤后于110℃干燥8h,即得有机-无机杂化复合粒子,记作产品B。

[0040] 实施例3 一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,包括以下步骤:

(1)向质量分数为5%的氨水中加入一维硼酸镁,在频率为50KHz的条件下超声分散30min,活化一维硼酸镁表面,得到质量分数为15%的硼酸镁浆料。

[0041] (2)硼酸镁浆料中加入固体偏铝酸钠,以1000rpm/min搅拌使其溶解,得到浆料A。

[0042] 其中:偏铝酸钠与一维硼酸镁的质量比为1:10。

[0043] (3)在1000rpm/min机械搅拌下,以15g/min的速度向浆料A中滴加乙酸乙酯,滴加完毕经水解2h得到浆料B,从而实现氢氧化铝在硼酸镁表面的自组装。

[0044] 其中:乙酸乙酯与偏铝酸钠的质量比为10:1。

[0045] (4)在1000rpm/min机械搅拌下,以15mL/min的速度向浆料B中滴加浓度为15g/L的有机磷酸酯乙醇溶液,得到浆料C。

[0046] 其中:有机磷酸酯与偏铝酸钠的质量比为1:0.6。

[0047] 浓度为15g/L的有机磷酸酯乙醇溶液是指在1L无水乙醇溶液中加入15g有机磷酸酯,混合均匀所得的溶液;有机磷酸酯为烷基链为C12~C14。

[0048] (5)将浆料C转移至反应釜,于200℃水热反应16h后自然冷却至室温,再依次经过

滤、去离子水洗涤后于110℃干燥8h,即得有机-无机杂化复合粒子,记作产品C。

[0049] 实施例4 一种有机-无机杂化复合粒子的制备方法,包括以下步骤:

(1)向质量分数为2%的氢氧化钠溶液中加入一维硼酸镁,在频率为50KHz的条件下超声分散25min,活化一维硼酸镁表面,得到质量分数为8%的硼酸镁浆料。

[0050] (2)硼酸镁浆料中加入固体偏铝酸钠,以900rpm/min搅拌使其溶解,得到浆料A。

[0051] 其中:偏铝酸钠与一维硼酸镁的质量比为1:20。

[0052] (3)在900rpm/min机械搅拌下,以12g/min的速度向浆料A中滴加乙酸乙酯,滴加完毕经水解1.5h得到浆料B,从而实现氢氧化铝在硼酸镁表面的自组装。

[0053] 其中:乙酸乙酯与偏铝酸钠的质量比为6:1。

[0054] (4)在900rpm/min机械搅拌下,以10mL/min的速度向浆料B中滴加浓度为10g/L的有机磷酸酯乙醇溶液,得到浆料C。

[0055] 其中:有机磷酸酯与偏铝酸钠的质量比为1:0.8。

[0056] 浓度为10g/L的有机磷酸酯乙醇溶液是指在1L无水乙醇溶液中加入10g有机磷酸酯,混合均匀所得的溶液;有机磷酸酯为烷基链为C12~C14。

[0057] (5)将浆料C转移至反应釜,于160℃水热反应14h后自然冷却至室温,再依次经过滤、去离子水洗涤后于110℃干燥8h,即得有机-无机杂化复合粒子,记作产品D。

[0058] 上述实施例1~4中,质量单位均为g。

[0059] 将本发明在不同条件下制备的有机-无机杂化复合粒子(A、B、C、D)与传统的氢氧化铝(记作E)及硼酸镁、氢氧化铝和有机磷酸酯直接物理掺混物(记作F,硼酸镁、氢氧化铝和有机磷酸酯间的比例同本发明制备的产品A)分别添加到EVA中制备复合材料,并测试其力学和阻燃性能,测试结果分别如表1和表2所示。

[0060] 表1 不同产品添加到EVA中的力学性能测试结果(添加量15%)

	A	B	C	D	E	F
拉伸强度/MPa	25.58	26.05	25.28	24.85	20.75	22.53
断裂伸长率/%	768.18	782.05	753.46	748.97	691.34	710.12

表2 不同产品添加到EVA中的阻燃性能测试结果(添加量30%)

	A	B	C	D	E	F
氧指数 LOI	27.5	27.2	27.6	28.0	24.6	25.8
UL94 级别	V1	V1	V1	V1	无级别	V2

从表1和表2可以看出,本发明制备的有机-无机复合粒子(A、B、C、D)添加到EVA中,力学性能和阻燃性能要明显优于传统的氢氧化铝(E)。有机-无机复合粒子中一维硼酸镁自身具有优异的增强性能,加上接枝的有机磷酸酯与聚合物具有良好的相容性,可进一步提升力学性能。同时接枝的有机磷酸酯与氢氧化铝具有协效阻燃性能,因而具有优异的阻燃性能。此外,本发明制备的有机-无机复合粒子(A、B、C、D)添加到EVA中,力学性能和阻燃性能也优于硼酸镁、氢氧化铝和有机磷酸酯直接物理掺混物(F),这是由于他们的界面结合方式不同所致,本发明制备的有机-无机复合粒子首先是氢氧化铝在一维硼酸镁表面自组装,保持了一维增强材料的特性,而接枝的有机磷酸酯可让有机-无机复合粒子在EVA中更好的分散,

相容性提高。而直接将硼酸镁、氢氧化铝和有机磷酸酯直接物理掺混，一维硼酸镁和氢氧化铝在EVA中的分散性及其相容性都差。

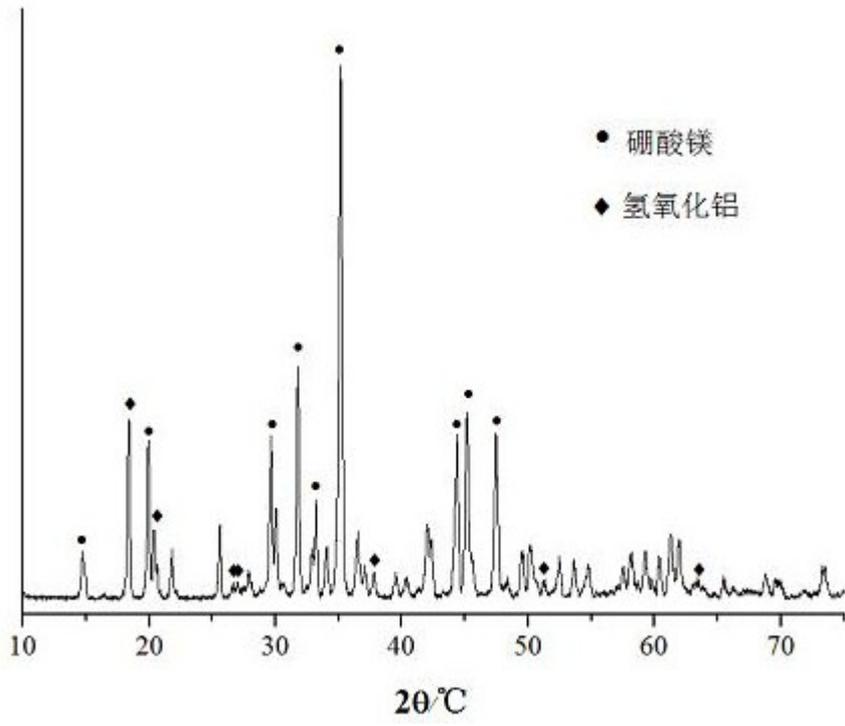


图1

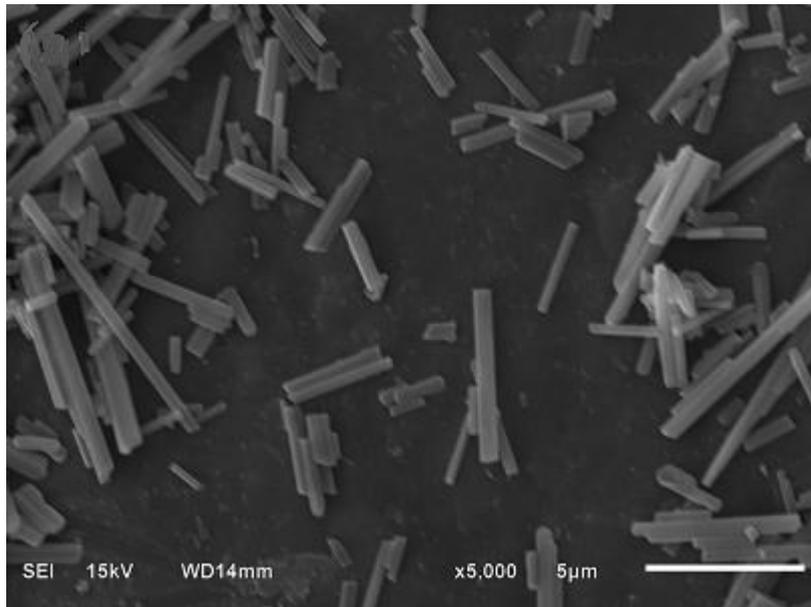


图2

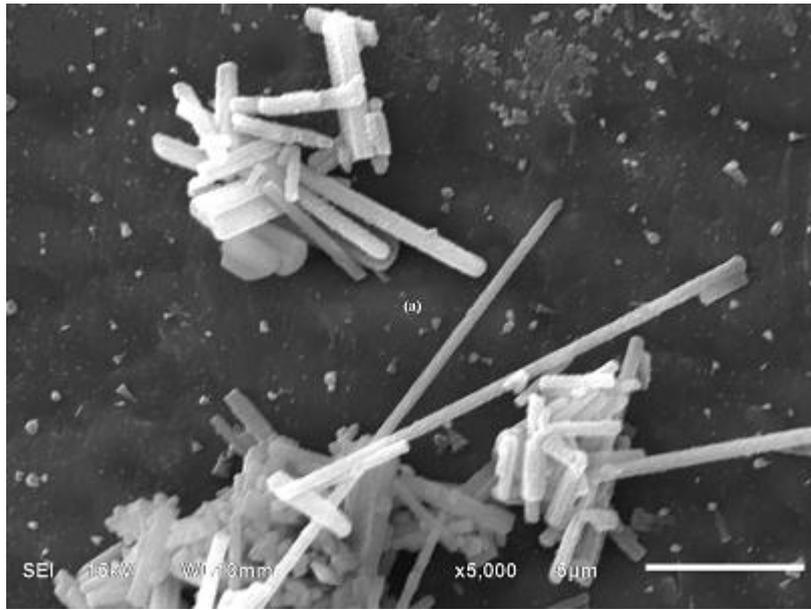


图3