



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102352097 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201110274736. 4

(22) 申请日 2011. 09. 15

(71) 申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路 127 号

(72) 发明人 马晓燕 余希锋 徐敬生 唐林
余滔

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心
61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

C08L 75/02 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

C09D 175/02 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

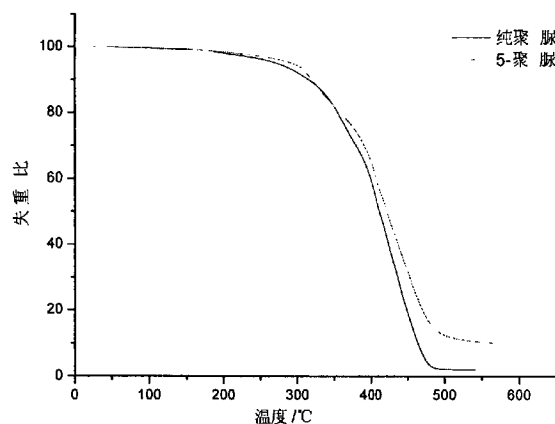
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种有机累托石 / 聚脲纳米复合材料

(57) 摘要

本发明涉及一种有机累托石 / 聚脲纳米复合材料, 技术特征在于: 以累托石硅酸盐为添加剂, 选用含有 C12 ~ C18 分子链的有机二元胺或季铵盐对其进行改性, 再通过原位聚合方法制备了有机累托石 / 聚脲纳米复合材料。本发明制备的聚脲复合材料具有加工工艺简单、成本低廉; 与纯聚脲相比纳米复合材料拉伸强度大, 断裂伸长率高, 初始分解温度高等特点。



1. 一种有机累托石 / 聚脲纳米复合材料, 其特征在于各组分质量份数百分比为: 有机累托石粘土 1 ~ 10, 聚脲 90 ~ 99; 所述有机累托石粘土采用 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机季铵盐或 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机二元胺对钠累托石进行有机阳离子交换插层处理得到; 具体制备步骤如下:

步骤 1: 将钠累托石与 400 ~ 1000ml 水加入反应器中搅拌制浆, 将有机改性剂 C_{12} 溶于水后加入到浆液中, 均质分散 3 ~ 15 分钟, 并在 80 ~ 100℃ 下保温反应 3 ~ 12h; 所述钠累托石、有机改性剂的比例为: 有机改性剂的加入量为钠累托石阳离子交换量的 1 ~ 3 倍。

步骤 2: 用去离子水反复洗涤并过滤得到滤饼, 当采用浓度为 0.1mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液在洗涤液中检查不到卤素离子后为止; 将滤饼烘干研磨制得颗粒尺寸为: 1 ~ 15 μm 的有机累托石粘土;

步骤 3: 将有机累托石粘土 1 ~ 10 份, 加入到 45 ~ 58.5 份聚脲涂料组分 R 中, 利用高速均质搅拌器均质分散 5 ~ 15 分钟; 分散均匀后再与 45 ~ 58.5 份聚脲涂料组分 A 混合搅拌; 所述 R 组分和 A 组分的质量比为 0.8 ~ 1.2;

步骤 4: 再利用真空脱气 3 ~ 5 分钟, 倒在玻璃板上, 流延成膜, 制得有机累托石 / 聚脲纳米复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的有机累托石 / 聚脲纳米复合材料, 其特征在于: 所述钠累托石为纯度 70% 的钠基累托石。

3. 根据权利要求 1 所述的有机累托石 / 聚脲纳米复合材料, 其特征在于: 所述步骤 1 中的有机改性剂为 C_{16} 或 C_{18} 。

一种有机累托石 / 聚脲纳米复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机累托石 / 聚脲纳米复合材料,是一种高强度、耐高温有机累托石 / 聚脲纳米复合材料的制备方法,属于高温防腐领域。

背景技术

[0002] 喷涂聚脲弹性体技术是一种具有无溶剂、无污染的新型施工技术。与传统的涂料施工技术相比,有很多优点:快速固化、100%固含量、施工方便等。它一般由 A 组分和 R 组分组成。A 组分一般是由异氰酸酯与聚醚多元醇生成的半预聚体,而 R 组分一般是含有端氨基聚醚、液体胺类扩链剂和其他助剂。使用时将 A 组分和 R 组分混合喷涂。随着喷涂聚脲技术的发展,需要更高强度、耐更高温度的聚脲涂料,应用于更为广阔的领域,如火电厂烟囱防腐、储油罐保温等。

[0003] 聚合物基纳米复合材料是以聚合物为基体,纳米材料为分散相的一种复合材料。由于其中的纳米材料的尺寸效应,大的比表面积和强的界面结合作用,会使聚合物基纳米复合材料具有一般聚合物基复合材料所不具备的优异性能,因而具有极为广阔的应用前景和商业开发价值,聚合物基纳米复合材料目前已成为纳米技术最高实现产业的技术之一。其中,利用层状硅酸盐天然粘土与聚合物制备纳米复合材料已经成为近几十年研究的热点。很多相关研究表明,在天然粘土添加量少的情况下,聚合物材料的力学性能、耐热性能及气体阻隔性能等都有很大程度的提高。目前研究最多的天然粘土主要是蒙脱土,而累托石是一种与蒙脱土结构类似的天然矿物,在我国储量丰富,在聚合物改性领域具有很广阔的应用前景。

发明内容

[0004] 要解决的技术问题

[0005] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种有机累托石 / 聚脲纳米复合材料,提供一种强度高、耐高温、成本相对较低的有机累托石粘土 / 聚脲纳米复合材料及其制备方法。

[0006] 技术方案

[0007] 一种有机累托石 / 聚脲纳米复合材料,其特征在于各组分质量份数百分比为:有机累托石粘土 1 ~ 10,聚脲 90 ~ 99;所述有机累托石粘土采用 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机季铵盐或 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机二元胺对钠累托石进行有机阳离子交换插层处理得到;具体制备步骤如下:

[0008] 步骤 1:将钠累托石与 400 ~ 1000ml 水加入反应器中搅拌制浆,将有机改性剂 C_{12} 溶于水后加入到浆液中,均质分散 3 ~ 15 分钟,并在 80 ~ 100℃ 下保温反应 3 ~ 12h;所述钠累托石、有机改性剂的比例为:有机改性剂的加入量为钠累托石阳离子交换量的 1 ~ 3 倍。

[0009] 步骤 2:用去离子水反复洗涤并过滤得到滤饼,当采用浓度为 0.1mol/L 的 $AgNO_3$ 溶

液在洗涤液中检查不到卤素离子后为止；将滤饼烘干研磨制得颗粒尺寸为： $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 的有机累托石粘土；

[0010] 步骤3：将有机累托石粘土 $1 \sim 10$ 份，加入到 $45 \sim 58.5$ 份聚脲涂料组分 R 中，利用高速均质搅拌器均质分散 $5 \sim 15$ 分钟；分散均匀后再与 $45 \sim 58.5$ 份聚脲涂料组分 A 混合搅拌；所述 R 组分和 A 组分的质量比为 $0.8 \sim 1.2$ ；

[0011] 步骤4：再利用真空脱气 $3 \sim 5$ 分钟，倒在玻璃板上，流延成膜，制得有机累托石 / 聚脲纳米复合材料。

[0012] 所述钠累托石为纯度 70% 的钠基累托石。

[0013] 所述步骤 1 中的有机改性剂为 C_{16} 或 C_{18} 。

[0014] 有益效果

[0015] 本发明提出的一种有机累托石 / 聚脲纳米复合材料，相对现有技术有以下优点：

[0016] 1)、相对于纯聚脲涂料，该纳米复合材料的拉伸强度有大幅提高。在有机累托石的加入量仅为 5% 时，复合材料的拉伸强度由原来的 5.84MPa 提高到 10.10MPa，增幅达到 72.95%。

[0017] 2)、相对于纯聚脲涂料，该纳米复合材料的断裂伸长率有一定的提高。在有机累托石的加入量仅为 5% 时，复合材料的断裂伸长率由原来的 292.92% 提高到 318.52%，增幅达到 8.74%。

[0018] 3)、相对于纯聚脲涂料，在热失重分析过程中，在有机累托石的加入量仅为 5% 时，纳米复合材料失重 5% 时的温度有了很大提高，由原来的 273.6°C 提高到 294.1°C ，提高了 20.5°C 。

[0019] 4)、相对于纯聚脲涂料，在热失重分析过程中，在有机累托石的加入量仅为 5% 时，纳米复合材料失重 50% 时的温度有了较大提高，由原来的 412.1°C 提高到 421.5°C ，提高了 9.4°C 。

[0020] 5)、本发明采用原位聚合法制备纳米复合材料，是一种直接、简单、无污染、操作工艺简单的制备纳米复合材料的方法。

附图说明

[0021] 图 1 为本发明中有机累托石的改性工艺；

[0022] 图 2 为本发明中有机累托石 / 聚脲纳米复合材料的制备工艺；

[0023] 图 3 制得的纳米复合材料的热失重曲线。

具体实施方式

[0024] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述：

[0025] 本发明的纳米复合材料中的有机累托石粘土是用 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 长链有机季铵盐或 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 长链有机二元胺对累托石进行有机阳离子交换插层处理得到的。所用的累托石是一种纯度为 70% 的钠基累托石。所用的有机插层剂为分子结构中含有一个碳原子个数为 $12 \sim 18$ 的直链烷基季铵盐或含有两个碳原子个数为 $12 \sim 18$ 的支链烷基二元胺。

[0026] 本发明中所述的有机累托石的制备方法为：以 100g 钠基累托石为基准，将累托石与 $400 \sim 1000\text{ml}$ 水加入反应器中搅拌制浆，并将有机改性剂 C_{12} （或 C_{16} 、 C_{18} ）溶于水后加入

到浆液中,均质分散 3 ~ 15 分钟,并在 80 ~ 100℃下保温反应 3 ~ 12h。然后过滤并用去离子水反复洗涤直至洗涤液中用浓度为 0.1mol/L 的 AgNO_3 溶液检查不到卤素离子。之后,烘干研磨制得颗粒尺寸为:1 ~ 15 μm 的有机累托石粘土。

[0027] 将有机累托石粘土 1 ~ 10 份,加入到聚脲涂料组分 R45 ~ 58.5 份,利用高速均质搅拌器均质分散 5 ~ 15 分钟。分散均匀后再与聚脲涂料组分 A45 ~ 58.5 份,保持 R 组分和 A 组分的质量比为 0.8 ~ 1.2。混合搅拌,利用真空脱气 3 ~ 5 分钟,涂膜,制得纳米复合材料。

[0028] 实施例 1:将 100g 纯度为 70% 的累托石置于反应器中,加入 800ml 水,搅拌制成浆液,取 45g 的 C_{18} 的有机季铵盐,并用适量水将其溶解,缓慢加入到浆液中,用高速均质搅拌器均质搅拌 5min 之后,将反应器升温至 80℃,保温反应 6h,过滤,并用去离子水反复洗涤,直至用 AgNO_3 溶液滴加到洗涤液中不出现白色沉淀,将制得的有机累托石烘干,并粉碎研磨。

[0029] 取 1 份磨细的有机粘土累托石,加入到 49.5 份聚脲涂料 R 组分,搅拌均匀。再用高速均质搅拌器均质分散 5min,再加入 49.5 份得聚脲涂料 A 组分,真空脱气 5min,涂膜,制得纳米复合材料。

[0030] 实施例 2:将 100g 纯度为 70% 的累托石置于反应器中,加入 800ml 水,搅拌制成浆液,取 45g 的 C_{18} 的有机季铵盐,并用适量水将其溶解,缓慢加入到浆液中,用高速均质搅拌器均质搅拌 5min 之后,将反应器升温至 80℃,保温反应 6h,过滤,并用去离子水反复洗涤,直至用 AgNO_3 溶液滴加到洗涤液中不出现白色沉淀,将制得的有机累托石烘干,并粉碎研磨。

[0031] 取 2 份磨细的有机粘土累托石,加入到 49 份聚脲涂料 R 组分,搅拌均匀。再用高速均质搅拌器均质分散 5min,再加入 49 份得聚脲涂料 A 组分,真空脱气 5min,涂膜,制得纳米复合材料。

[0032] 实施例 3:将 100g 纯度为 70% 的累托石置于反应器中,加入 800ml 水,搅拌制成浆液,取 45g 的 C_{18} 的有机季铵盐,并用适量水将其溶解,缓慢加入到浆液中,用高速均质搅拌器均质搅拌 5min 之后,将反应器升温至 80℃,保温反应 6h,过滤,并用去离子水反复洗涤,直至用 AgNO_3 溶液滴加到洗涤液中不出现白色沉淀,将制得的有机累托石烘干,并粉碎研磨。

[0033] 取 4 份磨细的有机粘土累托石,加入到 48 份聚脲涂料 R 组分,搅拌均匀。再用高速均质搅拌器均质分散 5min,再加入 48 份得聚脲涂料 A 组分,真空脱气 5min,涂膜,制得纳米复合材料。

[0034] 实施例 4:将 100g 纯度为 70% 的累托石置于反应器中,加入 800ml 水,搅拌制成浆液,取 45g 的 C_{18} 的有机季铵盐,并用适量水将其溶解,缓慢加入到浆液中,用高速均质搅拌器均质搅拌 5min 之后,将反应器升温至 80℃,保温反应 6h,过滤,并用去离子水反复洗涤,直至用 AgNO_3 溶液滴加到洗涤液中不出现白色沉淀,将制得的有机累托石烘干,并粉碎研磨。

[0035] 取 5 份磨细的有机粘土累托石,加入到 47.5 份聚脲涂料 R 组分,搅拌均匀。再用高速均质搅拌器均质分散 5min,再加入 47.5 份得聚脲涂料 A 组分,真空脱气 5min,涂膜,制得纳米复合材料。

[0036] 在制备纳米复合材料的过程中,所采用 C_{18} 改性的累托石。所加入有机累托石的质量分数为 3%、4% 及 5%,制得的纳米复合材料分别记为 :2- 聚脲、4- 聚脲及 5- 聚脲。

[0037] 制得的纳米复合材料的力学性能如下 :

[0038]

	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
纯聚脲	5.84	292.92
3- 聚脲	6.08	295.62
4- 聚脲	7.80	320.80
5- 聚脲	10.10	318.52

[0039] 复合材料热失重数据 :

[0040]

	失重 5%温度	失重 50%温度
纯聚脲	273.6	412.1
5- 聚脲	294.1	421.5

[0041] 改性后的纳米聚脲涂料可广泛的用于管道储罐的防腐、火电厂烟囱防腐、储油罐保温等领域。

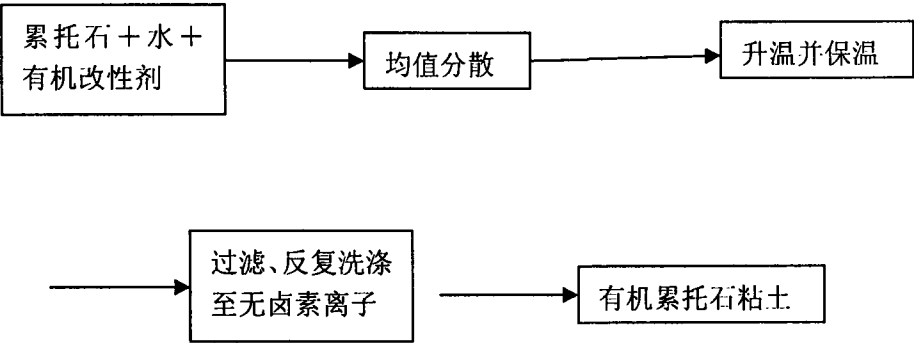


图 1

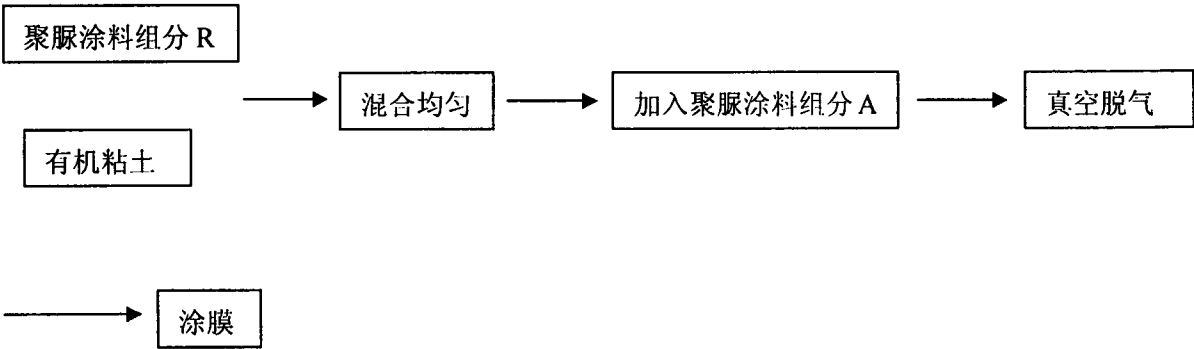


图 2

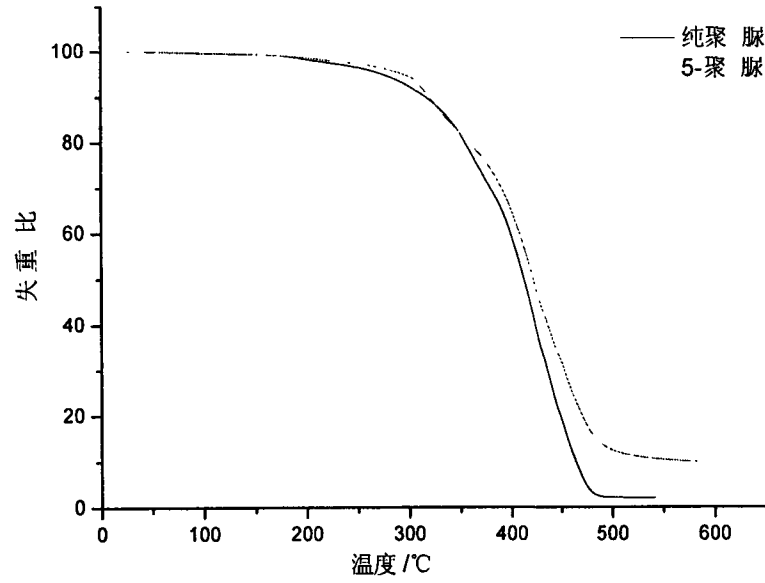


图 3