

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01F 11/46 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610028241.2

[43] 公开日 2006 年 12 月 27 日

[11] 公开号 CN 1884087A

[22] 申请日 2006.6.28

[21] 申请号 200610028241.2

[71] 申请人 上海安亿纳米材料有限公司

地址 200436 上海市江场西路 355 号 B 座

[72] 发明人 陈 焰

[74] 专利代理机构 上海光华专利事务所

代理人 余明伟

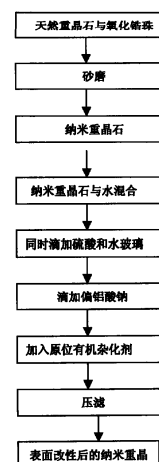
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种制备纳米重晶石的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备纳米重晶石的方法，包括以下步骤：A. 将氧化锆珠和天然重晶石在砂磨机中砂磨；B. 将步骤 A 获得产物均匀分散在水中并加入聚磷酸盐类阴离子分散剂或六偏磷酸钠制成溶液；C. 步骤 B 所得产物在砂磨机中砂磨后，压滤。本发明方法可以采用机械方法制得粒径小于 100 纳米的重晶石，通过对纳米重晶石进行改性，可改善纳米重晶石的性能，拓宽应用领域。



1. 一种制备纳米重晶石的方法，其特征在于，包括以下步骤，
 - A. 将氧化锆珠和天然重晶石在砂磨机中砂磨；
 - B. 将步骤 A 获得产物均匀分散在水中并加入聚磷酸盐类阴离子分散剂或六偏磷酸钠制成溶液；
 - C. 步骤 B 所得产物在砂磨机中砂磨后，压滤。
2. 根据权利要求 1 所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，砂磨过程中保持温度 20-60℃，步骤 A 和 C 的砂磨时间分别为 10-60 分钟，砂磨机转速 1000r/min-3000r/min。
3. 根据权利要求 1 所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，所述的步骤 B 中，加入的水与固体重量比为 10-50: 1。
4. 根据权利要求 1 所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，步骤 B 中聚磷酸盐类阴离子分散剂或六偏磷酸钠在溶液中的重量含量为 0.1-30%。
5. 根据权利要求 1 所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，还包括对纳米重晶石进行表面改性的工艺，包括以下步骤：
 - a. 将步骤 C 获得的纳米重晶石分散在水中；
 - b. 在步骤 a 获得的混合物中滴加硫酸和水玻璃后，加入原位有机杂化剂；
 - c. 将步骤 b 获得产物压滤。
6. 根据权利要求 1 所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，步骤 a 中，按水与重晶石体积比为 1:0.1-1 混合，并调节 PH 值为 7-13。
7. 根据权利要求 1 所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，所述的步骤 b 中滴加的硫酸浓度为 0.5-10%，水玻璃的模数为 2.5-3.5。
8. 根据权利要求 1 所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，所述的原位有机杂化剂选自硬脂酸钠、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、六偏磷酸钠，原位有机杂化剂的加入量为溶液重量的 0.6-10%。
9. 根据权利要求 1 所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，所述的步骤 b 中，滴加硫酸、水玻璃之前，将纳米重晶石与水的混合物 PH 值调节为 8-12，温度为 70-100℃，在滴加硫酸、水玻璃之后，将溶液 PH 值调节为 3.2-13.5。
10. 根据权利要求 6-9 任一权利要求所述的制备纳米重晶石的方法，其特征在于，所述的步骤 b 中，在滴加水玻璃之前或之后，滴加浓度为 1-10% 的偏铝酸钠溶液。

一种制备纳米重晶石的方法

技术领域

本发明涉及一种制备纳米重晶石的方法。

背景技术

普通重晶石在涂料、塑料、橡胶、造纸、油墨等许多行业有广泛的应用，而纳米重晶石因具有量子效应、尺寸效应、表面效应等重要的结构特性，其物理特性与普通材料不同，是一种新型高档功能性填充材料，不仅在橡胶、塑料、油墨、涂料、造纸等诸多工业领域具有广阔的应用前景，而且在医学、陶瓷、复合材料等方面更具有广阔应用前景。现在常用的制备超细硫酸钡的方法大多是采用化学沉淀法，且制备的硫酸钡粒径在微米级，没有达到纳米粒径的要求，因此在应用过程中不能展现纳米粒子的独特效应。但由于纳米重晶石的纳米粒子具有高的表面能使其易于团聚，分散性差，且纳米重晶石粒子为惰性态，采用普通的改性方法效果不明显，因此其作为功能填料的应用受到了很大限制。

目前有关无机粉体材料（包括纳米材料）的表面改性研究中，主要以有机包裹改性研究为主，包括表面改性剂处理、偶联剂技术、等离子体技术、辐射接枝技术、通过酯化、羟基化反应在粉体表面引入偶氮、过氧、过酯等具有引发单体聚合作用的官能基团的自由基接枝聚合改性技术以及氧化还原技术等；有关无机纳米粉体材料，尤其是纳米重晶石表面的无机包裹改性研究基本还尚处于实验阶段。在现有的关于纳米重晶石的表面改性研究多是以表面有机包裹改性，所用工艺通常为干法处理和湿法处理。干法处理虽然能将有机改性剂包裹在粉体表面，但其存在表面包裹不均、有机剂与粉体表面之间是物理作用力形式等方面的缺点，且加工过程中无机粉体的飞扬易被人体吸入；湿法处理需首先制备出无机粉体，然后再将无机粉体分散在适当溶剂中，工艺流程复杂化，处理成本增加，且有机溶剂的使用还会造成环境的污染。随着人们生活水平的提高和环境保护意识的增强，通常的无机粉体表面有机活化处理工艺已经不能满足人们对经济、健康及环境保护等方面的需要，因而寻找一种安全、可靠、有效的无机粉体、尤其是纳米粉体表面修饰处理的方法是目前迫切需要解决的问题，而有关纳米重晶石的机械制备方法及表面无机包裹并进行有机物原位杂化的方法目前还没有相关报道。

发明内容

本发明的目的主要是根据现有技术中的不足，提供一种将天然重晶石制备成纳米级晶石的方法并进而制备表面改性纳米重晶石的方法，以提高重晶石的应用性能，拓展其应用领域。

为实现以上目的，本发明通过以下技术方案实现：

一种制备纳米重晶石的方法，包括以下步骤，

- A. 将氧化锆珠和天然重晶石在砂磨机中砂磨；
- B. 将步骤 A 获得产物均匀分散在水中并加入聚磷酸盐类阴离子分散剂或六偏磷酸钠制成溶液；
- C. 步骤 B 所得产物在砂磨机中砂磨后，压滤。

优选地是，砂磨过程中保持温度 20-60℃，步骤 A 和 C 的砂磨时间分别为 10-60 分钟，砂磨机转速 1000r/min-3000r/min。

优选地是，所述的步骤 B 中，按聚磷酸盐类阴离子分散剂或六偏磷酸钠在溶液中的重量含量为 0.1-30%。

优选地是，所述的步骤 B 中，加入的水与加入的固体重量比为 10-50:1。

在进行砂磨前，先对天然重晶石进行予分选，分选后重晶石为 200-800 目，砂磨过程中保持温度 20-60℃，砂磨时间 10-60 分钟，砂磨机转速 1000r/min-3000r/min。聚磷酸盐阴离子分散性剂采用聚磷酸钠、聚磷酸钾等。

制得产品采用上海大学粒度分布仪分析，本发明的制备方法制得的重晶石粒径小于 100 纳米。

还包括对纳米重晶石进行表面改性的工艺，包括以下步骤：

- a. 将步骤 C 获得的纳米重晶石分散在水中；
- b. 在步骤 a 获得的混合物中滴加硫酸和水玻璃后，加入原位有机杂化剂；
- c. 将步骤 b 获得产物压滤。

其中，所述步骤 a 中，按水与重晶石体积比为 1:0.1-1 混合，并调节 PH 值为 7-13。

所述的步骤 b 中滴加的硫酸浓度为 0.5-10%，水玻璃的模数为 2.5-3.5。

所述的原位有机杂化剂选自硬脂酸钠、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、六偏磷酸钠，原位有机杂化剂的加入量为溶液重量的 0.6-10%。

优选地是，所述的步骤 b 中，滴加硫酸、水玻璃之前，将纳米重晶石与水混合物 PH 值调节为 8-12，温度为 70-100℃，在滴加硫酸、水玻璃之后，将溶液 PH 值调节为 3.2-13.5。

优选地是，所述的步骤 a 中，滴加硫酸、水玻璃之前，将纳米重晶石与水的混合物 PH 值调节为 8-12，温度为 70-100℃，在滴加水玻璃之前或之后，滴加滴加浓度为 1-10% 的偏铝酸钠溶液，滴加水玻璃和偏铝酸钠的前后顺序可以互换，当采用先滴加水玻璃，再滴加偏铝酸钠时，在纳米重晶石表面由里向外包裹为：纳米重晶石→硅膜→铝膜。当采用先滴加偏铝酸钠，再滴加水玻璃时，在纳米重晶石表面由里向外包裹为：纳米重晶石→铝膜→硅膜。在滴加硫酸、水玻璃和偏铝酸钠之后，将制得溶液 PH 值调节为 3.2-13.5。

本发明通过对天然重晶石采用自制砂磨机制备出了纳米重晶石, 并采用硅包裹或硅-铝包裹纳米重晶石的有机杂化技术进行表面改性, 使制备出的纳米重晶石具有与基体材料友好的相容性, 使其具有亲油性、加工性和稳定性大大增加, 解决了纳米重晶石的易团聚的技术瓶颈问题。并赋予了纳米重晶石一些新的特性, 从而拓宽了纳米重晶石的应用领域。

本发明中的纳米重晶石, 不仅在橡胶、塑料、油墨、涂料、造纸等诸多工业领域具有广阔的应用前景, 而且在医学、陶瓷、复合材料等方面更具有广阔应用前景。

附图说明

图 1 为对本发明工艺流程图;

图 2 为分析测定本发明制得纳米重晶石的粒径分布曲线。

具体实施方式

以下实例对本发明做进一步描述:

实例 1:

制备纳米重晶石工艺步骤: 取 320 目天然重晶石粉 100Kg 和氧化锆珠 10Kg 在砂磨机中进行砂磨, 砂磨至粒度在 $2\sim 5\mu\text{m}$, 取 5 Kg 聚磷酸钠和 50Kg 水搅拌溶解配制成分散剂溶液, 将粒度在 $2\sim 5\mu\text{m}$ 的重晶石与分散剂溶液混合均匀后与 1000 Kg 水在砂磨机中进行一级、二级、三级砂磨, 每次 20 分钟, 砂磨机转速 1000r/min, 即可制得粒径小于 100nm 重晶石。

对纳米重晶石改性步骤: 取制得的 100 Kg 纳米重晶石与 100Kg 水放入搅拌釜中进行升温至 50°C 搅拌, 制得纳米重晶石与水的混合物, 调节 PH 值为 8, 同时取模数为 2.5 的水玻璃 6 Kg, 溶解到 100 Kg 水中制成水玻璃溶液; 浓度为 10% 的硫酸 20 毫升, 在 80°C 高速搅拌下同时将水玻璃溶液和硫酸溶液滴加到纳米重晶石与水的混合物中制得料浆, 调节料浆 pH 值到 10。称量 2 Kg 硬脂酸钠, 配成 5% 的硬脂酸钠水溶液 40Kg, 在 10 分钟内滴加到料浆中, 保温 1 小时后, 进行真空抽滤, 水洗, 100°C 下烘干, 打散。

实例 2:

制备纳米重晶石工艺步骤: 取 400 目天然重晶石粉 200Kg 和氧化锆珠 10Kg 在砂磨机中进行砂磨, 砂磨至粒度在 $2\sim 5\mu\text{m}$, 取 10 Kg 聚磷酸钠和 50Kg 水搅拌溶解配制成分散剂溶液, 将粒度在 $2\sim 5\mu\text{m}$ 的重晶石与分散剂溶液混合均匀后与 11000 Kg 水在砂磨机中进行一级、二级、三级砂磨, 每次 20 分钟, 砂磨机转速 3000r/min, 即可制得粒径小于 100nm 重晶石。

对纳米重晶石改性步骤: 取制得的纳米 100 Kg 重晶石与 100Kg 水放入搅拌釜中进行升温至 50°C , 搅拌制得纳米重晶石与水的混合物, 调节 PH 值为 12, 取模数为 2.6

的水玻璃 10 Kg，溶解到 190 Kg 水中制成水玻璃溶液；浓度为 10% 的硫酸 20 毫升，在 80℃ 高速搅拌下同时将水玻璃溶液和硫酸溶液滴加到纳米重晶石与水的混合物中制得料浆，调节料浆 pH 值到 13.5。称量 40Kg 硬脂酸钠，在 10 分钟内均匀加入到料浆中，保温 1 小时后，进行真空抽滤，水洗，100℃ 下烘干，打散。

实例 3:

制备纳米重晶石工艺步骤：取 500 目天然重晶石粉 200Kg 和氧化锆珠 10Kg 在砂磨机中进行砂磨，砂磨至粒度在 2~5 μm ，取 10 Kg 聚磷酸钾和 50Kg 水搅拌溶解配成分散剂溶液，将粒度在 2~5 μm 的重晶石与分散剂溶液混合均匀后与 5000 Kg 水在砂磨机中进行一级、二级、三级砂磨，每次 60 分钟，砂磨机转速 2000r/min，即可制得粒径小于 100nm 重晶石。

对纳米重晶石改性步骤：取制得的纳米 100 Kg 重晶石与 100Kg 水放入搅拌釜中进行升温至 50℃，搅拌制得纳米重晶石与水的混合物，调节 PH 值为 10，同时取模数为 2.7 的水玻璃 10 Kg，溶解到 100 Kg 水中制成水玻璃溶液；浓度为 5% 的硫酸 20 毫升，在 80℃ 高速搅拌下同时将水玻璃溶液和硫酸溶液滴加到纳米重晶石与水的混合物中制得料浆，调节料浆 pH 值到 3.2。称量 4.5Kg 硬脂酸钠，配成 5% 的硬脂酸钠水溶液 90Kg，在 10 分钟内滴加到料浆中，保温 1 小时后，进行真空抽滤，水洗，100℃ 下烘干，打散。

实例 4:

制备纳米重晶石工艺步骤：取 500 目天然重晶石粉 300Kg 和氧化锆珠 10Kg 在砂磨机中进行砂磨，砂磨至粒度在 2~5 μm ，取 10 Kg 聚磷酸钾和 50Kg 水搅拌溶解配成分散剂溶液，将粒度在 2~5 μm 的重晶石与分散剂溶液混合均匀后与 7000 Kg 水在砂磨机中进行一级、二级、三级砂磨，每次 30 分钟，砂磨机转速 2200r/min，即可制得粒径小于 100nm 重晶石。

对纳米重晶石改性步骤：取制得的纳米 100 Kg 重晶石与 100Kg 水放入搅拌釜中进行升温至 70℃，搅拌制得纳米重晶石与水的混合物，调节 PH 值为 11，同时取模数为 2.8 的水玻璃 10 Kg，溶解到 100 Kg 水中制成水玻璃溶液；浓度为 6% 的硫酸 20 毫升，在 80℃ 高速搅拌下同时将水玻璃溶液和硫酸溶液滴加到纳米重晶石与水的混合物中制得料浆，调节料浆 pH 值到 9。称量 9Kg 硬脂酸钠，配成 10% 的硬脂酸钠水溶液 90Kg，在 10 分钟内滴加到料浆中，保温 1 小时后，进行真空抽滤，水洗，100℃ 下烘干，打散。

实例 5:

表面改性步骤中，取制得的纳米 100 Kg 重晶石与 10Kg 水放入搅拌釜中进行升温至 50℃，搅拌制得纳米重晶石与水的混合物，硬脂酸钠由 γ -氨丙基三乙氧基硅烷代替，水玻璃模数为 3.0，硫酸浓度为 7%，其他原料用量，工艺流程与实施例 4 相同。

实例 6:

表面改性步骤中，取制得的纳米 100 Kg 重晶石与 50Kg 水放入搅拌釜中进行升温

至 50℃，搅拌制得纳米重晶石与水的混合物，水玻璃模数为 3.5，硬脂酸钠由 γ -氨丙基三乙氧基硅烷代替，硫酸浓度为 8%，其他原料用量、工艺流程与实例 3 相同。

实例 7：一级、二级、三级砂磨时间为每次 40 分钟，水玻璃模数为 3.0，硬脂酸钠由偏磷酸钠代替，硫酸浓度为 9%，其他原料用量、工艺流程与实例 1 相同。

实例 8：

表面改性步骤中，在将硫酸，水玻璃溶液滴加到纳米重晶石与水的混合物中之前，滴加 1% 的偏铝酸钠溶液 500Kg，其他原料用量，工艺流程与实施例 2 相同。

实例 9：

表面改性步骤中，在将硫酸，水玻璃溶液滴加到纳米重晶石与水的混合物中之前，滴加 10% 的偏铝酸钠溶液 100Kg，其他原料用量，工艺流程与实施例 3 相同。

实例 10：

表面改性步骤中，在滴加硫酸，水玻璃溶液之前，滴加 5% 的偏铝酸钠溶液 100Kg，滴加硫酸、水玻璃溶液后，将料浆 PH 值调节为 6，其他原料用量，工艺流程与实施例 3 相同。

实例 11：

表面改性步骤中，在料浆中滴加 10% 的偏铝酸钠溶液 100Kg 后，将料浆 PH 值调节为 8，其他原料用量，工艺流程与实施例 3 相同。

实例 12：

表面改性步骤中，在料浆中滴加 8% 的偏铝酸钠溶液 100Kg 后，将料浆 PH 值调节为 8，其他原料用量，工艺流程与实施例 2 相同。

采用上海大学分析中心粒度分布仪，以上实施例制得纳米重晶石粒度分布曲线如说明书附图 3 所示。

上述实施例仅用于对本发明进行说明，并不构成对权利要求范围的限制，本领域技术人员可以想到的其他替代手段，均在本发明权利要求范围内。

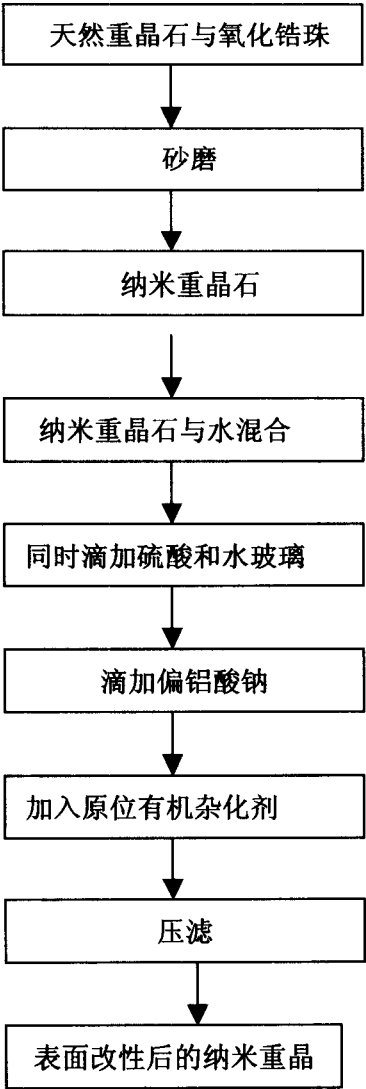


图 1

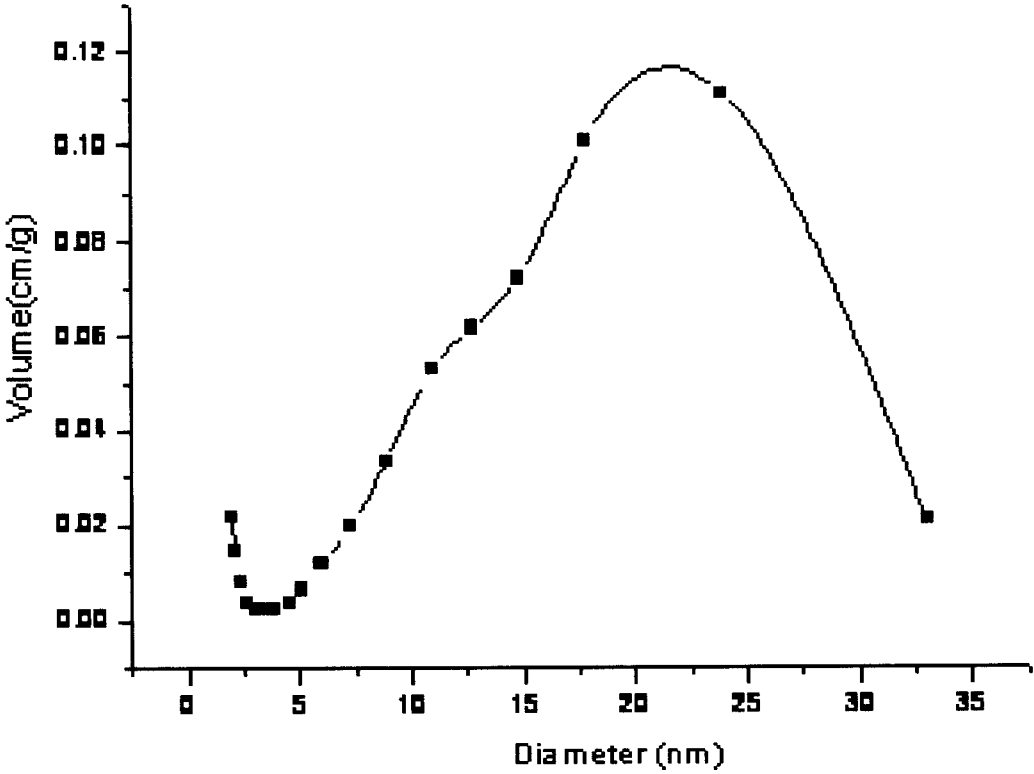


图 2