



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604162 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210031957. 3

(22) 申请日 2012. 02. 14

(71) 申请人 苏州萃智新技术开发有限公司

地址 215011 江苏省苏州市高新区竹园路
209 号

(72) 发明人 孟繁茂 刘曙光

(51) Int. Cl.

C08K 9/10 (2006. 01)

C08K 9/02 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C09C 1/42 (2006. 01)

C09C 3/12 (2006. 01)

C09C 3/06 (2006. 01)

C09C 3/08 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种塑料改性用纳米膨润土及其制备方法

(57) 摘要

一种塑料改性用纳米膨润土及其制备方法, 其特征在于: 将天然膨润土, 经过提纯并酸化增白、钠化、插层有机化、表面修饰、包覆五个步骤的特殊处理, 得到塑料改性用纳米膨润土产品。该纳米膨润土纯度达到 95% 以上, 白度达到 80 度以上, 插层有机化后的层间距达到 2.7nm 以上, 与高分子材料 (主要是塑胶材料) 相容性好, 更利于力学性能的保持, 且分散性好, 易于加工。可对结晶型塑料起到异相成核作用, 提高其力学性能。用于塑料阻燃改性, 可降低 30% 的阻燃剂添加量, 既有利于力学性能的保持, 又可降低成本。

1. 一种塑料改性用纳米膨润土,其特征在于:制备方法如下:

(1) 提纯并酸化增白

将一定重量的天然膨润土,缓慢置于已加入 10 倍该膨润土重量的水容器中,并高速搅拌 1.5h 以上,静置 6h 以上,除去下层的粗砂,然后再加入占天然膨润土重量 2.5-3.5% 的分散剂,加入 PH 调节剂,控制体系的 PH 值为 3-6,对其高速搅拌后,进一步分离粒度较细的碎屑矿物(长石、碳酸盐等),反复操作 2-4 次,得到膨润土浆料或悬浮液,对其干燥后粉磨过 1000 目筛,得到提纯土。

(2) 钠化处理

称取一定重量经上述步骤(1)制得的提纯土,缓慢倒入盛有 10 倍该纳基膨润土重量的水容器中,加入占提纯土重量 15% 以上的钠化处理剂,在 70℃ 的温度下,反应 4h 以上,并高速搅拌。将钠化后的膨润土烘干后,用球磨机研磨,过 1000 目筛,得到纳基膨润土。

(3) 插层有机化处理

称取一定重量经上述步骤(2)制得的纳基膨润土,缓慢倒入盛有 10 倍该纳基膨润土重量的水容器中,同时高速搅拌 40 分钟以上,悬浊液经置 8h 以上,使其形成纳基膨润土的水分散液,在该溶液中加入占纳基膨润土重量 8-12% 的阳离子改性剂,并加入 PH 调节剂,控制溶液体系的 PH 值为 8-10,搅拌并加热到 80℃,继续搅拌 1.5h 以上,过滤干燥,研磨后过 1000 目筛,得到的粉末即为有机膨润土。

(4) 表面修饰

将上述步骤(3)制得的有机膨润土加入高速搅拌机,再加入占该有机膨润土 1-5% 重量的表面处理剂,在不低于 1000 转/分钟的高速搅拌下进行表面修饰处理。

(5) 包覆。

经上述步骤(4)处理后的膨润土不需取出,再加入占该膨润土 1-5% 重量的分散剂,在不低于 1000 转/分钟的高速搅拌下进行包覆处理,即得塑料改性用纳米膨润土成品。

2. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(1)所述分散剂为六偏磷酸钠,其添加量为天然膨润土重量的 2.5-3.5%。

3. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(1)所述 PH 调节剂为盐酸、硝酸等酸性调节剂,其添加量需控制溶液体系的 PH 值为 3-6。

4. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(2)所述钠化处理剂为 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、六偏磷酸钠、氯化钠、氟化钠等钠盐,其添加量为提纯土的 15% 以上。

5. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(3)所述阳离子改性剂为十六烷基三甲基溴化铵、双十八烷基二甲基氯化铵等长链烷基铵盐,其添加量为纳基膨润土重量的 8-12%。

6. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(3)所述 PH 调节剂为氨水、碳酸钠、氢氧化钠等碱性调节剂,且其添加量需控制溶液体系的 PH 值为 8-10。

7. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(4)所述表面处理剂为硅烷类偶联剂,其添加量为有机膨润土重量的 1-5%。

8. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(5)所述

分散剂为聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、OP 蜡、EBS、TAF 或其互配物,其添加量为有机膨润土重量的 1-5%。

9. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(4)所述表面修饰处理,采用不低于 1000 转 / 分钟的高速搅拌工艺。

10. 根据权利要求 1 所述塑料改性用纳米膨润土制备方法,其特征在于步骤(5)所述包覆处理,采用不低于 1000 转 / 分钟的高速搅拌工艺。

一种塑料改性用纳米膨润土及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料（主要是塑胶材料）改性领域，具体涉及一种塑改性用纳米膨润土及其制备方法。该纳米膨润土可用于塑胶材料阻燃增韧增强改性，尤其是应用于结晶型塑料，在其改性后的阻燃性和各方面的力学性能最为理想。

背景技术

[0002] 20 世纪 80 年代中期开始，随着纳米技术的兴起，纳米材料（1 ~ 100nm）由于其尺寸效应和界面效应对材料的性能产生重要的影响而呈现出许多奇特的性质，已逐渐在电子、计算机、航空航天、生物、环保、化工、医学等各个领域得到广泛应用。特别是以纳米尺寸无机层状态物质作为主体材料来制备夹层纳米复合材料，可极大地改善原有性能或呈现出新的优异特性，所以该方面的研究一直很热。

[0003] 膨润土是一种重要的非金属矿产，世界总储量为 13 亿吨。主要生产膨润土的国家有美国、中国、俄罗斯、意大利、希腊、印度和德国等，我国的膨润土储量仅次于美国，居世界第二位，现开采量为 200 万吨左右。从结构上看，膨润土是一种很好的天然无机层状物质，而且由于基层片之间常吸附一些水合阳离子，可通过离子交换实现有机化，能够用于与有机材料（特别是塑胶材料）的复合。但天然黏土层间含有大量水化无机阳离子，只能与少数水溶性聚合物相容并形成纳米复合材料，如聚氯化乙烯（PEO），聚乙烯醇（PVA）等。对于其它大多数聚合物，由于它们亲水性小而不能与天然粘土形成有效的纳米复合材料。这需要选用合适的有机改性剂交换黏土层间无机阳离子，使粘土达到有机化目的，并具有一定的耐热性，以便应用于塑料改性加工。另外作为一种纳米级的无机粉体，一直难以解决的问题是纳米粉体的表面能过大，极易团聚，不好分散，甚至无法使用，膨润土与有机高分子材料之间的相容性很差，复合后界面不牢，材料性能很差。

[0004] 该项目运用特有的一套纳米科学技术和加工工艺，对膨润土进行了机械细化，再经过特殊化学助剂插层处理，使层间距大大增加，最后通过界面修饰和包覆，大大改善了纳米膨润土的分散性能，并使之与高分子材料（主要是塑料）具有很好的相容性，界面结合牢固，改性后塑料性能优异。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术存在的不足，提供一种经特殊有机化插层处理，层间距扩大到 2.7nm 以上，耐温达 280℃，应用于塑料改性，与高分子材料（主要是塑胶材料）相容性好，易分散的塑料改性用纳米膨润土。

[0006] 本发明的另一目的是提供上述塑料改性用纳米膨润土的制备方法。

[0007] 为达到上述目的，本发明采用的技术方案是：

[0008] 一种塑料改性用纳米膨润土，制备方法如下：

[0009] （1）提纯并酸化增白

[0010] 将一定重量的天然膨润土，缓慢置于已加入 10 倍该膨润土重量的水容器中，并高

速搅拌 1.5h 以上,静置 6h 以上,除去下层的粗砂,然后再加入占天然膨润土重量 2.5-3.5% 的分散剂,加入 PH 调节剂,控制体系的 PH 值为 3-6,对其高速搅拌后,进一步分离粒度较细的碎屑矿物(长石、碳酸盐等),反复操作 2-4 次,得到膨润土浆料或悬浮液,对其干燥后研磨过 1000 目筛,得到提纯土。

[0011] (2) 钠化处理

[0012] 称取一定重量经上述步骤(1)制得的提纯土,缓慢倒入盛有 10 倍该提纯土重量的水容器中,加入占提纯土重量 15% 以上的钠化处理剂,在 70℃ 的温度下,反应 4h 以上,并高速搅拌。将钠化后的膨润土烘干后,用球磨机研磨,过 1000 目筛,得到纳基膨润土。

[0013] (3) 插层有机化处理

[0014] 称取一定重量经上述步骤(2)制得的纳基膨润土,缓慢倒入盛有 10 倍该纳基膨润土重量的水容器中,同时高速搅拌 40 分钟以上,悬浊液经置 8h 以上,使其形成钠基膨润土的水分散液,在该溶液中加入占纳基膨润土重量 8-12% 的阳离子改性剂,并加入 PH 调节剂,控制溶液体系的 PH 值为 8-10,搅拌并加热到 80℃,继续搅拌 1.5h 以上,过滤干燥,研磨后过 1000 目筛,得到的粉末即为有机膨润土。

[0015] (4) 表面修饰

[0016] 将上述步骤(3)制得的有机膨润土加入高速搅拌机,再加入占该有机膨润土 1% -5% 重量的表面处理剂,在不低于 1000 转 / 分钟的高速搅拌下进行表面修饰处理。

[0017] (5) 包覆

[0018] 经上述步骤(4)处理后的膨润土不需取出,再加入占该膨润土 1-5% 重量的分散剂,在不低于 1000 转 / 分钟的高速搅拌下进行包覆处理,即得塑料改性用纳米膨润土成品。

[0019] 上述技术方案中有关内容解释如下:

[0020] 上述方案中,步骤(1)所述分散剂为六偏磷酸钠;

[0021] 上述方案中,步骤(1)所述 PH 调节剂为盐酸、硝酸等酸性调节剂,需控制体系的 PH 值为 3-6;

[0022] 上述方案中,步骤(2)所述钠化处理剂为 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、六偏磷酸钠、氯化钠、氟化钠等钠盐;

[0023] 上述方案中,步骤(3)所述阳离子改性剂为十六烷基三甲基溴化铵、双十八烷基二甲基氯化铵等长链烷基铵盐;

[0024] 上述方案中,步骤(3)所述 PH 调节剂为氨水、碳酸钠、氢氧化钠等碱性调节剂,需控制溶液体系的 PH 值为 8-10;

[0025] 上述方案中,步骤(4)所述表面处理剂为硅烷类偶联剂;

[0026] 上述方案中,步骤(5)所述分散剂为聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、OP 蜡、EBS、TAF 或其互配物;

[0027] 本发明技术原理如下

[0028] (1) 提纯原理

[0029] 膨润土的提纯一般采用湿法提纯,因为对于原矿中蒙脱石的含量在 30% -80% 的低品位膨润土或所含长石、石英的粒度不是很大的膨润土,要获得更高纯度的膨润土,往往湿法提纯效果更好。

[0030] 实验采用淘洗法提纯,根据斯托克定律,淘洗操作依据细颗粒的膨润土与粗颗粒

杂质悬浮在水中具有不同的沉降速度原理进行。由于重力作用,球形物体下降速度为一个常数。其公式为: $v = 2a^2(\rho - \rho_0)g/\eta$

[0031] 式中, v 为沉降速度; a 为颗粒直径; g 为重力加速度; ρ 为颗粒密度, ρ_0 为分散介质的密度; η 为粘度

[0032] 该定律的物理意义是颗粒的沉降速度与颗粒直径的平方成正比,即颗粒直径越大,其沉降速度越快。而作为粘土矿物膨润土中蒙脱石的粒径一般比长石、石英等碎屑矿物的粒径小,所以可以根据此原理将其分离,从而达到膨润土提纯的目的。但此方法设备投资大,需要大量的纯净水,实际生产中受到一定的限制。

[0033] 由于蒙脱石的特殊结构,钙基膨润土中钙离子作为结构单元的可交换阳离子,使得蒙脱石的晶体表面剩余的阴离子数几乎为零,由于钙基膨润土分散在水中后,单个晶体之间有轻微的膨胀,但仍然保持聚集状态,使得镶嵌在其中的方英石等杂质被包裹在其中而不能被分离出来,给膨润土的提纯带来了很大的麻烦,这就需要加入一些分散剂使得这些杂质被分离出来。

[0034] (2) 钠化原理

[0035] 在适当的温度(高于室温)下,将钙土分散在碳酸钠的饱和溶液中,使之充分的交换,钠离子就可将钙离子从片层间交换出来,最终得到层间可交换阳离子为钠离子的钠基土。

[0036] 如当膨润土-水系统中同时含有 Ca^{2+} , Na^+ 时就会发生如下离子交换平衡: $\text{Ca-Bentonite} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Na-Bentonite} + \text{Ca}^{2+}$

[0037] 平衡的移动方向主要受以下两个因素影响:

[0038] 阳离子的相对浓度:当 Ca^{2+} 和 Na^+ 物质的量浓度比小于或等于 1:2 时,平衡逆向移动,即以 Ca^{2+} 的吸附为主,此时膨润土显示钙基膨润土的性质;但当 Na^+ 与 Ca^{2+} 的物质的量浓度之比大于 2:1 时,平衡正向移动,钙基膨润土中的 Ca^{2+} 、被溶液中的 Na^+ 所置换而生成钠基膨润土。

[0039] 体系的化学环境:若体系中含有易于 Ca^{2+} 形成难溶化合物的阴离子或离子团时,平衡就会向 Ca^{2+} 解吸方向移动,即生成钠基膨润土。

[0040] 本发明通过添加钠化处理剂,使以上离子交换平衡向右移动,从而达到钠化目的。

[0041] (3) 插层有机化原理

[0042] 有机膨润土的合成是基于以有机季铵盐阳离子与蒙脱石层中可交换阳离子(主要是钠离子)发生离子交换反应,从而达到插层有机化目的,其原理如附图 1 所示。

[0043] 其反应式如下: $\text{Na-Bentonite} + [\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+]\text{X}^- \rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N-Bentonite} + \text{NaX}$

[0044] 式中: $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+]\text{X}^-$ 是长链烷基铵盐; Na-Bentonite 是钠基膨润土。

[0045] 本发明的特点:

[0046] 1、经提纯后的该纳米膨润土纯度很高,达到 95% 以上。

[0047] 2、经酸化增白的该纳米膨润土,白度达到 80 以上。

[0048] 3、经插层有机化处理的该纳米膨润土层间距达到 2.7nm 以上,更利于在塑料改性生产过程中熔融插层。

[0049] 4、该纳米膨润土耐热性好,280℃ 下热失重在 3% 以下。

[0050] 5、该纳米膨润土与高分子材料(主要是塑胶材料)相容性好,更利于力学性能的

保持,且分散性好,易于加工。

[0051] 6、该纳米膨润土可对结晶型塑料起到异相成核作用,提高其力学性能。

[0052] 7、该纳米膨润土用于塑料阻燃改性,可降低 30% 的阻燃剂添加量,既有利于力学性能的保持,又可降低成本。

附图说明

[0053] 附图 1 为本发明纳米膨润土插层有机化原理图。

[0054] 附图 2 为本发明工艺流程图。

[0055] 实施例 1

[0056] 参见附图 2 所示,制备方法如下:

[0057] (1) 提纯并酸化增白

[0058] 将 100KG 的天然膨润土,缓慢置于已加入 1000KG 水的容器中,并高速搅拌 1.5h,静置 6h,除去下层的粗砂,然后再加入 3KG 的六偏磷酸钠,加入盐酸,控制体系的 PH 值为 6,对其高速搅拌后,进一步分离粒度较细的碎屑矿物(长石、碳酸盐等),反复操作 2 次,得到膨润土浆料或悬浮液,对其干燥后粉磨过 1000 目筛,得到提纯土。

[0059] (2) 钠化处理

[0060] 称取 100KG 经上述步骤(1)制得的提纯土,缓慢倒入盛有 1000KG 水的容器中,加入 20KG 的 Na_2CO_3 ,在 70℃ 的温度下,反应 4h,并高速搅拌。将钠化后的膨润土烘干后,用球磨机研磨,过 1000 目筛,得到钠基膨润土。

[0061] (3) 插层有机化处理

[0062] 称取 100KG 经上述步骤(2)制得的钠基膨润土,缓慢倒入盛有 1000KG 水的容器中,同时高速搅拌 40 分钟以上,悬浊液经置 8h,使其形成钠基膨润土的水分散液,在该溶液中加入 8KG 的十六烷基三甲基溴化铵,并加入氨水,控制溶液体系的 PH 值为 8,搅拌并加热到 80℃,继续搅拌 1.5h,过滤干燥,研磨后过 1000 目筛,得到的粉末即为有机膨润土。

[0063] (4) 表面修饰

[0064] 将上述步骤(3)制得的有机膨润土 100KG 加入高速搅拌机,再加入 1KG 的 KH550,在不低于 1000 转/分钟的高速搅拌下进行表面修饰处理。

[0065] (5) 包覆

[0066] 经上述步骤(4)处理后的膨润土不需取出,再加入 2KG 的 PE 蜡,在不低于 1000 转/分钟的高速搅拌下进行包覆处理,即得塑料改性用纳米膨润土成品。

[0067] 实施例 2

[0068] 参见附图 2 所示,制备方法如下:

[0069] (1) 提纯并酸化增白

[0070] 将 100KG 的天然膨润土,缓慢置于已加入 1000KG 水的容器中,并高速搅拌 1.5h,静置 8h,除去下层的粗砂,然后再加入 2.5KG 的六偏磷酸钠,加入盐酸,控制体系的 PH 值为 5,对其高速搅拌后,进一步分离粒度较细的碎屑矿物(长石、碳酸盐等),反复操作 3 次,得到膨润土浆料或悬浮液,对其干燥后粉磨过 1000 目筛,得到提纯土。

[0071] (2) 钠化处理

[0072] 称取 100KG 经上述步骤(1)制得的提纯土,缓慢倒入盛有 1000KG 水的容器中,加

入 25KG 的 Na_2CO_3 , 在 70°C 的温度下, 反应 5h, 并高速搅拌。将钠化后的膨润土烘干后, 用球磨机研磨, 过 1000 目筛, 得到纳基膨润土。

[0073] (3) 插层有机化处理

[0074] 称取 100KG 经上述步骤 (2) 制得的纳基膨润土, 缓慢倒入盛有 1000KG 水的容器中, 同时高速搅拌 1h, 悬浊液经置 12h, 使其形成纳基膨润土的水分散液, 在该溶液中加入 10KG 的双十八烷基二甲基氯化铵, 并加入氢氧化钠, 控制溶液体系的 PH 值为 9, 搅拌并加热到 80°C , 继续搅拌 2h, 过滤干燥, 研磨后过 1000 目筛, 得到的粉末即为有机膨润土。

[0075] (4) 表面修饰

[0076] 将上述步骤 (3) 制得的有机膨润土 100KG 加入高速搅拌机, 再加入 2KG 的 KH550, 在不低于 1000 转 / 分钟的高速搅拌下进行表面修饰处理。

[0077] (5) 包覆

[0078] 经上述步骤 (4) 处理后的膨润土不需取出, 再加入 3KG 的 OP 蜡, 在不低于 1000 转 / 分钟的高速搅拌下进行包覆处理, 即得塑料改性用纳米膨润土成品。

[0079] 实施例 3

[0080] 参见附图 2 所示, 制备方法如下:

[0081] (1) 提纯并酸化增白

[0082] 将 100KG 的天然膨润土, 缓慢置于已加入 1000KG 水的容器中, 并高速搅拌 2h, 静置 8h, 除去下层的粗砂, 然后再加入 3.5KG 的六偏磷酸钠, 加入盐酸, 控制体系的 PH 值为 4, 对其高速搅拌后, 进一步分离粒度较细的碎屑矿物 (长石、碳酸盐等), 反复操作 4 次, 得到膨润土浆料或悬浮液, 对其干燥后粉磨过 1000 目筛, 得到提纯土。

[0083] (2) 钠化处理

[0084] 称取 100KG 经上述步骤 (1) 制得的提纯土, 缓慢倒入盛有 1000KG 水的容器中, 加入 35KG 的 Na_2CO_3 , 在 70°C 的温度下, 反应 5h, 并高速搅拌。将钠化后的膨润土烘干后, 用球磨机研磨, 过 1000 目筛, 得到纳基膨润土。

[0085] (3) 插层有机化处理

[0086] 称取 100KG 经上述步骤 (2) 制得的纳基膨润土, 缓慢倒入盛有 1000KG 水的容器中, 同时高速搅拌 1.5h, 悬浊液经置 10h, 使其形成纳基膨润土的水分散液, 在该溶液中加入 8KG 的十六烷基三甲基溴化铵, 并加入碳酸钠, 控制溶液体系的 PH 值为 10, 搅拌并加热到 80°C , 继续搅拌 2.5h, 过滤干燥, 研磨后过 1000 目筛, 得到的粉末即为有机膨润土。

[0087] (4) 表面修饰

[0088] 将上述步骤 (3) 制得的有机膨润土 100KG 加入高速搅拌机, 再加入 4KG 的 KH550, 在不低于 1000 转 / 分钟的高速搅拌下进行表面修饰处理。

[0089] (5) 包覆

[0090] 经上述步骤 (4) 处理后的膨润土不需取出, 再加入 1KG 的 OP 蜡和 3KG 的 TAF, 在不低于 1000 转 / 分钟的高速搅拌下进行包覆处理, 即得塑料改性用纳米膨润土成品。

[0091] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点, 其目的在于让熟悉此项技术发明的人士能够了解本发明的内容并据以实施, 并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰, 都应该涵盖在本发明的保护范围之内。

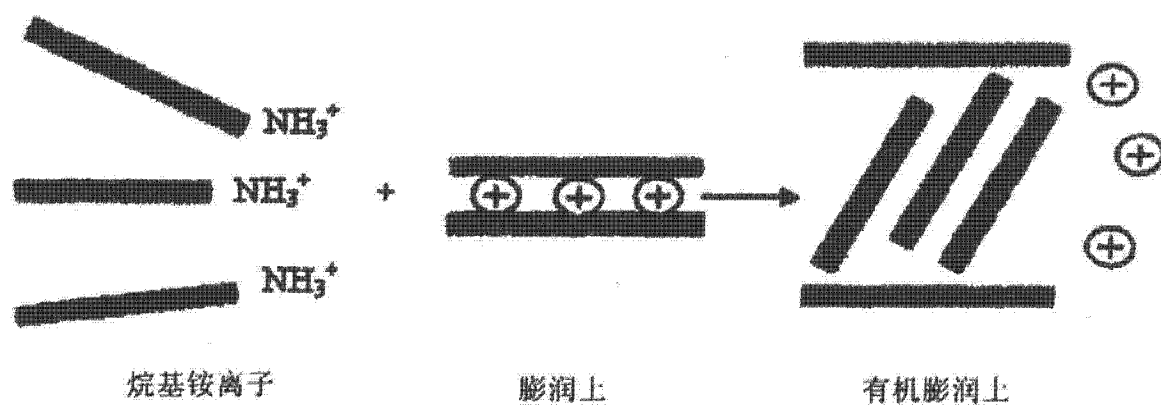


图 1

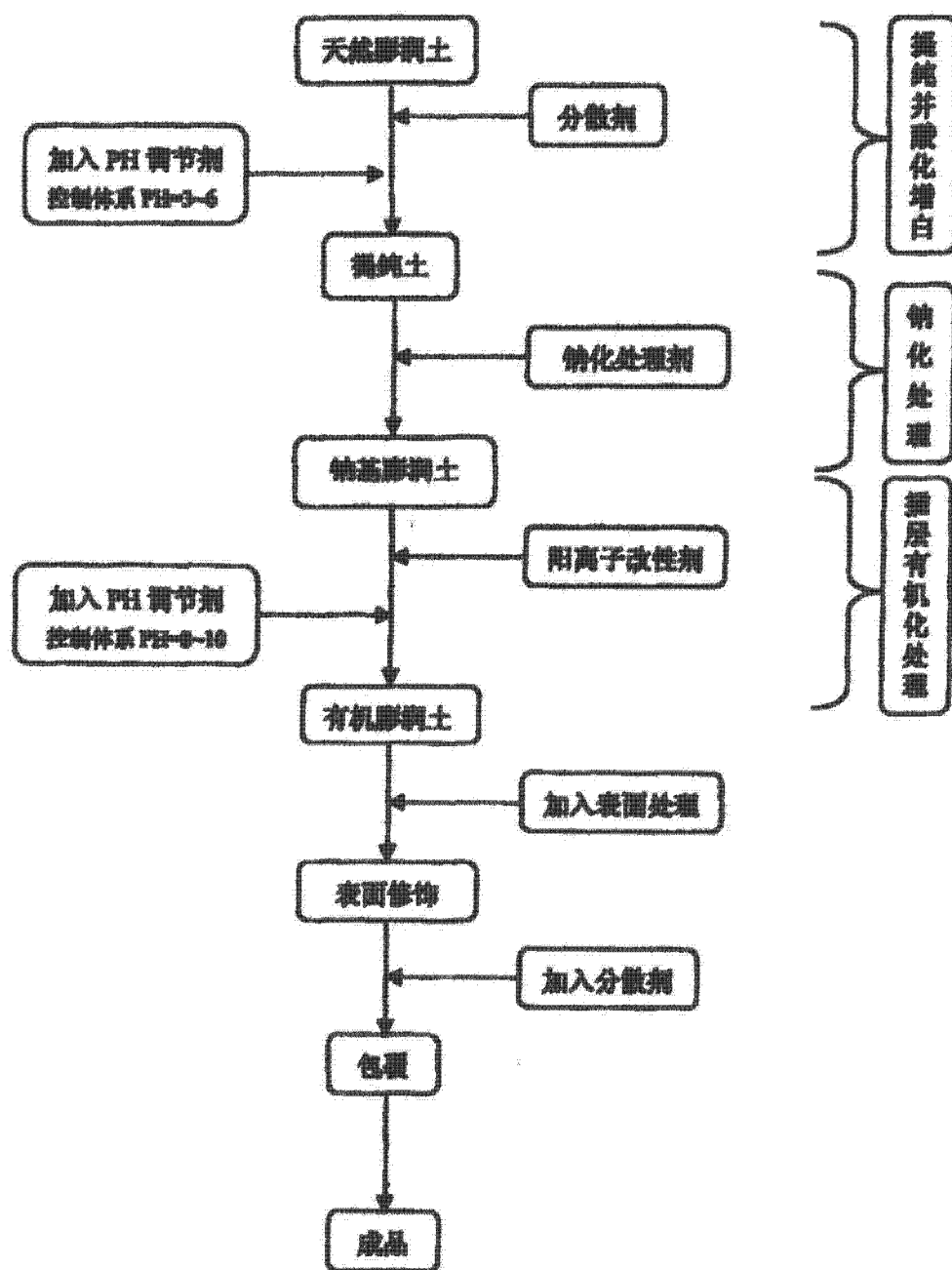


图 2