



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604441 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210075671. 5

(22) 申请日 2012. 03. 21

(71) 申请人 山东理工大学

地址 255000 山东省淄博市张店区张周路  
12 号

申请人 苏州兰特纳米材料科技有限公司

(72) 发明人 刘曙光 孟繁茂 张珍一 彭辉  
王戌

(51) Int. Cl.

C09C 1/42 (2006. 01)

C09C 3/08 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种复合阻燃剂用有机膨润土及制备工艺

(57) 摘要

本发明提供一种复合阻燃剂用有机膨润土的制备工艺,以钠基膨润土为原料,与复合有机阳离子表面活性剂混合。其特征在于:将 3 ~ 4 份六偏磷酸钠加入到 300 ~ 500 份去离子水中,再加入 30 ~ 50 份钠基膨润土,经高速搅拌,形成膨润土悬浮溶液;将复合有机阳离子表面活性剂 12 ~ 20 份加入到 120 ~ 200 份溶剂中,高速搅拌,形成复合有机阳离子表面改性剂溶液;在高速搅拌的状态下,将复合有机阳离子表面改性剂溶液加入到膨润土悬浮液中,使用氨水调节混合溶液的 pH 为 8 ~ 9,在 75 ~ 85℃ 恒温水浴搅拌 2 小时,冷却至室温后离心分离,在 80 ~ 90℃ 下真空干燥、粉碎,即制得可复合阻燃剂用有机膨润土。通过该法获得的有机膨润土具有较好的亲油性和良好阻燃效果,可以应用于油漆油墨和塑料改性中,在降低其它阻燃剂用量、节约成本的同时,又能提高聚合物的阻燃性能和力学性能。

1. 一种复合阻燃剂用有机膨润土及制备工艺,以钠基膨润土为原料,与复合有机阳离子表面活性剂混合,其特征在于:将3~4份六偏磷酸钠加入到300~500份去离子水中,再加入30~50份钠基膨润土,经高速搅拌,形成膨润土悬浮溶液;将复合有机阳离子表面活性剂12~20份加入到120~200份去离子水中,高速搅拌,形成复合阳离子表面改性剂溶液;在高速搅拌的状态下,将复合阳离子表面改性剂溶液加入到膨润土悬浮液中,使用氨水调节混合溶液的pH为8~9,在75~85℃恒温水浴搅拌2小时,冷却至室温后离心分离,在80~90℃下真空干燥、粉碎,即制得可复合阻燃增强高聚物的有机膨润土。

2. 如权利要求1所述的复合阻燃剂用有机膨润土的制备工艺,其特征在于:复合有机阳离子表面改性剂是十六烷基三甲基溴化氨、十八烷基二甲基苄基氯化铵中的一种与Cyagard RF-1复配,其中Cyagard RF-1的结构式为: $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}_3)]^{2+}2\text{Br}^-$ ,其本身就是一种阻燃性能良好的环保型阻燃剂,将其与季铵盐复配得到的复合有机阳离子表面改性剂具有较好的阻燃特性。

## 一种复合阻燃剂用有机膨润土及制备工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于膨润土精细加工技术领域,具体涉及到一种复合阻燃剂用有机膨润土的制备方法。

### 背景技术

[0002] 膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的非金属矿物,蒙脱石的晶体结构是两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体的 2 : 1 型层状结构,具有良好的膨胀性、吸附性、粘接性、催化性、触变性、悬浮性、阳离子交换性和较大的内、外比表面积等性质,素有“万能”粘土之称。我国膨润土资源储量丰富,仅次于美国,居世界第二位。有机膨润土是膨润土的深加工产品,由于具有疏水亲油特性,在有机溶剂中具有良好的分散性、加溶性和乳化性,因此被广泛应用于塑料、油漆、油墨、石油钻井、环保等行业。目前,有机膨润土的合成方法主要有湿法、干法、预凝胶法和机械力化学表面改性法,其中湿法操作简单,改性效果好,应用最广。

[0003] 目前已有关于有机膨润土制备工艺的报道,如:1、专利号为 00101420. X 的“有机膨润土的生产方法”采用挤压改性法,将十八烷基季铵盐与溶剂混合,然后加入到物料中,在自热式挤压机中挤出,得到机膨润土,该法投资少、效率高、适合大规模生产,缺点在于所得有机膨润土中有机物含量较低,亲油效果较差,不适合在高分子材料改性方面的应用;2、专利号为 200710188484. 7 的“二次插层有机膨润土的制备方法”采用硝酸镍、硝酸钴等过渡金属盐处理钠基膨润土,形成一次过渡金属离子插层,然后利用十六烷基三甲基溴化铵进行二次有机化形成二次有机插层,优点是所得膨润土有机化程度较高,缺点是制备工艺复杂,成本较高,不适合规模生产,且在高分子材料改性方面阻燃效果不明显;3、沈阳工业大学刘哲等人以聚丙烯酰胺和十八烷基二甲基苄基氯化铵为改性剂,合成二元改性有机膨润土,得到的有机膨润土亲油性较好,但由于改性剂皆为易燃有机物,其阻燃性与无机膨润土相比提高不明显。

[0004] 有机膨润土应用于高聚物,能够在纳米结构上进行复合,增强高聚物的力学性能和阻隔性能等,但由于通常用于有机膨润土的改性剂燃烧性能较好,使有机膨润土的阻燃性提高不明显,从而使有机膨润土在高聚物中应用后,阻燃性能不能得到明显改善。对此,本发明首次采用可单独作为阻燃剂使用的有机磷阻燃剂与季铵盐复配,得到阻燃性能较好的复合有机阳离子改性剂,用其处理膨润土,可以得到阻燃性能良好的有机膨润土,大幅度的拓宽了有机膨润土的应用领域。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种能克服上述缺陷、阻燃性能好、工艺简单、生产周期短、成本低的有机膨润土的制备工艺,其技术方案为:

[0006] 以钠基膨润土为原料,与复合有机阳离子表面活性剂混合,其特征在于:将 3 ~ 4 份六偏磷酸钠加入到 300 ~ 500 份去离子水中,再加入 30 ~ 50 份钠基膨润土,经高速搅拌,形成膨润土悬浮溶液;将复合有机阳离子表面活性剂 12 ~ 20 份加入到 120 ~ 200 份去

离子水中,经高速搅拌,形成复合有机阳离子表面改性剂溶液;在高速搅拌的状态下,将复合有机阳离子表面改性剂溶液加入到膨润土悬浮液中,使用氨水调节混合溶液的pH为8~9,在75~85℃恒温水浴搅拌2小时,冷却至室温后离心分离,在80~90℃下真空干燥、粉碎,即制得可复合阻燃增强高聚物的有机膨润土。

[0007] 所述的复合阻燃剂用有机膨润土的制备工艺,复合有机阳离子表面改性剂是由十六烷基三甲基溴化氨、十八烷基二甲基苄基氯化铵中的一种与Cyagard RF-1复配而成,其中Cyagard RF-1的其结构式为: $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}_3)]^{2+}2\text{Br}$ ,其本身就是一种阻燃性能良好的环保型阻燃剂,将其与季铵盐复配得到的复合有机阳离子表面改性剂具有较好的阻燃特性。

[0008] 本发明与现有技术相比,具有如下优点:

[0009] (5) 本发明采用的改性剂是由Cyagard RF-1与季铵盐组成的复合改性剂,具有良好的阻燃性能,所得有机膨润土的阻燃性能好,亲油性强且层间距较大。

[0010] (6) 该发明在高聚物改性应用时,既具有良好的分散性又具有阻燃剂的功能作用。在提高高聚物的力学性能的同时能够显著提高材料的阻燃性能。

[0011] (7) 本发明采用湿法改性膨润土,工艺简单,生产周期短,改性效果好,适合工业生产,所得有机膨润土适用于高聚物的阻燃增强改性。

#### 附图说明

[0012] 附图为本发明的工艺流程图。

#### 具体实施方式

[0013] 实施例1

[0014] 将3份六偏磷酸钠加入到500份去离子水中,再加入50份钠基膨润土,经高速搅拌制得2膨润土悬浮液;将10份Cyagard RF-1和10份十六烷基三甲基溴化氨加入到200份去离子水中,高速搅拌,得到复合有机阳离子表面改性剂溶液;在高速搅拌的状态下将复合阳离子改性剂溶液加入到膨润土悬浮液中,用氨水调节溶液的pH为8,在75℃的温度下反应2小时,静置冷却至常温,将下层沉淀离心后置于80℃下真空干燥,粉碎即得到有机膨润土。

[0015] 经测试,所得有机膨润土的性能指标如下:密度 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ ,白度85%,含湿量2.7%,层间距2.685nm。

[0016] 实施例2

[0017] 实施方法同于实施例1,改变六偏磷酸钠的加入量为4份,pH调为9。

[0018] 实施例3

[0019] 将3份六偏磷酸钠加入到500份去离子水中,再加入50份钠基膨润土,经高速搅拌制得膨润土悬浮液;将12份Cyagard RF-1和8份十六烷基三甲基溴化氨加入到200份去离子水中,高速搅拌,得到复合阳离子表面改性剂溶液;在高速搅拌的状态下将复合阳离子改性剂溶液加入到膨润土悬浮液中,用氨水调节溶液的pH为8,在75℃的温度下反应2小时,静置冷却至常温,将下层沉淀离心后置于80℃下真空干燥,粉碎即得到有机膨润土。

[0020] 经测试,所得有机膨润土的性能指标如下:密度 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ ,白度83%,含湿量

2.8%，层间距 2.425nm。

[0021] 实施例 4

[0022] 实施方法同于实施例 3，改变六偏磷酸钠的加入量为 4 份，pH 调为 9。

[0023] 实施例 5

[0024] 将 3 份六偏磷酸钠加入到 500 份去离子水中，再加入 50 份钠基膨润土，经高速搅拌制得膨润土悬浮液；将 10 份 Cyagard RF-1 和 10 份十八烷基二甲基苄基氯化铵加入到 200 份去离子水中，高速搅拌，得到复合阳离子表面改性剂溶液；在高速搅拌的状态下将复合阳离子改性剂溶液加入到膨润土悬浮液中，用氨水调节溶液的 pH 为 8，在 75℃ 的温度下反应 2 小时，静置冷却至常温，将下层沉淀离心后置于 80℃ 下真空干燥，粉碎即得到有机膨润土。

[0025] 经测试，所得有机膨润土的性能指标如下：密度 1.82g/cm<sup>3</sup>，白度 87%，含湿量 2.3%，层间距 2.536nm。

[0026] 实施例 6

[0027] 实施方法同于实施例 5，改变六偏磷酸钠的加入量为 4 份，pH 调为 9。

[0028] 实施例 7

[0029] 将 3 份六偏磷酸钠加入到 500 份去离子水中，再加入 50 份钠基膨润土，经高速搅拌制得 3 膨润土悬浮液；将 12 份 Cyagard RF-1 和 8 份十八烷基二甲基苄基氯化铵加入到 200 份去离子水中，高速搅拌，得到复合阳离子表面改性剂溶液；在高速搅拌的状态下将复合阳离子改性剂溶液加入到膨润土悬浮液中，用氨水调节溶液的 pH 为 8，在 75℃ 的温度下反应 2 小时，静置冷却至常温，将下层沉淀离心后置于 80℃ 下真空干燥，粉碎即得到有机膨润土。

[0030] 经测试，所得有机膨润土的性能指标如下：密度 1.80g/cm<sup>3</sup>，白度 87%，含湿量 2.5%，层间距 2.636nm。

[0031] 实施例 8

[0032] 实施方法同于实施例 7，改变六偏磷酸钠的加入量为 4 份，pH 调为 9。

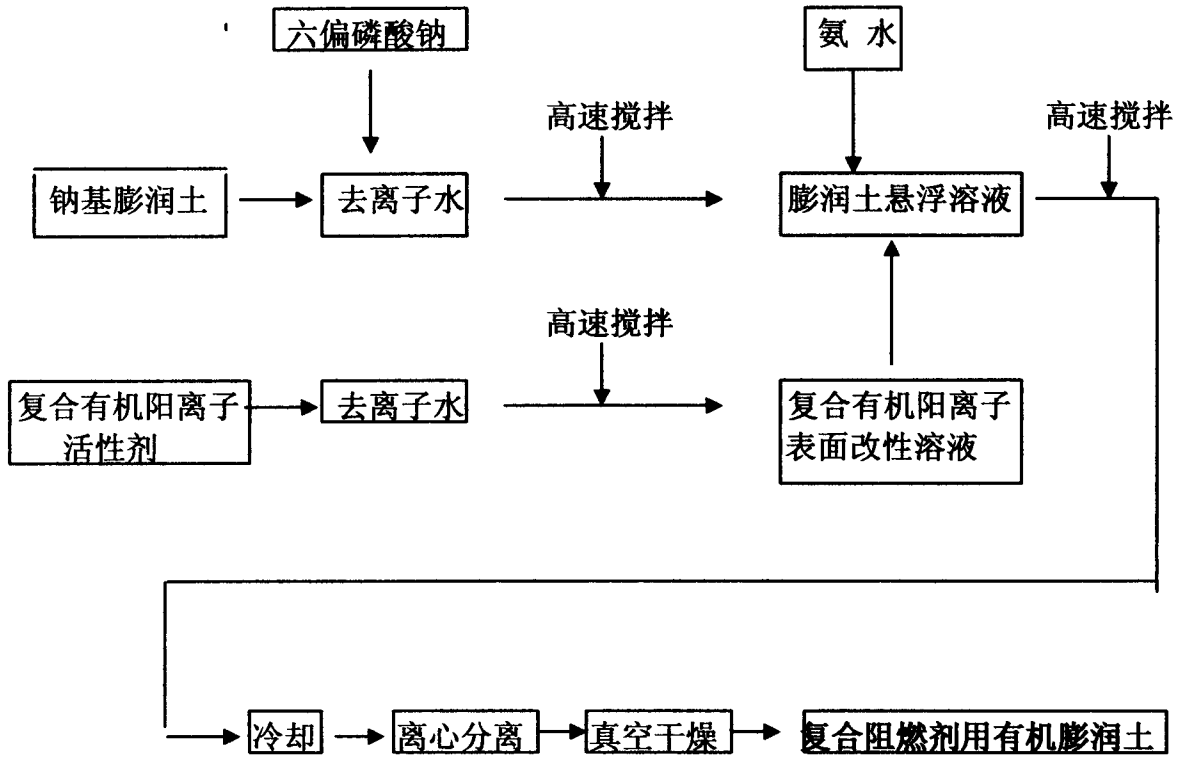


图 1