



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102408625 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 11

(21) 申请号 201110366110. 6

(22) 申请日 2011. 11. 18

(71) 申请人 东北林业大学

地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴
路 26 号东北林业大学

(72) 发明人 王丽丽 李斌 陈春霞

(74) 专利代理机构 哈尔滨东方专利事务所
23118

代理人 陈晓光

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/26 (2006. 01)

C08K 3/08 (2006. 01)

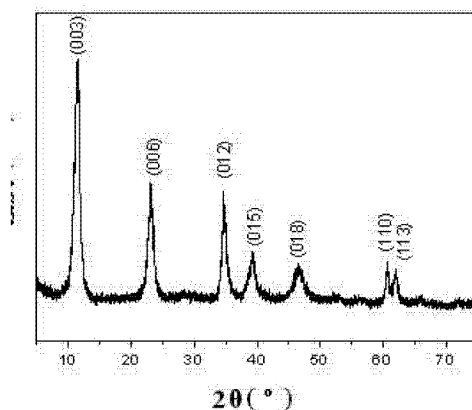
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法

(57) 摘要

掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法。乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)是最主要的乙烯共聚物之一,作为一种重要的聚烯烃高聚物材料广泛应用于薄膜、发泡鞋材、隔音板、体操垫、密封型材、粘合剂、挤出涂层、注塑、油墨、箱包、瓶盖垫、各种挤出软管、硬管、玩具和电线电缆等领域。一种掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料,其组成包括:掺杂稀土的表面改性类水滑石、乙烯醋酸乙烯,所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石的重量份数 2~20,所述的乙烯醋酸乙烯的重量份数 98~80。发明用于生产掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料。



1. 一种掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料,其组成包括:掺杂稀土的表面改性类水滑石、乙烯醋酸乙烯,其特征是:所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石的重量份数 2~20,所述的乙烯醋酸乙烯的重量份数 98~80。

2. 根据权利要求 1 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料,其特征是:由所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石与所述的乙烯醋酸乙烯组成共聚物(EVA),所述的共聚物(EVA)中VA的含量为28%。

3. 一种掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,其特征是:取所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石与所述的乙烯醋酸乙烯的重量份数在温度为 150° C 时,搅拌转速为 60r/min,混料时间为 10min 时充分混合原料。

4. 根据权利要求 3 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,其特征是:所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石的制备方法,所述的制备方法有七步,第一步将稀土硝酸盐和镍、镁、铝的硝酸盐溶解于水中制得金属盐混合溶液,其中各金属离子的摩尔比为镍:镁:稀土:铝 = 0.1:2.9:0.5:0.5;第二步将 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合碱液作为层间阴离子溶液和 pH 调节剂;第三步在 70° C 水浴并强力搅拌下,将第一步的金属盐混合液逐滴滴入到四口瓶中,同时用第二步的混合碱液调节溶液的 pH 为 8~9,持续搅拌得浆液;第四步将第三步所得浆液在可控温微波炉内 70° C 下水热晶化 30min;第五步将第四步所得产品在 70° C 微波水热晶化并强力搅拌下用表面活性剂硬脂酸钠进行表面接枝改性 30 min;第六步用去离子水和乙醇多次洗涤第五步所得的表面改性产品至中性,抽滤,在 70° C 下微波干燥 30min;第七步将第六步所得干燥产品粉碎、过筛,取 120 目粉料,既得到硬脂酸钠表面改性的分别掺杂稀土 La、Ce、Nd 的类水滑石无卤阻燃剂和补强剂材料。

5. 根据权利要求 4 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,其特征是:所述的稀土硝酸盐为硝酸镧或硝酸铈或硝酸钕。

掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法

[0001] 技术领域：

发明涉及一种用于无机有机复合功能高分子材料领域；具体涉及一种掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法。

[0002] 背景技术：

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)是最主要的乙烯共聚物之一,作为一种重要的聚烯烃高聚物材料广泛应用于薄膜、发泡鞋材、隔音板、体操垫、密封型材、粘合剂、挤出涂层、注塑、油墨、箱包、瓶盖垫、各种挤出软管、硬管、玩具和电线电缆等领域。EVA属于非常易燃的高聚物之一,且燃烧时会产生大量的黑烟和有毒的一氧化碳(CO)气体,又由于EVA制品在人们的日常生活中随处可见,因此,使EVA具备良好的阻燃性能和抑烟性能至关重要而且刻不容缓。然而,一直以来,国内具有阻燃性能的EVA树脂复合材料的消费主要依赖进口,且近几年进口数量增长更快,这种以进口为主的模式对我国的经济建设势必起到一定的阻碍作用。

[0003] 类水滑石是一类阴离子型粘土,其晶体呈层状结构,层间含有水分子和可交换的阴离子。碳酸根型类水滑石的层间是大量碳酸根离子和水分子,因此,在受热时会脱水吸热,对体系的物种和环境起到冷却作用,从而阻止聚合物复合材料的温度进一步上升;同时分解释放出的水和二氧化碳气体能够稀释周围可燃性气体起到阻止材料燃烧的作用;类水滑石受热分解后转变呈碱性很强、比表面很大的复合金属氧化物(LDO),对烟雾和有毒气体,特别是酸性气体有很强的吸附作用,从而表现出优良的抑烟性能。然而无机阻燃剂通常需要较大的填充量才能达到理想的阻燃效果,但大的添加量所引起的加工及产品力学性能极度下降等问题都比较严重。因此开发低填充量且对材料力学性能影响小的有机改性类水滑石高效阻燃剂具有重要的现实意义和科研价值。但至今掺杂稀土的硬脂酸钠表面接枝改性类水滑石作为EVA阻燃剂和补强剂的研究还未见报道。

[0004] 发明内容：

发明的目的是提供一种阻燃效率高、添加量小,同时具有抑烟的功效的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法。

[0005] 上述的目的通过以下的技术方案实现：

一种掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料,其组成包括:掺杂稀土的表面改性类水滑石、乙烯醋酸乙烯,所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石的重量份数2~20,所述的乙烯醋酸乙烯的重量份数98~80。

[0006] 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料,由所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石与所述的乙烯醋酸乙烯组成共聚物(EVA),所述的共聚物(EVA)中VA的含量为28%。

[0007] 一种掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,取所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石与所述的乙烯醋酸乙烯的重量份数在温度为150℃时,搅拌转速为60r/min,混料时间为10min时充分混合原料。

[0008] 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石的制备方法,所述的制备方法有七步,第一步将稀土硝酸盐和镍、镁、铝的硝酸盐溶解于水中制得金属盐混合溶液,其中各金属离子的摩尔比为镍:镁:稀土:铝 = 0.1:2.9:0.5:0.5;第二步将 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合碱液作为层间阴离子溶液和 pH 调节剂;第三步在 70° C 水浴并强力搅拌下,将第一步的金属盐混合液逐滴滴入到四口瓶中,同时用第二步的混合碱液调节溶液的 pH 为 8~9,持续搅拌得浆液;第四步将第三步所得浆液在可控温微波炉内 70° C 下水热晶化 30min;第五步将第四步所得产品在 70° C 微波水热晶化并强力搅拌下用表面活性剂硬脂酸钠进行表面接枝改性 30 min;第六步用去离子水和乙醇多次洗涤第五步所得的表面改性产品至中性,抽滤,在 70° C 下微波干燥 30min;第七步将第六步所得干燥产品粉碎、过筛,取 120 目粉料,既得到硬脂酸钠表面改性的分别掺杂稀土 La、Ce、Nd 的类水滑石无卤阻燃剂和补强剂材料。

[0009] 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,所述的稀土硝酸盐为硝酸镧或硝酸铈或硝酸钕。

[0010] 有益效果:

1. 本发明利用了微波水热晶化技术,快速可控的实现了掺杂稀土的硬脂酸钠表面改性类水滑石的制备,并且得到的类水滑石材料作为 EVA 阻燃剂展现了阻燃效率高、添加量小,同时具有抑烟的功效,且对复合材料的力学性能影响小。

[0011] 2. 本发明的类水滑石材料与卤素阻燃剂相比,由于其不含卤素,取得了比原有产品更优越的性能,从而达到了绿色环保的要求。

[0012] 3. 本发明的制得的掺杂稀土的硬脂酸钠表面改性类水滑石是一种可适用于 EVA 制品的新型高效阻燃剂和补强剂。

[0013] 4. 本发明的复合材料的断裂伸长率随类水滑石含量的增加展示逐渐的降低,且在掺杂 La 和 Ce 的类水滑石重量份数为 2 时,复合材料的断裂伸长率值展示高于纯 EVA。

[0014] 5. 本发明掺杂稀土 La、Ce 和 Nd 的类水滑石在重量份数为 2~10 的添加区间内其复合材料的拉伸强度均比纯 EVA 的 20.8Mpa 明显增高,当类水滑石以大的添加量在重量份数为 20 时,其复合材料的拉伸强度与纯 EVA 相比展示少许的降低,是一种优秀的 EVA 共聚物补强添加剂。

[0015] 附图说明:

附图 1 是本发明实施例 6 得到的硬脂酸钠表面改性类水滑石的 XRD 谱图。

[0016] 附图 2 为本发明实施例 6 得到的硬脂酸钠表面改性类水滑石的 FT-IR 谱图。

[0017] 附图 3 为本发明实施例 6 得到的硬脂酸钠表面改性类水滑石的 SEM 谱图。

[0018] 附图 4 为本发明实施例 7 得到的类水滑石/EVA 复合材料的热释放速率曲线图。

[0019] 附图 5 为本发明实施例 7 得到的类水滑石/EVA 复合材料的烟生成速率曲线图。

[0020] 附图 6 为本发明实施例 7 得到的类水滑石/EVA 复合材料的 CO 生成速率曲线图。

[0021] 附图 7 为本发明实施例 7 类水滑石/EVA 复合材料的测试结果图 A。

[0022] 附图 8 为本发明实施例 7 类水滑石/EVA 复合材料的测试结果图 B。

[0023] 具体实施方式:

实施例 1:

一种掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料,其组成包括:掺杂稀土的表

面改性类水滑石、乙烯醋酸乙烯,所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石的重量份数 2~20,所述的乙烯醋酸乙烯的重量份数 98~80。

[0024] 实施例 2:

实施例 1 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料,由所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石与所述的乙烯醋酸乙烯组成共聚物 (EVA),所述的共聚物 (EVA) 中 VA 的含量为 28%。

[0025] 实施例 3:

一种掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,取所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石与所述的乙烯醋酸乙烯的重量份数在温度为 150° C 时,搅拌转速为 60r/min,混料时间为 10min 时充分混合原料。

[0026] 实施例 4:

实施例 3 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,所述的掺杂稀土的表面改性类水滑石的制备方法,所述的制备方法有七步,第一步将稀土硝酸盐和镍、镁、铝的硝酸盐溶解于水中制得金属盐混合溶液,其中各金属离子的摩尔比为镍:镁:稀土:铝 = 0.1:2.9:0.5:0.5;第二步将 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合碱液作为层间阴离子溶液 and pH 调节剂;第三步在 70° C 水浴并强力搅拌下,将第一步的金属盐混合液逐滴滴入到四口瓶中,同时用第二步的混合碱液调节溶液的 pH 为 8~9,持续搅拌得浆液;第四步将第三步所得浆液在可控温微波炉内 70° C 下水热晶化 30min;第五步将第四步所得产品在 70° C 微波水热晶化并强力搅拌下用表面活性剂硬脂酸钠进行表面接枝改性 30 min;第六步用去离子水和乙醇多次洗涤第五步所得的表面改性产品至中性,抽滤,在 70° C 下微波干燥 30min;第七步将第六步所得干燥产品粉碎、过筛,取 120 目粉料,既得到硬脂酸钠表面改性的分别掺杂稀土 La、Ce、Nd 的类水滑石无卤阻燃剂和补强剂材料。

[0027] 实施例 5:

实施例 4 所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,所述的稀土硝酸盐为硝酸镧或硝酸铈或硝酸钕。

[0028] 实施例 6:

上述所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,

微波水热晶化共沉淀法合成掺杂微量稀土元素 La、Ce、Nd 的硬脂酸钠表面改性镍镁铝类水滑石:在 70° C 水浴并强力搅拌下分别将 0.01M 稀土硝酸盐 La(NO₃)₃、Ce(NO₃)₃、Nd(NO₃)₃ 与 1M Ni(NO₃)₂·6H₂O、1M Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 1M Al(NO₃)₃·9H₂O ([Ni²⁺]:[Mg²⁺]:[稀土离子 3+]:[Al³⁺] = 0.1:2.9:0.5:0.5) 的混合溶液用恒压滴液漏斗逐滴滴入到四口瓶中,同时用 0.6M NaOH 和 0.45M Na₂CO₃ 的混合碱液控制 pH 在 8~9 范围。待溶液滴加完毕,将获得的浆液在 70° C 下微波水热晶化 30min。然后用 0.15g 硬脂酸钠分别与上述微波水热晶化法合成的掺杂稀土元素的碳酸根型镍镁铝水滑石继续在 70° C 强力搅拌下微波加热 30min。获得的沉淀用热水和乙醇洗到 pH 为 7 后,抽滤。滤饼在微波炉中 70° C 下恒温干燥 30min。所得干燥产品粉碎、过筛,取 120 目粉料,既得到分别掺杂稀土 La、Ce、Nd 的硬脂酸钠表面改性类水滑石产品。分别标记为 S-Ni0.1MgAl-La、S-Ni0.1MgAl-Ce、S-Ni0.1MgAl-Nd。

[0029] 对产物进行表征,由 XRD 图可知,掺杂稀土的有机表面改性类水滑石的层状晶体

结构形成,掺杂稀土 La、Ce、Nd 的类水滑石出现的(003)衍射晶面的 d 值分别是 7.74Å、7.71Å、7.86Å,证明类水滑石的层间阴离子是碳酸根。由 IR 光谱可知,在 2920cm⁻¹ 和 2855cm⁻¹ 的两个吸收带分别是硬脂酸根的亚甲基 C-H 反对称伸缩振动和甲基的 C-H 伸缩振动峰,证明了掺杂稀土的硬脂酸钠表面改性水滑石获得成功。由 SEM 表征可见,硬脂酸钠对掺杂稀土 La、Ce、Nd 的类水滑石的表面进行了全部或部分的覆盖和包裹,也证实了硬脂酸钠的表面接枝改性获得成功。

[0030] 实施例 7:

上述所述的掺稀土类水滑石作无卤阻燃剂和补强剂的复合材料制备方法,

所述的掺杂稀土的硬脂酸钠表面改性类水滑石与 EVA 复合材料的制备:类水滑石/EVA 复合材料是采用 RM-200A 型转矩流变仪通过熔融共混法制备而成。设定混料温度为 150°C,转速 60r/min,将类水滑石样品按重量份数 2~20 的比例添加到 EVA 共聚物中,共混时间为 10min。以上类水滑石/EVA 复合材料分别标记为 S-Ni0.1MgAl-La/EVA、S-Ni0.1MgAl-Ce/EVA、S-Ni0.1MgAl-Nd/EVA。然后按照 ISO 5660-1 标准试验方法进行锥形量热测试,复合材料样品以 100×100×5mm³ 的尺寸制样,试验时所用的辐射热通量为 50kW/m²;力学性能测试是用特定的模具将 1mm 厚试样制成哑铃型的标准样条,按照国标 GB/T 16421-1996 在深圳市瑞格尔仪器有限公司生产的微机控制电子万能试验机上测定试样的拉伸强度和断裂伸长率,仪器设定为大变形非金属测定,试样速度为 50mm/min,标距 25mm。类水滑石/EVA 复合材料的测试结果见附图 7、附图 8。

[0031] 由附图 7 看出本发明的类水滑石的重量份数为 20 的类水滑石/EVA 复合材料的峰值热释放速率比纯 EVA 降低了 53%~64%,点燃时间增加了 5~21s,平均质量损失、烟与一氧化碳生成速率明显降低。

[0032] 由附图 8 看出本发明的复合材料的断裂伸长率随类水滑石含量的增加展示逐渐的降低,且在掺杂 La 和 Ce 的类水滑石重量份数为 2 时,复合材料的断裂伸长率值展示高于纯 EVA。掺杂稀土 La、Ce 和 Nd 的类水滑石在重量份数为 2~10 的添加区间内其复合材料的拉伸强度均比纯 EVA 的 20.8Mpa 明显增高,当类水滑石以大的添加量在重量份数为 20 时,其复合材料的拉伸强度与纯 EVA 相比展示少许的降低,是一种优秀的 EVA 共聚物补强添加剂。

[0033] 附图 1 横轴为温度、纵轴为强度(a. u.)。

[0034] 附图 2 横轴为波数(cm⁻¹)、纵轴为透过率(%)。

[0035] 附图 4 横轴为时间(S)、纵轴为热释放速率(KW/M²)。

[0036] 附图 5 横轴为时间(S)、纵轴为烟生成速率(M²S⁻¹)。

[0037] 附图 6 横轴为时间(S)、纵轴为 CO 生成速率(gS⁻¹)。

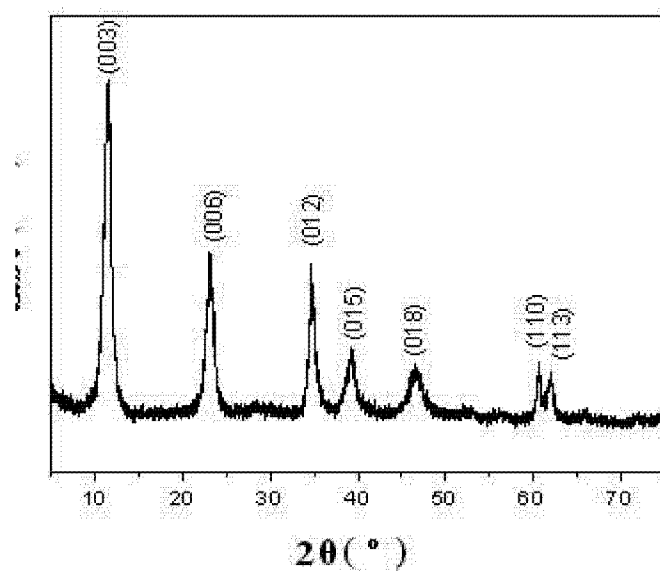


图 1

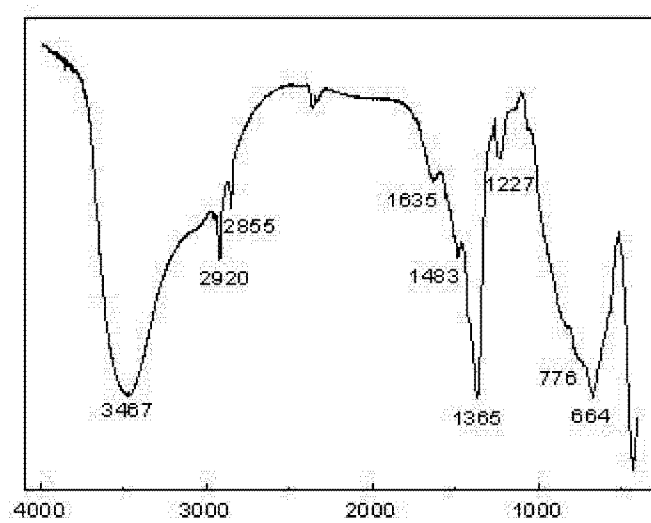


图 2

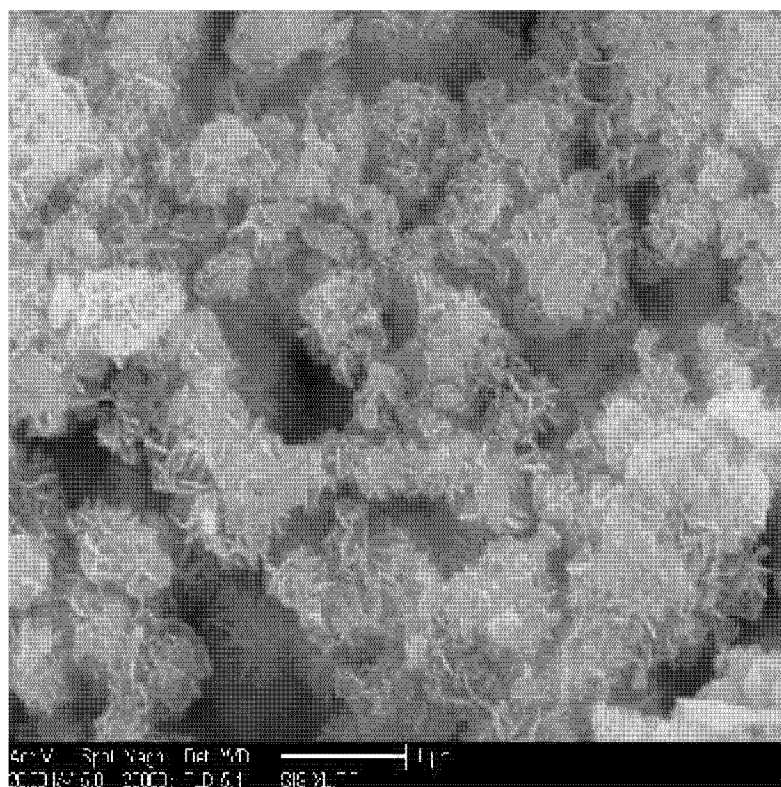


图 3

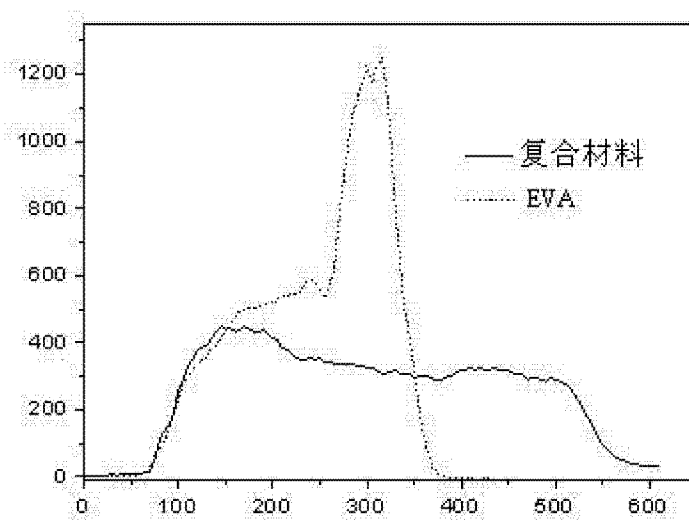


图 4

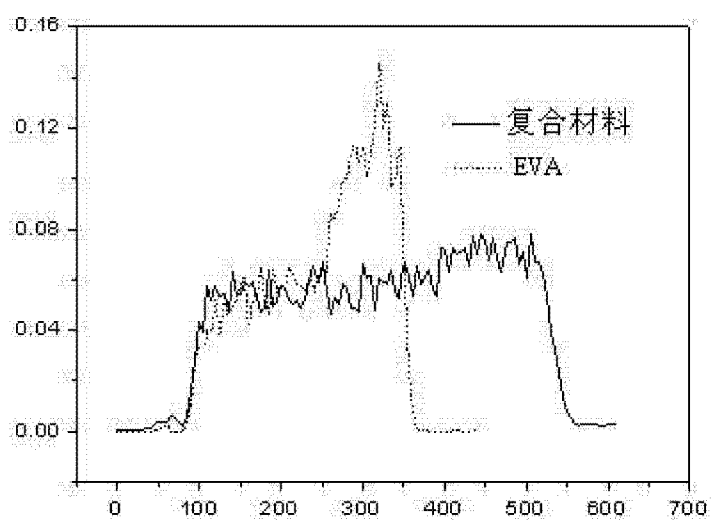


图 5

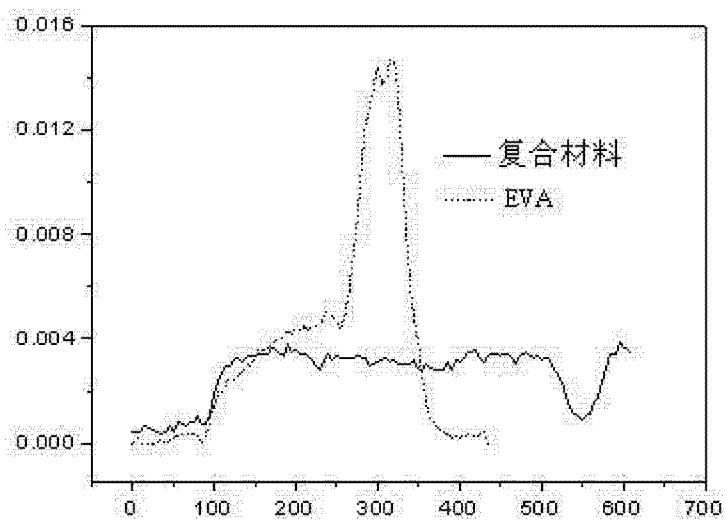


图 6

材料	峰值热释放速率 (kW/m²)	平均质量损失 (g/sm²)	点燃时间 (s)	烟生成速率的峰值 (m²/s).	CO 生成速率的峰值 (g/s)
EVA	1247	11.8	62	0.146	0.0147
S-Ni0.1MgAl-La/EVA	450	8.2	83	0.077	0.0037
S-Ni0.1MgAl-Ce/EVA	452	8.6	70	0.102	0.0046
S-Ni0.1MgAl-Nd/EVA	591	10.9	67	0.114	0.0064

图 7

材料	类水滑石在复合材料中的重量份数 (%)	拉伸强度 (Mpa)	断裂伸长率 (%)
EVA	0	20.8	1309
S-NiO.1MgAl-La/EVA	2	26.0	1365
	5	25.4	1331
	10	23.0	1276
	20	19.7	1189
	2	24.4	1325
S-NiO.1MgAl-Ce/EVA	5	24.9	1280
	10	25.7	1265
	20	18.7	1173
S-NiO.1MgAl-Nd/EVA	2	25.3	1207
	5	25.0	1173
	10	22.8	1118
	20	18.2	921

图 8