



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103304711 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201310244060. 3 *C09C 1/40* (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 19 *C09C 3/10* (2006. 01)

(71) 申请人 中南大学
地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 刘辉 叶红齐 崔欢庆 王瑞萌
邹鑫

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 魏娟

(51) Int. Cl.
C08F 112/08 (2006. 01)
C08F 120/14 (2006. 01)
C08F 2/44 (2006. 01)
C08K 9/10 (2006. 01)
C08K 3/22 (2006. 01)

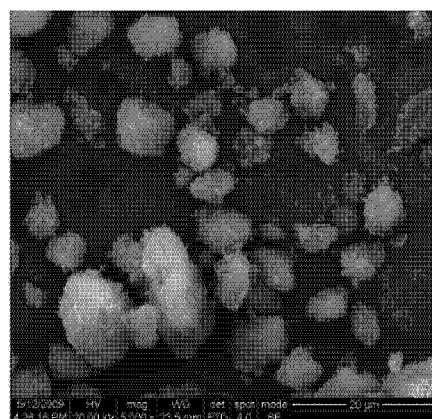
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种树脂包覆型氢氧化铝的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种树脂包覆型氢氧化铝的制备方法,该方法是先将氢氧化铝颗粒分散在过硫酸铵的水溶液中,控制 pH 值为 5 ~ 7, 搅拌并发生吸附; 吸附完成后, 过滤, 所得颗粒经洗涤、干燥后, 得到过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒; 再将所得过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒分散在水中, 在搅拌条件下, 加热, 向所得水溶液中滴加有机聚合单体进行聚合反应, 聚合反应完成后, 进行洗涤、过滤, 所得颗粒经抽提后, 即得; 该方法制得的树脂包覆型氢氧化铝颗粒粒径变化不大, 与聚合物基体具有良好的分散性和相容性, 可以广泛应用于聚合物阻燃。



1. 一种树脂包覆型氢氧化铝的制备方法,其特征在于,先将粒径为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的氢氧化铝颗粒分散在过硫酸铵的水溶液中,控制 pH 值为 $5 \sim 7$,搅拌并发生吸附;吸附完成后,过滤,所得颗粒经洗涤、干燥后,得到过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒;再将所得过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒分散在水中,在搅拌条件下,加热至 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 后,向所得水溶液中滴加有机聚合单体进行聚合反应;聚合反应完成后,进行洗涤、过滤、所得颗粒经抽提后,即得。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的有机聚合单体为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯。

3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述的有机聚合单体滴加的时间为 $1 \sim 2\text{h}$ 。

4. 如权利要求 1 \sim 3 任一项所述的制备方法,其特征在于,所述的有机聚合单体添加量为过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒重量的 $20 \sim 100\%$ 。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的聚合反应时间为 $4 \sim 12\text{h}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的吸附时间为 $3 \sim 24\text{h}$ 。

7. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒通过添加分散剂和乳化剂分散在水中。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述的分散剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇中一种或两种;所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、烷基酚聚氧乙烯醚甲醛缩合物硫酸盐一种或几种。

9. 如权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,所述的分散剂添加量为过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒重量的 $0.5 \sim 3.0\%$;所述的乳化剂添加量为过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒重量的 $1.0 \sim 10.0\%$ 。

10. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的抽提是以四氢呋喃为溶剂,在索氏提取器中进行,抽提时间为 $24 \sim 48\text{h}$ 。

一种树脂包覆型氢氧化铝的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂包覆型氢氧化铝的制备方法,属于高分子材料阻燃剂领域。

背景技术

[0002] 作为一种无卤阻燃剂,氢氧化铝在高温时发生分解反应生成两种都能起到阻燃作用的产物——氧化铝与水,同时脱水生成的水蒸气能够稀释聚合物热解产生的可燃性气体和氧气的浓度,减慢燃烧速度或阻止燃烧的继续进行,因此在聚合物阻燃领域得到了广泛的应用。随着氢氧化铝的超细化,表面电子结构和晶体结构均发生变化,产生了块状材料所不具备的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观隧道效应,从而使其在磁性、光吸收、催化、化学活性、电学等方面表现出独特的性能。超细氢氧化铝粉体不仅本身是一种功能材料,而且为新材料的开发提供了广阔的应用前景,在国民经济各领域有着极其重要的作用。

[0003] 然而单独使用超细氢氧化铝作阻燃剂时,含量达到 60% 以上才会有较好的阻燃效果,影响了聚合物的加工性能和物理力学性能。由于氢氧化铝具有较强的极性和亲水性,与非极性聚合物材料相容性差,且有一定的团聚倾向,特别是超细氢氧化铝颗粒之间的团聚现象更加明显,严重影响其在聚合物基体中的分散相容性。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术中采用氢氧化铝作为高分子阻燃剂时存在与非极性聚合物材料相容性差,且具有团聚倾向,特别是超细氢氧化铝颗粒之间的团聚现象明显,影响聚合物材料力学性能和加工性能等缺陷,目的在于提供一种树脂包覆型氢氧化铝的简单制备方法,该方法制得的树脂包覆型氢氧化铝颗粒粒径变化小,与聚合物基体具有良好的分散性和相容性,可以广泛应用于聚合物阻燃。

[0005] 本发明提供了一种树脂包覆型氢氧化铝的制备方法,该方法是先将粒径为 1 ~ 10 μm 的氢氧化铝颗粒分散在过硫酸铵的水溶液中,控制 pH 值为 5 ~ 7,搅拌并发生吸附;吸附完成后,过滤,所得颗粒经洗涤、干燥后,得到过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒;再将所得过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒分散在水中,在搅拌条件下,加热至 60 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 后,向所得水溶液中滴加有机聚合单体进行聚合反应;聚合反应完成后,进行洗涤、过滤、所得颗粒经抽提后,即得。

[0006] 所述的有机聚合单体为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯。

[0007] 所述的有机聚合单体滴加的时间为 1 ~ 2h。

[0008] 所述的聚合反应时间为 4 ~ 12h。

[0009] 所述的有机聚合单体添加量为氢氧化铝颗粒重量的 20 ~ 100%。

[0010] 所述的吸附时间为 3 ~ 24h。

[0011] 所述的吸附是氢氧化铝颗粒在 pH 值为 5 ~ 7 的中偏酸性条件下能和过硫酸铵发生静电吸附。

- [0012] 所述的过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒通过添加分散剂和乳化剂分散在水中。
- [0013] 所述的分散剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇中一种或两种。
- [0014] 所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、烷基酚聚氧乙烯醚甲醛缩合物硫酸盐中一种或几种。
- [0015] 所述的分散剂添加量为过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒重量的 0.5 ~ 3.0%。
- [0016] 所述的乳化剂添加量为过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒重量的 1.0 ~ 10.0%。
- [0017] 所述的抽提是以四氢呋喃为溶剂,在索氏提取器中进行,抽提时间为 24 ~ 48 小时。
- [0018] 所述的抽提是为了除去未接枝在氢氧化铝颗粒表面的残余单体与游离聚合物。
- [0019] 所述的过硫酸铵的水溶液中过硫酸铵浓度为 0.05 ~ 0.5mol/L。
- [0020] 所述的吸附是在温度为 5 ~ 50℃ 下进行。
- [0021] 本发明的树脂包覆型氢氧化铝的制备方法:先将粒径为 1 ~ 10 μm 的原料氢氧化铝颗粒均匀分散在浓度为 0.05 ~ 0.5mol/L 的过硫酸铵的水溶液中,控制体系的 pH 值为 5 ~ 7,在 5 ~ 50℃ 下搅拌 3 ~ 24 小时,抽滤、所得颗粒经洗涤、干燥后,得到引发剂过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒;将所得过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒与分散剂、乳化剂在水中强烈搅拌分散,加热至 60 ~ 90℃ 后,缓慢滴加有机聚合单体,控制滴加时间为 1 ~ 2 小时;滴加完毕继续反应 3 ~ 10 小时,冷却、洗涤、过滤,所得颗粒用四氢呋喃抽提 24 ~ 48 小时,得到树脂包覆型氢氧化铝。
- [0022] 本发明的有益效果:本发明为了解决氢氧化铝颗粒在有机聚合物基体中的相容性和分散性差,存在团聚倾向,特别是超细氢氧化铝颗粒之间的团聚现象特别明显,影响聚合物材料力学性能和加工性能等问题,发明人经过大量实验对氢氧化铝进行表面改性,一方面要求氢氧化铝颗粒在有机聚合物基体中相容性好,能很好地分散;另一方面要求改性后的氢氧化铝颗粒粒径无明显增大、无明显团聚现象,并且阻燃效果不会降低;经过大量实验发现,氢氧化铝颗粒的等电点约为 9,在中性偏酸性水溶液中其表面微带正电,能和阴离子型引发剂过硫酸铵发生静电吸附形成较为稳定的配合物,再通过配合物上的过硫酸基直接引发有机聚合单体聚合,真正实现“由表面接枝”,获得了一种表面包覆一层均匀致密的聚合物薄膜层的超细氢氧化铝颗粒;制得的聚合物包覆型氢氧化铝在有机聚合物基体中的分散性与相容性都很好,创造性地拓宽了氢氧化铝作为聚合物阻燃剂的应用范围。

附图说明

- [0023] 【图 1】为本发明原料氢氧化铝颗粒的扫描电镜照片。
- [0024] 【图 2】为本发明树脂包覆型氢氧化铝颗粒的扫描电镜照片。

具体实施方式

- [0025] 以下实施例旨在进一步说明本发明,而不是限制本发明。
- [0026] 实施例 1
- [0027] 往 1000mL 的烧杯中加入 55g 中位径 D_{50} 为 3.89 μm 的原料氢氧化铝颗粒、10.0g 过硫酸铵和 500mL 去离子水,控制 pH 为 6.5,在 20℃ 下搅拌 24 小时,抽滤、干燥得到引发剂过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒;往 250mL 三口烧瓶中加入 10.0g 过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗

粒、0.2g 聚乙烯吡咯烷酮、0.8g 十二烷基硫酸钠与 150mL 去离子水,强烈搅拌分散,加热至 80℃,缓慢滴加 8.0g 苯乙烯单体,约 1 小时滴加完毕;然后继续反应 8 小时,冷却、洗涤、过滤、以四氢呋喃为溶剂抽提 24h,得到聚苯乙烯树脂包覆型氢氧化铝。

[0028] 实施例 2

[0029] 往 1000mL 的烧杯中加入 55g 中位径 D_{50} 为 5.12 μm 的原料氢氧化铝颗粒、20.0g 过硫酸铵和 500mL 去离子水,控制 pH 为 6.5,在 25℃ 下搅拌 24 小时,抽滤、干燥得到引发剂过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒;往 250mL 三口烧瓶中加入 10.0g 过硫酸铵锚固的氢氧化铝颗粒、0.3g 聚乙烯吡咯烷酮、1.0g 十二烷基硫酸钠与 150mL 去离子水,强烈搅拌分散,加热至 80℃,缓慢滴加 10.0g 甲基丙烯酸甲酯单体,约 1 小时滴加完毕;然后继续反应 8 小时,冷却、洗涤、过滤、以四氢呋喃为溶剂抽提 24h,得到聚甲基丙烯酸甲酯树脂包覆型氢氧化铝。

[0030] 实施例 1 和实施例 2 制得的产品表征:

[0031] 表面形貌观察:用 JSM-6360LV 型扫描电镜对原料氢氧化铝与树脂包覆型氢氧化铝颗粒进行形貌观察。

[0032] 从图 1 和图 2 对比可以看出,分散后的树脂包覆型氢氧化铝颗粒无团聚现象。

[0033] 颗粒粒度分析:样品以乙醇为分散介质用超声波分散后,采用 Mastersizer2000 型 Malvern 激光粒度仪测定颗粒大小与比表面积。

[0034] 不同树脂包覆前后的氢氧化铝颗粒粒度变化情况如表 1 与表 2 所示,包覆后样品的粒径有所增加,但增加幅度很小,这说明氢氧化铝颗粒表面包覆了一层很薄的聚合物膜。

[0035] 表 1 实施例 1 聚苯乙烯树脂包覆前后氢氧化铝颗粒粒度变化情况

	样品	$D_{10} (\mu\text{m})$	$D_{50} (\mu\text{m})$	$D_{90} (\mu\text{m})$	比表面积(m^2/g)
[0036]	原料氢氧化铝	1.214	3.890	9.867	2.30
	实施例 1	1.266	4.128	10.293	2.19

[0037] 表 2 实施例 2 聚甲基丙烯酸甲酯树脂包覆前后氢氧化铝颗粒粒度变化情况

[0038]

	样品	$D_{10} (\mu\text{m})$	$D_{50} (\mu\text{m})$	$D_{90} (\mu\text{m})$	比表面积(m^2/g)
	原料氢氧化铝	2.732	5.120	10.852	1.92
	实施例 2	2.805	5.236	11.015	1.81

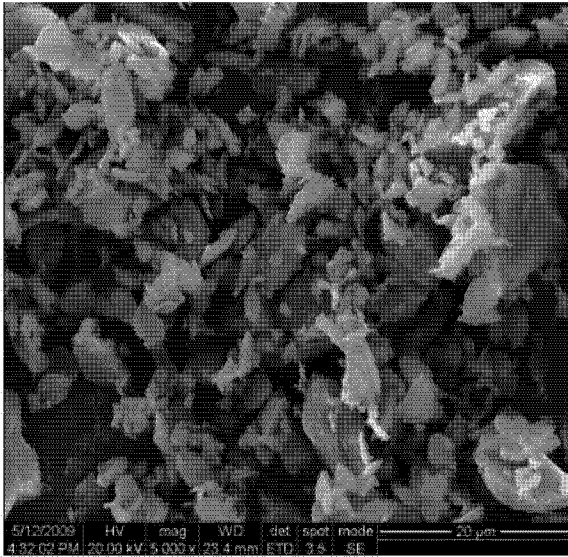


图 1

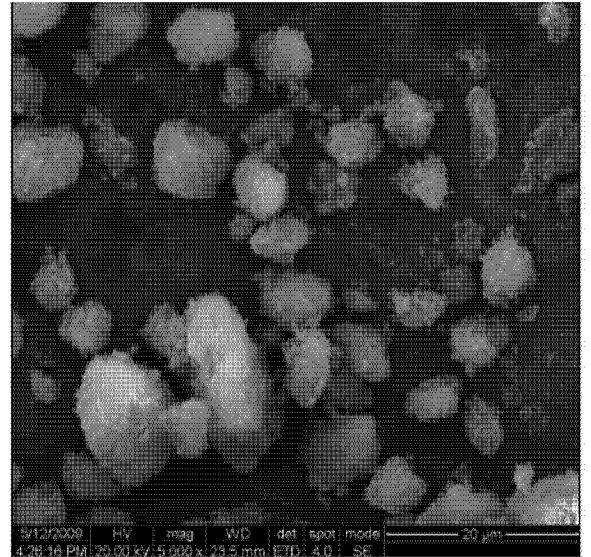


图 2