



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106939166 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201710155856.X

(22)申请日 2017.03.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106939166 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 陕西师范大学

地址 710062 陕西省西安市长安南路199号

(72)发明人 刘志宏 耿永洁

(74)专利代理机构 西安永生专利代理有限责任
公司 61201

代理人 高雪霞

(51)Int.Cl.

C09K 21/02(2006.01)

审查员 邓生达

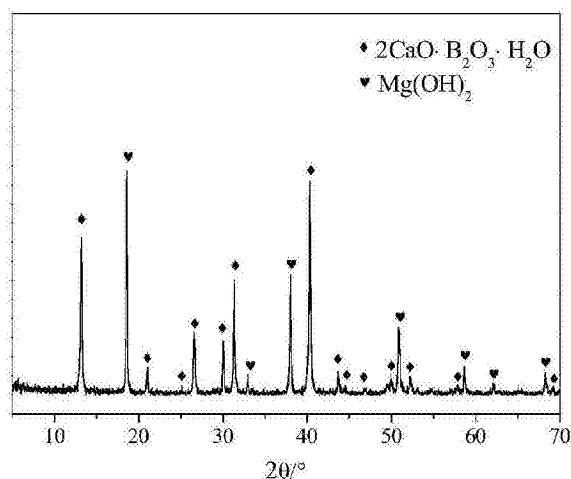
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻
燃剂

(57)摘要

本发明公开了一种 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂,该复合阻燃剂是将 CaCl_2 、 H_3BO_3 、 NaOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 下水热反应 $6\sim 10$ 小时制备而成。本发明方法简单,成本低廉,低温水热反应,通过原位反应制备出了 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 负载 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的纳米复合阻燃剂,且所制备的 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃材料分散性好、粒径小,且具有较好的阻燃效果和抑烟作用。



1. 一种 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂,其特征在于它由下述方法制备得到:
将 CaCl_2 、 H_3BO_3 、 NaOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片按摩尔比为 $1:1\sim 6:7\sim 10:0.1\sim 0.3$ 加入去离子水中,室温超声分散均匀,在 $160\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 $6\sim 10$ 小时,自然冷却至室温,所得产物经抽滤、洗涤、干燥,得到 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂,其中所述 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片的长为 $100\sim 200\text{ nm}$ 、厚度为 $20\sim 30\text{ nm}$ 。
2. 根据权利要求1所述的 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂,其特征在于:所述的 CaCl_2 、 H_3BO_3 、 NaOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的摩尔比为 $1:3:7.5:0.2$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂,其特征在于:在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应8小时。

一种 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂

技术领域

[0001] 本发明属于阻燃技术领域,具体涉及一种阻燃性能优良的 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃材料。

背景技术

[0002] 随着重大火灾次数的增多以及塑料焚烧造成的二次污染等问题的出现,阻燃剂的应用受到了广泛的关注。硼酸钙是一种新型高效无机阻燃剂,它具有热稳定性高、粒度细、体积质量小、易分散、无毒等显著特点,既能阻燃又能抑烟,并能消灭电弧,因此有着良好的市场前景,被广泛应用于各种纤维、树脂、橡胶制品、电器绝缘材料、电线、电缆、防锈漆等方面的阻燃。

[0003] 然而,硼酸钙相对大的粒径在基质中很难分散,限制了其在工业上的应用;由于纳米材料的形貌和尺寸对其阻燃性能有很大影响,对于等量的阻燃剂,其粒径愈小比表面积愈大,超细化、纳米化以后,增强了界面的相互作用,可以更均匀的分散于基质中,更有效地改善共混料的力学性能,阻燃效果就愈好。单一阻燃剂在使用过程中总有一定的缺陷,例如经常使用的无机阻燃剂氢氧化铝、氢氧化镁,在使用的过程中,其对填充量的需求较大。如果将纳米硼酸盐与其他阻燃剂复配并用,既可以发挥阻燃协效作用和硼酸盐的抑烟功能,还可降低阻燃剂的用量。所以,开展硼酸钙纳米材料及其复合阻燃剂的制备和阻燃性能研究具有重要现实意义。

[0004] 发明人在研发过程中发现有关水合硼酸钙纳米结构的制备报道极少,虽然 Lihong Bao 等人提出采用水热法制备硼酸钙 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米带,而且发明人课题组也曾报道了椭球状、蚕蛹状 $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纳米结构的制备,相转化法制备片状、椭球状、菜花状 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纳米结构,但未有人提出过关于组成为 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纳米级复合型产品制备的相关报道。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种粒径小、分散性好、阻燃性能优良的 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂。

[0006] 解决上述技术问题所采用的技术方案是该 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂由下述方法制备得到:

[0007] 将 CaCl_2 、 H_3BO_3 、 NaOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片按摩尔比为 $1:1 \sim 6:7 \sim 10:0.1 \sim 0.3$ 加入去离子水中,室温超声分散均匀,在 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 下水热反应 $6 \sim 10$ 小时,自然冷却至室温,所得产物经抽滤、洗涤、干燥,得到 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂。

[0008] 上述制备方法中,优选 CaCl_2 、 H_3BO_3 、 NaOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的摩尔比为 $1:3:7.5:0.2$ 。

[0009] 上述制备方法中,进一步优选在 180°C 下水热反应8小时。

[0010] 上述 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片的长为 $100 \sim 200\text{nm}$ 、厚度为 $20 \sim 30\text{nm}$ 。

[0011] 本发明方法简单,成本低廉,低温水热反应,通过原位反应制备出了 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot$

H₂O负载Mg(OH)₂的纳米复合阻燃剂,且所制备的 2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃材料分散性好、粒径小,且具有较好的阻燃效果和抑烟作用。

附图说明

- [0012] 图1是实施例1制备的样品的X射线粉末衍射谱。
- [0013] 图2是实施例1制备的样品的EDS能谱图。
- [0014] 图3是实施例1制备的样品的SEM图。
- [0015] 图4是实施例1制备的样品的TEM图。
- [0016] 图5是Mg(OH)₂纳米片(曲线a)、2CaO·B₂O₃·H₂O纳米带(曲线b)及 2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃剂(曲线c)的热重分析图。
- [0017] 图6是实施例2制备的样品的X射线粉末衍射谱。
- [0018] 图7是实施例2制备的样品的SEM图。
- [0019] 图8是实施例3制备的样品的X射线粉末衍射谱。
- [0020] 图9是实施例3制备的样品的SEM图。
- [0021] 图10是聚丙烯(a)以及聚丙烯中分别添加10%Mg(OH)₂纳米片(b)、2CaO·B₂O₃·H₂O纳米带(c)、2CaO·B₂O₃·H₂O和Mg(OH)₂混合物(d)、2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃剂(e)的氧指数值图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图和实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围不仅限于这些实施例。

[0023] 下面实施例中所用Mg(OH)₂纳米片根据下述方法制备而成:在三颈烧瓶中加入10mL浓氨水、22mL1.7mol·L⁻¹MgCl₂水溶液和0.02g十六烷基三甲基溴化铵,60℃反应75分钟,常温陈化3小时,将所得产物抽滤,依次用二次蒸馏水及无水乙醇洗涤,所得产品在60℃下干燥12小时,得到白色粉末状Mg(OH)₂纳米片。

[0024] 实施例1

[0025] 将0.92g(8mmol)CaCl₂、1.48g(24mmol)H₃BO₃、2.47g(60mmol)NaOH和0.1g(1.6mmol)Mg(OH)₂纳米片加入60mL去离子水中,搅拌混合均匀,将所得混合溶液置于超声清洗器中在功率为500W、频率为60kHz下,室温超声分散30分钟,然后转入容积为100mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,将反应釜置于烘箱中180℃保温8小时,将反应釜取出,在空气中自然冷却至室温,所得产物经抽滤、80℃的二次蒸馏水及无水乙醇洗涤、60℃干燥12小时,得到2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃剂。

[0026] 发明人采用X射线衍射仪、扫描电镜及透射电镜分别对实施例1、所得样品进行结构和形貌表征,结果见图1~4。由图1可见,样品的XRD图谱含有2CaO·B₂O₃·H₂O和Mg(OH)₂的衍射峰,从图2的EDS能谱可以看出,样品中含有Ca、B、O、Mg四种元素,所以合成的样品可以被指认为2CaO·B₂O₃·H₂O与Mg(OH)₂复合物。从图3、4中可以看出,Mg(OH)₂六边形纳米片(长100~200nm、厚度约25nm)因具有吸附作用而沉积在原位形成的2CaO·B₂O₃·H₂O纳米带表面。

[0027] 对比例1

[0028] 在实施例1中,不添加Mg(OH)₂纳米片,其他步骤与实施例1相同,得到 2CaO·B₂O₃·H₂O纳米带。

[0029] 发明人采用热重分析仪对Mg(OH)₂纳米片、对比例1制备的2CaO·B₂O₃·H₂O 纳米带、实施例1制备的2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃剂进行热重分析,结果见图5,三个样品在200℃至600℃的失重量见表1所示。

[0030] 表1

[0031]

样品	T/°C					
	200	300	400	500	600	700
[0032]						
2CaO·B ₂ O ₃ ·H ₂ O	99.18	98.75	96.42	90.72	89.81	89.54
Mg(OH) ₂	98.38	97.80	92.66	70.18	68.70	67.73
2CaO·B ₂ O ₃ ·H ₂ O/Mg(OH) ₂	98.66	98.01	92.83	86.13	85.43	84.82

[0033] 由图5和表1的结果可以计算出Mg(OH)₂在实施例1制备的 2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃剂中的质量分数约为19.0%, 2CaO·B₂O₃·H₂O所占质量分数约为81.0%。

[0034] 实施例2

[0035] 将0.92g (8mmol) CaCl₂、0.49g (8mmol) H₃BO₃、2.24g (56mmol) NaOH 和0.1g (1.6mmol) Mg(OH)₂加入60mL去离子水中,搅拌混合均匀,将所得混合溶液置于超声清洗器中在功率为500W、频率为60kHz下,室温超声分散30分钟,然后转入容积为100mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,将反应釜置于烘箱中 160℃保温10小时,将反应釜取出,在空气中自然冷却至室温,所得产物经抽滤、80℃的二次蒸馏水及无水乙醇洗涤、60℃干燥12小时,得到 2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃剂。由图6和图7可见,所合成的样品可以被指认为2CaO·B₂O₃·H₂O与Mg(OH)₂的复合物。

[0036] 实施例3

[0037] 将0.92g (8mmol) CaCl₂、2.97g (48mmol) H₃BO₃、3.20g (80mmol) NaOH 和0.1g (1.6mmol) Mg(OH)₂加入60mL去离子水中,搅拌混合均匀,将所得混合溶液置于超声清洗器中在功率为500W、频率为60kHz下,室温超声分散30分钟,然后转入容积为100mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,将反应釜置于烘箱中 200℃保温6小时,将反应釜取出,在空气中自然冷却至室温,所得产物经抽滤、80℃的二次蒸馏水及无水乙醇洗涤、60℃干燥12小时,得到 2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃剂。由图8和图9可见,所合成的样品可以被指认为2CaO·B₂O₃·H₂O与Mg(OH)₂的复合物。

[0038] 为了证明本发明的有益效果,发明人以聚丙烯为研究对象,分别向聚丙烯中添加10%(聚丙烯的质量分数为90%)实施例1制备的2CaO·B₂O₃·H₂O/Mg(OH)₂纳米复合阻燃剂、Mg(OH)₂纳米片、2CaO·B₂O₃·H₂O纳米带以及Mg(OH)₂和2CaO·B₂O₃·H₂O 以物理混合方式混合所得混合物(混合物中2CaO·B₂O₃·H₂O的质量百分含量为81.0%、Mg(OH)₂的质量百

分含量为19.0%),然后采用JF-3氧指数测定仪(南京炯雷仪器设备有限公司提供)进行了阻燃性能测试,结果见图10。结果表明:本发明实施例1制备的 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合阻燃剂的阻燃性能比单一样品以及 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 物理混合的阻燃性能好。由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有吸附作用而沉积在原位形成的 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米带表面,二者协同作用,最终提高了样品的阻燃性能。

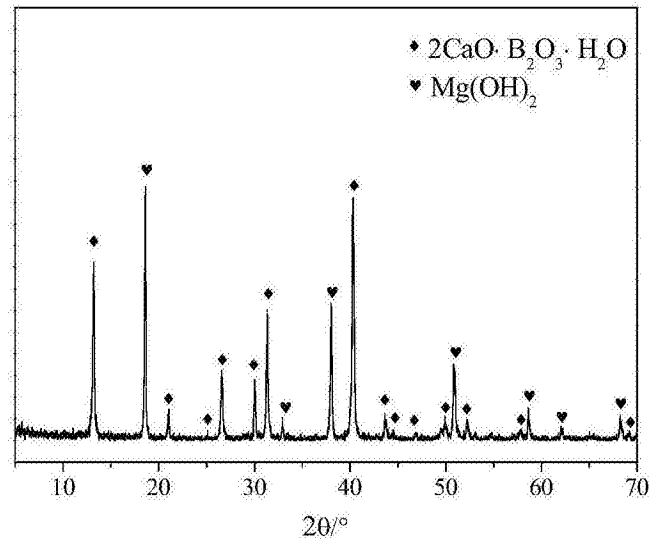


图1

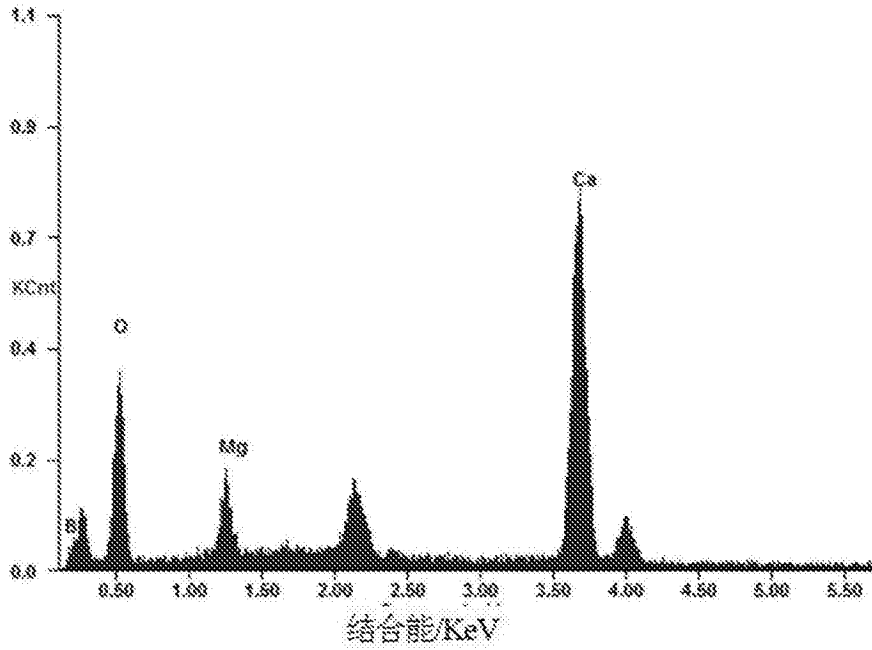


图2

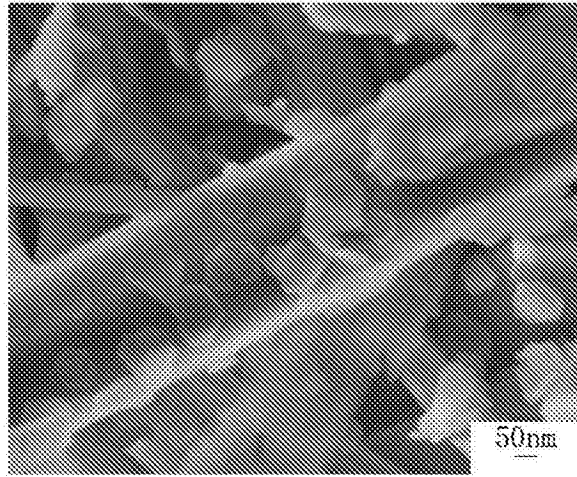


图3

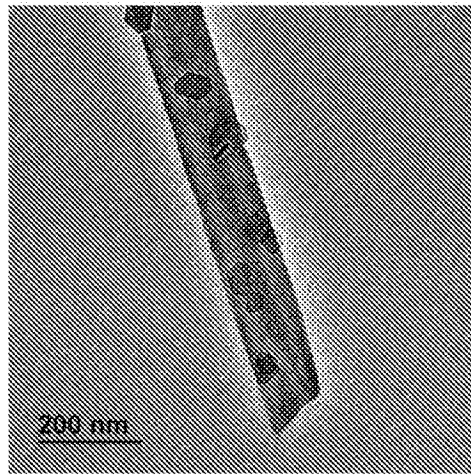


图4

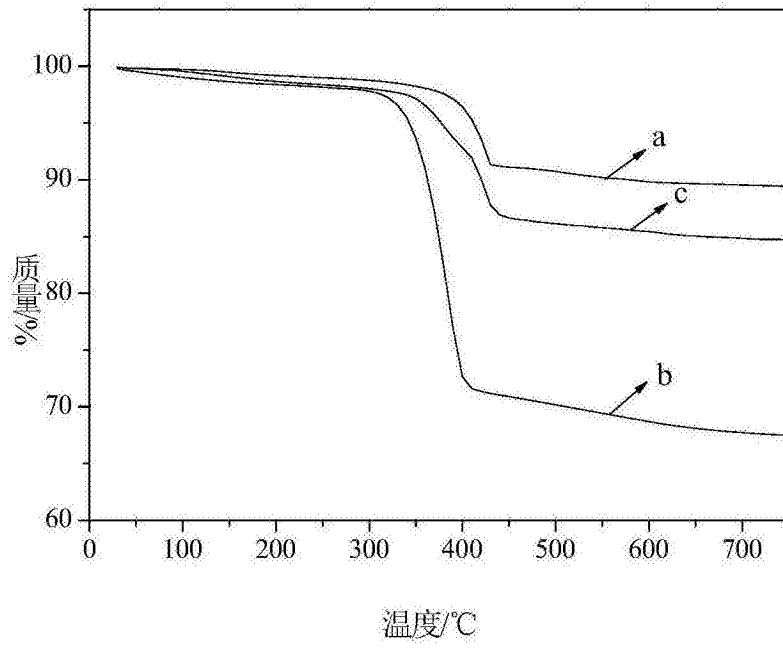


图5

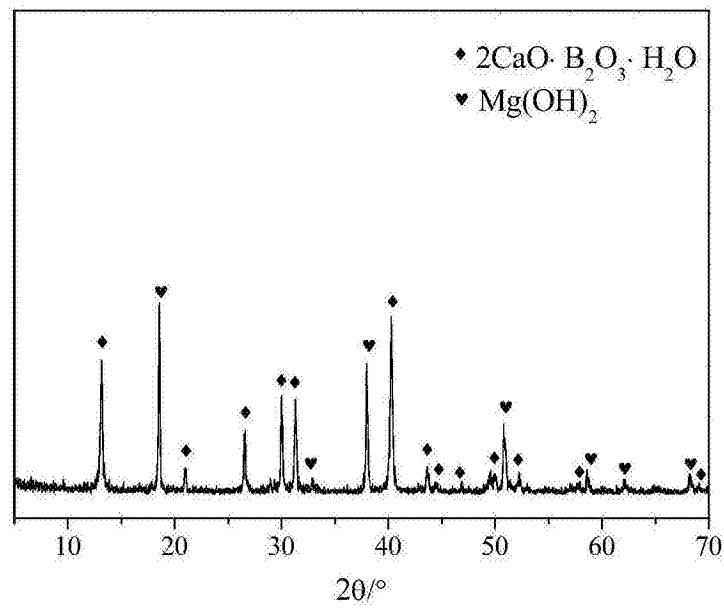


图6

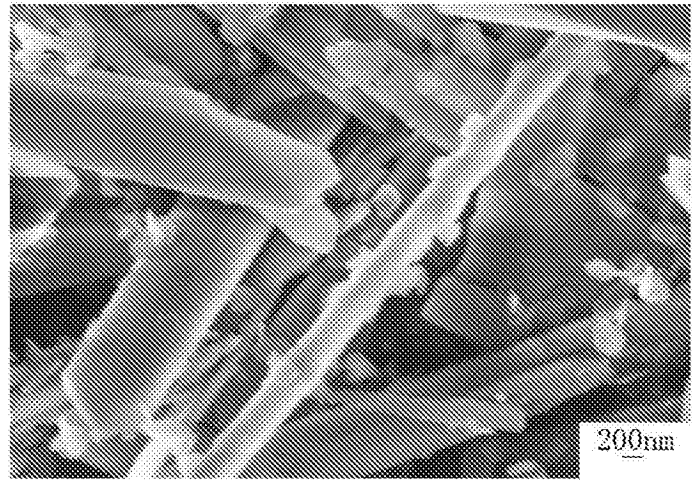


图7

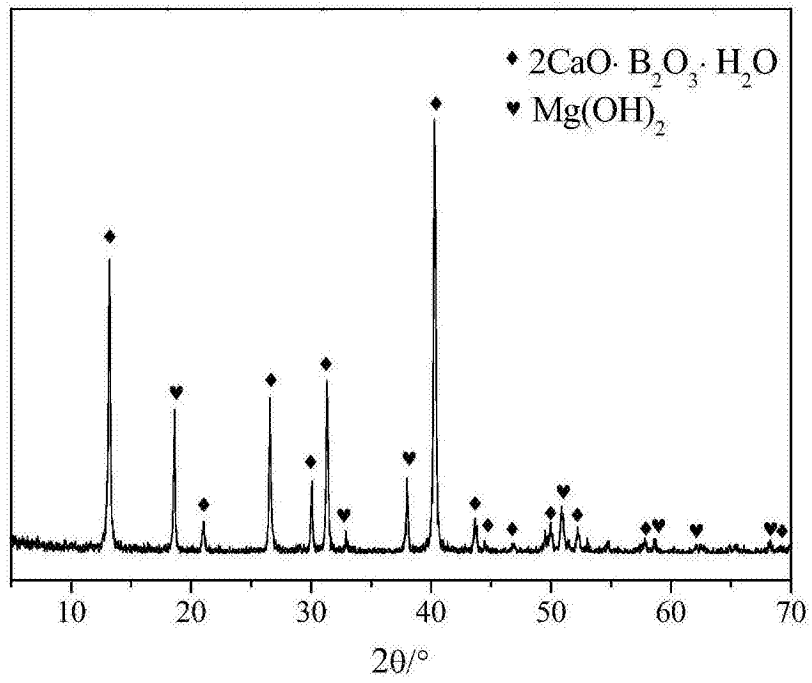


图8

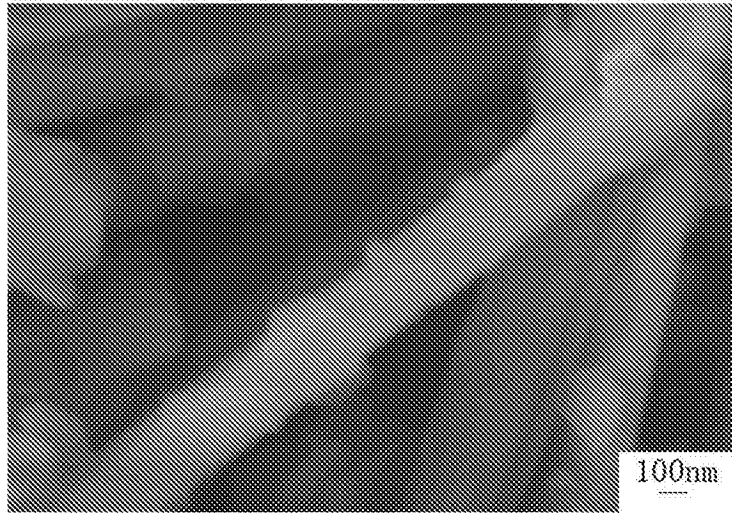


图9

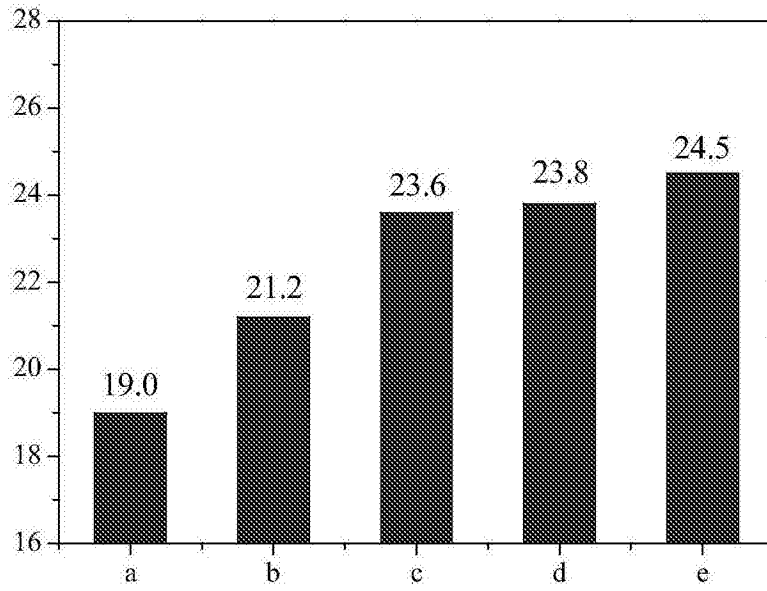


图10