



(21) 申请号 202410326926.3

C08L 53/02 (2006.01)

(22) 申请日 2024.03.21

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 118206842 A

(56) 对比文件

CN 107417968 A, 2017.12.01

CN 117467287 A, 2024.01.30

(43) 申请公布日 2024.06.18

(73) 专利权人 湖南佰裕科技股份有限公司

地址 411000 湖南省湘潭市雨湖区响塘乡

荷花村兴隆组

审查员 张铭倚

(72) 发明人 周文志 石逸轩

(74) 专利代理机构 北京达友众邦知识产权代理

事务所(普通合伙) 11904

专利代理师 邱文英

(51) Int. Cl.

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种基于改性重质碳酸钙的复合材料及应用

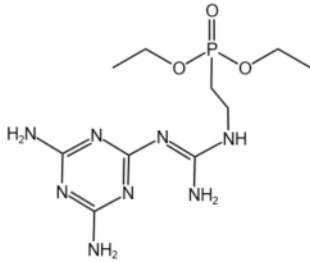
(57) 摘要

本发明公开了一种基于改性重质碳酸钙的复合材料及应用,属于复合材料技术领域。复合材料原料包括:45-55份高抗冲聚苯乙烯,25-35份增韧剂,9-12份改性重质碳酸钙,3-5份增塑剂,0.1-0.5份抗氧剂,0.5-1.5份抗静电剂,0.1-0.3份润滑剂,1-2份色粉,0.01-0.03份过氧化二异丙苯。长烷基链、苯环和酰胺基等提高了改性重质碳酸钙在体系中的相容性,改性重质碳酸钙与聚合物间的化学作用进一步增加了改性重质碳酸钙在体系中的分散性,因此,高度分散的改性重质碳酸钙使得本发明复合材料具备优异的阻燃性能,提高了复合材料的尺寸稳定性、硬度、光泽度和平整性,另外,还降低了复合材料的生产成本。

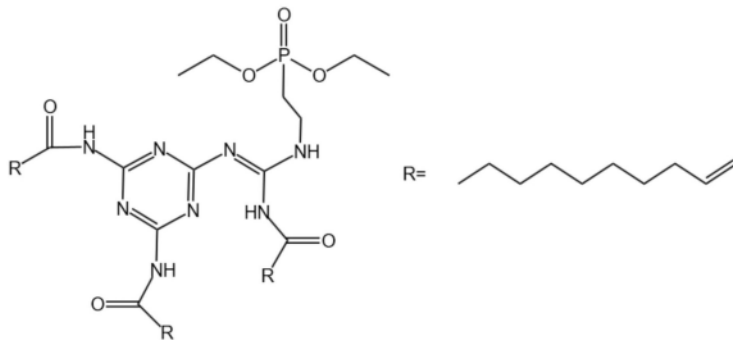
1. 一种基于改性重质碳酸钙的复合材料,其特征在于,包括如下重量份原料:45-55份高抗冲聚苯乙烯,25-35份增韧剂,9-12份改性重质碳酸钙,3-5份增塑剂,0.1-0.5份抗氧化剂,0.5-1.5份防静电剂,0.1-0.3份润滑剂,1-2份色粉,0.01-0.03份过氧化二异丙苯;

其中,所述改性重质碳酸钙通过如下步骤制备:

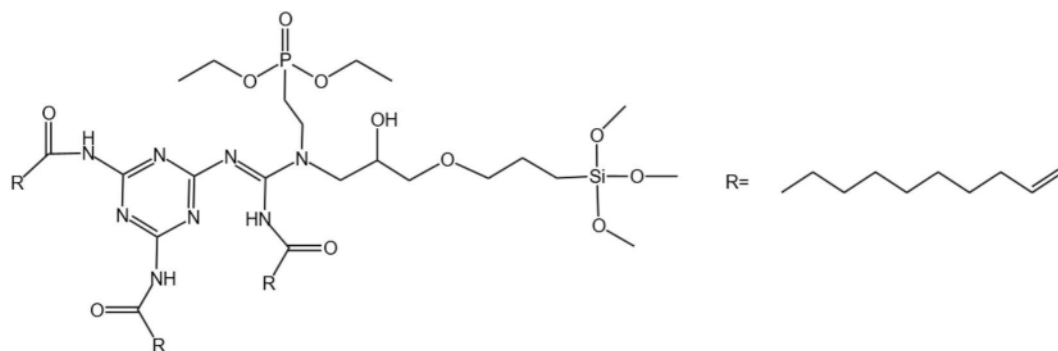
S1、在烧瓶中加入胍基三聚氰胺、三乙胺和DMSO,搅拌后加入(2-氯乙基)磷酸二乙酯,80℃反应3h后,加入去离子水,搅拌后静置,取有机相,有机相用饱和食盐水洗涤,干燥,过滤,减压蒸馏,得到中间体1;



S2、在烧瓶中加入中间体1、10-十一烯酸、DMF、浓硫酸,搅拌,120℃反应8h,冷却后将反应物倒入碳酸氢钠水溶液中,振荡后静置分层,有机层用碳酸氢钠水溶液、水洗涤至中性,干燥,减压蒸馏,得到中间体2;



S3、将中间体2、DMF加入烧瓶中,搅拌,升温至80℃,加入KH560,在80℃下反应6h,冷却,减压蒸馏,得到中间体3;



S4、将重质碳酸钙、去离子水超声分散30min后倒入烧瓶中,搅拌,温度保持在65℃;将DMF与中间体3混合均匀后加入烧瓶中,在65℃搅拌10h,冷却,过滤,用无水乙醇洗涤,干燥,得到改性重质碳酸钙。

2. 根据权利要求1所述的一种基于改性重质碳酸钙的复合材料,其特征在于,步骤S1的胍基三聚氰胺、(2-氯乙基)磷酸二乙酯、三乙胺和DMSO的用量比为10.1g:12g:8.3mL:120mL;步骤S2的中间体1、10-十一烯酸、DMF和浓硫酸的用量比为16.6g:33.3mL:110mL:

3mL;步骤S3的中间体2、KH560和DMF的用量比为16.6g:5.7mL:120mL;步骤S4的中间体3与重质碳酸钙的质量比为3:1。

3.根据权利要求1所述的一种基于改性重质碳酸钙的复合材料,其特征在于,增韧剂为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物中的一种或几种。

4.根据权利要求1所述的一种基于改性重质碳酸钙的复合材料,其特征在于,增塑剂为邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、氯化石蜡中的一种或几种。

5.根据权利要求1所述的一种基于改性重质碳酸钙的复合材料,其特征在于,抗氧剂为抗氧剂1010、抗氧剂1076、抗氧剂DLTP和抗氧剂168中的一种或几种的复配物。

6.根据权利要求1所述的一种基于改性重质碳酸钙的复合材料,其特征在于,抗静电剂为乙氧基化烷基胺类抗静电剂。

7.根据权利要求1所述的一种基于改性重质碳酸钙的复合材料,其特征在于,润滑剂为聚乙烯蜡、乙撑硬脂酰胺、乙撑双硬脂酰胺、石蜡中的一种或几种。

8.根据权利要求1所述的一种基于改性重质碳酸钙的复合材料在家电、汽车和玩具制备中的应用。

一种基于改性重质碳酸钙的复合材料及应用

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料技术领域,具体地,涉及一种基于改性重质碳酸钙的复合材料及应用。

背景技术

[0002] 重质碳酸钙,简称重钙,是一种由碳酸钙为主要成分、方解石为原料生产而成的白色粉体,在多个工业领域都发挥着重要作用。重钙在橡胶行业中作为一种重要的填充剂,能够增加橡胶制品的容积,减少对昂贵天然橡胶的使用,从而降低成本;此外,它还能够提高橡胶制品的抗张强度、撕裂强度和耐磨性能。在塑料行业中,重钙可以提高塑料制品的尺寸稳定性和硬度,同时也能提升制品的光泽和平整性,对于特定的要求,如高温加热后的白度和稳定性,高品质的重钙粉也能够满足这些需求。除了橡胶和塑料,重钙还被广泛应用于涂料、电缆、建筑用品、纺织等多个日用化工行业,在这些领域,重钙的主要作用仍然是作为填充剂,增加产品的体积,降低成本,并且有助于改善产品的某些物理和化学性质。

[0003] 橡胶、塑料和涂料等复合材料在日常生产中的使用极为广泛,而绝大多数的复合材料都是可燃性物质,现有技术中通过添加低价高效的含卤阻燃剂虽然可以获得较好的阻燃效果,但是其在燃烧时存在发烟量大、产生有毒有害气体及致癌物、对环境及人体均有较大影响等问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的缺陷,提供了一种基于改性重质碳酸钙的复合材料及应用。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

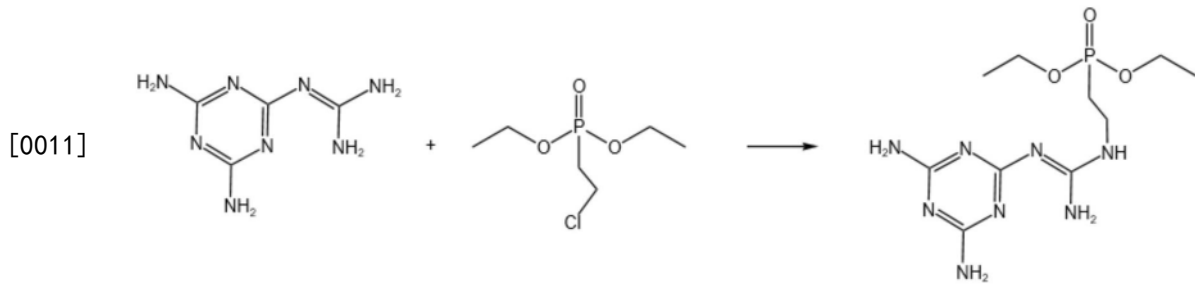
[0006] 一种基于改性重质碳酸钙的复合材料,包括如下重量份原料:45-55份高抗冲聚苯乙烯,25-35份增韧剂,9-12份改性重质碳酸钙,3-5份增塑剂,0.1-0.5份抗氧剂,0.5-1.5份抗静电剂,0.1-0.3份润滑剂,1-2份色粉,0.01-0.03份过氧化二异丙苯;

[0007] 进一步地,所述增韧剂为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物中的一种或几种。

[0008] 进一步地,所述改性重质碳酸钙通过如下步骤制备:

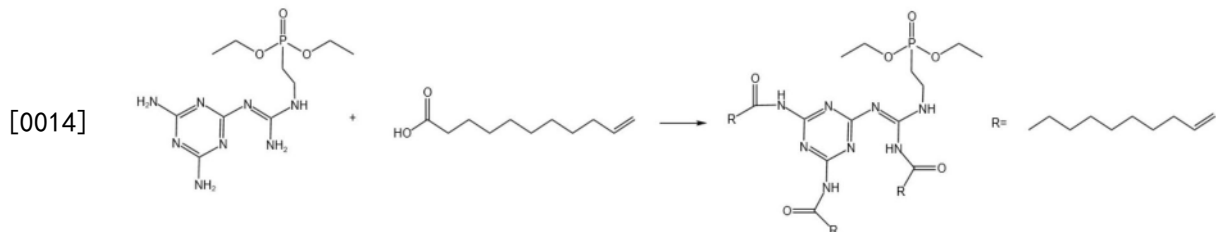
[0009] S1、氮气保护下在干燥的四口烧瓶中加入胍基三聚氰胺、三乙胺和DMSO(二甲基亚砜),搅拌混合均匀,在搅拌下缓慢加入(2-氯乙基)磷酸二乙酯,80℃反应3h,反应结束后向反应液中加入去离子水,搅拌后静置,取有机相,有机相用饱和食盐水洗涤3次,再用无水硫酸镁干燥,干燥后过滤,最后减压蒸馏,得到中间体1;胍基三聚氰胺、(2-氯乙基)磷酸二乙酯、三乙胺和DMSO的用量比为10.1g:12g:8.3mL:120mL。

[0010] 在碱性条件下,胍基三聚氰胺的-NH₂和(2-氯乙基)磷酸二乙酯的-C1发生亲核取代反应,反应过程如下所示:



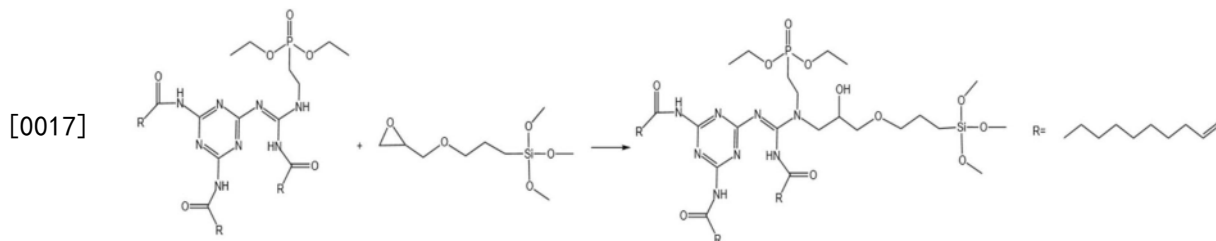
[0012] S2、氮气保护下在干燥的四口烧瓶中依次加入中间体1、10-十一烯酸、DMF (N,N-二甲基甲酰胺)、浓硫酸,充分搅拌至混合均匀,油浴升温至120℃,在该温度下反应8h后冷却至室温,将反应物倒入100mL、0.1mol/L的碳酸氢钠水溶液中,振荡后静置分层,有机层依次用0.1mol/L的碳酸氢钠水溶液、水洗至中性,加入无水硫酸镁干燥,减压蒸馏,得到中间体2;中间体1、10-十一烯酸、DMF和浓硫酸的用量比为16.6g:33.3mL:110mL:3mL。

[0013] 在加热条件下以及浓硫酸的催化下,控制10-十一烯酸与中间体1的摩尔比为3.1-3.4:1,中间体1的氨基和10-十一烯酸的羧基发生三分子的脱水缩合反应,反应方程式如下:



[0015] S3、将中间体2、DMF加入充分干燥的四口烧瓶中,搅拌至混合均匀,升温至80℃,边搅拌边缓慢加入3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH560),加入完毕后在80℃下回流反应6h,反应结束后冷却至室温,减压蒸馏,整个过程均在氮气保护下进行,得到中间体3;中间体2、KH560和DMF的用量比为16.6g:5.7mL:120mL。

[0016] 中间体2和KH560在加热的条件下发生亲核取代反应,反应过程如下所示:



[0018] S4、将重质碳酸钙、去离子水倒入烧杯中,超声分散30min后倒入三口烧瓶中,开启搅拌并加热,使混合物温度保持在65℃;接着,将DMF与中间体3混合均匀后缓慢加入三口烧瓶中,加入完毕后在65℃持续加热搅拌10h,最后冷却至室温,将混合物进行抽滤,用无水乙醇洗涤3次,洗涤结束后将产物于80℃下真空干燥12h,得到改性重质碳酸钙。中间体3与重质碳酸钙的质量比为3:1。

[0019] 改性重质碳酸钙上含有无卤阻燃元素氮、磷和硅,三者协同作用,赋予复合材料优异的阻燃性能;改性重质碳酸钙提高了复合材料的尺寸稳定性和硬度,同时也能提升了复合材料的光泽度和平整性,另外,还降低了复合材料的生产成本。

[0020] 改性重质碳酸钙上的三甲氧基硅烷发生水解、缩合,形成Si-O-Si和Si-OH,其中硅

羟基中的羟基可以与重质碳酸钙表面的羟基形成氢键,再脱水缩合形成共价键,大大提高重质碳酸钙的分散均一性;加之改性重质碳酸钙结构上的多条长烷基链,使其表面变为疏水性,降低了分子间的作用力,减少了重质碳酸钙粒子之间的团聚;长烷基链、苯环、酰胺基和酯基等与聚合物具有较好的相容性,增强了界面间的作用;改性重质碳酸钙上还含有多个末端碳碳双键,其在微量过氧化二异丙苯作用下与聚合物末端未反应完全的碳碳双键产生化学作用,既能进一步提高改性重质碳酸钙的分散性,又能使其稳定地存在于复合材料中,提高复合材料的尺寸稳定性、硬度、光泽度和平整性,赋予复合材料优异、稳定的阻燃特性。

[0021] 进一步地,所述增塑剂为邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、氯化石蜡中的一种或几种。

[0022] 进一步地,所述抗氧剂为抗氧剂1010、抗氧剂1076、抗氧剂DLTP和抗氧剂168中的一种或几种的复配物。

[0023] 进一步地,所述抗静电剂为乙氧基化烷基胺类抗静电剂。

[0024] 进一步地,所述润滑剂为聚乙烯蜡、乙撑硬脂酰胺、乙撑双硬脂酰胺、石蜡中的一种或几种。

[0025] 本发明还公开了一种基于改性重质碳酸钙的复合材料在家电、汽车和玩具制备中的应用。

[0026] 本发明的有益效果:长烷基链、苯环、酰胺基和酯基等的存在提高了改性重质碳酸钙在体系中的相容性,改性重质碳酸钙与聚合物间的化学作用进一步增加了改性重质碳酸钙在体系中的分散性,因此,高度分散的、含氮、磷、硅无卤阻燃元素的改性重质碳酸钙使得本发明复合材料具备优异的阻燃性能,同时提高了复合材料的尺寸稳定性、硬度、光泽度和平整性,另外,还降低了复合材料的生产成本。

具体实施方式

[0027] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0028] 实施例1

[0029] 制备改性重质碳酸钙,具体步骤如下:

[0030] S1、氮气保护下在干燥的250mL四口烧瓶中加入10.1g胍基三聚氰胺、8.3mL三乙胺和120mLDMSO,搅拌混合均匀,在搅拌下缓慢加入12g(2-氯乙基)膦酸二乙酯,80℃反应3h,反应结束后向反应液中加入去离子水,搅拌后静置,取有机相,有机相用饱和食盐水洗涤3次,再无水硫酸镁干燥,干燥后过滤,最后减压蒸馏,得到中间体1;

[0031] S2、氮气保护下在干燥的250mL四口烧瓶中依次加入16.6g中间体1、33.3mL10-十一烯酸、110mLDMF、3mL浓硫酸,充分搅拌至混合均匀,油浴升温至120℃,在该温度下反应8h后冷却至室温,将反应物倒入100mL、0.1mol/L的碳酸氢钠水溶液中,振荡后静置分层,有机层依次用0.1mol/L的碳酸氢钠水溶液、水洗涤至中性,加入无水硫酸镁干燥,减压蒸馏,得到中间体2;

[0032] S3、将16.6g中间体2、120mLDMF加入充分干燥的250mL四口烧瓶中,搅拌至混合均匀,升温至80℃,边搅拌边缓慢加入5.7mLKH560,加入完毕后在80℃下回流反应6h,反应结束后冷却至室温,减压蒸馏,整个过程均在氮气保护下进行,得到中间体3;

[0033] S4、将1g重质碳酸钙、20mL去离子水倒入烧杯中,超声分散30min后倒入250mL三口烧瓶中,开启搅拌并加热,使混合物温度保持在65℃;接着,将90mLDMF与3g中间体3混合均匀后缓慢加入三口烧瓶中,加入完毕后在65℃持续加热搅拌10h,最后冷却至室温,将混合物进行抽滤,用无水乙醇洗涤3次,洗涤结束后将产物于80℃下真空干燥12h,得到改性重质碳酸钙。

[0034] 实施例2

[0035] 制备基于改性重质碳酸钙的复合材料,具体步骤如下:

[0036] 将9份实施例1的改性重质碳酸钙,0.5份科莱恩抗静电剂Hostastat FA 68V,0.1份抗氧剂1076,0.1份乙撑硬脂酰胺,1份酞青绿和0.01份过氧化二异丙苯混合均匀,得到预混料;再将预混料和45份高抗冲聚苯乙烯,25份乙烯-醋酸乙烯共聚物,3份邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯经高速混合机充分混合均匀,然后经平行双螺杆挤出机一次成型造粒,得到基于改性重质碳酸钙的复合材料。

[0037] 实施例3

[0038] 制备基于改性重质碳酸钙的复合材料,具体步骤如下:

[0039] 将10份实施例1的改性重质碳酸钙,0.7份科莱恩抗静电剂Hostastat FA 68V,0.15份抗氧剂1010和0.15份抗氧剂DLTP复配物,0.2份乙撑双硬脂酰胺,1.5份酞青绿和0.02份过氧化二异丙苯混合均匀,得到预混料;再将预混料和50份高抗冲聚苯乙烯,26份丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物,4份邻苯二甲酸二丁酯经高速混合机充分混合均匀,然后经平行双螺杆挤出机一次成型造粒,得到基于改性重质碳酸钙的复合材料。

[0040] 实施例4

[0041] 制备基于改性重质碳酸钙的复合材料,具体步骤如下:

[0042] 将12份实施例1的改性重质碳酸钙,1.5份科莱恩抗静电剂Hostastat FA 68V,0.25份抗氧剂1010和0.25份抗氧剂168复配物,0.3份石蜡,2份酞青绿和0.03份过氧化二异丙苯混合均匀,得到预混料;再将预混料和55份高抗冲聚苯乙烯,35份苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,5份邻苯二甲酸二辛酯经高速混合机充分混合均匀,然后经平行双螺杆挤出机一次成型造粒,得到基于改性重质碳酸钙的复合材料。

[0043] 对比例1

[0044] 制备复合材料,具体步骤如下:

[0045] 其余步骤不变,仅将实施例4中的改性重质碳酸钙替换成不经任何处理的重质碳酸钙,制备得到复合材料。

[0046] 性能测试

[0047] 将实施例2-4和对比例1制备得到的复合材料进行如下性能测试,测试结果如下表所示:

项目	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa	简支梁冲击强度 kJ/m ²		燃烧性能
			-40℃	50℃	
标准	GB/T 1040-1992	GB/T 9341-2000	GB/T 1043-1993		GB/T 2408-1996
[0048] 实施例 2	10.3	20.2	23.8	31.7	FV-0
实施例 3	10.3	20.2	23.9	31.8	FV-0
实施例 4	10.5	20.5	24.3	32.1	FV-0
对比 例 1	9.3	19.7	21.2	29.5	-

[0049] “-”表示该复合材料不具备阻燃性。

[0050] 由上述表格可知,本发明实施例制备得到的基于改性重质碳酸钙的复合材料具备优异的力学性能和阻燃性能。

[0051] 在说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“示例”、“具体示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0052] 以上内容仅仅是对本发明所作的举例和说明,所属本技术领域的技术人员对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,只要不偏离发明或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。