



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114369288 A

(43) 申请公布日 2022.04.19

(21) 申请号 202210097315.7

C08K 9/06 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.27

C08F 261/04 (2006.01)

(71) 申请人 贵州大学

C08F 220/14 (2006.01)

地址 550000 贵州省贵阳市花溪区

C08F 220/18 (2006.01)

申请人 铜仁学院

(72) 发明人 谢贵明 刘浩 李青彪 郭雷

聂晨晨 龙禹

(74) 专利代理机构 深圳市洪荒之力专利代理有

限公司 44541

代理人 李青

(51) Int. Cl.

C08K 7/08 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

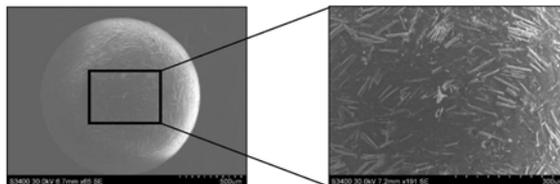
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,涉及无机填料改性及复合材料制备技术领域。包括以下步骤:采用氢氧化钠和硫酸钠处理磷石膏晶须,提高晶须表面的羟基数量,得到羟基化的磷石膏晶须;用硬脂酸、钛酸酯、硅烷偶联剂等对羟基化磷石膏晶须进行表面改性,得到活性磷石膏晶须;将活性磷石膏晶须与丙烯酸酯类单体进行原位悬浮聚合得到原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须的复合母粒。磷石膏晶须复合母粒可用做高分子材料的填料,磷石膏晶须表面长链聚合物包覆层能增强磷石膏晶须与高分子基体之间界面作用,发挥晶须的高度取向结构优势,从而达到磷石膏晶须增韧增强高分子复合材料的目的是。



1. 一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,包含以下步骤:
步骤(1)用氢氧化钠和硫酸钠对磷石膏晶须进行处理,提高磷石膏晶须表面的羟基含量,得到羟基化磷石膏晶须;
步骤(2)将改性剂与乙醇溶液加热至30-70℃后,在氮气气氛下加入羟基化磷石膏晶须,搅拌混合均匀得到混合液,进行过滤、洗涤和干燥处理,得到活性磷石膏晶须;
步骤(3)将活性磷石膏晶须、去离子水、分散剂、丙烯酸酯类单体、引发剂的混合物搅拌预分散10-40分钟,在氮气气氛下升温至65-75℃进行原位悬浮聚合反应,反应5-10小时,将反应混合物过滤、干燥,得到原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒。
2. 根据权利要求1所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,所述氢氧化钠用量为所述磷石膏晶须质量的10wt%-40wt%,优选15wt%-30wt%,所述硫酸钠的用量为所述磷石膏晶须质量的4wt%-20wt%,优选8wt%-15wt%。
3. 根据权利要求1所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,所述磷石膏煅烧温度为450-800℃,煅烧时间为0.5-3h。
4. 根据权利要求1所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,所述改性剂优选钛酸酯、硬脂酸、硬脂酸钙、铝酸酯、硅烷偶联剂等中的一种。
5. 根据权利要求1所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,所述改性剂用量为所述磷石膏晶须质量的1.5wt%-10wt%,优选2wt%-5wt%。
6. 根据权利要求1所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,所述丙烯酸酯类单体优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸甲酯等中的一种或多种。
7. 根据权利要求1所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,所述分散剂优选羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等中的一种或多种。
8. 根据权利要求1所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,所述引发剂为偶氮类化合物或有机过氧化物,优选偶氮二异丁腈及2,2'-双偶氮-(2,4-二甲基戊腈)或过氧化十二酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二癸酸、叔丁基过月桂酸酯、叔丁基过乙酸酯等中的一种。
9. 根据权利要求1所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法,其特征在于,所述活性磷石膏晶须的用量为所述丙烯酸酯类单体质量的3wt%-30wt%,优选3wt%-15wt%;所述引发剂用量为所述丙烯酸酯类单体质量的0.5wt%-3wt%,优选1wt%-2wt%;所述分散剂用量为所述丙烯酸酯类单体质量的0.5wt%-5wt%,优选2wt%-3wt%。
10. 一种高分子材料的填料,其特征在于,采用权利要求1-9任一项所述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒。

一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机填料改性及复合材料制备技术领域，具体是一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法。

背景技术

[0002] 磷石膏晶须是一种针状的单晶材料，具有高度的取向结构优势，其成本低，来源广泛，可以用磷石膏等固体废弃物制备。其中，在磷酸湿法工艺过程中用硫酸处理磷矿时，生产1t磷酸就会副产5t左右磷石膏废渣。磷石膏废渣已经面临严峻的环境问题和企业的生存发展问题。采用磷石膏废渣制备磷石膏晶须的方法简单、成本低，因此生成磷石膏晶须是磷石膏废渣资源化利用的一种有效手段。

[0003] 磷石膏晶须具有较大的长径比，较好的热稳定性和化学稳定性，高的机械强度等特性，可广泛用作塑料、橡胶等高分子材料的增强增韧填料，其针状的结构在填充高分子时，复合材料在受力时具有纤维拔出，阻止裂纹扩展，裂纹偏转等效应，从而可以显著提高高分子材料的综合力学性能。但是磷石膏晶须表面极性高，与高分子基体相容性差，在基体中难以均匀分散，填充材料在受力过程中易从基体中剥落和团聚，起不到增韧效果。因此，需要对磷石膏晶须进行表面改性。通常采用硅烷、钛酸酯等偶联剂和硬脂酸等与其表面羟基反应进行改性，但这些改性剂分子链较短，包覆层薄，无法伸入高分子基体中，对高分子材料的综合力学性能提升有限。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法，以解决上述背景技术中提出的问题。

[0005] 为实现上述目的，本发明提供如下技术方案：

一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒制备方法，包含以下步骤：

步骤(1)用氢氧化钠和硫酸钠对磷石膏晶须进行处理，提高磷石膏晶须表面的羟基含量，得到羟基化磷石膏晶须；

步骤(2)将改性剂与乙醇溶液加热至30-70℃后，在氮气气氛下加入羟基化磷石膏晶须，搅拌混合均匀得到混合液，进行过滤、洗涤和干燥处理，得到活性磷石膏晶须；

步骤(3)将活性磷石膏晶须、去离子水、分散剂、丙烯酸酯类单体、引发剂的混合物搅拌预分散10-40分钟，在氮气气氛下升温至65-75℃进行原位悬浮聚合反应，反应5-10小时，将反应混合物过滤、干燥，得到原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒。

[0006] 作为本发明的进一步技术方案，所述氢氧化钠用量为所述磷石膏晶须质量的10wt%-40wt%，优选15wt%-30wt%，所述硫酸钠的用量为所述磷石膏晶须质量的4wt%-20wt%，优选8wt%-15wt%。

[0007] 作为本发明的进一步技术方案，所述磷石膏煅烧温度为450-800℃，煅烧时间为0.5-3h。

[0008] 作为本发明的进一步技术方案,所述改性剂优选钛酸酯、硬脂酸、硬脂酸钙、铝酸酯、硅烷偶联剂等中的一种。

[0009] 作为本发明的进一步技术方案,所述改性剂用量为所述磷石膏晶须质量的1.5wt%-10wt%,优选2wt%-5wt%。

[0010] 作为本发明的进一步技术方案,所述丙烯酸酯类单体优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸甲酯等中的一种或多种。

[0011] 作为本发明的进一步技术方案,所述分散剂优选羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等中的一种或多种。

[0012] 作为本发明的进一步技术方案,所述引发剂为偶氮类化合物或有机过氧化物,优选偶氮二异丁腈及2,2'-双偶氮-(2,4-二甲基戊腈)或过氧化十二酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二癸酸、叔丁基过月桂酸酯、叔丁基过乙酸酯等中的一种。

[0013] 作为本发明的进一步技术方案,所述活性磷石膏晶须的用量为所述丙烯酸酯类单体质量的3wt%-30wt%,优选3wt%-15wt%;所述引发剂用量为所述丙烯酸酯类单体质量的0.5wt%-3wt%,优选1wt%-2wt%;所述分散剂用量为所述丙烯酸酯类单体质量的0.5wt%-5wt%,优选2wt%-3wt%。

[0014] 一种高分子材料的填料,采用上述的原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明提供了一种悬浮聚合包覆磷石膏晶须改性方法及复合母粒。既可以达到长链聚合物包覆改性磷石膏晶须,又可得原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须的复合母粒。原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须复合母粒可用做高分子材料的填料,发挥晶须的高度取向的结构优势,显著增韧增强高分子复合材料,提升高分子复合材料的综合力学性能。

附图说明

[0016] 图1为本发明的复合母粒产物及局部放大图。

具体实施方式

[0017] 下面将结合本发明实施例中的附图,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做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0018] 实施例1:

一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须改性方法及复合母粒,包括以下步骤:

(1)在氮气气氛下,将磷石膏晶须与氢氧化钠和硫酸钠水溶液搅拌混合,得到混合液,其中氢氧化钠和硫酸钠分别为磷石膏晶须质量的20wt%,8wt%;将混合液依次进行过滤、洗涤和干燥处理,得到羟基化磷石膏晶须。

[0019] (2)将2.0g硬脂酸加入到180mL无水乙醇中进行超声处理8分钟后,得到混合物,并将混合物置于四口烧瓶中,通入氮气,以300rpm的速度进行搅拌,同时加热至60℃,再加入30g上述羟基化磷石膏晶须,进行混合保温反应3小时后,得到混合液。将混合液进行过滤,取固体物,并用乙醇对固体物进行多次洗涤后,干燥,得到硬脂酸改性的活性磷石膏晶须。

[0020] (3)将0.6g过氧化苯甲酰、7g上述硬脂酸改性的活性磷石膏晶须、45g甲基丙烯酸甲酯溶液、0.9g聚乙烯醇和170g去离子水置于带有冷凝回流装置、温度计、搅拌器、通氮气装置的四口烧瓶中,通入氮气,以500rpm的速度搅拌分散50分钟,加热至70℃,维持搅拌保温反应6小时,冷却、分离得反应固体产物,干燥处理,得到聚甲基丙烯酸甲酯包覆磷石膏晶须复合母粒。

[0021] 实施例2:

一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须改性方法及复合母粒,包括以下步骤:

(1)在氮气气氛下,将磷石膏晶须与氢氧化钠和硫酸钠水溶液搅拌混合,得到混合液,其中氢氧化钠和硫酸钠分别为磷石膏晶须质量的30wt%,5wt%;将混合液依次进行过滤、洗涤和干燥处理,得到羟基化磷石膏晶须。

[0022] (2)将2.5g钛酸酯加入200mL无水乙醇中进行超声处理8分钟后,得到混合物,并将混合物置于四口烧瓶中,通入氮气,以400rpm的速度进行搅拌,同时加热至60℃后,再加入30g上述羟基化磷石膏晶须,保温反应3小时后,得到混合液。将上述混合液进行过滤,取固体物,并用乙醇对固体物进行多次洗涤后,再进行干燥处理,得到钛酸酯改性的活性磷石膏晶须。

[0023] (3)将0.75g过氧化十二酰、15g钛酸酯改性的活性磷石膏晶须、40g甲基丙烯酸甲酯、3g甲基丙烯酸异冰片酯、0.45g羟丙基甲基纤维素、0.6g聚乙烯醇和160g去离子水置于带有冷凝回流装置、温度计、搅拌器、通氮气装置的四口烧瓶中,通入氮气,以450rpm的速度搅拌分散35分钟,升温至70℃,维持搅拌保温反应6小时,冷却、分离得反应固体产物,干燥处理,得到甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸异冰片酯的共聚物包覆磷石膏晶须复合母粒。

[0024] 实施例3:

一种原位悬浮聚合包覆磷石膏晶须改性方法及复合母粒,包括以下步骤:

(1)在氮气气氛下,将磷石膏晶须与氢氧化钠和硫酸钠水溶液搅拌混合,得到混合液,其中氢氧化钠和硫酸钠分别为磷石膏晶须质量的35wt%,5wt%;将混合液依次进行过滤、洗涤和干燥处理,得到羟基化磷石膏晶须。

[0025] (2)将3.2g硅烷偶联剂加入到180mL无水乙醇中进行超声处理5分钟得到混合物,并将混合物置于四口烧瓶中,通入氮气,以400rpm的速度进行搅拌,同时加热至60℃后,再加入30g上述羟基化磷石膏晶须,保温反应3小时后,得到混合液。将上述混合液进行过滤,取固体物,并用乙醇对固体物进行多次洗涤后,再进行干燥处理,得到硅烷偶联剂改性的活性磷石膏晶须。

[0026] (3)将0.95g过氧化十二酰、20g硅烷偶联剂改性的活性磷石膏晶须、45g甲基丙烯酸甲酯、5g甲基丙烯酸异冰片酯、10g丙烯酸甲酯、0.65g羟丙基甲基纤维素、0.75g聚乙烯醇和200g去离子水置于带有冷凝回流装置、温度计、搅拌器、通氮气装置的四口烧瓶中,通入氮气,以550rpm的速度搅拌分散35分钟,升温至70℃,维持搅拌保温反应7小时,冷却、分离得反应固体产物,干燥处理,得到甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异冰片酯和丙烯酸甲酯的共聚物包覆磷石膏晶须复合母粒。

[0027] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权

利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

[0028] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

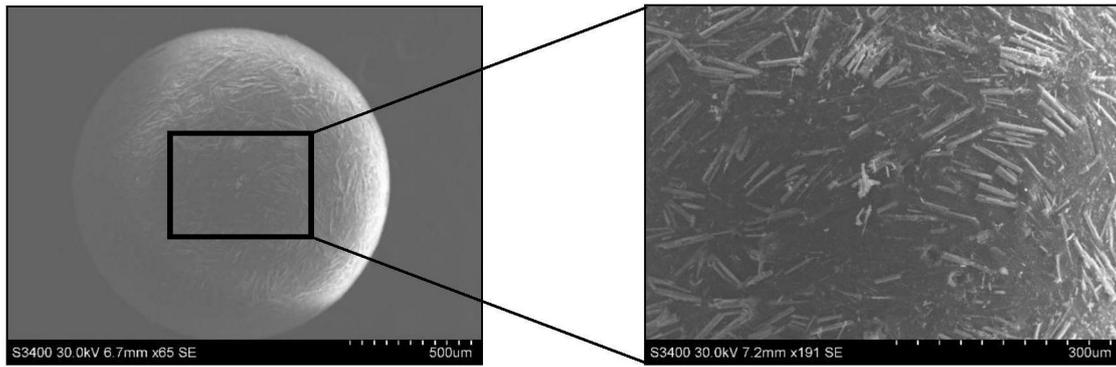


图1