

作者简介:尹荔松(1971—),男,理学硕士,讲师,在读博士生。主要从事超细微粉的制备及性能研究工作,已发表论文20多篇。

氧化锑/高岭土复合阻燃微粉的湿化学法制备及特性^{*}

尹荔松^{1,2}, 黄钢明², 周歧发²

(1.中南大学铁道校区,湖南长沙410075; 2.中山大学物理系,广东广州500275)

摘要:采用湿化学法制备了氧化锑/高岭土复合阻燃微粉,用热重(TG)、差示扫描量热法(DSC)对其阻燃特性进行了分析,用SEM分析了粒子形貌,激光光散射粒度分布仪分析了粒子的分布情况。热分析结果表明,与球磨法相比,湿化学法制备的样品的失重量大、失重温度范围广、放热峰范围广;化学法制备复合微粉的反应活化能与球磨法相差不大。SEM分析及粒度分析表明:复合微粉大多处于0.20 μm 以下,化学法制备的样品中以锑白粉为主,高岭土附在锑白粉表面,充分与锑白粉发生物理、化学作用。同时发现,样品600 $^{\circ}\text{C}$ 热处理2h后,粒子结合更加紧密。

关键词:湿化学法;氧化锑/高岭土复合粉体;阻燃

中图分类号:TQ314.24⁺8

文献标识码:A

文章编号:1008-5548(2001)01-0001-04

阻燃剂工业是与燃烧有着密切的关系并随着工业化发展而产生的一种新生的工业体系。阻燃剂是高分子材料加工的重要助剂之一,加入后能使合成材料具有难燃性、自熄性和消烟性。根据阻燃剂与被填充物之间关系的不同^[1],可将其分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂。添加型阻燃剂是在塑料等的成型过程中,通过物理混合分散到塑料制品中的阻燃剂,它一般是固体或液体;反应型阻燃剂则是通过化学反应结合到聚合物分子的主链或支链上的阻燃剂。添加型阻燃剂主要包括锑系阻燃剂、铝系阻燃剂、卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、硼系阻燃剂等,反应型阻燃剂主要包括环氧树脂中间体、聚碳酸酯中间体、聚脂中间体、聚氨脂中间体等。添加型阻燃剂占的比重较大,尤其是用在塑料阻燃中。就产量和用量而言,阻燃剂已成为仅次于增塑剂的塑料添加剂^[2]。近年来,在美国、欧洲、日本的发达国家阻燃剂的增长保持较高的速度,从现在开始,美国、欧洲阻燃剂市场用量将保持3.5%以上的年增长率。另

一方面,由于阻燃剂正向高效、低烟、低毒方向发展,有机卤阻燃剂等的用量将逐年递减,而无机阻燃剂将有大的发展,预计有6%的年增长率。无卤阻燃体系,特别是无卤、低烟、低毒的膨胀型阻燃剂将受到用户的青睐^[3],因此,大力开展性能优异的无卤阻燃剂的研究是非常必要的。 Sb_2O_3 属于添加型阻燃剂,与其它阻燃剂、消烟剂并用,产生协同效应^[1,4]。湿化学方法制备超级氧化物微粉,具有工艺简单、高纯度、粒子分布窄而均匀等优点而被广泛应用于材料制备之中。

本工作的出发点是利用精细处理高岭土在低湿的脱水吸热效应^[5,6],采用湿化学方法制备氧化锑/高岭土复合阻燃微粉,在亚微米和微米级上对二者进行复合,研究复合反应的动力学参数,粒子分布情况,为进步研究二者的协同阻燃效应作基础。

1 实验

1.1 样品的制备

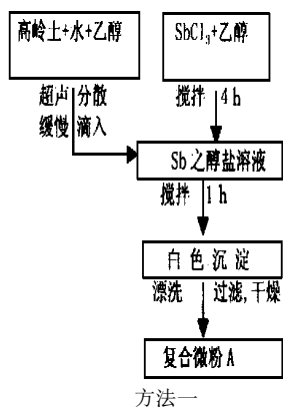
湿化学法制备氧化锑/高岭土复合阻燃微粉的工艺流程如图1所示。方法一是将精细处理的高岭土^[5]按一定比例超声分散于去离子水和乙醇混合溶液中制成悬浮浆液,组成滴加液,将 SbCl_3 溶于无水乙醇搅拌4h后将高岭土悬浮浆液缓慢滴入,边滴边搅拌,两者发生剧烈化学反应,有白烟冒出,放出大量的热量,同时有白色状沉淀生成,经漂洗过滤干燥后即得复合阻燃微粉。方法二与方法一类似,只不过是 SbCl_3 溶液缓慢滴入高岭土悬浮浆液。

1.2 性能测试

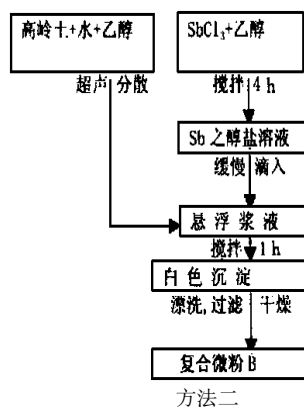
用美国PERKIN-ELEMERTGS-2热重分析仪及美国PERKIN-ELEMER公司的DSC仪进行热分析,扫描速度为10 $^{\circ}/\text{min}$,气氛为空气。粉末形貌是在Leica Stereoscan 440型扫描电镜上进行的;粒度分析是在日本堀场CAPA-700激光光散射粒度分析仪上进行。

收稿日期:2000-08-07

基金项目:广东省重点攻关项目资助(99-019-422288)



方法一



方法二

图1 湿化学法制备复合阻燃微粉的工艺流程

2 结果与讨论

2.1 热分析及动力学参数的确定

图2为样品A和B的TG, DSC曲线。由TG曲线可知, 样品A在TG曲线上有4个失重台阶: 第一台阶自181℃至317℃, 对应着有机溶剂的挥发分解; 第二台阶自325℃至450℃, 对应着高岭土结构的变化^[6](脱结构水和层间水)以及高岭土/氧化锑的化合反应; 第三台阶自460℃至530℃, 对应着两者的复合反应; 第四台阶位于538.4℃至596.9℃, 为氧化锑结构发生变化区域^[7]; 大于596.9℃以后温区, 样品结构趋于稳定。样品B在TG曲线上只有3个失重台阶: 第一个位于400~450℃, 对应着高岭土脱结构水和层间水; 第二个位于461.3~530℃, 对应着高岭土/氧化锑的化合反应; 第三个自538.4℃至590℃, 对应着氧化锑结构的变化; 大于596.9℃以后温区, 样品结构趋于稳定。由单一 Sb_2O_3 的TG曲线来看^[7], 未掺杂 Sb_2O_3 在450~615℃有一失重台阶, 在670℃有增重现象(对应 Sb_2O_3 微粉的熔点)。与单一 Sb_2O_3 的TG曲线相比^[7], 掺杂复合高岭土后, Sb_2O_3 失重温度范围变窄, 即 Sb_2O_3 结构变化在一个较窄温度范围内很快完成, 其熔化温度亦变小(对应增重部分温度)。同时不难看出, 样品A起始失重温度比样品B要低220℃, 且总失重量要多10%, 样品的失重量大, 失重温度范围广。

由DSC曲线可知, 样品A在204~312℃范围内有一大的吸热峰, 在470~562℃以及565~615℃大范围内有放热峰, 样品B在340~500℃以及510~610℃大范围内有放热峰。样品的放热峰范围广, 峰形高。这与TG曲线结果相一致。

根据Freeman-Carroll热分析法^[8], 由TG及

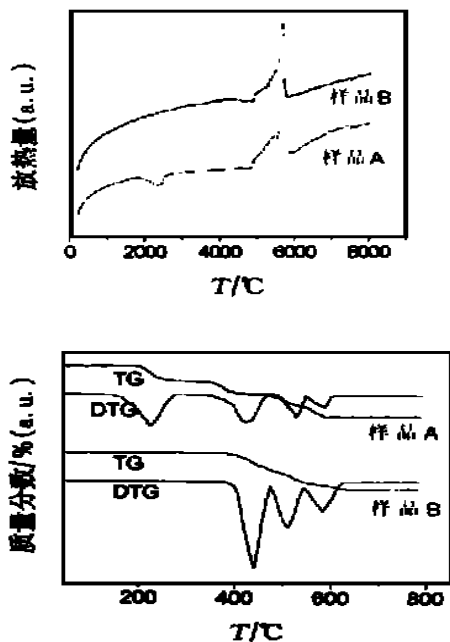


图2 样品的DSC与TG曲线

DSC曲线有关数据, 可以求出复合阻燃微粉动态温度下的化学反应动力学参数。

图3为样品A、B的 $\Delta \lg(d\alpha/dT)/\Delta \lg(1-\alpha)$ 与 $\Delta(1-T)/\Delta \lg(1-\alpha)$ 关系图, 由图3可知, 曲线均过坐标原点, 这表明复合反应的反应级数 $n=0$, 为0级反应。同时可计算得到样品A的活化能 $E=34.16\text{ kJ/mol}$, 样品B的活化能 $E=54.44\text{ kJ/mol}$ 。可见不同的制备工艺其反应活化能有差异, 化学反应进行的难易程度略有不同。化学法制备复合微粉的反应活化能与前文的球磨法相差不大。同样, 据Newkirk^[8], 由TG曲线有关数据, 可得 $\ln K \sim 1/T$ 关系图如图4所示。由曲线截距可得到频率因子, 其中样品A的频率因子为1.005 1, 样品B为1.003 5。

2.2 SEM形貌

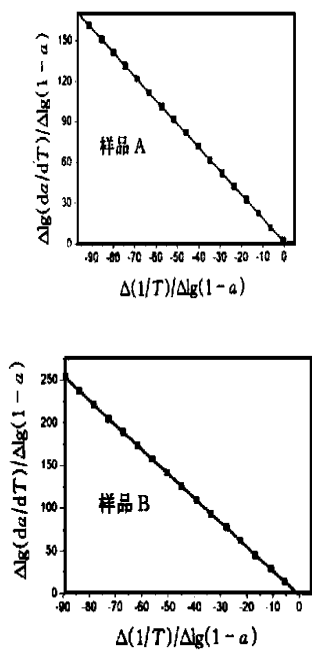


图 3 样品的 $\Delta \lg (d a / d T) / \Delta \lg (1-a)$ 与 $\Delta (1-T) / \Delta \lg (1-a)$ 关系图

图 5 为经 600℃ 热处理 2h 后样品 B 复合粒子 SEM 电镜照片。由图可知,复合粒子由斜方状锑白微粉组成,中间夹以高岭土微粒及二者的化合物,经热处理后,低晶化温度的锑白粉很快晶化生长成粗晶,其粒径远大于高岭土微粒的粒径。样品中以锑白粉为主,高岭土附在锑白粉表面,充分与锑白粉发生物理或化学作用(主要是吸附作用)。

2.3 粒度分布

图 6,7 为样品 B 未热处理(a)和 600℃ 热处理

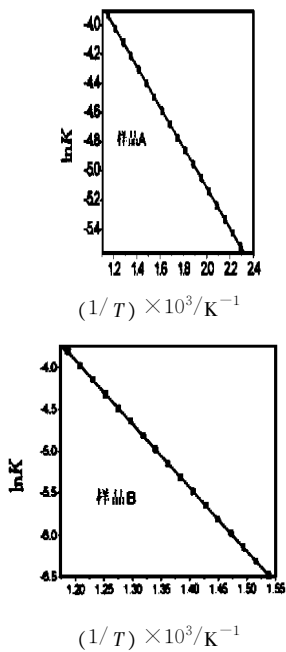


图 4 样品的 $\ln K \sim 1/T$ 关系图

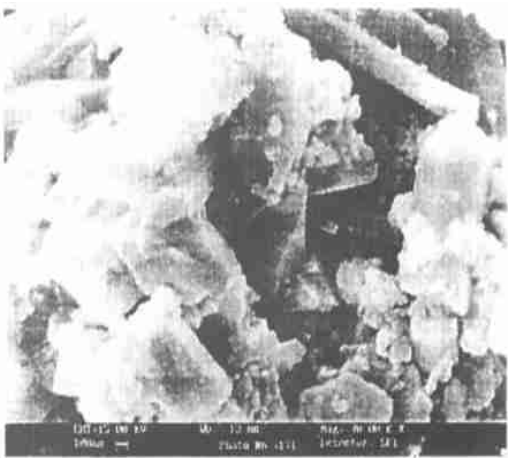


图 5 样品 SEM 电镜照片

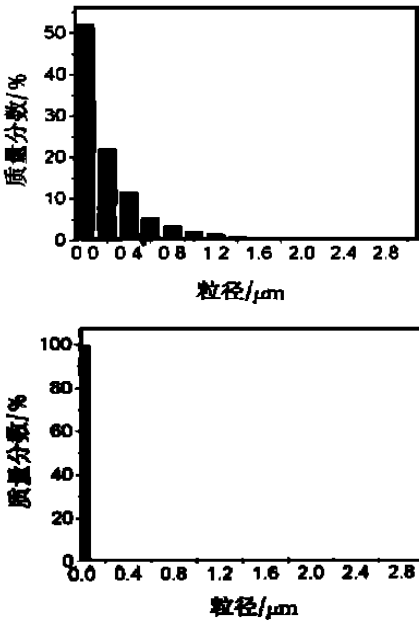
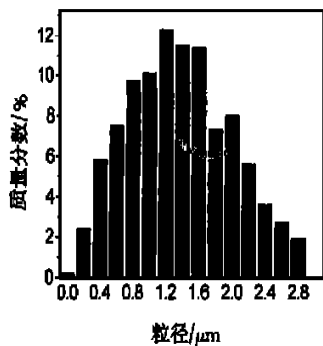


图 6 样品粒子的个数分布

2h(b)的粒子的个数分布与质量分布 d_N 与 d_V 。由个数分布图可知,未热处理的样品的粒度分布范围较广,从 0~0.20 μm 到 2.40~2.60 μm 都有分布;而经 600℃ 热处理 2h 的粒子的粒度分布范围较窄,从 0~0.20 μm 到 0.40~0.60 μm ,且粒度 0.20 μm 以下粒子占 99.4%。总的来说,两种情况的粒子大多处于 0.20 μm 以下,而经热处理了的样品绝大多数处于 0.20 μm 以下。这说明热处理中一定程度的热振动瓦解了样品粒子间松散团聚,同时热处理作用使得粒子结合更致密。由质量分布图可知,未热处理的样品粒子粒度呈对数正态分布,在 0~0.20 μm 至 2.80~3.00 μm 范围内,1.40~1.60 μm 所占比例最大,而两端所占比例小。经 600℃ 热处理 2h 的粒子的粒度分布较为复杂,在整个区间为多峰分布。

整个分布范围内,以 $0\sim 0.20\mu\text{m}$ 区间所占比重例大。热处理后粒子质量分布不连续可归结为热振动对粒子松散团聚及弱键合的破坏,热振动的结果使得粒子趋于某些粒度范围,从而变得更为致密,产生不连续分布。根据 T·艾伦^[9]计算平均粒度的方法,计算出样品 B 未经热处理样品的颗粒的个数平均为 $0.10\mu\text{m}$,经 600°C 热处理 2h 的样品颗粒的个数平均粒径为 $0.32\mu\text{m}$;未经热处理样品的质量平均粒径为 $0.11\mu\text{m}$,经 600°C 热处理 2h 的样品为 $0.21\mu\text{m}$ 。可见经热处理后,热振动在一定程度上瓦解了粒子间松散的团聚和键合,使粒子结合更加紧密。



(a) 未热处理

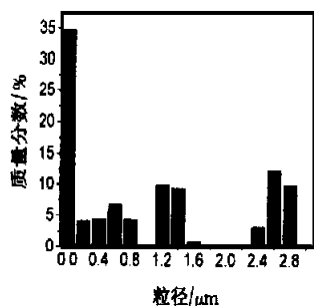
(b) 600°C 热处理 2h

图 7 样品粒子的质量分布

3 结 论

用湿化学法制备了氧化锑/高岭土复合阻燃微粉,样品的失重量大,失重温度范围广,放热峰范围广。复合微粉大多处于 $0.20\mu\text{m}$ 以下,样品中以锑白粉为主,高岭土附在锑白粉表面,充分与锑白粉发生物理、化学作用。经 600°C 热处理 2h 后,样品粒子结合更加紧密。

[参考文献]

- [1] 宋启煌. 锑氧生产及阻燃机理[J]. 广州化工, 1987, (4): 35—39.

- [2] 李巧玲, 欧育湘, 王亚昆, 等. 无卤阻燃剂的研究进展[J]. 化工进展, 1998, 17(5): 40—45.
- [3] Horacek H, Grabner R. Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54: 205—215.
- [4] 姚宝书. 谈氧化锑阻燃剂的性能和发展[J]. 阻燃材料与技术, 1992, (4): 25—28.
- [5] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂, 等. 高岭土精细化处理[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(5): 110—111.
- [6] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂, 等. 焙烧高岭土的相变研究[J]. 光谱实验室, 1998, 15(3): 7—11.
- [7] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂, 等. 超细 Sb_2O_3 微粉的合成与阻燃特性[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(4): 102—106.
- [8] 丁伯龄, 姜胶东. 实用热分析[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990. 138—147.
- [9] 艾伦 T. 颗粒大小测定[M]. 喇华璞, 童三多, 施娟英译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984. 131—139.

Preparation of Ultrafine Antimonide Oxide/Kaolin Composite Powder by Wet Chemical Methods and Characteristics

YIN Li-song^{1,2}, HUANG Gang-ming²,
ZHOU Qi-fa²

(1. Center South University, Hunan Changsha, 410075; 2. Department of Physics, Zhongshan University, Guangdong Guangzhou, 510275, China)

Abstract: Ultrafine Sb_2O_3 powders were prepared by wet chemical methods, the characteristics of the composite powder was studied by TG, DSC, SEM and laser scattering methods. The TG and DSC showed that compared with ball mill method, the lose weight of wet chemical method sample was larger than that of the former; the lose weight temperature scope and exothermic peak temperature scope were also wider than that of the ball mill method sample. The chemical combination reaction active energy of the wet chemical method sample is similar to the ball mill method sample. The SEM analysis and laser scattering analysis showed that the main of the composite powder were smaller than $0.20\mu\text{m}$, oblique square shape Sb_2O_3 were the main composition of the wet chemical method sample; kaolin adhered to the surface of the Sb_2O_3 sample, there were physical and chemical action between the kaolin powder and the surface of Sb_2O_3 . After heated treatment for two hours at 600°C , the sample powder combine closer.

Key words: wet chemical method; antimonide oxide/kaolin composite powder; retarding