

Sb₂O₃ 阻燃超细粉的制备和阻燃特性研究

Preparation and Retarding Characteristics of Nanometre Sb₂O₃ Retarding Ultrafine Powders

尹荔松, 危韧勇 (长沙铁道学院信息工程学院, 长沙 410075)

周歧发, 张进修 (中山大学物理系, 广州 510275)

YIN Li-song, WEI Ren-yong (College of Information Engineering,
Changsha Railway University, Changsha 410075, China)

ZHOU Qi-fa, ZHANG Jin-xiu

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

[摘要] 用三种不同的湿化学方法制备了 Sb₂O₃ 阻燃微粉, 对其阻燃机理进行了探讨, 并采用热分析法及垂直燃烧法对其阻燃特性进行研究。

[关键词] Sb₂O₃; 阻燃微粉; 热分析法; 垂直燃烧法; 阻燃特性

[中图分类号] TB44 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 12-0009-04

Abstract: Ultrafine Sb₂O₃ powders were prepared by three different wet chemical methods; and its retarding mechanism was discussed; and the retarding characteristics were studied by thermal analytical method and vertical burn method.

Key words: Sb₂O₃; retarding ultrafine powders; thermal analytical method; vertical burn method; retarding characteristics

随着有机合成聚合物材料的广泛应用及社会的飞速发展^[1,2], 城市人口的密集化、住宅和办公建筑以及商贸等公用建筑的密集化、高层化, 社会生活和生产领域中火灾的危险因素及发生频率也随之增加。近年来各国火灾造成的损失呈上升趋势。防患于未然, 阻燃剂的开发和应用已越来越引起人们的重视。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^[3], 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、聚酯中间体、聚氨酯中间体等。添加型阻燃

剂占的比重较大, 尤其是用在塑料阻燃中。

Sb₂O₃ 是一种添加型阻燃剂, 主要用于塑料制品 (聚氯乙烯, 聚烯烃, 聚酯) 和纺织织物的阻燃^[4], 也可用于帆布、纸张、油漆、涂料等的阻燃剂及石油化工、合成纤维等的催化剂^[1,3], 亦可用作橡胶、木材的阻燃剂, 搪瓷工业的遮覆剂, 电子工业材料等。作为阻燃助剂的 Sb₂O₃, 其颗粒大小和形态对合成材料性能和阻燃效果影响较大。粒度是 Sb₂O₃ 产品的重要指标, 合成化纤、纺织用品阻燃处理往往要求 Sb₂O₃ 的颗粒大小处于纳米级范围, 粒度细, 达到同样的阻燃效果的 Sb₂O₃ 的用量也越少, 且不会阻塞喷丝孔, 这是纺织品阻燃的关键。我国锑储量占据世界首位, 每年有大量的锑氧或锑锭出口。但我国锑氧生产技术较落后, 生产的产品满足不了国内纺织等工业的精细 (超纯、高白、粒度小且分布均匀) 化需求, 这些生产部门只得靠用高价进口西方国家的加工产品, 让西方工业国家赚取了大量的二次经济效益。因此, 改变我国锑氧的落后生产技术, 研究开发超细高纯高白度的锑氧产品, 有着广泛的社会效益和经济

效益。

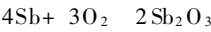
本研究采用三种不同的湿化学方法，探讨 Sb_2O_3 微粉的制备工艺，对 Sb_2O_3 的阻燃机理进行初步分析，并对其阻燃特性进行研究。

1 Sb_2O_3 的制备

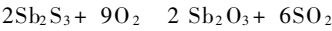
1.1 工业上 Sb_2O_3 制备的方法

工业上 Sb_2O_3 制备的方法主要有^[9]：

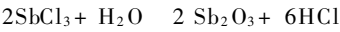
加热条件下金属与氧反应：



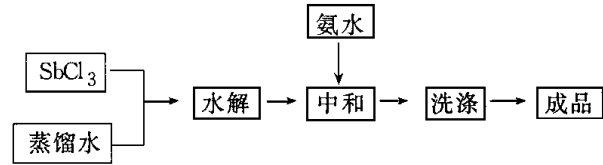
焙烧三硫化二锑矿物法：



三氯化二锑水解法：

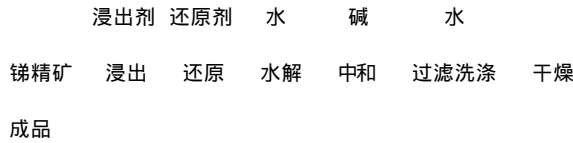


其工艺过程：



用酸式湿法（多用硫酸）从锑精矿直接生产锑氧化法：

其工艺过程：



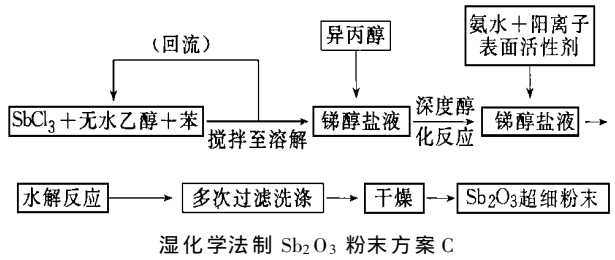
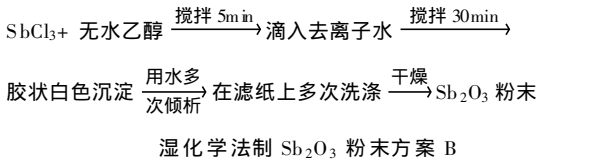
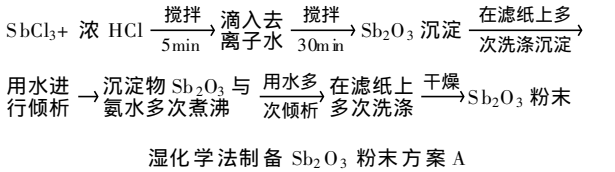
其它：“电解氯化法”等。

以上几种方法中前二种属于干法；后三种属于湿法。目前国内采用较多的是湿法，新近制备 Sb_2O_3 的方法还有等离子体法和胶体沉淀法等。这些方法生产 Sb_2O_3 最大的缺点就是杂质含量过高，白度低，粉末分布不均匀，满足不了精细化生产的要求。

1.2 本工作中超细 Sb_2O_3 微粉的制备方法

本工作采用 SbCl_3 为原料，分别用沉淀法、溶胶-凝胶法制备出 Sb_2O_3 超微粒子。所用化学药品及试剂均为分析纯，采用 A，B，C 三种不同的湿化学方法制备 Sb_2O_3 粉料。方法 A 是将 SbCl_3 粉晶溶于浓盐酸中，磁力搅拌完全溶解后，往溶液中缓慢滴加去离子水，边滴边搅拌，开始时整个反应液为淡黄色稳定溶液，最后有小块状白色沉淀生成，最后白色沉淀越来越多，并发生

聚沉。用水冲洗沉淀，并多次倾析，以除去游离离子杂质。再将沉淀物与氨水多次煮沸去氯离子，然后再用水多次倾析，洗涤过滤，干燥沉淀物，即得 Sb_2O_3 粉末。方法 B 是将 SbCl_3 粉晶溶于无水乙醇中，磁力搅拌充分溶解后，往溶液中缓慢滴入去离子水，并不断搅拌即得胶乳状白色沉淀。然后用水多次倾析，并过滤洗涤，干燥后即得 Sb_2O_3 粉末。方法 C 是将 SbCl_3 粉晶溶入一定比例的乙醇和苯的混合液中，搅拌充分溶解后得透明锑醇液，再向溶液中加入适量异丙醇，使醇化反应进行得更彻底，然后加入少量阳离子表面活性剂，并滴加氨水，使之发生水解反应，得到胶状沉淀，经多次过滤洗涤后干燥，即得白色 Sb_2O_3 超细粉。其工艺流程分别如流程图所示。

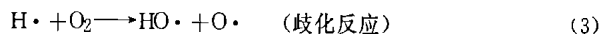
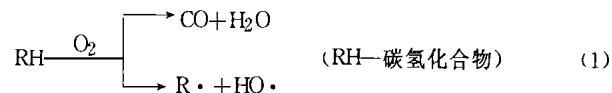


比较 A，B，C 三种方法可知，A 法中要除去沉淀中的氯离子，故而需用氨水多次煮沸，所得沉淀干燥后常因杂质未彻底除去而略带黄色，影响样品白度；B 法要除去样品中无水乙醇等有机物，可采用多次倾析、洗涤等办法，另外干燥时可适当调高干燥温度和延长干燥时间。该法简易方便。C 法制备样品，因为加入了阳离子表面活性剂，因而粉末而且流动性好，此方法可通过控制水解反应的速度来控制反应进程，并进而控制粒子的生长进程。

2 Sb_2O_3 阻燃机理

为明确 Sb_2O_3 的阻燃机理，首先得了解塑料的燃烧条件和过程。塑料的燃烧条件有三个，即来自塑料本身

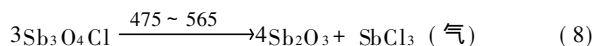
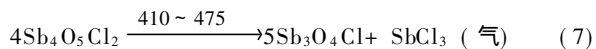
的可燃性气体, 外界的氧气和外热源。塑料燃烧过程的主要反应为^[6]:



当塑料受热分解后, 在氧的参与下产生活泼的自由基 HO·, 它决定着燃烧的速度, 羟基游离基按 (2) 式与 CO 发生反应, 生成的氢游离基与 O₂ 按 (3) 式反应生成 HO·, 再回到 (2) 式反应, 如此 (2), (3) 式反应交替进行, 使连锁反应迅速进行下去。

从以上得知, 为了阻止塑料燃烧, 其基本方法是抑制可燃性气体的发生和隔绝空气中的氧气。

Sb₂O₃ 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^[3,7]。Sb₂O₃ 在燃烧初期, 首先是熔融, 熔点为 655℃, 在材料表面形成保护膜隔绝空气, 通过内部吸热反应, 降低燃烧温度。在高温状态下 Sb₂O₃ 被气化, 稀释了空气中氧浓度, 从而起到阻燃作用^[8]。文献[7]则将 Sb₂O₃ 的阻燃机理归结为隔断热传导和热辐射、壁面效应、与卤系阻燃剂组合的协同效应以及促进不燃性化合物生成等四种原因, 从物理和化学两方面对其阻燃机理作了详尽介绍。文献[8, 9]认为锑-卤体系的协同阻燃机理是: 受热时先释出 HCl, 并生成 SbOCl, 然后 SbOCl 进行热分解, 在吸取大量热的同时生成 SbCl₃。SbCl₃ 在火焰温度下, 分解出 Cl· 游离基, 与火焰中的活性·H、·OH 等结合, 起到抑制火焰的作用。同时 SbOCl, SbCl₃ 蒸汽比重大, 附于物料表面, 起到隔绝空气的作用。并在火焰上空凝结成液滴或者固体微粒, 能量在固体表面被消耗, 使燃烧速度减慢或停止。其反应式表示如下^[10]:



上述反应分步进行, 在 245 ~ 565℃ 时能连续地生成 SbCl₃ (SbX₃), 它一方面能隔绝空气中的氧起到阻燃作用。同时由于产生的 HX (HCl) 又能使塑料燃烧时产

生的自由基链反应终止^[3]。



反应的结果是反应弱的卤素游离基 X· 或烃基游离基 R· 取代了反应性极强的 HO·, 从而使燃烧的连锁反应终止。

3 Sb₂O₃ 的阻燃特性实验分析

阻燃剂的性能测试方法大致可分为两大类^[11]: 一为燃烧实验法, 如垂直燃烧法、水平燃烧法、45°角燃烧法、各种长度的烟道法、纸片法等, 美、英、西德等国各自已形成了一套试验标准; 另一类主要是用于燃烧机理研究的测试方法, 如氧指数测定法、热分析法、量热法、扫描电子显微镜等。其中较常用的有氧指数测定法、热分析法、纸片法、量热法。本工作主要采用热分析法和棉布垂直燃烧法。

3.1 棉布垂直燃烧实验

将 A, B, C 三种方案制备的样品分别溶于酒石酸中, 配成同样浓度的溶液, 然后取出三条 40mm × 100mm 白色棉布条分别在三种溶液中浸泡后晾干, 与未经浸泡的棉布做垂直燃烧实验, 发现未经处理的棉布 42s 完全燃完, A 样品处理后的棉布 171s 秒燃完, B 样品处理的棉布 207s 燃完, C 样品处理的样品 242s 燃完。而且未经处理的棉布燃烧完后为灰色飞扬的灰烬, 而经过阻燃处理的棉布燃烧后是凝重的深黑色灰块, 这凝重而厚的燃烧产物象一层面壁一样隔绝着空气, 使物料燃烧速度缓慢或者停止燃烧。可见 Sb₂O₃ 阻燃剂的加入, 在一定程度上抑制了燃烧的进程, 起到了防火阻燃的作用。用滤纸做垂直燃烧实验, 能得到相类似的结果^[12]。

3.2 热分析实验

由于热分析方法^[11, 13]有快速、重现性好和灵敏的特点, 能提供聚合物材料可燃性方面的基本信息, 因此它是聚合物阻燃性研究的最有用的手段。对于聚合物材料燃烧性特征的评价最广泛应用的热分析技术是热重分析 (TG), 通过它能了解聚合物热分解的基本信息。差热分析 (DTA) 和差示扫描量热法 (DSC) 主要用于观察聚合物分解前和分解时热效应的变化, 也用得较多。

本工作采用 TG 和 DSC 分析三种方法制备样品的热行为, 样品热分析是在 PERKIN-ELMEK TGS-Z 型热重分析仪及 DTA-1700 型差热仪上进行, 扫描速度为 10℃/min, 气氛为氮气。图 1 及图 2 为 Sb₂O₃ 粉末的差

示扫描量热分析 (DSC) 及热重分析 (TG) 曲线。从图 1 可以看出, 用 A 法制备的样品只在 Sb_2O_3 熔点附近

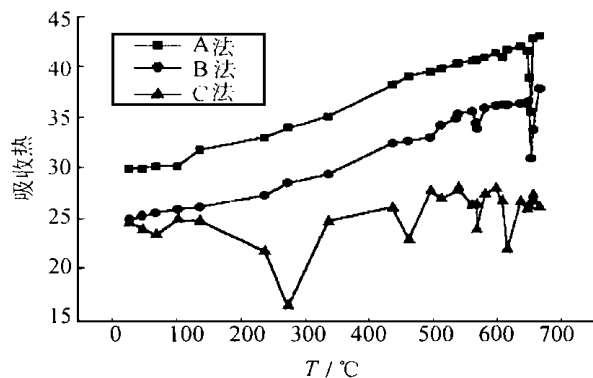


图 1 Sb_2O_3 微粉的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of Sb_2O_3 powders prepared by different wet chemical methods

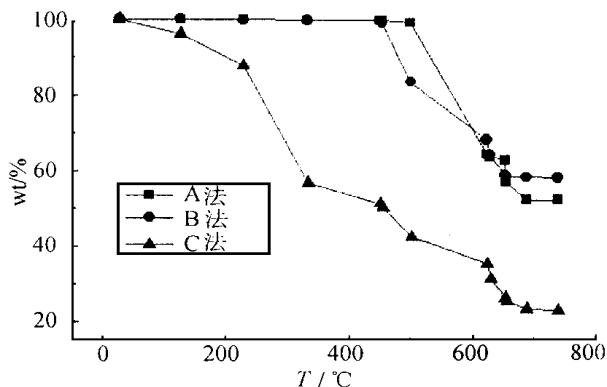


图 2 Sb_2O_3 微粉的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of Sb_2O_3 powders prepared by different wet chemical methods

(656.7 °C) 有吸热峰, 以 B 法制备的样品在熔点附近 (658.7 °C) 有吸热峰, 此外, 570 °C 附近亦有一较小的吸热峰。而以 C 法制备的样品, 在 276.2 °C, 464.8 °C, 515.1 °C, 572 °C 以及 619.8 °C 等位置附近有吸热峰。这是因为 C 法制备样品过程中添加了阳离子表面活性剂, 故而表现出优异的性能: 降低粉料熔点 (从 657 °C 降到 619.8 °C), 并在低温部分有多个吸热峰, 可以吸收物料燃烧时时释放的热量, 降低物料表面温度、阻止物料燃烧。而从热重分析曲线可知, A 法制备的样品只有一个失重台阶 (550 ~ 750 °C), B 法制备的样品在 DSC 曲线两个吸热峰对应温度范围内有 2 个明显失重台阶 (450 ~ 600 °C, 600 ~ 750 °C), C 法样品有 3 个明显失重台阶 (200 ~ 400 °C, 400 ~ 600 °C, 600 ~ 800 °C) 分别对应于 DSC 曲线上的三个大吸热峰。由以上可知, C 法制备的样品在较大的温度范围内存在较强的吸热峰, 有效地提高了产品的阻燃效果。

4 结论

采用三种不同的湿化学方法成功地制备 Sb_2O_3 超细材料。采用 TG, DSC 等热分析分析了材料的阻燃特性及热分解的基本信息。用棉布垂直燃烧法检验了其阻燃效果。实验中合成的胶溶状阻燃剂, 可非常方便地应用到工业生产以及日常生活中去, 若投产应用, 可望有效地防止火灾的发生, 极大地保护人民的生命财产安全。另外, 有关纳米复合微粉阻燃剂的研制工作正在进行之中。

参考文献

- [1] 李正元. 无机阻燃剂的开发和应用新进展, 阻燃材料与技术, 1990, (2): 35.
- [2] 张志新. 阻燃剂发展展望, 阻燃材料与技术 1995, (6): 5.
- [3] 宋启煌. 锑氧生产及阻燃机理. 广州化工, 1987, (4): 35.
- [4] 于永忠, 吴启鸿, 葛世成等. 阻燃材料手册. 北京: 群众出版社, 1991. 1.
- [5] 合成材料助剂手册, (第三版) 1985: 546.
- [6] 化学工业, (日), 1978, 29 (5): 36.
- [7] 姚宝书, 谈氧化锑阻燃剂的性能和发展. 阻燃材料与技术, 1992, (4) 25.
- [8] 陆伟, 谢萍华. 纸的阻燃技术. 阻燃材料与技术, 1993, (1): 6.
- [9] Y. R. Knanna, and E. M. Pearce. Flame-Retardant Polymeric Materials Vol. 2 Edited by M. Iewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, Plenum Press, 1978, 43.
- [10] 周菊兴等. 不饱和聚脂树脂. 1981, 157.
- [11] 骆介禹. 阻燃性能测试方法概述, 阻燃材料与技术, 1989, (2): 1.
- [12] 尹荔松, 周歧发等. 超细 Sb_2O_3 微粉的合成与阻燃特性. 中山大学学报论丛, 1998, 37 (4): 102.
- [13] 乐启发, 许承威, 方征平. 聚乙烯燃烧和阻燃的热分析研究. 高分子学报, 1993 (1):

致谢: 本工作得到广东省重点攻关项目资助 (编号: 99-019-422288)。

[作者简介] 尹荔松 (1971-), 男, 助教, 硕士, 主要从事纳米材料制备及其特性研究工作。联系地址: 长沙铁道学院信息工程学院, 长沙 (410075)