

氧化锑/高岭土复合阻燃微粉的球磨法制备及特性研究

Study of the Preparation and Characteristics of Ultrafine Antimonide-oxide/ Kaolin Composite Powder

尹荔松 (中南大学铁道校区信息院, 长沙 410075)

周歧发 (中山大学物理系, 广州 510275)

YIN Li-song

(College of Information Engineering, Central South University, Changsha 410075, China)

ZHOU Qi-fa (Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

摘要: 用球磨法制备氧化锑/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, 激光光散射粒度分布仪分析了粒子的分布情况。结果表明, 高岭土结构变化的起始温度降低, 高岭土与氧化锑的化合反应在一个较窄的温度范围内进行。掺杂高岭土量大时, 化合反应的活化能 E 变小, 频率因子 A 变大, 复合反应为 0 级反应。

关键词: 球磨法; 复合; 阻燃微粉

中图分类号: TB44 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 01-0028-03

Abstract: Ultrafine Sb_2O_3 powders were prepared by ball mill methods; the characteristics of the composite powder was studied by TG, DSC and laser scattering methods. The results show that the beginning temperature of kaolin structure variation becomes low; the beginning temperature of kaolin structure variation is also changed with the quantity of Sb_2O_3 in the composite powder. The chemical combination reaction of Sb_2O_3 and kaolin is proceeded at a narrow range of temperature. To Sb_2O_3 , when the quantity of kaolin in the composite powder is large, the active energy E of the chemical combination reaction becomes small, the frequency factor A value becomes large, and the composite reaction is 0 grade reaction.

Key words: ball mill method; composite; retarding ultrafine powders

自从 20 世纪 30 年代发现锑氧与有机卤素有协同阻燃效果以来, 许多国家特别是工业发达国家对锑阻燃剂进行了大量的开发和应用研究。我国在阻燃技术研究方面起步较晚, 60 年代才开始应用于工业上。目前国内能供给阻燃技术用的锑系阻燃剂, 大多为传统的锑白产品, 市售价格低廉, 精细的锑阻燃剂产品尚处于空白状态。研究廉价而性能优良的复合锑系阻燃剂的制备有着现实意义。

本工作的出发点是利用精细处理高岭土 (廉价) 在低温的脱水吸热效应^[1,2], 采用球磨方法制备氧化锑/高岭土复合阻燃微粉, 并用 TG, DSC 等手段对复合阻燃微粉的阻燃特性进行了研究, 以期制备价廉物美的阻燃助剂。

1 实验

1.1 样品的制备

将精细处理的高岭土^[2]按表 1 所示配方与湿化学法制发的氧化锑微粉^[3]混合后置于水中超声分散混合后制成浆液, 放在行星球磨机上球磨 6h, 球磨转速为 150r/min。球磨后将浆液倒于培养皿中, 放在烘箱 120 干燥 8h, 即得白色复合微粉。

表 1 球磨法制备氧化锑/高岭土复合阻燃微粉的配方

Table 1 The composition of kaolin and Sb_2O_3 composite powder prepared by ball mill

配方号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{g}$	9	8.5	8	7	6	5	4	3	2	1
高岭土/g	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8	9

1.2 性能测试

用美国 PERKIN-ELMRTGSTGS-2 热重分析仪及美国 PERKIN-ELMER 公司的 DSC 仪进行热分析,扫描速度为 10DEG/MIN,气氛为空气,粒度分析是在 Horiba CAPA-700 激光光散射粒度分析仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 热分析及动力学参数的确定

图 1 为 2 号样品和 3 号样品的 TG, DSC 曲线。由 TG 曲线可知, 3 号样品在 227.1~409.9 有一失重台阶。在 451.3~522 为第二失重台阶。在 570 附近有增重现象(对应 Sb_2O_3 熔化温度), 尔后曲线趋于平坦。2 号样品在 TG 曲线上有两个失重台阶分别位于 312~441, 457~519。在 576.9 附近有增重现象(对应 Sb_2O_3 熔化温度) 尔后曲线趋于平坦。由单一 Sb_2O_3 的 TG 曲线来看^[1,3], 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)。由单一高岭土 TG 曲线来看^[4], 有一明显失重台阶位于 310~440, 对应于高岭土结构变化(脱结构水和层间水)。同时不难看出, Sb_2O_3 的含量影响着高岭土脱结构水和层间水的起始温度, Sb_2O_3 含量越多, 高岭土结构变化的起始温度越低。复合样品上的第二个台阶对应于高岭土与氧化锑分子间的键合反应以及氧化锑结构的变化。与单一 Sb_2O_3 TG 曲线相比^[1,3], 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)。综合上述分析可知, 掺杂复合后, 阻燃微粉可在较低温度抑制火灾的蔓延。

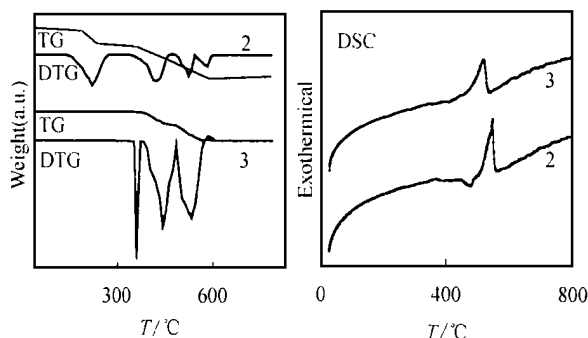


图 1 样品的 TG 曲线及 DSC 曲线

Fig. 1 The TG and DSC curves of the powders

由 DSC 曲线可知, 3 号样品在 400~525 范围内有一大的放热峰, 2 号样品在 285.2~510 以及 515~560 大范围内有放热峰, 后一个放热峰高而宽, 可以将材料表面燃烧热以热能形式释放并随空气带走,

从而降低其表面能和表面温度, 达到防火阻燃的目的。

由 TG 及 DSC 曲线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^[5]。由 TG 曲线, 对一化学反应, 由阿仑尼乌斯方程取对数形式有:

$$\ln K = \ln A - E/RT \quad (1)$$

式中 K 为反应速度常数, E 是活化能, A 为频率因子, R 是气体常数, T 为反应温度。

定义 a 为失重率, 有:

$$a = W / W \quad (2)$$

式中 W 是最大失重量, W 是 $T(t)$ 时的失重量。由质量作用定律作数学变换得:^[5]

$$\lg (da/dT) / \lg (1-a) = -E/4.575 [(1/T) / \lg (1-a)] + n \quad (3)$$

上式中 n 为反应级数, 作 $\lg (da/dT) / \lg (1-a)$ 与 $(1/T) / \lg (1-a)$ 关系图, 从斜率可求 E , 截距为 n 。图 2 为 2 号, 3 号样品的 $\lg (da/dT) / \lg (1-a)$ 与 $(1/T) / \lg (1-a)$ 关系图, 由图 2 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。2 号样品的活化能 $E=49.31\text{kJ/mol}$, 3 号样品的活化能 $E=33.89\text{kJ/mol}$ 。可见掺杂量亦控制着反应活化能, 掺杂量(高岭土)多时, 降低了反应的活化能, 使复合反应易于进行。

据 Newkirk 法^[5], 由式(5)经数学变换可得 $\ln K$ $1/T$ 关系图如图 3 所示。由曲线的截距可得到频率因子的对数形式 $\lg A$, 其中 3 号样品的频率因子为 1.0049, 2 号样品为 1.0036。

2.2 粒度分布

图 4, 5 为 6 号、9 号样品粒子的数均分布与重均分布。由数均分布图可知, 两个样品粒子分布范围均窄而集中。且大多处于 $0.20\mu\text{m}$ 以下区间。相比而言 6 号样品处于 $0.20\mu\text{m}$ 以下区间的数量多些。由重均分布图可知, 9 号样品分布分为两个区: $2.80\sim3.00\mu\text{m}$ 为大粒子区间, 占 19.2%。 $0\sim1.60\mu\text{m}$ 为第二区间, 在第二区间内, 粒子呈类正态分布, 最大比例处于 $0.60\sim0.80\mu\text{m}$ 区间。6 号样品亦分为两个区: $2.40\sim2.60\mu\text{m}$ 为大粒子区间, 占的比重较小, 仅 2.5%; $0\sim2.00\mu\text{m}$ 为第二区间, 在第二区间, 其分布较为复杂, 以 $0\sim1.20\mu\text{m}$ 区间所占的比例最大。

文献 [6] 中:

$$dN = \sum x \cdot d\phi \sum d\phi \quad (9)$$

式中 x 为区间内颗粒平均大小, $d\phi$ 为相应区间的百分率。由式(9)计算出 6 号样品颗粒的数均平均大小为 $0.17\mu\text{m}$, 9 号样品颗粒的数均平均大小为 $0.23\mu\text{m}$ 。粒子的重均平均大小可由下式计算:

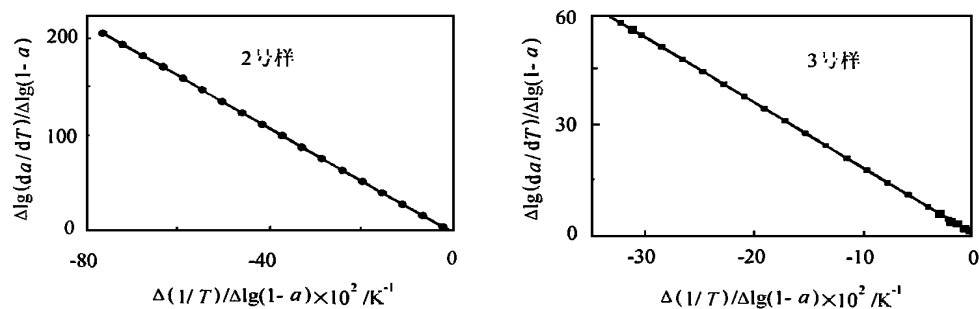


图2 样品的 $\lg(da/dT)/\lg(1-a)$ 与 $(1/T)/\lg(1-a)$ 关系图

Fig. 2 The curve $\lg(da/dT)/\lg(1-a)$ versus $(1/T)/\lg(1-a)$

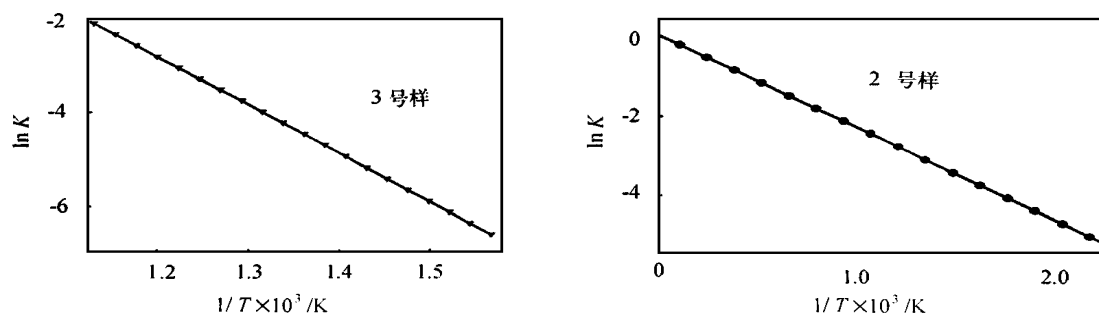


图3 样品的 $\ln K - 1/T$ 关系图

Fig. 3 The $\ln K - 1/T$ curve of the powders

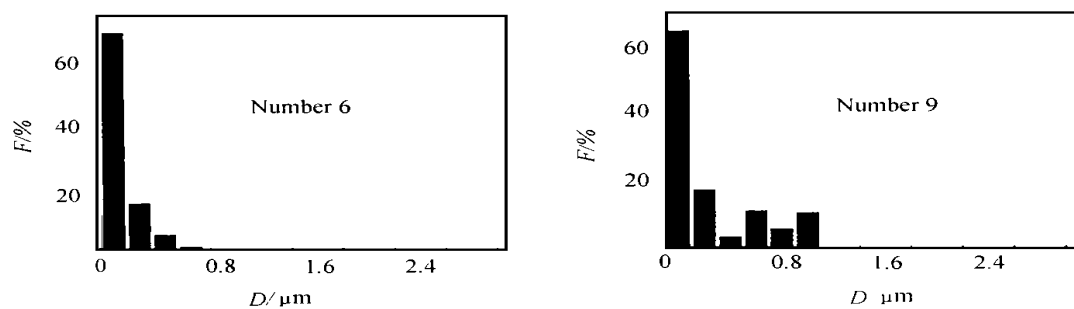


图4 样品粒子的数均分布

Fig. 4 The specimen powder distribution by number

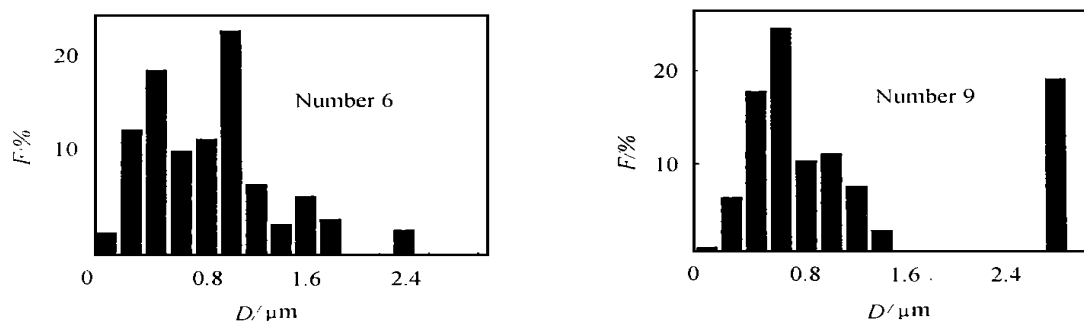


图5 样品粒子的重均分布

Fig. 5 The specimen powder distribution by volume

(下转第 33 页)

另外, 实验中还发现 ZnS Cu 纳米微粒的激发强度明显的比 ZnS Mn 纳米微粒的激发强度大。这是因为在 ZnS Mn 纳米微粒中仅有一种辐射复合, 但在 ZnS Cu 纳米微粒中却有二种辐射复合, 因而 ZnS Cu 纳米微粒的激发强度比 ZnS Mn 纳米微粒的激发强度大。

3 结论

使用微乳液法成功地制备出粒径为 3.0 ~ 5.0nm 的 ZnS Cu 纳米微粒。微粒尺寸均一, 晶体结构为立方晶型。由于量子尺寸效应的作用, 吸收峰和激发峰的位置相对于体材料 ZnS 均发生蓝移。发射光谱结果表明 Cu²⁺ 进入到纳米 ZnS 基质中的 Zn²⁺ 格位上, 并作为绿色发光中心存在。

参考文献

[1] Rama K M V, Friesner R A. J Chem Phys, 1991, 95: 8309.
[2] Huang H H, Yan F Q, Kek Y M, et al. Langmuir, 1997, 13: 172.
[3] Spanhel L, Hnase M, Weller H, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109: 5649.

* * * * *

(上接第 30 页)

$$X=\sum XdN/\sum X^2dN$$

(10)

式中 dN 为某一区间的粒子数。由式 (10) 计算得到 6 号样品的重均平均粒子大小为 $0.22\mu\text{m}$, 9 号样品为 $0.27\mu\text{m}$ 。可见不论粒子的数均粒径大小还是重均粒径大小, 6 号样品都要小些。

3 结论

用球磨法制备了氧化锑/高岭土复合阻燃微粉。经复合后, 高岭土结构变化的起始温度降低, 在较低的温度区间进行脱结构水和层间水, 复合粉中 Sb₂O₃ 的含量的多少亦影响高岭土结构变化的起始温度。高岭土与氧化锑的化合反应在一个较窄的温度范围内进行。与单一的 Sb₂O₃ 相比, 复合微粉中 Sb₂O₃ 的结构变化在一个较窄的温度范围内很快完成, Sb₂O₃ 的熔化温度亦变小。对 Sb₂O₃ 而言, 掺杂高岭土量大时, 化合反应的活化能 E 变小, 频率因子 A 变大, 复合反应为 0 级反应。复合微粉大多处于 $0.20\mu\text{m}$ 以下, 增加球磨时间可望增强复合反应程度。

[4] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, et al. Phys Rev Lett, 1994, 72: 416.
[5] 固体发光 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1976.
[6] Fisher A G. J Electrochem. Soc, 1963, 110: 733.
[7] Que Wenxiu, Zhou Y, Lam Y L, et al. Appl Phys Lett, 1998, 73: 2727.
[8] Khosravi A A, Deshpands S K, Bhagwat U A, et al. Appl Phys Lett, 1995, 67 (18): 30.
[9] 李丹, 刘俊业, 孟继武, 等. 发光学报, 1998, 19 (1): 85.
[10] Rossetti R, Hull R, Gibson J M, et al. J Chem Phys, 1985, 1: 552.
[11] Shionoya S. Luminescence of Inorganic Solids [M]. edited by Goldberg P, Academic, New York, 1966, 229.
[12] Curie D. Luminescence in Crystals, Methuen & Co, London, 1963, 114.
[13] Peka P, Schulz H. J Physical B, 1994, 193: 57.

收稿日期: 2000-06-05; 修订日期: 2000-10-20

作者简介: 张韵慧 (1945-), 女, 天津大学材料学院教授。先后主持和完成了多项省、部级科研项目, 获得省、部级科技进步奖三项。联系地址: 天津大学材料学院 (300072)

本文编辑: 解宏

参考文献

[1] 尹荔松, 危韧勇, 周歧发等. Sb₂O₃阻燃超细粉的制备和阻燃特性研究 [J]. 材料工程, 1999, 12: 9-12.
[2] 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.
[3] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂等. 超细 Sb₂O₃ 微粉的合成与阻燃特性 [J]. 中山大学学报论 (自然科学版), 1998, 37 (4): 102-106.
[4] 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.
[5] 于伯龄, 姜胶东编著. 实用热分析 [M]. 纺织工业出版社, 1990: 138-147.
[6] T. 艾伦著. 喇华璞, 童三多, 施娟英译. 颗粒大小测定 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社. 1984, 8

致谢: 感谢广东省重点攻关项目资助 (99-019-422288), 同时感谢中山大学测试中心林木良老师在热分析方面给予的热情指导。

收稿日期: 2000-05-10

作者简介: 尹荔松 (1971-) 男, 助教, 硕士, 主要从事无机非金属材料制备及其性能研究方面的工作。联系地址: 中南大学铁道校区信息院 (410075)。

本文编辑: 杨雪