

文章编号: 1000-324X(2006)04-0815-06

固相反应合成超细硼酸锌阻燃剂

胡云楚^{1,2}, 吴志平², 孙汉洲¹, 周莹¹, 刘元²

(1. 中南林业科技大学理学院, 株洲 412006; 2. 中南林业科技大学工业学院, 长沙 410004)

摘 要: 常规方法制备硼酸锌存在除杂和蒸发团聚问题, 无法满足制备纳米硼酸锌的需要. 研究了利用氧化锌和硼酸固相反应制备超细硼酸锌阻燃剂的方法. X 射线衍射、扫描电镜和能谱分析表明, 利用氧化锌与硼酸在研磨中通过固相反应形成的硼酸锌属于无定形结构. 灼烧成炭试验表明, 氧化锌与硼酸的物质的量之比为 1:1 时制备的硼酸锌阻燃处理杨木粉的灼烧成炭率为 38.9%, 高于对照的 22.7%. 硼酸锌与聚磷酸铵之间存在复合效应, 硼酸锌的质量分数为 50% 时, 阻燃杨木粉的灼烧成炭率高达 44.5%, 复合效应为 22.2%. 固相反应是制备盐类纳米粒子的有效方法之一.

关 键 词: 固相反应; 超细硼酸锌; 阻燃剂.

中图分类号: S782, TQ128 **文献标识码:** A

1 引言

硼酸锌是一种新型高效无机阻燃剂^[1]. 它在 250°C 以上仍能保留结晶水, 热稳定性好, 既能阻燃, 又能抑烟, 并能消灭电弧, 因此被广泛应用于各种纤维、树脂、橡胶制品、电器绝缘材料、电线、电缆、防锈漆等方面的阻燃^[2]. 硼酸锌的组成随着合成工艺条件的不同而变化, 它的组成有 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等. 硼酸锌的合成方法很多, 常用的方法有: (1) 以氢氧化锌和硼酸为原料合成; (2) 以锌盐和硼砂为原料合成; (3) 以氧化锌和硼酸为原料合成; (4) 以锌盐、硫酸和硼砂为原料合成; (5) 氧化锌、硫酸、硼砂为原料合成^[2,3]. 在这些合成方法中, 都存在需要除去过量酸碱和氯化钠、硫酸钠杂质的问题, 在溶剂蒸发和干燥中还存在结晶和团聚问题, 无法满足纳米级硼酸锌的制备需要^[4].

杨树适应性强、分布广、早期速生, 杨木纹理细致均匀、材质较软、易干燥、加工性能好, 在木材工业中, 主要用于锯材、单板、胶合板、家具、包装箱、火柴杆等方面. 目前我国杨树人工林面积为 $6.66 \times 10^8 \text{m}^2$, 超过其他国家杨树人工林面积的总和^[5]. 因此, 杨木将成为我国室内装饰及家具用木材的主要来源, 杨木阻燃处理技术的研究迫在眉睫.

为此, 本文利用氧化锌和硼酸的固相反应制备超细硼酸锌阻燃剂, 并以杨木粉为对象研究它的阻燃性能, 为溶解性较大的盐类纳米粒子的合成探索一条新途径.

收稿日期: 2005-07-04, 收到修改稿日期: 2005-09-05

基金项目: 国家自然科学基金 (30471358); 湖南省自然科学基金 (03JJY3063)

作者简介: 胡云楚 (1960-), 男, 博士, 教授. E-mail: hucsfu@163.com

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

D/Max2500PC18kW 转靶 X 射线衍射仪、Sirion200 场发射扫描电镜、GENEIS60S 能谱仪、KSW 电阻炉温控制器、5-12 型箱式电炉、100mL 玛瑙研钵、30mL 瓷坩埚、坩埚架。

硼酸、氧化锌均为国产分析纯试剂。

杨木粉: 5 株 16 年生中汉 -17 杨人工林杨木采自湖南省汉寿县围堤湖林场, 在 1.3m 以上每隔 2m 截取 1 个圆盘, 每株取 4 个圆盘, 60°C 干燥 6h 后用植物粉碎机粉碎成 40 目以下的杨木粉。

2.2 硼酸锌的固相合成

按一定物质的量分数称取氧化锌和硼酸, 分别置于 100mL 玛瑙研钵中研磨 30min, 然后将研磨后的氧化锌和硼酸混合后再研磨反应 30min 以上。制得不同组成的超细硼酸锌。

2.3 阻燃木粉的灼烧成炭实验

用电子天平称量 0.100g 阻燃剂和 0.900g 杨木粉, 装入已恒重的坩埚中充分混合均匀; 同时称量一个 1.000g 的杨木粉空白样, 做对照实验。将坩埚用坩埚架放入已恒温 400°C 的箱式电阻炉里灼烧 30min。取出, 冷却至室温, 用电子天平称量, 记录灼烧成炭量。

3 结果和讨论

3.1 硼酸锌的合成和表征

硼酸锌的溶解性远远大于氧化铝、氧化铁。溶解性较小的氧化物或氢氧化物的纳米粒子既可以用液相反应制备也可以用气相反应制备, 已有许多成功的报道^[6~10]。但溶解性较大且由多种元素构成的盐类纳米粒子, 既难用气相反应制备也难用液相反应制备。然而在固相反应研磨中, 处于固相氧化锌微粉棱角位的锌离子和处于固相硼酸微粉棱角位的硼酸分子, 优先接触并在研磨力的作用下反应形成硼酸锌超细微粒, 为获得超细硼酸锌提供了可能。由氧化锌和硼酸经固相反应合成超细硼酸锌阻燃剂的化学反应为:



固相反应合成的超细硼酸锌阻燃剂通常是多种组成、多种晶相的复合体。不同组成和晶形的硼酸锌, 受热时将在不同温度下失水和发挥阻燃作用, 因此, 在阻燃过程中具有复合阻燃效应。在硼酸锌的众多合成方法中, 利用氧化锌和硼酸固相合成超细硼酸锌阻燃剂, 不存在除杂等麻烦工序, 没有溶剂蒸发带来的团聚问题, 是一种极其简便的制备盐类纳米粒子的方法。同时, 通过固相研磨所获得的微粒表面没有吸附溶剂和表面活性剂, 具有较高的表面活性。

对固相反应方法制备的超细硼酸锌进行了 X 射线衍射分析, 结果见图 1, 所有尖锐的高峰对应于氧化锌晶粒和硼酸晶粒, 没有硼酸锌晶粒的相关特征峰。根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda / (B_{1/2} \cos\theta)$ 分析, 晶粒大小反比于半峰宽, 尖锐峰对应于较大的晶粒; 晶粒 <10nm 时, 衍射峰显著宽化^[11]。X 射线衍射谱图中不出现硼酸锌特征峰, 表明固相反应方法研磨制备的硼酸锌属于无定形结构。X 射线衍射分析表明, 氧化锌和硼酸在玛瑙研钵中固相研磨 30min 后, 硼酸晶粒粒径 <40nm, 氧化锌晶粒粒径 <37nm, 远小于硼酸、氧化锌分别研磨

同样时间后的粒径. 这表明, 硼酸与氧化锌之间的固相反应对于硼酸和氧化锌粒径的减小具有促进作用.

对固相反应方法制备的超细硼酸锌进行了扫描电镜和 X 射线光电子能谱分析, SEM 图片列于图 2. 扫描电镜和能谱分析表明, 固相反应方法制备的硼酸锌为无定形结构; 以摩尔比为 1:1 的硼酸与氧化锌为原料进行固相反应时, 还有过量的氧化锌以晶体形式存在, 晶粒直径在 50~200nm 范围.

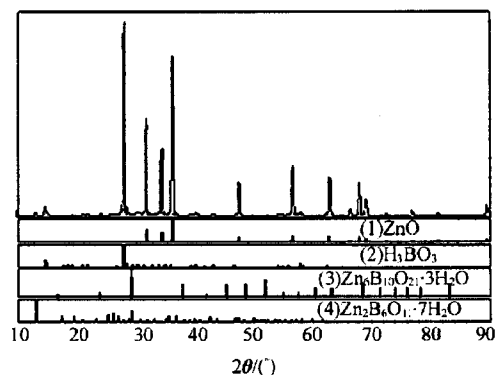


图 1 超细硼酸锌的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the nano zinc borate

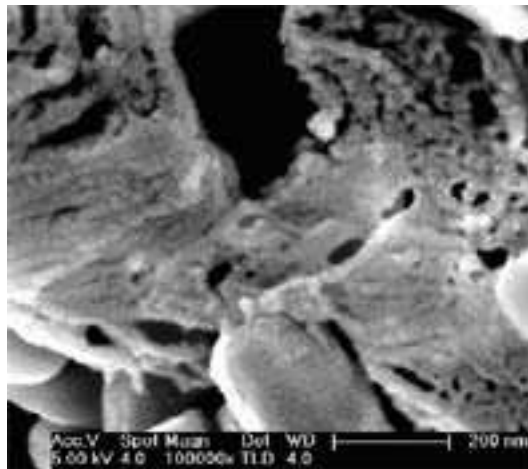


图 2 超细硼酸锌的 SEM

Fig. 2 SEM photograph of the nano zinc borate

3.2 灼烧残重曲线

取 0.100g 超细硼酸锌 (ZnO 与 H_3BO_3 摩尔比为 2:1) 和 0.900g 杨木粉在坩埚中充分混合均匀后, 置于已在指定温度下恒温的箱式电阻炉中灼烧 30min, 测定阻燃木粉的灼烧残重率. 同时用空白杨木粉做对照实验. 通过灼烧试验研究了超细硼酸锌阻燃处理杨木粉和空白杨木粉在不同灼烧温度下的残重率关系, 结果列于图 3.

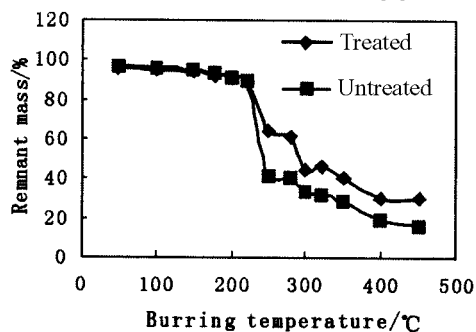


图 3 硼酸锌阻燃杨木粉的灼烧残重曲线

Fig. 3 Curve of the remnant mass after burning test of the poplar wood powder treated by zinc borate as fire retardant

- ◆ - Fire retardant treated poplar wood powder;
- ■ - Raw poplar wood powder

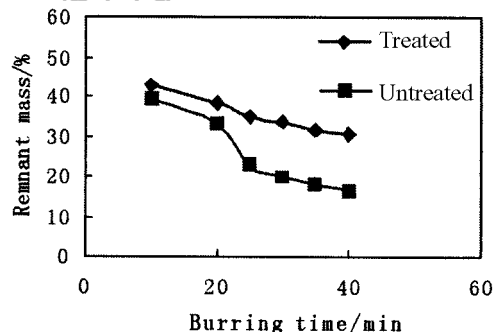


图 4 灼烧时间对杨木粉残余质量的影响

Fig. 4 Effects of burning time on the remnant mass of the poplar wood powder

- ◆ - Fire retardant treated poplar wood powder;
- ■ - Raw poplar wood powder

由图 3 可见, 杨木粉的灼烧失重曲线明显分为 3 个阶段. 杨木粉在 200°C 以前没有燃

烧,只是失去吸附水或部分结构水.在 200℃ 杨木粉开始分解生成可燃性气体,发生剧烈燃烧反应,质量迅速减少.280℃ 以后主要是炭的煅烧阶段,失重速率相对平缓,400℃ 以后残留物质量逐渐趋于平稳^[12,13].

由图 3 也同时看出,200℃ 以前空白杨木粉残重率曲线在超细硼酸锌阻燃处理杨木粉残重率曲线的上方,表明 200℃ 以前超细硼酸锌阻燃处理杨木粉失重大于空白杨木粉,说明此时阻燃剂促进了杨木粉的分解.两条曲线在 250℃ 左右出现交叉.250℃ 以后,阻燃杨木粉残重率曲线在空白杨木粉残重曲线的上方,表明 250℃ 以后超细硼酸锌阻燃处理杨木粉失重小于空白杨木粉,说明超细硼酸锌催化杨木粉分解形成了较多的木炭,对火灾的蔓延具有抑制作用.

相对而言,在 350~500℃ 温度区间内,灼烧残重率曲线比较平稳,而且阻燃木粉与对照样之间的残重率差值也比较平稳.因此,用在此温度范围的灼烧残重率(或成炭率)来评价阻燃剂的阻燃性能是比较合理的.

3.3 灼烧时间的选择

取 0.100g 超细硼酸锌(ZnO 与 H_3BO_3 摩尔比为 2:1)和 0.900g 杨木粉在坩埚中充分混合均匀后,置于已恒温 400℃ 的箱式电阻炉中灼烧一定时间,测定阻燃处理杨木粉的灼烧残重率.同时用空白杨木粉做对照实验.通过灼烧试验研究了超细硼酸锌阻燃处理杨木粉和空白杨木粉的灼烧时间与灼烧残重率的关系,结果列于图 4.

图 4 中,两曲线的间距对应于阻燃处理杨木粉与空白杨木粉的灼烧残重差值.灼烧时间 <25min 时,两条曲线的间距有一个由小到大的变化过程,表明阻燃处理杨木粉与空白杨木粉的灼烧残重差值有一个由小到大的变化;但是,灼烧时间 >25min 后,阻燃处理杨木粉与空白杨木粉的两条灼烧残重曲线趋于平行,灼烧残重的差值趋于稳定.因此,可以用灼烧 30min 的成炭量相对差值作为不同阻燃剂的阻燃性能的评价标准.

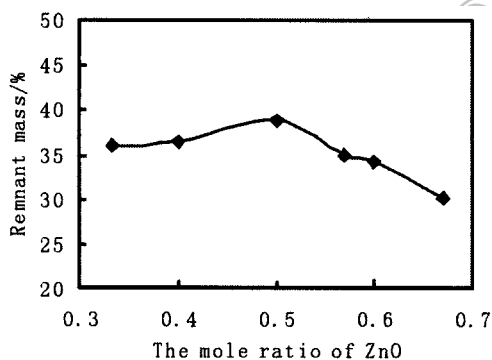


图 5 硼酸锌组成对杨木粉成炭率的影响

Fig. 5 Effects of the composition of nano zinc borate on the charcoal ratio of the poplar wood powder treated by nano zinc borate as fire retardant

3.4 硼酸锌组成对阻燃性能的影响

分别按物质的量之比为 1:1、1:2、2:1、3:2、2:3、4:3 准确称取氧化锌和硼酸,通过固相反应制备 0.100g 硼酸锌,再分别与 0.900g 杨木粉在坩埚中充分混合均匀,用坩埚架置

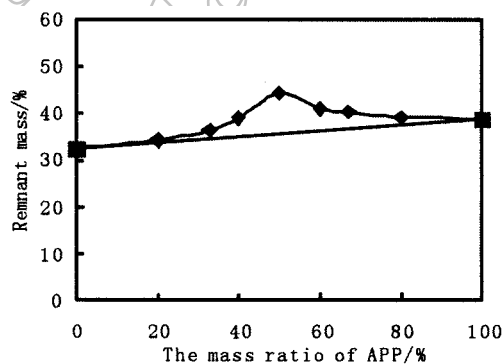


图 6 复合效应曲线

Fig. 6 Curve of composition effect

于已恒重的至 400°C 的箱式电阻炉中灼烧 30min. 通过灼烧实验, 可以计算出硼酸锌处理杨木粉在 400°C 灼烧 30min 的成炭率. 利用阻燃处理杨木粉的灼烧成炭率研究氧化锌和硼酸的配比对超细硼酸锌阻燃性能的影响规律. 结果列于图 5 中.

根据木材阻燃的炭量增加理论, 所得剩余物质越多即成炭率越高, 说明阻燃效果越好. 实验尽可能在相同温度, 相同时间内灼烧, 取出后冷却时间也要相同, 可以减小实验误差. 由图 5 可以看出氧化锌物质质量含量分数为 0.5 的硼酸锌 (氧化锌与硼酸的物质的量之比为 1:1) 对杨木粉阻燃的成炭率最高, 说明氧化锌与硼酸的物质的量之比为 1:1 制备的硼酸锌阻燃剂的阻燃效果最好.

3.5 硼酸锌与聚磷酸铵复合阻燃剂的复合效应

硼酸锌的阻燃作用主要表现在: (1) 吸热及稀释作用; (2) 覆盖作用; (3) 阻止链反应的作用. 聚磷酸铵在 225°C 左右热分解生成磷酸, 高于 300°C 进一步脱水形成聚磷酸或聚偏磷酸, 在高温作用下使高聚物脱水生成碳化物. 聚磷酸铵同时含有氮元素, 受热分解释放出 CO_2 、 N_2 、 NH_3 等气体, 这些气体不易燃烧, 阻断了氧的供应, 实现了阻燃增效和协同效应的目的, 同时氮的增效和协同作用使该阻燃剂不仅具有良好的阻燃性能, 而且还具有发烟量少、不产生有毒气体及具有自熄性等特点^[14]. 将硼酸锌与聚磷酸铵进行复配, 使各种阻燃作用机理共同发生作用, 可以达到降低阻燃剂用量和提高阻燃效果的目的.

利用灼烧成炭试验研究了硼酸锌与聚磷酸铵的复合阻燃效应. 结果列于图 6 中. 由图 6 可以看出硼酸锌和聚磷酸铵混合后得到的复合阻燃剂的阻燃成炭率曲线在单一阻燃剂的成炭率连线之上. 说明硼酸锌与聚磷酸铵复合产生了复合阻燃效应, 复合阻燃剂的阻燃效果比单一阻燃剂的阻燃效果要好. 两条线的成炭率之差就是复合阻燃剂的复合效应. 硼酸锌质量分数为 50% 时复合阻燃剂的阻燃成炭率 44.5% 高于单一阻燃剂阻燃成炭率的加和平均值 36.4%, 相对复合效应为 $(44.5-36.4)/36.4=22.2\%$. 说明复合阻燃剂中硼酸锌的质量分数为 50% 左右的复合效应最好.

4 结论

X 射线衍射、扫描电镜和能谱分析表明, 利用氧化锌与硼酸在研磨中通过固相反应形成的硼酸锌超微粒子属于无定形结构. 硼酸与氧化锌之间的固相反应对于硼酸和氧化锌粒径的变小具有促进作用.

灼烧成炭试验表明, 氧化锌与硼酸物质的量之比为 1:1 时制备的硼酸锌阻燃剂的阻燃性能最好, 处理杨木粉的灼烧成炭率为 38.9%, 高于其他组成.

硼酸锌与聚磷酸铵之间存在复合效应. 其中硼酸锌的质量分数为 50% 时, 阻燃杨木粉的灼烧成炭率最高, 达 44.5%, 相对复合阻燃效应为 22.2%.

参考文献

- [1] 胡晓霞, 史成武. 合肥工业大学学报, 1996, **19** (3): 128-130.
- [2] 厉家录. 无机盐工业, 1983, (4): 8-12.
- [3] 张吉昌. 辽宁化工, 2001, **30** (7): 300-309.
- [4] 王桂香, 张密林, 董国君, 等. 化学工程师, 2001, **3**: 8-9.
- [5] 施溯筠, 蒋基建, 金明植, 等. 延边大学农学学报, 2000, **22** (1): 66-71.

- [6] 张永康, 刘建本, 易保华, 等. 精细化工, 2000, **17** (6): 343–344.
- [7] 李清文, 曹雅丽, 李 娟, 等. 化学物理学报, 1999, **12** (1): 99–101.
- [8] Mayo M J, Siegel R W, Liao Y X, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1992, **7** (4): 973–979.
- [9] Srinivasan Natarajan. *Solid State Sci.*, 2002, **4**: 1331–1342.
- [10] Srinivasan Natarajan. *Inorg Chem.*, 2002, **41**: 5530–5537.
- [11] 黄惠忠编著. 纳米材料分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [12] Yunchu H, Peijiang Z, Songsheng Q. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2000, **58** (1-2): 35–38.
- [13] 胡云楚, 刘 元, 孙汉洲, 等. 林产化学与工业, 2005, **25** (1): 61–65.
- [14] 廖凯荣, 卢泽俭. 高分子材料与工程, 1999, **3** (2): 59–61.

Synthesis of Nano Zinc Borate Fire Retardant by Solid State Reaction

HU Yun-Chu^{1,2}, WU Zhi-Ping², SUN Han-Zhou¹, ZHOU Ying¹, LIU Yuan²

(1. College of Science, Central South University of Forestry & Technology, Zhuzhou 412006, China; 2. College of Industry, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: There are the handicaps as removing impurity and vaporizing solvent and reunited particle in the rut means of synthesis of zinc borate. These means do not meet the need of preparation of nano zinc borate. In this paper, a new way was researched for the preparation of nano zinc borate from ZnO and H₃BO₃. The results of XRD and SEM and XPS show that the zinc borate made from ZnO and H₃BO₃ by solid state rubbing reaction is an amorphism structure. The burning charcoal test indicates that 38.9% of charcoal ratio of poplar wood powder treated with zinc borate made from ZnO and H₃BO₃ at 1:1 mole ratio, higher than 22.7% of charcoal ratio of the comparison. The compound fire retardant from zinc borate and ammonium polyphosphate has the complex effect of fire retardation. It is 44.5% the charcoal ratio of poplar wood powder treated with the compound fire retardant from zinc borate and ammonium polyphosphate at 50% mass ratio. The complex effect of fire retardation is 22.2%. Solid state reaction is a availability way of preparation of nano salt particle.

Key words solid state reaction; nano zinc borate; fire retardant