



纳米 Sb_2O_3 的制备与性能研究

李宾杰¹ 周静芳¹ 李亚东² 吴志申^{*,1} 张治军¹

(¹ 河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

(² 郑州轻工业学院, 郑州 450002)

关键词: 纳米微粒 Sb_2O_3 力学性能 氧指数
分类号: O614.53⁺1

由于 Sb_2O_3 是一种性能优良的无机阻燃剂, 并与卤素阻燃剂有很好的协效作用^[1], 1998年, 全球用于阻燃的 Sb_2O_3 达 80 kt 以上, 占阻燃剂总耗量的 7 %^[2]。但由于其本身的极性特点, 加入到纤维、塑料等高分子材料中, 材料的力学性能受到很大损失^[3], 因此对传统的微米级的 Sb_2O_3 进行超细、表面处理等深加工产品的制备和应用性能研究, 对我们这样一个锑蕴藏量占据世界首位, 但长期以初级产品为主, 并大量出口, 而超细等深加工产品却依赖进口的国家来说, 必将具有重大的现实意义。本文作者在水-醇体系中, 通过水解法制备了超细 Sb_2O_3 , 平均粒径达到 50 nm。运用超声反应器对样品进行改性处理, 加入到一定配方塑料中, 和微米级产品相比, 其力学性能和阻燃性能都有较大程度改善。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

无水乙醇(天津市河东区红岩试剂厂), 异丙醇(天津市科密欧化学试剂开发中心), 氨水(开封市东大化工集团), 三氯化锑(上海试四赫维化工有限公司), 以上样品均为分析纯。钛酸酯偶联剂(北京东环联合化工厂)。X'Pert Pro X 射线粉末衍射仪(XRD, 荷兰 Philip 公司), JEM-2010 透射电镜下(TEM, 日本 JEOL 公司), KQ218 超声清洗仪(昆山市超声仪器有限公司), GH-10 高混机(北京塑料机械厂), XJJ-5 简支梁冲击试验机(承德金建检验仪器有限公

司), LJ-500 拉伸实验机(广州实验仪器厂), HC-2 氧指数测定仪(南京分析仪器厂)。

1.2 样品的制备

在一定温度下将 12 g SbCl_3 溶解于 100 mL 的乙醇溶剂中, 得到透明的溶液, 把 10 mL 的 25 %~28 % 的浓氨水溶解于 40 mL 的去离子水中, 在磁力搅拌下, 把氨水溶液以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度加入到 SbCl_3 的醇溶液中, 随着滴加的进行, 体系逐渐变浑, 最终得到泛蓝色的乳胶状白色沉淀, 然后用去离子水、无水乙醇洗涤数次, 过滤后进行真空干燥, 得到纳米量级的 Sb_2O_3 样品。在 500 mL 二甲苯中, 加入 30 g 的纳米 Sb_2O_3 , 然后超声分散 0.5 h 后, 加入 1.5g 的钛酸酯偶联剂, 继续超声分散 2 h 后, 把分散体系通过超滤膜, 所得的滤饼再进行干燥得到表面处理的纳米 Sb_2O_3 。

2 结果与讨论

2.1 影响 Sb_2O_3 颗粒大小的因素

2.1.1 反应温度对颗粒大小的影响

由于水解反应为吸热反应, 随着体系温度的升高, SbCl_3 水解生成晶核速度加快, 晶体的生长速度也相应加快。当反应在较高温度进行时, 产物的溶度积 K_{sp} 较大, 沉淀离子的相对过饱和度较小, 晶体的生长速度快于成核速度, 则易于生成较大粒径的晶体颗粒, 反之, 在较低温度时, 生成的晶体粒径较小。如温度为 70 °C 时, 将氨水溶液滴加入 SbCl_3 的醇溶

收稿日期: 2003-08-20。收修改稿日期: 2003-12-12。

国家自然科学基金资助项目(No.20271016)。

* 通讯联系人。E-mail: zhijunzhang@henu.edu.cn

第一作者: 李宾杰, 男, 32 岁, 在读硕士研究生; 研究方向: 纳米功能材料的制备与性能研究。

液中, 体系中逐渐出现白色沉淀, 所得样品粒径较大, 为微米量级。在 10 °C 时进行同样的反应, 出现沉淀较慢, 体系逐渐由无色到清白色到泛蓝的白色, 所得样品为纳米级粒子。在 40 °C 反应所得结果介于两者之间。并且温度不同, 得到样品的晶型也不同。图 1 为由 XRD 表征得到三种温度时的晶型结构, 在较低温度时, 倾向于生成立方晶型结构, 在较高温度时则倾向于生成正交晶型, 较温和温度则是两者的混合晶型。

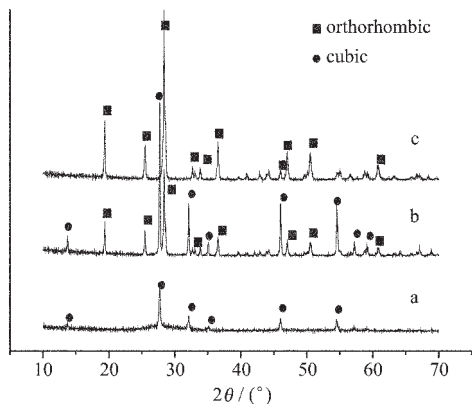


图 1 不同反应温度时 Sb_2O_3 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Sb_2O_3 with different precipitation temperatures

a: 10 °C; b: 40 °C; c: 70 °C

2.1.2 水-醇体积比的影响

在制备纳米颗粒时, 采用水醇体系是常用的方法。图 2 中, a 是反应中醇的含量较高时得到的 Sb_2O_3 电镜照片, 颗粒呈球状, 平均粒径为 100 nm 左右。这可能是由于醇的大量存在, 有利于 Sb_2O_3 晶体向本体周围均匀生长, 从而成为球状颗粒。由纳米 Sb_2O_3 的红外光谱图中可看到大量的甲基、乙基存在, 这可进一步解释为: 醇能在生成原生态纳米微晶的同时, 很快地在其表面形成醇的吸附层, 在纳米粒子之间生成空间位阻, 减少了原生态微晶在体系中的团聚生长现象, 结果有助于纳米颗粒的生成。b 是反应中水含量较高时得到的 Sb_2O_3 电镜照片, 成柴木形状的微米颗粒。这可能是由于: 水含量较高时, 铋盐水解生成的纳米亚微粒之间的氢键较大, 当它大于有机层对无机核的吸附力时, 就会导致纳米亚微粒聚集, 形成硬团聚而成长为较大粒度的颗粒^[4], 并且水的强极性也可能导致了 Sb_2O_3 的晶格在一定方向上产生了优势生长。

2.1.3 pH 值的影响

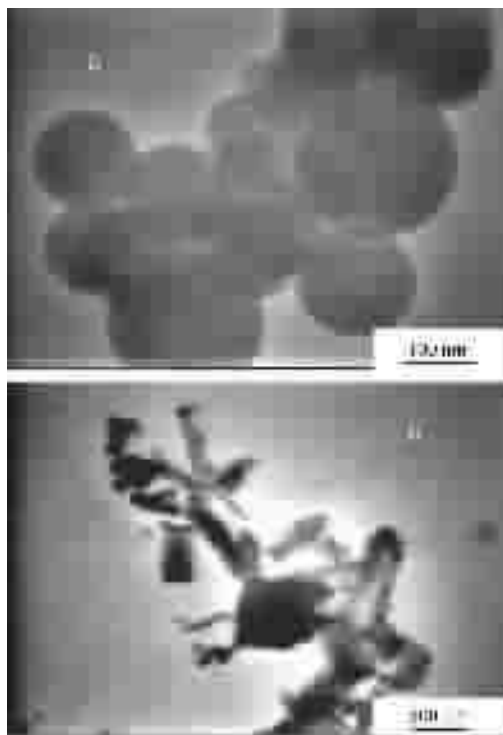


图 2 不同水-醇体积比条件下 Sb_2O_3 的 TEM 照片

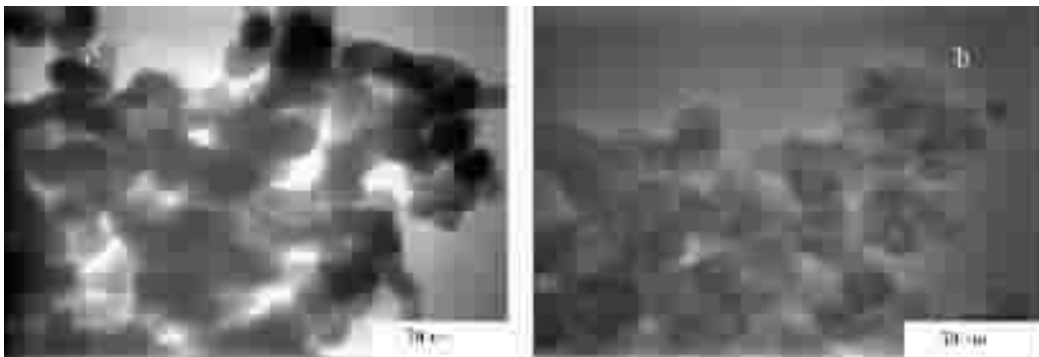
Fig.2 TEM images of Sb_2O_3 precipitation in different volume ratios of water and ethanol

a: water:ethanol=1:2; b: water:ethanol=2:1

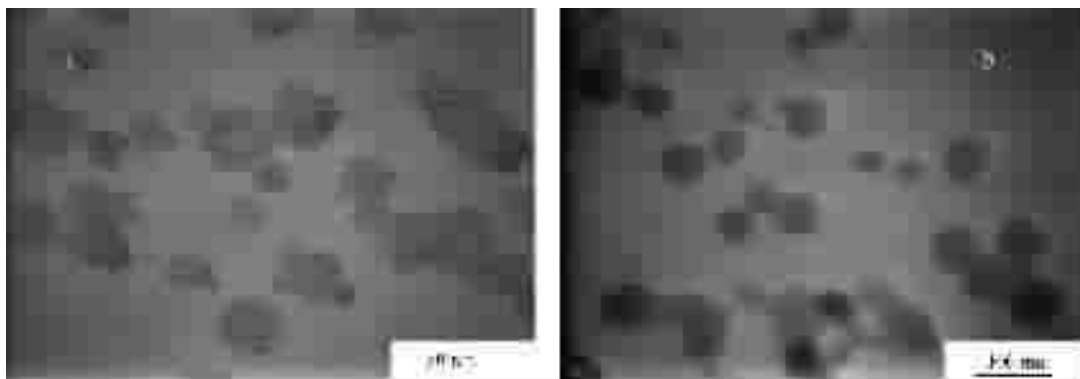
从图 3 的电镜照片可看出, 在 pH 为 9.0 时, 得到的 Sb_2O_3 微粒的粒径约为 60 nm 左右, 而 pH 为 6.0 时, 则约为 40 nm 左右, 这说明体系 pH 值对颗粒大小也产生一定程度的影响。其原因可能是^[4], 当体系 pH 值较高时, 虽然 SbCl_3 水解可生成较多的晶核, 产生大量的纳米 Sb_2O_3 微晶, 但其表面上吸附了一定量的 OH^- 基团, 较多的 OH^- 基团的存在也促进两个或多个纳米 Sb_2O_3 微晶之间产生凝聚生长作用, 从而导致 Sb_2O_3 粒径增大。而体系中 H^+ 浓度相对较大时, H^+ 就会在纳米 Sb_2O_3 微粒吸附的 OH^- 基团的外围产生吸附扩散层, 进而对纳米 Sb_2O_3 微粒起着一定的保护作用, 减少了微粒之间的凝聚生长作用。但两种情况下都出现了较为明显的软团聚现象, 因此, 必须对制备工艺进行综合考虑。

2.1.4 干燥的影响

反应水解完毕后, 在液相体系中形成了大量的亚稳态 Sb_2O_3 纳米微粒, 由于微粒带有晶格缺陷, 所以吸附了很多保护基团, 因此这些亚稳态粒子在液相体系中也会较稳定的存在, 如图 4a 照片所示, 控制适当的条件, 它们的粒径大小可达到 10 nm 左

图3 不同 pH 条件下 Sb_2O_3 的 TEM 照片Fig.3 TEM images of Sb_2O_3 precipitation in different pH

a: pH=9.0; b: pH=6.0

图4 干燥前后的 Sb_2O_3 TEM 照片Fig.4 TEM images of Sb_2O_3 precipitation before and after dring

a: before dring; b: after dring

右。图4b照片中,样品进行了真空干燥处理后,重新分散到适当介质中,粒径变为了50 nm左右。可能原因是:当液样抽滤干燥时,亚稳定态 Sb_2O_3 纳米微粒表面失去了大量的醇与水的保护层,晶格缺陷程度进一步增大,变得更不稳定;并且干燥过程中形成的 Sb_2O_3 纳米微粒之间在毛细管的收缩作用下,凝胶骨架塌陷发生凝胶收缩,这些因素促进了亚稳态的纳米微粒之间产生团聚,导致颗粒长大。

2.2 力学性能分析

2.2.1 冲击性能分析

冲击强度是衡量材料韧性的一种强度指标,表征材料抵抗冲击荷载破坏的能力。超细粉体无机填料对塑料的增韧机理一致认为如下^[5]:无机填料粒子均匀地分散于大分子链中间,当塑料受到冲击时,纳米填料粒子与基体塑料之间产生微裂纹,同时填料粒子之间的塑料基体产生塑性变形,吸收冲击能,从而达到增韧效果。随着粒度变细,填料粒子的比表面积增大,填料与塑料基体间接触增加,材料受到冲

击时,会产生更多的微裂纹和塑性变形,从而吸收更多的冲击能,增韧效果提高。 Sb_2O_3 作为无机阻燃添加剂加入到塑料里,据文献报道,虽然阻燃性能得到提高,但冲击强度等力学性能会受到一定程度的损失,称为惰性填料^[6]。把纳米与微米 Sb_2O_3 微粒进行表面改性后,按照均匀设计法设计配方,加入到ABS塑料中,进行无缺口冲击和缺口冲击强度比较,得到如图5的结果。图中可看出,无缺口冲击强度相对有缺口冲击强度要大得多,这是由于材料有缺口时,在受到冲击时会产生非常明显的应力集中现象,导致冲击强度大幅减少,但纳米 Sb_2O_3 明显优于微米样品。这说明纳米级 Sb_2O_3 能在ABS中较均匀分布,产生的缺陷较少,在缺口冲击这种苛刻条件下,能够吸收更多的冲击能,表现出较好的抗冲击性能。

2.2.2 拉伸强度分析

拉伸强度是在规定的实验温度、湿度和实验速度下,在标准试样上沿轴方向施加拉伸荷载,直到试

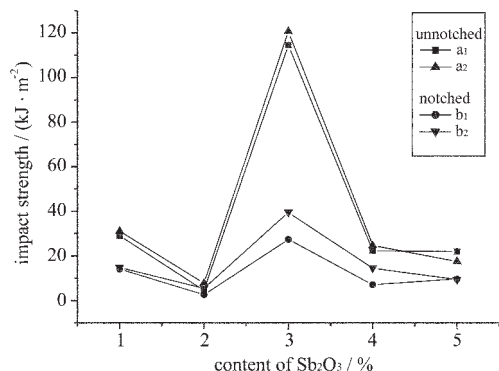


图 5 不同含量和粒径的 Sb_2O_3 对 ABS 的冲击强度的影响

Fig.5 Impact strength was effected by different proportion and size of Sb_2O_3 in the formulations
a₁ and b₁: micron; a₂ and b₂: nanometer

样被拉断为止,断裂前试样承受的最大荷载 P 与试样的宽度 b 和厚度 d 的乘积的比值。聚合物基体中的无机纳米颗粒作为聚合物分子链的交联点具有能量传递效应,使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化,最终终止裂纹。图 6 中对纳米与微米 Sb_2O_3 进行比较,得出 Sb_2O_3 含量在 2% 时,区别效果较为明显,而 3%、4% 时,区别不明显,其原因可解释为球状的纳米颗粒在聚合物材料中,与高分子链之间的的缠绕较少,也有可能此时纳米颗粒间产生了一定的团聚现象,在聚合物基体中导致局部缺陷,材料在受到一定方向拉伸时,就较为容易断裂。因此在使用纳米填料时,对填料进行预分散、表面改性等处理,也显得格外重要。

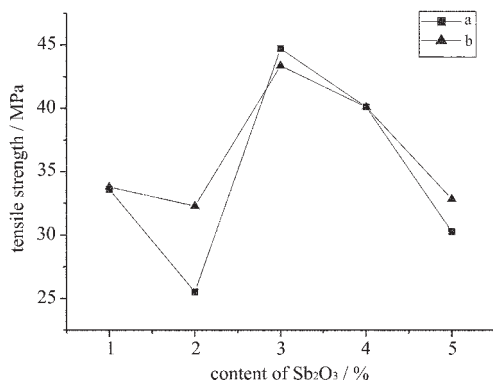


图 6 不同含量和粒径的 Sb_2O_3 对 ABS 的拉伸强度的影响

Fig.6 Relationship between tensile strength and different proportion and size of Sb_2O_3
a: micron; b: nanometer

2.3 阻燃性能分析

极限氧指数(LOI)为在规定条件下,试样在氮、

氧混合气体中,维持平衡燃烧所需的最低氧浓度(体积百分含量)。指数越大,维持燃烧所需氧气浓度越大,则阻燃效果越好。 Sb_2O_3 与卤素阻燃剂有很好的协效作用,并且在一定范围内,含量越高,氧指数越大。本文把制备的纳米级和微米级 Sb_2O_3 分别按不同比例加入到 ABS 塑料中,测定其氧指数,结果如图 7 所示,由图可看出,达到相同的氧指数所用的纳米级 Sb_2O_3 的量少于微米级 Sb_2O_3 ,而加入相同量的 Sb_2O_3 ,纳米级的氧指数明显高于微米级的 Sb_2O_3 。

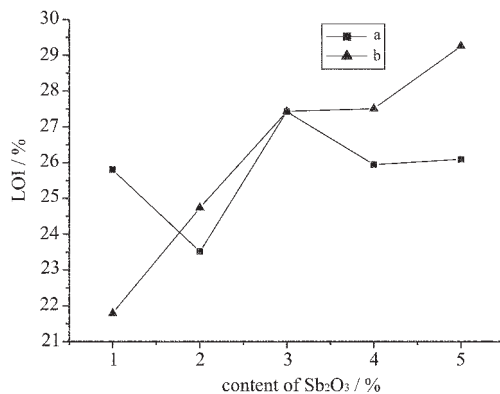


图 7 不同含量和粒径的 Sb_2O_3 对 ABS 氧指数的影响

Fig.7 Relationship between LOI and different proportion and size of Sb_2O_3
a: micron; b: nanometer

3 结 论

(1) 用一步水解法制备了纳米 Sb_2O_3 ,初步得到了反应温度、体系水醇比、pH 值、干燥条件对颗粒大小产生的影响。

(2) 纳米 Sb_2O_3 加入到塑料里进行力学性能测试,相对微米 Sb_2O_3 有很大程度提高。

(3) 纳米 Sb_2O_3 加入到塑料里进行氧指数测试,相对微米 Sb_2O_3 表现更为出色的阻燃性能。

参 考 文 献

- [1] Antia F. K., Baldry P. J., Hirschlar M. M. *Europe Polymer*, **1982**,18,167.
- [2] OU Yu-Xiang(欧育湘) *Applied Flame Retardand Technology*(实用阻燃技术), Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.
- [3] Myszak E. A. J. *W/O*, 93/09169, **1993**.
- [4] KIM K. D., KIM H. T. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**,25, 183.
- [5] ZHENG Ya-Ping(郑亚萍), NING Rong-Chang(宁荣昌)

Suliao Gongye (China Plastics Industry), **2002**,**30**(1),29.
[6] HE Man-Jun(何曼君), CHEN Wei-Xiao(陈维孝), DONG Xi-

Xia(董西侠) *Polymer Physics*(高分子物理), Shanghai: Fudan University Press, **1998**.

Preparation and Property of Sb_2O_3 Nanoparticles

LI Bin-Jie¹ ZHOU Jing-Fang¹ LI Ya-Dong² WU Zhi-Shen^{*,1} ZHANG Zhi-Jun¹

(¹*Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001*)

(²*Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002*)

Sb_2O_3 nanoparticles were prepared via hydrolyze reaction of SbCl_3 in water-ethanol solution, and were characterized by XRD and TEM. In addition, the effect of reactive condition on particle size was also investigated systematically. When the sample modified by coupling agent was applied in formulation of plastic, the mechanical property and flame retardancy was better than micron sample.

Keywords: **nanoparticle** **Sb_2O_3** **mechanical property** **LOI**