

均相沉淀法制备 AACHH 阻燃晶须及其生长机理研究

黄志良^{*,1,2} 张联盟¹ 刘 羽² 汪奇林² 何前军² 陈 伟²

(¹ 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(² 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073)

摘要: 采用均相沉淀法制备了一种新型铝系阻燃晶须 AACHH, 通过 FTIR、TG/DTA、化学分析、XRD、SEM、AFM 等手段对 AACHH 的结构、成分、形貌、结晶过程进行了分析与表征。结果表明: AACHH 中阻燃气体释放量为 63.8%, 其结构分子式为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{3.24}(\text{CO}_3)_{0.38} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 六方晶系, 晶胞参数为 $a_0=1.3335 \text{ nm}$ 、 $c_0=1.1941 \text{ nm}$, 呈晶须状, 长径比为 10~20。其生长机理: 首先通过均相成核形成非晶质球形核, 当尿素水解达到 AACHH 过饱和, 在球状核界面形成生长单元, 在气-固-液(VSL)界面扩散机制下, 通过邻位面台阶弯曲, 在曲折处进行一维线性生长。

关键词: AACHH; 阻燃剂; 晶须; 均相沉淀法; 生长机理

中图分类号: O614.3+1; TF124

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0795-06

Preparation of the AACHH Retardant Whisker by Homogeneous-Precipitation and Its Growth Mechanism

HUANG Zhi-Liang^{*,1,2} ZHANG Lian-Meng¹ LIU Yu² WANG Qi-Lin² HE Qiang-Jun² CHEN Wei²

(¹State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(²Department of Material Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

Abstract: The advanced AACHH aluminum system retardant whisker was prepared by homogeneous -precipitation. TG/DTA, XRD, AFM and SEM were characterized to study its structure, component, crystal morphology and progress. The results show that the release weight of retardant gas is 63.8% in AACHH. Its structure molecular formula is $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{3.24}(\text{CO}_3)_{0.38} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Its crystal structure is hexagonal system. Its unit-cell parameters are $a_0=1.3335 \text{ nm}$, $c_0=1.1941 \text{ nm}$. Its crystal morphology is whisker shape. Length /width ratio of the whisker is 10~30. It is considered that the growth mechanism for AACHH whisker is that the amorphous spherical nucleus is formed through homogeneous nucleation at first. When the urea has hydrolyzed at the over-saturation lever of AACHH, the growth units of AACHH is formed on the interface of the amorphous spherical nucleus. Under the mechanics of the VSL interface diffusion, through the bench bending of the vicinal interface, the growth units will grow on the kink by one-dimensional linear.

Key words: AACHH; retardant; whisker; homogeneous-precipitation; growth mechanism

无机阻燃剂因具有无毒、消烟、燃烧产物毒性小、不迁移、不污染环境、成本低廉等特点, 已成为阻燃技术发展的方向^[1-3]。目前, 无机阻燃剂主要有铝系

($\text{Al}(\text{OH})_3$)和镁系($\text{Mg}(\text{OH})_2$)两大系列。由于铝系原料(铝土矿)易得、生产工艺(拜耳法)简单, 目前已成为全球销量第一(占总无机阻燃剂 80%以上)。但是, 铝

收稿日期: 2005-08-29。收修改稿日期: 2006-03-02。

湖北省自然科学基金项目(No.2005ABA024), 湖北省教育厅重大科技项目(No.2001P0125)。

*通讯联系人。E-mail: hzl6455@126.com

第一作者: 黄志良, 男, 42 岁, 博士, 教授; 研究方向: 无机非金属材料制备。

系阻燃气体释放量(34.6%)和热分解温度都低,只用于加工温度在 200 ℃ 以下的高分子材料中且排烟效果差,另外 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有较强的极性和亲水性,和高聚物相容性差^[4,5]。因此:(1) 提高阻燃气体释放量、(2) 提高热分解温度、(3) 增加与高聚物的相容性、(4) 制成长/径比大的晶须以增加复合材料的强度、(5) 超细化与纳米化、(6) 增大排烟效果等 6 个方面都是新型铝系无机阻燃剂的研究方向^[4,5]。

由于晶须具有一维线性形貌、无晶格缺陷、较小的直径(通常为微米或亚微米级)和较大长径比,因此,具有高比强度、高比模量、较好蠕变阻力与高温性能,利用其裂纹偏离、搭桥和拔出特征被用于高分子基复合材料的增强。基于此,本文从(1) 制成长/径比大的晶须从而提高高聚物强度;(2) 提高阻燃气体释放量,从而降低添加量;(3) 引入铵基(NH_4^+)替换部分的(Al^{3+})和结构碳酸根(CO_3^{2-})替换部分的(OH^-),因此,所释放气体除水外还有 CO_2 和 NH_3 ,可中和燃烧过程产生的腐蚀性气体,达到更好的排烟效果等 3 个方面考虑,采用均相沉淀法^[6]制备出一种气体释放大、排烟效果更好、长/径比大的新型阻燃晶须 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{2+2x}(\text{CO}_3)_{1-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (以下简称 AACHH),为实现新型无机阻燃晶须的合成与应用开辟一条新的途径。另外,对均相沉淀法晶须生长机理的研究尚无文献报导,本文首次对均相法晶须生长机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 AACHH 阻燃晶须的均相沉淀法制备过程

AACHH 阻燃晶须的制备按以下步骤进行:以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 与尿素为原料(其物质的量比为 1:2.0~2.5);加山梨醇和水(山梨醇的用量为尿素重量的 0.1~0.2 倍;水的用量是尿素重量的 4~5 倍),充分混合均匀,用硝酸调 pH 值到 3~5(以恰好不出现沉淀为准),放入高压釜中,升温至 100~110 ℃ 内,反应 6~8 h,将反应后的溶液过滤,滤渣在 100 ℃ 烘干,得到结晶物,结晶物为 AACHH 晶须。

1.2 样品表征

热重/差热分析 (TG/DTA): 利用美国 Perkin-Elmer 公司 TGS-2 热分析仪,样品重 10 mg,升温速度 10 ℃·min⁻¹,差热量程 50 μV。X 射线衍射分析 (XRD): 用日本岛津公司生产的 XD-5 型 X 射线衍射仪,铜靶 $K\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm),Ni 滤色,量程为 2 keps,扫描速度为 4°·min⁻¹。扫描电镜形貌分析(SEM): 采

用日本产 JSM-5510LV 型扫描电镜分析仪。红外分析(FTIR): 用美国 Nicolet Impact 420 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片。原子力显微镜(AFM): 用上海爱建纳米科技发展有限公司的 AJ-III 型。

2 结果与讨论

2.1 AACHH 的 FTIR 分析

如图 1 所示, AACHH 在未煅烧前(图 1(a))的 FTIR 谱中明显存在 3 种阴离子基团, 其中 3 445 cm⁻¹ 为结构羟基(OH^-)和结晶固态水中羟基(OH^-)的对称伸缩振动的复合峰; 3 018~3 174 cm⁻¹ 为胺基(NH_4^+)的对称伸缩振动, 1 386 cm⁻¹ 为胺基(NH_4^+)的非对称伸缩振动; 1 451~1 548 cm⁻¹ 为碳酸根基团(CO_3^{2-})的非对称伸缩振动, 该二重简并峰产生了明显的分裂, 表明 AACHH 中的 CO_3^{2-} 基团属结构碳酸根^[7]; 另外, 1 643 cm⁻¹ 为制样时所吸附的空气中液态水产生的弯曲振动, 在 3 000~3 500 cm⁻¹ 范围所形成的宽峰也属于该液态水产生的对称伸缩振动的叠加。

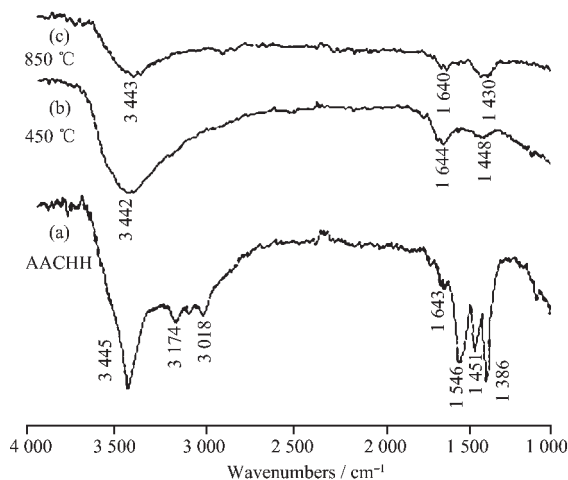


图 1 AACHH 及其煅烧产物的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of the AACHH and its calcinatory production

AACHH 在 450 ℃(图 1b)和 850 ℃(图 1c)煅烧后的 FTIR 谱中, 除 3 000~3 500 cm⁻¹ 范围内的宽峰和 1 640 cm⁻¹ 的弱峰为制样时所吸附的空气中液态水产生的对称伸缩振动和弯曲振动, 以及 1 430 cm⁻¹、1 448 cm⁻¹ 弱峰为制样时所吸附的非结构碳酸根(CO_3^{2-})的非对称伸缩振动外, 与未煅烧前相比, 其中结构羟基和结晶固态水中的对称伸缩振动、铵根的对称伸缩振动、铵根的非对称伸缩振动、结构碳酸

根的非对称伸缩振动均消失,表明在该温度下这些结构基团被脱除。

2.2 AACHH 的 TG/DTA 分析

如图 2 所示,从 TG 曲线可以看出 AACHH 在 200 ℃开始失重(与氢氧化铝阻燃材料相当),在 255 ℃时有明显的吸热过程,此时是结晶水、结构羟基、 CO_3^{2-} 及其 NH_4^+ 的分解脱除,大约在 330 ℃以后其质量没有明显的变化,表明 AACHH 分解完全,且其失重量为 57.9%。

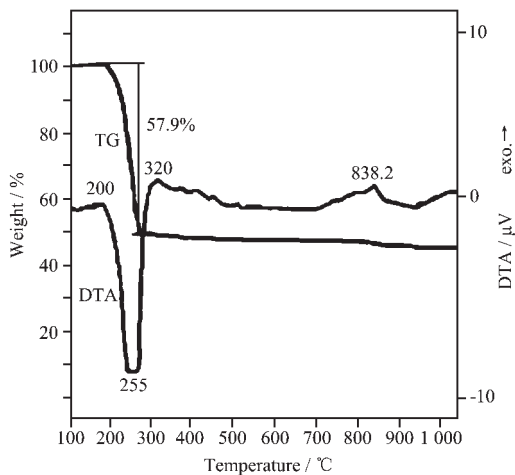


图 2 AACHH 的 TG/DTA 曲线

Fig.2 TG/DTA curves of the AACHH

由于用 TG 法测实际失重量有很大误差,因此,采用煅烧法测得较准确的实际失重量为 63.8%。

从 DTA 曲线可以看出 AACHH 在 838.2 ℃时和稍高于 1 000 ℃时有 2 个放热过程,表明在该 2 个温度点发生相变。

2.3 AACHH 及其煅烧产物的 XRD 结构及物相表征

如图 3 为 AACHH 多晶的 X 衍射峰,通过对比 JCPDS 卡片 (与 29-106 号晶体相似),可以确定 AACHH 的物相结构分子式为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{2+2x}(\text{CO}_3)_{1-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$,为六方晶系;通过对衍射峰的指标化处理,得到 AACHH 的晶胞参数为 $a_0=1.3335 \text{ nm}$ 、 $c_0=1.1941 \text{ nm}$ 。如图 4 为 AACHH 的 450、700、850、1 100 ℃煅烧产物的 XRD 图,可以看出 AACHH 的 450 ℃、700 ℃煅烧后主要为不定形产物;850 ℃煅烧后主要为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相;1 100 ℃煅烧后主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。因此, AACHH 煅烧后主要组分为 Al_2O_3 ,表明结构分子式 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{2+2x}(\text{CO}_3)_{1-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 NH_4^+ 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2O 等组分均被分解为阻燃气体 NH_3 、 CO_2 和 H_2O 。

根据化学全分析,可以计算出 AACHH 的较准

确的物相结构分子式为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{3.24}(\text{CO}_3)_{0.38} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (实际失重量为 63.8%)。

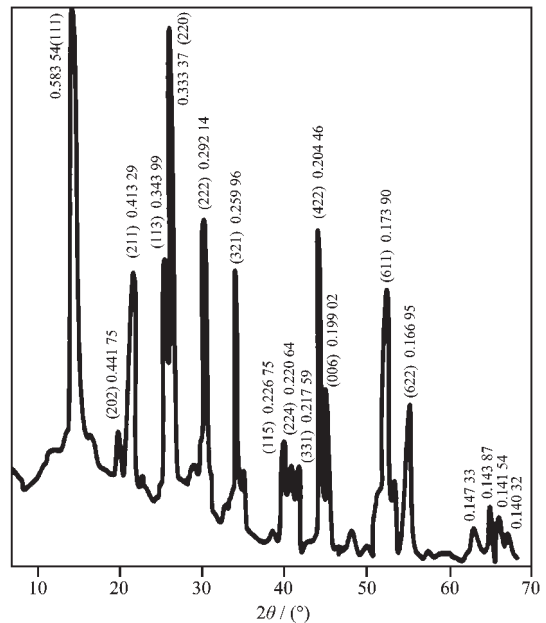


图 3 AACHH 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of AACHH

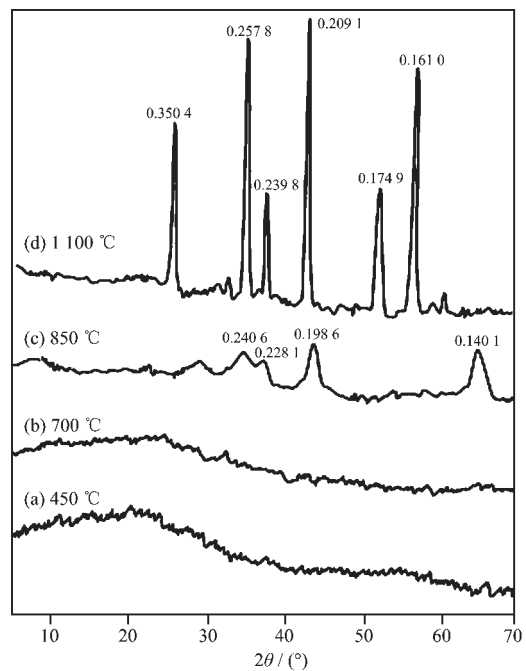


图 4 AACHH 煅烧产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of calcined powders of the AACHH

2.4 AACHH 的 SEM 形貌分析

如图 5 为反应 8 h 后所制备出来的 AACHH(未煅烧)的 SEM 图,可见其结晶形貌呈晶须状,晶须长度为 10~15 μm ,晶须宽度为 0.5~1.0 μm ,长径比约

在 10~20 之间。

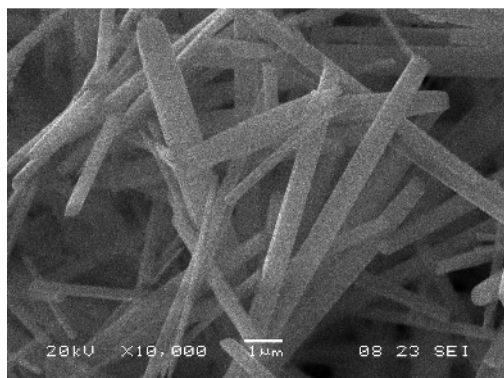


图 5 AACHH 晶须 SEM 图

Fig.5 SEM photo of the AACHH whisker

如图 6 为 AACHH 在 1 100 °C 煅烧产物(α - Al_2O_3)的 SEM 图,可见其结晶形貌虽有变形,但仍呈晶须状。表明 AACHH 在阻燃过程中尽管有大量阻燃气释放,但仍保持晶须形状。

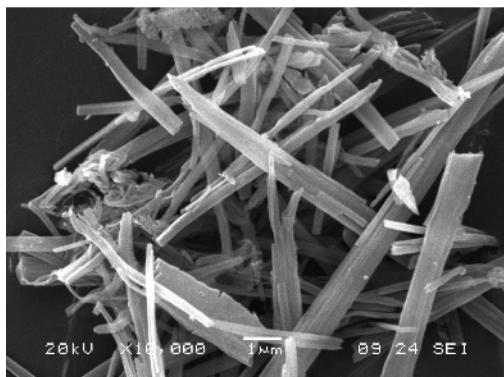


图 6 AACHH 1 100 °C 煅烧产物(α - Al_2O_3)的 SEM 图

Fig.6 SEM photo of the AACHH calcined powders (α - Al_2O_3) at 1 100 °C

2.5 模板诱导/均相法制备 AACHH 晶须生长机理分析

均相反应 1 h 后(图 7a),产物为球形核,球核直径为 0.5~5 μm ,且小球核有聚并为大球核的趋势,XRD 物相分析表明该球核为无定形非晶质,化学相分析表明该球体化学式为: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;均相反应 1.5 h 后(图 7b),AACHH 晶须开始在直径为 0.5~1.5 μm 的较小球核表面上生长,晶须长度小于 1 μm 。均相反应 2 h 后(图 7c),小球核逐渐消失,由于小球核与大球核相联接,晶须仍然依附在大球核表面,晶须长度长大到 1~5 μm 。均相反应 4 h 后(图 7d),大球核也消失,晶须长度长大到 11~15 μm 。均相反应 8 h 后(图 5),晶须长度没有变化,表明均相反

应 4 h 后晶须随着球核的消失而停止生长。

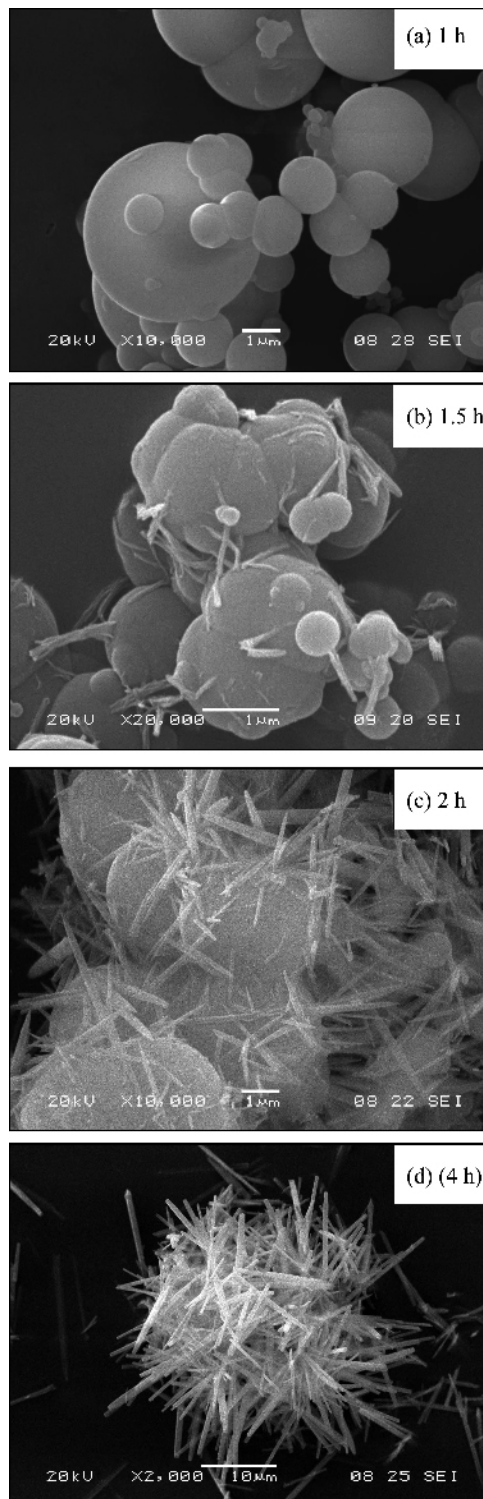


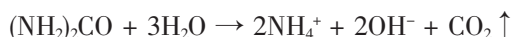
图 7 不同反应时间 SEM 照片

Fig.7 SEM photos at different reaction time

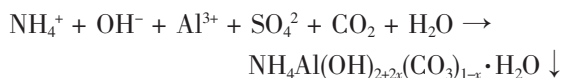
在高压釜中,由于温度超过 100 °C,部分液态水相变为亚稳态过热水蒸气,在反应 1 h 后, Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 首先达到过饱和状态,形成热力学亚稳态的无定型

非晶质的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,由于非晶质物质是各向同性的,根据 Wulff 定律,因此在溶液中形成球状核,在表面张力作用下,小球核有聚并为大球核的趋势,使小球核与大球核相联结,此过程属典型的均相成核。

随着均相反应的进行,尿素不断水解,其反应式为:



分解而导致体系中 OH^- 、 NH_4^+ 、 CO_2 气体浓度缓慢升高,当反应 1.5 h 后, OH^- 、 NH_4^+ 、 CO_2 气体浓度和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 球状核界面溶解出的 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 离子浓度达到了 AACHH 过饱和状态,从而在 $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 球状核界面上形成 AACHH 生长单元,其反应式为:



由于小球核的界面曲率半径小,根据吉布斯——汤姆逊关系式,其表面溶解度较大,因此小球核优先于大球核出现 AACHH 生长单元。球核消失导致晶须停止生长的实验现象表明:球核提供了单元中的 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 离子,从而也证明了球核的表面溶解。

在 AACHH 晶须长大过程中,基元首先借助于球核凸面生长出雏晶,雏晶的非奇异面(非密排面)快速生长后消失^[8],随后为邻位面(六方双锥(22 $\bar{4}$ 3)、菱面体(10 $\bar{1}$ 1))通过台阶化出现奇异面(六方柱(10 $\bar{1}$ 0)、平行双面(0001)),奇异面在热涨落作用下产生势能最低的扭折^[8],AACHH 基元不断通过扩散作用到达扭折处,从而使晶须长大,当扭折扫过奇异面后,扭折停止生长^[8],最后晶须只显露光滑的(10 $\bar{1}$ 0)和(0001)奇异面及相对较粗糙的晶须尖端的邻位面(图 8)。

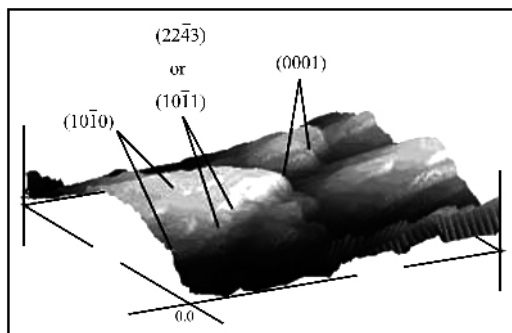


图 8 AACHH 晶须尖端 AFM 照片

Fig.8 AFM photo of AACHH

基元在溶液体系下的扩散方式可能有两种,其一为通过环境相的体扩散;其二为通过奇异面的界面扩散。如果没有气相参与,晶须应该为体扩散^[9],也不会产生邻位面台阶的弯曲,晶须很难一维线性生长;如果有气相参与,晶须有可能为界面扩散,可产生邻位面台阶的弯曲,晶须能一维线性生长。因此,我们认为:有气态 CO_2 和水蒸气参与的气-固-液(VSL)体系在热力学和动力学上对晶须的一维线性生长起着重要的扩散传质作用。

以上分析表明:AACHH 晶须形成首先是通过亚稳态下的均相成核形成非晶质球形核,然后尿素水解达到 AACHH 过饱和且在球状核界面上形成 AACHH 生长单元,在气-固-液(VSL)机制下,再通过邻位面台阶弯曲方式,在扭折处进行一维线性生长。显然这种 VSL 机制是不同于 Wagner 的 VSL 机制^[10],是均相沉淀法所独有的生长机制。

3 结 论

(1) 采用均相沉淀法,成功地制备了新型阻燃晶须 AACHH;

(2) AACHH 中阻燃气体释放量为 63.8%,其结构分子式为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{3.24}(\text{CO}_3)_{0.38} \cdot \text{H}_2\text{O}$,六方晶系,晶胞参数为 $a_0=1.3335 \text{ nm}$ 、 $c_0=1.1941 \text{ nm}$,结晶形貌呈晶须状,长径比约在 10~20 之间;

(3) AACHH 晶须的形成,首先是通过亚稳态下的均相成核形成非晶质球形核,然后尿素水解达到 AACHH 过饱和且在球状核界面上形成 AACHH 生长单元,在气-固-液(VSL)机制下,再通过邻位面台阶弯曲方式,在扭折处进行一维线性生长。

参考文献:

- [1] WANG Yong-Qiang(王永强). *Retardants and Applications* (阻燃材料及应用技术). Beijing: Chemical Industry Press, 2003.74~80
- [2] SI Ji-Chun(四季春), SUN Li-Li(孙丽丽), ZHENG Shui-Lin(郑水林), et al. *Zhongguo Feijingshukuang Gongye Daokan* (Chinese Non-metallic Mineral Guiding Publications), 2003, 34(4):26~30
- [3] Kannan P, Murugavel S C. *Poly. Sci.*, 1999,37(16):3285~3291
- [4] Majumdar B, Keakkula H, Pau D R. *Polymer*, 1994,35:3164
- [5] LIANG Cheng(梁 诚). *Shuliao Keji(Plastics Sci. & Technology)*, 2003,158(6):55~61

-
- [6] Mann S. *Nature*, **1998**, **332**:119~120
- [7] HUANG Zhi-Liang(黄志良), WANG Da-Wei(王大伟), LIU Yu(刘 羽), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(5):469~471
- [8] Frank F C. *J. Cryst. Growth.*, **1974**, **22**:231~234
- [9] MIN Nai-Ben(闵乃本). *Physics Fundamentals of Crystal Growth*(晶体生长的物理基础). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1982**.309~395
- [10]Wagner R S, Ellis W C. *Appl. Phys. Letters*, **1964**, **4**:39~41