

磷酸铵与多聚磷酸铵插层可膨胀石墨的制备

韩志东* 张达威 董丽敏 张显友

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

关键词: 石墨; 可膨胀石墨; 磷酸铵; 多聚磷酸铵

中图分类号: TH145.1; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0286-05

Preparation of Expandable Graphite Intercalated by Ammonium Phosphate and Ammonium Polyphosphate

HAN Zhi-Dong* ZHANG Da-Wei DONG Li-Min ZHANG Xian-You

(College of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

Abstract: Expandable graphite intercalated by ammonium phosphate (AP) or ammonium polyphosphate (APP) was prepared by direct intercalation and two-step method, respectively. The products from two-step method show higher expansion volume, more weight increase and more weight loss after expansion, suggesting that the two-step method is a favorable method for preparation of APP intercalated EG. XRD provides convincing evidence for successful formation of APP-EG by showing strong diffraction peak at much lower 2θ angle. Scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) gives more evidence for intercalation of APP in the graphite layers.

Key words: graphite; expandable graphite; ammonium phosphate; ammonium polyphosphate

可膨胀石墨(EG)在高温下受热可迅速膨胀,膨胀倍数高达数十倍到数百倍,因而,作为典型的物理膨胀阻燃剂,其研究和应用成为阻燃领域研究的热点^[1-4]。

插入物质与石墨碳层的相互作用是导致EG呈现出独特的物理化学特性的重要原因之一。如以硝酸为插层剂可获得膨胀容积为 $250 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的产物^[5];以硝酸与醋酸酐作插层剂,制得产品的膨胀容积可达 $478 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,产品无硫^[6];以硝酸和磷酸为插层剂制得产物的膨胀容积可达 $280 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7]。通过控制插层剂的性质,以具有阻燃作用的物质插入石墨层间,可能获得具有较高阻燃性能的EG。研究表明,EG与许多含磷阻燃剂之间存在显著的协同

阻燃作用^[8,9]。聚磷酸铵(APP)是目前研究较多的膨胀型阻燃剂之一,以APP为插层剂制备EG的研究迄今未见报道。

EG的制备方法以化学氧化法和电化学法为主^[10]。其中,化学氧化法是工业上应用最多和最成熟的方法。由于石墨是一种非极性材料,单独采用极性小的有机或无机酸难以实现插层,一般必须使用氧化剂。其中液体氧化剂多采用 HNO_3 、 HClO_4 、 H_2O_2 , 固体氧化剂多采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 KClO_4 、 NaClO_3 等。目前普遍采用的化学氧化法是将反应物质一次投入直接制备EG,其优点是设备简单、反应速度快、有利于批量生产;缺点是工艺过程难于控制,反应中温度、时间对产物的结构有很大影响,

收稿日期:2006-09-12。收修改稿日期:2006-12-05。

黑龙江省自然科学基金项目(No.E200613),黑龙江省教育厅科学技术研究项目(No.11511064),黑龙江省研究生创新基金项目资助。

*通讯联系人。E-mail: harbinzhidonghan@yahoo.com.cn

第一作者: 韩志东,女,32岁,博士,副教授;研究方向:阻燃材料。

形成的产物不稳定。本工作采用直接插层法和分步插层法比较研究了磷酸、磷酸铵和 APP 三种不同物质插层 EG 的结构和性能。

1 实验部分

1.1 原材料

鳞片石墨(50 目(297 μm),纯度为 99.9%,青岛天和石墨有限公司);硫酸(质量分数 98%,分析纯,哈尔滨市化工试剂厂);重铬酸钾(分析纯,哈尔滨市化工试剂厂);磷酸铵(分析纯,哈尔滨市化工试剂厂);多聚磷酸铵(化学纯,上海南威化工有限公司)。

1.2 EG 制备

磷酸铵或多聚磷酸铵插层可膨胀石墨(EG)制备采用两种方法,直接插层法和分步插层法。直接插层法将硫酸和磷酸铵(AP)或多聚磷酸铵(APP)同时与石墨反应制备插层产物,具体方法是:先将 AP 或 APP 用磷酸溶解,以重铬酸钾为氧化剂,将重铬酸钾溶解在浓硫酸中,并将两种溶液充分混合后加入鳞片石墨,反应在水浴 30 $^{\circ}\text{C}$ 下进行,反应一定时间后,水洗至 $\text{pH}=7$,抽滤,50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,得直接插层产物。为使结果具有可比性,同时制备了磷酸(PA)插层产物。将直接插层法制备的 PA、AP 或 APP 插层产物分别命名为:D-PA-SA-EG、D-AP-SA-EG 和 D-APP-SA-EG;而仅以硫酸为插层剂的插层产物命名为 SA-EG。

分步插层法的原理是先合成出二元石墨层间化合物,再由另一种客体材料直接与其作用,生成三元插层化合物,具体方法为:在硫酸、重铬酸钾对鳞片石墨进行初步插层氧化反应,反应时间为 30 min,之后,以 PA 或 AP 和 APP 的磷酸溶液作为二次插层剂对其进行二次插层,反应同样在水浴 30 $^{\circ}\text{C}$ 下进行,一般反应时间为 30 min,水洗至 $\text{pH}=7$,抽滤,50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,得可分步插层产物,将分步插层法制备的 PA、AP 或 APP 插层产物分别命名为:S-PA-SA-EG、S-AP-SA-EG 和 S-APP-SA-EG。

1.3 结构和性能表征

将一定量可膨胀石墨在 800 $^{\circ}\text{C}$ 膨胀 30 s,采用量筒测量其膨胀容积($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$),取 3 次测量结果的平均值,为膨胀容积。

采用 X-射线衍射仪(Y500)对 GIC 的结构进行研究,Cu $K\alpha$ (40 $\text{kV}\times 15\text{ mA}$),连续扫描,阶宽 0.03 $^{\circ}$ 。将 900 $^{\circ}\text{C}$ 膨胀前后的样品经喷金处理后,采用扫描电子显微镜(FEI Sirion200)分析形貌,并利用其 EDS

能谱进行元素表征。

2 结果与讨论

2.1 两种方法制备的插层产物的性能比较

直接插层法和分步插层法制备的磷酸、磷酸铵和多聚磷酸铵插层可膨胀石墨的性能在表 1 中列出。

表 1 两种方法制备的 EG 的性能

Table 1 Properties of EG prepared by two methods

Sample	EV [*] / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	AW ^{**} / %	LW ^{***} / %
SA-EG	210	33	28
D-PA-SA-EG	112	32	15
D-AP-SA-EG	90	24	21
D-APP-SA-EG	124	21	20
S-PA-SA-EG	230	36	21
S-AP-SA-EG	280	40	27
S-APP-SA-EG	240	57	34

* Expansion volume; ** Weight increase after interaction

*** Weight loss after expansion.

由表 1 可见,直接插层法制备的插层产物的反应增重均小于仅以硫酸为插层剂的 EG,表明进入石墨层间的插层剂的数量是有限的,所以直接插层法制备的 EG 的膨胀容积均显著降低,相应膨胀后的失重也较低。尽管 D-PA-SA-EG 的反应增重接近于 SA-EG,但由于其膨胀容积较小,可在一定程度上说明插层剂更多存在于石墨层间边缘或吸附于表面,这部分插层剂对膨胀容积的贡献较小。与之相比,采用分步插层法制备的 EG 的膨胀容积显著增加,甚至高于 SA-EG,相应的反应增重均表现出显著的增加,其中以 S-APP-SA-EG 具有最高的反应增重,而较高的膨胀后失重和膨胀容积也表明插层产物的形成。

可见,分步插层法更有利于获得膨胀体积较高的插层产物,为进一步比较两种制备方法的差别,以获得广泛研究的磷酸为插层剂,在氧化剂用量相同、原料比例相同、反应温度均为 30 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,针对反应时间的影响进行了分析,所制备的 PA-SA-EG 产物的性能比较情况如表 2 所示。

由表 2 可见,随反应时间的增加,两种方法的反应增重均随时间增加表现出先上升而后下降的趋势,但在实验范围内二者达到最高反应增重的时间不同,分步插层法所需时间显著小于直接插层法,同时,在相同的反应条件下,采用分步插层法制备的可膨胀石墨具有较高的膨胀容积。其可能原因在于,直接插层反应中,两种插层剂趋于共插入同

层石墨中;而分步插层反应中,二步插层不仅能够实现共插层,还更有利于异层石墨的插层。因此,分步插层法制备的产物往往具有更多的增重和更高的膨胀容积。

表 2 反应时间对两种方法制备可膨胀石墨性能的影响

Table 2 Effects of reaction time on the properties of EG prepared by two methods

Time / h	AW / %		EV / (mL·g ⁻¹)	
	D-PA-SA-EG	S-PA-SA-EG	D-PA-SA-EG	S-PA-SA-EG
1	30.92	31.47	130	240
2	31.48	36.13	120	230
3	31.50	33.34	115	210
24	32.06	32.86	100	180
48	29.30	32.04	90	170

膨胀容积是衡量 EG 性能的重要参数之一,具有较高膨胀容积的 EG 往往具有较好的阻燃性能,而且膨胀容积也在一定程度上揭示了插层反应进行的程度,膨胀容积和反应增重、产物膨胀后失重均有密切关系。综合表 1 和表 2 中的数据可见,分步插层法更有利于制备以磷酸、磷酸铵和 APP 为插层剂的 EG。

2.2 XRD 分析结果

图 1 给出了分步插层法制备的插层产物的 XRD 图。

由图 1 可见,与鳞片石墨相比,所制备的插层产物的最强衍射峰均左移,证明已经成功实现插层反应。而与 SA-EG 相比,采用磷酸和磷酸铵插层的产物均表现出显著的衍射峰变宽,但由于最强衍射峰的位置变化不大,插层产物的阶数未发生显著变化,说明分步插层过程中,更容易形成二元共插层产物。对于多聚磷酸铵插层 EG,其最强衍射峰向小角度偏移程度较大,证明形成了多聚磷酸铵插层 EG 产物。由于磷酸铵和多聚磷酸铵具有类似的化

学性质,因此,S-APP-SA-EG 表现出较大的衍射峰位移应归因于大分子多聚磷酸铵的插层所导致的层间距离的显著增大。值得注意的是,尽管采用分步插层法成功制备了磷酸铵或多聚磷酸铵插层 EG,经计算表明,其插层阶数仍较高,在产物的 XRD 图中仍可分辨出未实现插层的石墨结构。

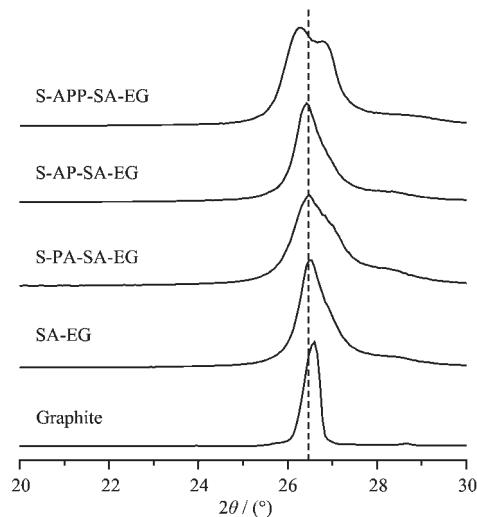


图 1 分步插层法制备产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of EG prepared by two-step method

另一方面,S-APP-SA-EG 具有较大的层间距离在一定程度上为 S-APP-SA-EG 较 S-AP-SA-EG 有较大的反应增重和大的膨胀后失重却表现出较后者更小的膨胀容积(表 1)给出了合理解释。由于层间距离较大,热分解过程中产生的气体不能有效限制在石墨层间,而导致膨胀程度降低,而且 S-AP-SA-EG 在分解中能够产生更多的气体而具有较高的膨胀容积。

2.3 EDS 分析结果

采用 EDS 能谱对分步插层产物膨胀前和膨胀后产物的元素情况进行了分析,其结果列在表 3 中。

表 3 分步插层产物的 EDS 分析结果

Table 3 EDS data of EG prepared by two-step method

Sample	Expansion	Element mass content / %				
		C	O	P	S	N
S-PA-SA-EG	Before	72.35	12.07	13.28	2.30	—
	After	88.12	7.06	3.51	0.30	—
S-AP-SA-EG	Before	79.70	11.73	1.61	2.86	4.11
	After	90.82	6.76	0.32	0.24	1.86
S-APP-SA-EG	Before	66.29	25.43	2.20	3.70	2.37
	After	95.32	3.50	0.80	0.38	—

由表3可见,在磷酸插层产物(S-PA-SA-EG)中可检测出显著的P元素,同时产物中仍含有丰富的S,表明其产物为磷酸和硫酸共插层的石墨层间化合物;而在磷酸铵插层产物(S-AP-SA-EG)和多聚磷酸铵插层产物(S-APP-SA-EG)中,在检测到P、S元素的同时,均发现N元素,这进一步证明了成功制备了多聚磷酸铵和磷酸铵插层的石墨层间化合物。而在膨胀后的产物中,S-APP-SA-EG几乎检测不到N元素,而在S-AP-SA-EG中可检测到较高含量的N元素。由此可见,尽管磷酸铵和多聚磷酸铵在结构上具有一定的相似性,但其在EG的膨胀反应中作用不同,导致膨胀后产物层间元素含量也不同,S-APP-SA-EG膨胀后产物表现出较高的P元素含量,这也是二者具有不同膨胀容积的重要原因。由于EG膨胀后,孔径结构清晰,易于分析,此时EDS能谱的分析是针对石墨片层间的元素进行分析,能够更好地表明插层剂对EG膨胀反应的作用。

2.4 SEM形貌分析

用SEM对鳞片石墨、S-AP-SA-EG和S-APP-SA-EG的形貌研究,所得结果如图2所示。

由图2可见,尽管在较大放大倍率下对石墨表面进行观察,仍只能看到分辨程度不高的石墨片层,而在较小放大倍率下,即可清楚观察到S-AP-SA-EG和S-APP-SA-EG的片层结构。特别是S-APP-SA-EG,片层结构清晰可见,这在一定程度上证实了S-APP-SA-EG具有更大的层间距离。

对膨胀后的S-PA-SA-EG、S-AP-SA-EG和S-APP-SA-EG的孔径结构进行了分析,如图3所示。

由图3可见,膨胀后的S-PA-SA-EG、S-AP-SA-EG和S-APP-SA-EG的孔径结构清晰,孔壁较薄,表明EG膨胀效果较好,插层比较充分。特别是,在S-APP-SA-EG膨胀后的片层表明发现了较为均匀的透明粒状物质,应是插层物质分解后形成的产物,这在一定程度上进一步证明了多聚磷酸铵插层反应的均匀性和充分性。

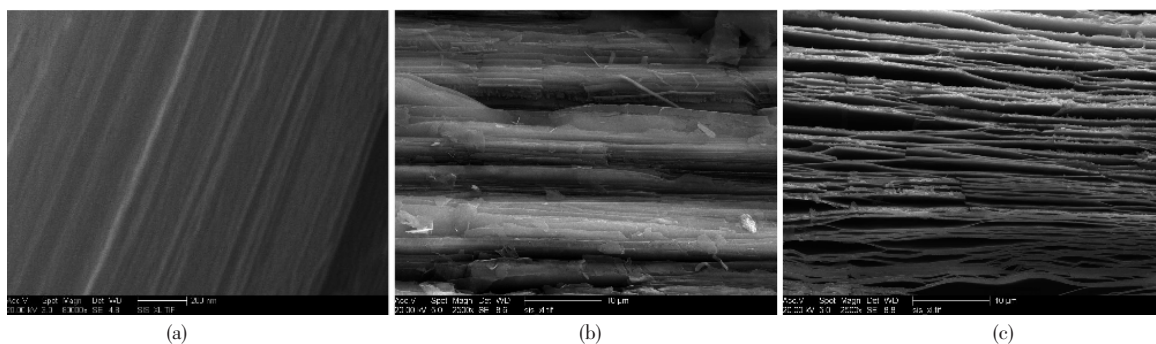


图2 鳞片石墨(a)、S-AP-SA-EG (b)和 S-APP-SA-EG (c)的SEM照片

Fig.2 SEM micrographs of graphite (a), S-AP-SA-EG (b) and S-APP-SA-EG (c)

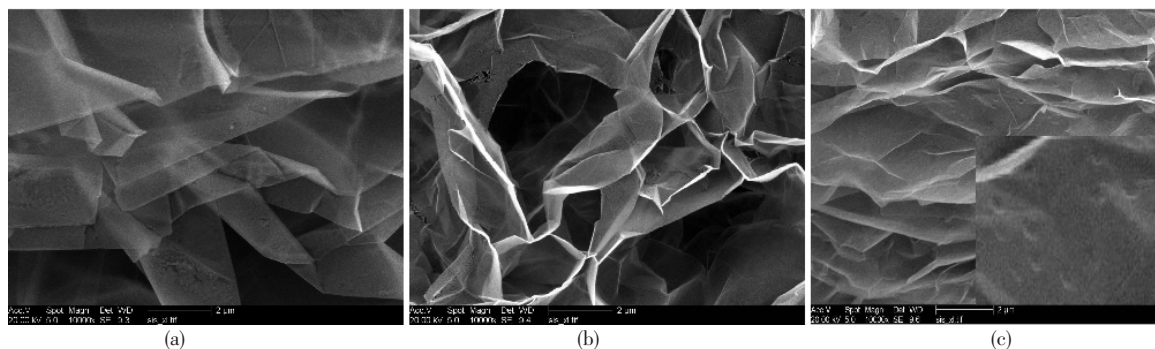


图3 900 °C膨胀后 S-PA-SA-EG (a)、S-AP-SA-EG (b)和 S-APP-SA-EG (c)的SEM照片

Fig.3 SEM micrographs of S-PA-SA-EG (a), S-AP-SA-EG (b) and S-APP-SA-EG (c) after expansion at 900 °C

3 结论

直接插层法和分步插层法的比较结果表明,分步插层法更有利于制备磷酸铵和多聚磷酸铵插层

EG,XRD、EDS和SEM的实验结果均表明采用分步插层法可成功制备多聚磷酸铵插层EG,由于分子较大,石墨层间距离显著增加,在较低放大倍率下,采用SEM即可观察到清晰的片层结构,EDS可检

测到显著的 N、P 元素。磷酸铵和多聚磷酸铵对 EG 的膨胀产生了不同作用,导致膨胀后产物表面 N、P 元素的含量不同,特别是,在多聚磷酸铵插层产物膨胀后的片层上发现了分布均匀的透明粒状物质,表明多聚磷酸铵已成功均匀插入石墨层间。

参考文献:

- [1] LIU Kai-Ping(刘开平), ZHOU Jing-En(周敬恩). *Chang'an Daxue Xuebao (Diqu Kexue Ban) (J. Chang'an University (Earth Science Edition))*, **2003**,**25**(4):85~91
- [2] YUAN Xu-Zu(袁续祖). *Kuangchan Baohu Yu Liyong (Conservation and Utilization of Mineral Resources)*, **1992**, (6):24~30
- [3] Duquesne S, Delobel R, Bras Le M, et al. *Polymer Degradation and Stability*, **2002**,**77**(2):333~344
- [4] SHI Yeng-Fong. *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**,**206**(3):383~392
- [5] ZHAO Zheng-Ping(赵正平). *Fei Jinshu Kuang (Non-Metallic Mines)*, **2002**,**25**(4):26~28
- [6] WEI Xing-Hai(魏兴海), ZHANG Jin-Xi(张金喜), SHI Jing-Li(史景利), et al. *Xinxing Tan Cailiao (New Carbon Materials)*, **2004**,**19**(1):45~48
- [7] MIAO Chang-Lan(苗常岚), KONG Feng-Wen(孔凤文), ZHANG Hong-Jian(张洪建). *CN 95107558*, **1995**.
- [8] HAN Zhi-Dong, LI Ying, ZHAO Hong. *Proceedings of the 8th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Vols.1~2*. IEEE Dielect & Elect Insulat Soc., New York: IEEE, **2006**.828~831
- [9] QU Bao-Jun, XIE Rong-Cai. *Polym. Int.*, **2003**,**52**(9):1415~1422
- [10] LU Jin-Hua(卢锦花), LI He-Jun(李贺军). *Tansu Jishu (Carbon Techniques)*, **2003**,**123**(1):21~24