

文章编号:1674-2869(2011)01-0058-04

# 均相沉淀法制备 AACHH 阻燃晶须

宋吉巍,黄志良<sup>\*</sup>,闫闯凯,池汝安,李 伟,胡威峰  
(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以硫酸铝和尿素为原料,山梨醇为模板剂,利用均相沉淀法在高压釜中反应合成了  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{3.24}(\text{CO}_3)_{0.38} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (AACHH) 阻燃晶须,研究了  $\text{CO}_2$  相对浓度对合成产物及形貌的影响. XRD、FT-IR、PM 和 TG/DTA 分析结果表明:在通入 10 min 的  $\text{CO}_2$  的条件下可以制备出形状完好的 AACHH 晶须,晶须长径比为 10~20,晶须释放阻燃气体为  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,完全分解其失重量为 57.9%.

**关键词:**均相沉淀法;AACHH; $\text{CO}_2$ ;阻燃剂;晶须

**中图分类号:**O614.3+1

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.015

## 0 引 言

无机阻燃剂因具有无毒、消烟、燃烧产物毒性小、不迁移、不渗出、不污染环境、成本低廉等特点,已成为阻燃技术发展的方向<sup>[1-2]</sup>. 无机金属化合物阻燃剂有 ATH、MTH、铝酸钙、碳酸钙、硼酸锌和氢氧化钙等,其中最典型的是 ATH 和 MTH. ATH 在国内外市场上其消耗量占无机阻燃剂的 80% 以上,占阻燃剂的 50% 以上<sup>[3]</sup>. ATH 在受热分解时,释放水分降低了高聚物的温度,同时释放的大量水蒸气,降低了可燃气体的密度. 蒙西集团公司同北京化工大学合作开发的纳米氧化铝阻燃剂受热脱水质量损失 50%<sup>[4]</sup>.

晶须的制备方法大致有以下几种:**a.** 熔铸—原位反应法<sup>[5]</sup>; **b.** 化学气相沉积法<sup>[6]</sup>; **c.** 玻璃结晶化法<sup>[7]</sup>; **d.** 水解法<sup>[8]</sup>; **e.** 水热晶化法<sup>[9]</sup>; **f.** SOL-GEL 法<sup>[10]</sup>. 本文就是介绍采用均相沉淀法<sup>[11]</sup>制备 AACHH 晶须.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_{3.24}(\text{CO}_3)_{0.38} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (以下简称 AACHH) 阻燃晶须是一种新型的铝系阻燃晶须,采用 TG/DTA 测出实际失重为 57.9%,释放出的气体有效的阻隔了材料与空气的接触从而达到阻燃效果.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及仪器

硫酸铝分析纯 AR, 99.7%, 国药集团; 尿素, 分析纯 AR, 99.7%, 国药集团; 山梨醇, 分析纯

AR, 99.7%, 国药集团; 去离子水.

真空干燥箱 (DZF-1B), 循环水式真空泵 (SHZ-PIII), 恒温水浴箱 (HH-4), 恒温磁力搅拌器 (85-2), 自动三重纯水蒸馏器 (SZ-97), 偏光显微镜 (XPT-7), 分析天平 (CAP-F), 智能箱式电炉 (SX-2.5-10), 手动压片机 (769YP-248).

### 1.2 AACHH 阻燃晶须制备

图 1 是 AACHH 制备工艺流程图, 以  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  与尿素为原料 (其质量比为 1:2.0~3.0), 加山梨醇和水 (山梨醇的用量为尿素重量的 0.1~0.2 倍), 充分混合均匀 (溶液大约为 50 mL), 放入高压釜中, 升温至  $80\text{ }^\circ\text{C} \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  内, 反应 6~8 h, 将反应后的溶液过滤, 滤渣在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  烘干, 得到结晶物.

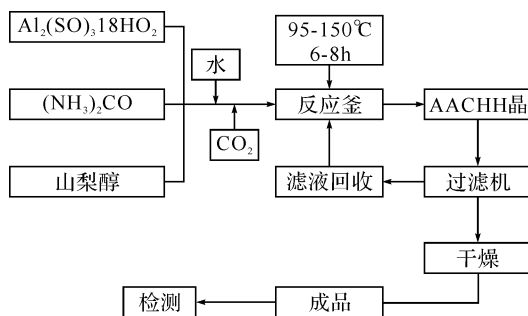


图 1 AACHH 制备工艺流程图

Fig. 1 AACHH preparation process flow diagram

### 1.3 测试与表征

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, 在  $10^\circ \sim 70^\circ$  范围以  $10^\circ/\text{min}$  速度扫描. 红外分析 (FT-IR): 用美国

收稿日期:2010-10-25

基金项目:国家自然科学基金项目 (50874081; 50834006); 教育部长江学者和创新团队发展计划 (IRT974)

作者简介:宋吉巍 (1986-), 男, 山东威海人, 在读硕士研究生. 研究方向:阻燃复合材料.

指导老师:黄志良, 男, 教授, 博士. 研究方向:无机非金属材料的功能与应用. \* 通信联系人

Nicolet Impact 420 型傅里叶变换红外光谱仪. 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,差热量程 50 μV.

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 CO<sub>2</sub> 初始浓度对实验产物的影响

为了研究 CO<sub>2</sub> 初始浓度对实验产物的影响,本文通过调节 CO<sub>2</sub> 通入时间来调整反应体系中 CO<sub>2</sub> 初始浓度.对照试验见表 1.从表 1 中可定性得知,各组实验对应的 CO<sub>2</sub> 初始浓度大小顺序为 C<sub>1</sub><C<sub>2</sub><C<sub>3</sub><C<sub>4</sub>.

表 1 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub> 四组对照试验

Table 1 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> four groups of controlled trials

组号	硫酸铝/g	尿素/g	山梨醇/g	反应前处理	CO <sub>2</sub> 初始浓度
A <sub>1</sub>	3.109 0	9.005 2	0.110 9	没有对其充入 CO <sub>2</sub> 气体	C <sub>1</sub>
A <sub>2</sub>	3.029 9	9.035 5	0.112 5	连续充入 5 min 的 CO <sub>2</sub> 气体	C <sub>2</sub>
A <sub>3</sub>	3.091 0	9.060 8	0.113 5	连续充入 10 min 的 CO <sub>2</sub> 气体	C <sub>3</sub>
A <sub>4</sub>	3.001 3	9.071 7	0.116 6	连续充入 15 min 的 CO <sub>2</sub> 气体	C <sub>4</sub>

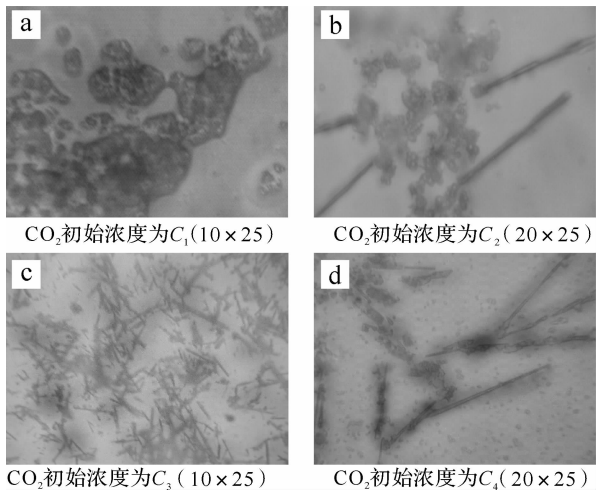


图 2 CO<sub>2</sub> 不同初始浓度下样品单偏光显微镜(PM)形貌图  
Fig.2 Single polarizing microscope (PM) topography map of the sample in different initial concentration of CO<sub>2</sub>

以上分析表明,只有在 CO<sub>2</sub> 初始浓度较高的 C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> 的时候才会有长径比较大的晶须生成,在 CO<sub>2</sub> 初始浓度较低 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> 的时候出现的是一些颗粒或较短的晶须.

因此,我们认为:在反应体系中较高浓度的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的存在,有利于促进 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 进入反应最佳产物的晶格,从而得到最佳产物.当 CO<sub>2</sub> 的初始浓度达到一定的范围时,均相系统中晶须才能开始生长,这也说明了气态 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽参与的气—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作用<sup>[10]</sup>.

图 2 是四组实验所得样品在单偏光显微镜(PM)下的形貌图.由显微镜形貌图可知:随着均相反应的进行,尿素不断分解,在不同 CO<sub>2</sub> 的初始浓度条件下(C<sub>1</sub><C<sub>2</sub><C<sub>3</sub><C<sub>4</sub>)样品明显呈不同的晶体形貌.其中,在 C<sub>1</sub> 初始浓度下,得到的晶体产物为明显的等颗粒状(图 2a);在 C<sub>2</sub> 初始浓度下,得到的晶体产物呈等颗粒和晶须状共存(图 2b);在 C<sub>3</sub> 初始浓度下,得到的晶体产物呈晶须状,分布比较均匀,长径比为 10~20(图 2c);在 C<sub>4</sub> 初始浓度下,得到的晶体呈晶须状,尺寸分布不均匀,有较大长径比的晶须存在(图 2d).

### 2.2 AACHH 的 XRD 图谱

图 3 为在 CO<sub>2</sub> 初始浓度为 C<sub>3</sub> 的条件下制得的样品 XRD 衍射峰,通过对比 JCPDS 卡片(29-106)能确定该样品的物相为 AACHH,其结构式为 NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2+2x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>·H<sub>2</sub>O;通过对衍射峰的指标化处理,AACHH 为六方晶系,晶胞参数为 a<sub>0</sub>=1.333 5 nm,c<sub>0</sub>=1.194 1 nm,Z=16,V=1.838 8 nm<sup>3</sup>.

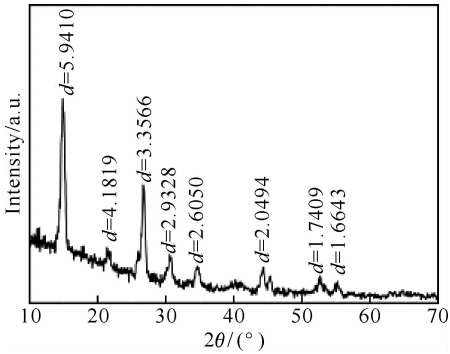


图 3 AACHH 的 XRD 图

Fig.3 XRD figure of AACHH

### 2.3 AACHH 的 FT-IR 分析

图 4 是 AACHH 样品不同温度处理后的 FT-IR 图,未处理前 AACHH 的 FT-IR(图 4(a))曲线中明显存在三种离子基团,其中 3 445 cm<sup>-1</sup>为结构羟基(OH<sup>-</sup>)和结晶固态水中羟基(OH<sup>-</sup>)的对称伸缩振动的复合峰;3 018~3 174 cm<sup>-1</sup>为氨基(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)的对称伸缩振动,1 386 cm<sup>-1</sup>为氨基(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)的非对称伸缩振动;1 451~1 546 cm<sup>-1</sup>为碳酸根基团(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)的非对称伸缩振动,该二重简



# Preparation AACHH flame retardant whisker by homogeneous precipitation

*SONG Ji-wei , HUANG Zhi-liang ,LV Chuang-kai , CHI Ru-an , LI Wei , HU Wei-feng*

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Using aluminum sulfate and urea as raw materials, sorbitol as template, AACHH retardant whiskers were prepared by homogeneous precipitation method in the autoclave. The research focused on the effect of the relative concentration of CO<sub>2</sub> on the products and their morphologies. The whiskers were analyzed by XRD, FI-IR, PM and TG/DTA. The results showed that: AACHH retardant whiskers with perfect morphology could be prepared under the condition the gas flushed with CO<sub>2</sub> for 10 minutes. The length-diameter ratios of the whiskers are about from 10 to 20. The flame-retardant gas is NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O whose relative concentration is 57.9%.

**Key words:** homogeneous precipitation; AACHH; CO<sub>2</sub>; flame retardant; whiskers

本文编辑:龚晓宁



(上接第 57 页)

# Preparation of diamond film on AlN substrate by MPCVD

*ZHAN Yu-long , FU Qiu-ming , MA Zhi-bin*

(School of Material Science and Engineering, Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Diamond film was grown on AlN surface using acetone and hydrogen mixture in microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD). The diamond film samples were investigated by Raman spectroscopy analysis (Raman) and Scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the continuous diamond film was very difficult to be directly deposited on AlN surface due to low diamond nucleation density. After the diamond nucleation density was improved by using diamond fine powder to grind the AlN surface, the getting diamond film contained non-diamond phase and defects, had no clearly facet features, and was stacked by big size ball-like particles from Raman analysis and SEM observation.

**Key words:** AlN; diamond film; acetone; MPCVD

本文编辑:龚晓宁