

# 聚乙烯醇修饰 $Sb_2O_3$ /氯丁胶乳复合材料的制备 及其分散稳定性

谢艳霞<sup>\*</sup>, 华松梅, 王东强, 马明明, 吴飞

(安徽工程大学 纺织服装学院, 芜湖 241000)

**摘要:** 制备水基亚微米  $Sb_2O_3$  浆液, 用聚乙烯醇(PVA)作空间稳定剂对  $Sb_2O_3$  表面修饰后, 与氯丁胶乳(CRL)复合制备一种阻燃的 PVA 修饰  $Sb_2O_3$ /CRL( $Sb_2O_3$ -PVA/CRL)复合材料。探究了最优修饰工艺及其对  $Sb_2O_3$ -PVA/CRL 分散稳定性的影响规律, 从粒径分布、FTIR 和 DTA-TGA 等角度探讨 PVA 修饰明显提升  $Sb_2O_3$  分散稳定性的作用机制。结果表明, 研钵研磨使  $Sb_2O_3$  粒径微细化, 是制备亚微米  $Sb_2O_3$  的有效手段; PVA 修饰  $Sb_2O_3$  粉末在  $3447\text{ cm}^{-1}$  处的—OH 伸缩振动特征峰减弱,  $1091\text{ cm}^{-1}$  处的 C—O 特征吸收峰消失, 推测化学键力是 PVA 包覆  $Sb_2O_3$  粉末的重要方式; 获得最优分散稳定性的修饰工艺为: PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2%、反应温度为 90℃、反应时间为 30 min; 采用最优修饰工艺制备的  $Sb_2O_3$ -PVA/CRL 复合材料静置 6 h 内有好的分散稳定性。

**关键词:** 胶乳复合材料; 亚微米  $Sb_2O_3$ ; PVA 修饰; 分散稳定性

中图分类号: TQ135.3, TQ337+.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2018)09-2535-07

## Preparation and dispersion stability of $Sb_2O_3$ /chloroprene latex composite modified with polyvinyl alcohol

XIE Yanxia<sup>\*</sup>, BI Songmei, WANG Dongqiang, MA Mingming, WU Fei

(School of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

**Abstract:** Water-based suspension of submicron  $Sb_2O_3$  was prepared, and then modified with polyvinyl alcohol (PVA) as a steric stabilizer, the modified  $Sb_2O_3$  was composed with chloroprene latex (CRL) for preparing the flame retardant latex composite ( $Sb_2O_3$ -PVA/CRL). The modification parameters and their influences on dispersion stability were investigated. The mechanism of the improved dispersion stability produced with PVA interface modification was estimated in terms of distribution of particle size, FTIR and DTA-TGA analysis. The results show that the grinding of mortar is an effective means of preparing the submicron  $Sb_2O_3$  via micronization action. The stretching vibration peak of —OH groups being weaker at  $3447\text{ cm}^{-1}$  and the peak of C—O groups disappearing at  $1091\text{ cm}^{-1}$  in the FTIR spectra of  $Sb_2O_3$  modified with PVA, concluding that the chemical-bonding plays an important role in the modification. The optimum modification parameters of the best dispersion stability are PVA to  $Sb_2O_3$  mass ratio of 2%, reaction temperature of 90℃ and reaction time of 30 min. The suspension of  $Sb_2O_3$ -PVA/CRL has good dispersion stability when it has been stored for 6 h.

**Keywords:** latex composites; submicron  $Sb_2O_3$ ; polyvinyl alcohol modification; dispersion stability

$Sb_2O_3$  是一种重要的无机结晶氧化物, 在传感器<sup>[1]</sup>、电极<sup>[2-5]</sup>等新材料领域以及催化<sup>[6-9]</sup>、阻燃<sup>[10-14]</sup>等传统工业领域均有广泛研究。文献表明,  $Sb_2O_3$  作为阻燃剂时, 通常经表面修饰后以固态粉

收稿日期: 2017-08-28; 录用日期: 2017-11-19; 网络出版时间: 2017-11-28 14:07

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171128.003>

基金项目: 安徽省高等教育提升计划省级科学项目(TSKJ2016B30); 安徽工程大学引进人才科研启动基金(2016YQQ006); 地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201510363124)

通讯作者: 谢艳霞, 博士, 高级工程师, 研究方向为高分子复合材料和功能性纳米纤维 E-mail: xie\_yanxia@ahpu.edu.cn

引用格式: 谢艳霞, 华松梅, 王东强, 等. 聚乙烯醇修饰  $Sb_2O_3$ /氯丁胶乳复合材料的制备及其分散稳定性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2535-2541.

XIE Yanxia, BI Songmei, WANG Dongqiang, et al. Preparation and dispersion stability of  $Sb_2O_3$ /chloroprene latex composite modified with polyvinyl alcohol[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2535-2541 (in Chinese).

末方式添加到聚合物或齐聚物基体，有机分子修饰的  $Sb_2O_3$  粒子与聚合物之间的表面能和相容性差异减小，易于在聚合物中均匀分散从而提高阻燃效果。常用的表面修饰剂包括钛酸酯偶联剂、硬脂酸、硬脂酸钠和密胺树脂等<sup>[10, 15-16]</sup>。

近年来，纺织品特别是技术纺织品的阻燃需求越来越迫切<sup>[17-20]</sup>。文献表明，实现纺织品阻燃的一种重要途径是纤维或织物的阻燃后整理，即通过阻燃剂并用的方法制备阻燃整理液，浸渍并交联固化到织物表面，常用的阻燃剂有磷系、卤系、溴系等<sup>[19-20]</sup>。 $Sb_2O_3$  是一种高效的阻燃协效剂，但比重大、粒径大、表面极性高，在重力场作用下容易碰撞和吸附，形成较大的聚结沉降和重力沉降，在阻燃整理液中分散稳定性差，应用难度大。研究文献表明，沉降的本质是颗粒在分散体系中沿重力方向产生的运动，无机粉末的粒径小、分散液黏度高，稳定剂在粉体表面的修饰都能有效提高粉体的分散稳定性<sup>[21]</sup>。

$Sb_2O_3$  悬浮液是一种粗分散体系，可以采用电荷稳定和空间稳定两种原理提高其分散稳定性。电荷稳定原理是在分散液中使粒子带电，表面电荷形成斥力，对抗粒子间的范德华引力，减少粒子的聚结沉降；粒子带电最常用方法是离子吸附，如离子型表面活性剂在粒子表面的吸附。但是电荷稳定的本质是不稳定，极性溶剂的 pH 值、盐、高浓度、剪切速率及冻融等条件的变化都有可能改变其稳定性。空间稳定原理是在粒子表面物理吸附或化学键合聚合物包覆层，粒子的聚合物层间通过空间压缩作用相互排斥，减小粒子的聚结沉降。由于阻燃整理液的配方组分和加工工艺复杂，分散体系稳定性不能过于敏感。因此，用聚合物修饰  $Sb_2O_3$  粒子是提高其分散稳定性的有效方法。

因此，本文制备一种水基亚微米  $Sb_2O_3$  浆液，采用聚乙烯醇(PVA)作为空间稳定剂修饰  $Sb_2O_3$  粒子表面后，与氯丁胶乳(CRL)共混制备一种分散稳定的胶乳复合材料( $Sb_2O_3$ -PVA/CRL)。探究 PVA 含量、反应时间和反应温度等修饰工艺对水基  $Sb_2O_3$  粉末分散稳定性的影响规律，从粒径分布、光谱特性、差热/热重分析等角度探讨 PVA 修饰明显提升  $Sb_2O_3$  颗粒分散稳定性的作用机制。 $Sb_2O_3$  燃烧时与卤素反应生成卤化锑和卤化氢，依据卤化锑的覆盖隔绝  $O_2$  和卤化氢产生的自由基终止有机物反应等阻燃机制，PVA 修饰的  $Sb_2O_3$  与

卤素接触均匀充分，提升阻燃效果显著，PVA 燃烧时释放水分也对阻燃有促进作用。该研究提供了制备水基  $Sb_2O_3$  阻燃整理液的新方法，扩展了工业  $Sb_2O_3$  的阻燃应用领域，为  $Sb_2O_3$  表面修饰机制的研究提供了实验依据。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

$Sb_2O_3$ ，微米级工业品，东莞市杰夫阻燃材料有限公司；聚乙烯醇(PVA)，聚合度为  $1750 \pm 50$ ，国药集团化学试剂有限公司；NaOH，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；氯丁胶乳(CRL, 40G)，重庆长寿捷圆化工有限公司；蒸馏水，实验室自制。

### 1.2 $Sb_2O_3$ -PVA/CRL 胶乳复合材料的制备

将  $Sb_2O_3$  粉末在陶瓷研钵中研磨 15 min 后称取加入到蒸馏水中，置于超声波分散仪搅拌振荡 30 min，制备水基  $Sb_2O_3$  浆液；按质量比(PVA :  $Sb_2O_3$ )称取 PVA 粉末加入到蒸馏水中加热溶解后，加入到水基  $Sb_2O_3$  浆液，高速搅拌、振荡，通过调控反应条件，使 PVA 在  $Sb_2O_3$  表面发生修饰反应，制备水基  $Sb_2O_3$  改性浆液；称取水基  $Sb_2O_3$  改性浆液，加入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调控其 pH 值，然后加入 CRL 并搅拌均匀，制得水基  $Sb_2O_3$ -PVA/CRL 阻燃整理液，备用。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 分散稳定性测试

粉末颗粒在悬浮液的分散稳定性可以通过测定放置一定时间后的固体颗粒沉降量来表征。沉降量主要包括粒子碰撞吸附产生的聚结沉降和重力场作用产生的重力沉降。沉降量与分散稳定性有对应关系，沉降速度越慢，一定时间后的沉降量就越小，分散稳定性越好；反之，则分散稳定性越差。因此，沉降量也可用来评价粉体的表面修饰效果。

本文采用刻度锥形沉降管法，测定  $Sb_2O_3$  修饰粉末在阻燃整理液的静置沉降量和搅拌沉降量，探讨影响其分散稳定性的主要因素和规律。具体方法为：称取水基  $Sb_2O_3$  改性浆液，加入 0.1 mol/L NaOH 溶液，调节 pH=9~11，加入适量 CRL，调控  $Sb_2O_3$  质量比为 33%( $Sb_2O_3$  : 氯丁橡胶(CR))，制得水基  $Sb_2O_3$ -PVA/CRL 阻燃整理液，低速搅拌 5 min 转移至沉降管。静止放置 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h 和 24 h，测量沉降管中  $Sb_2O_3$  的沉降量

(mL), 为静置沉降量。同时, 另置对比试样, 分别于观测时间前 1 h 低速搅拌 5 min, 测量沉降管中  $Sb_2O_3$  的沉降量(mL), 为搅拌沉降量。

### 1.3.2 粒径及分布测试

采用英国马尔文 MS-2000 激光衍射粒度分析仪测试研磨前后  $Sb_2O_3$  粉末的粒径及分布。具体工艺参数为: 采用蒸馏水作  $Sb_2O_3$  粉末的分散介质; 搅拌速度为 2 000 r/min, 搅拌时间为 1 min; 超声波振荡 2 min, 超声振荡后立即测试; 分析模式为通用球形; 设定粒径范围为 0.020~2 000  $\mu\text{m}$ 。

### 1.3.3 结构表征

采用日本岛津 IRPrestige-21 傅里叶变换红外光谱仪表征修饰前后的  $Sb_2O_3$  粉末, 分析颗粒表面官能团的变化。

### 1.3.4 耐热性能表征

采用日本岛津 DTG-60H 微机差热天平对修饰前后的  $Sb_2O_3$  粉末进行热分析。具体工艺参数为: 试样重量为 10 mg, 空气氛围, 升温速度为 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 温度范围为 0~800  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Sb_2O_3$ 粉末研磨前后的粒径及分布

图 1 是  $Sb_2O_3$  粉末经研钵研磨前后的粒径及分布结果。可以看出, 研磨前的  $Sb_2O_3$  试样分别在 0.18  $\mu\text{m}$ 、0.69  $\mu\text{m}$ 、2.23  $\mu\text{m}$  和 42.58  $\mu\text{m}$  处出现 4 个粒度分布峰, 且峰强度逐渐减小; 研磨后的  $Sb_2O_3$  试样只在 0.18  $\mu\text{m}$  和 0.69  $\mu\text{m}$  处出现 2 个粒度分布峰, 且峰强和峰宽均高于研磨前试样。表明研钵研磨后, 原试样 2.23  $\mu\text{m}$  和 42.58  $\mu\text{m}$  峰处的粗粒子分布全部转化为 0.18  $\mu\text{m}$  和 0.69  $\mu\text{m}$  峰处

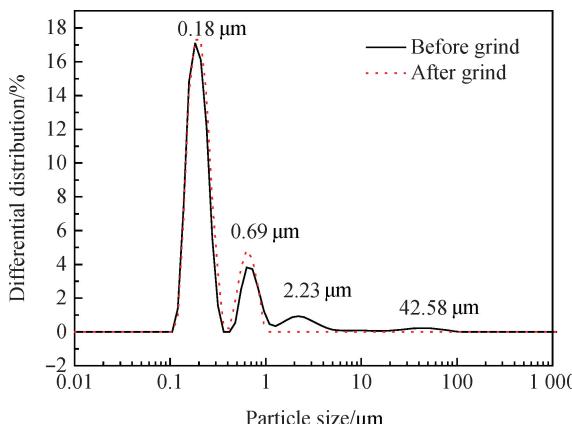


图 1 研磨前后  $Sb_2O_3$  粉末粒度及分布

Fig. 1 Particle size distribution of  $Sb_2O_3$  before and after grind in mortar

的细粒子分布, 研磨后  $Sb_2O_3$  粒子的粒径分布介于 100~1 000 nm, 是典型的亚微米粒子。研磨作用没有使  $Sb_2O_3$  粒子聚结成团。因此, 研钵研磨有利于  $Sb_2O_3$  粒子的粒径微细化, 可减小阻燃整理液中  $Sb_2O_3$  粒子的重力沉降, 提高其分散稳定性。

### 2.2 $Sb_2O_3$ -PVA 的结构

图 2 为 PVA、PVA 修饰  $Sb_2O_3$  粉末及  $Sb_2O_3$  粉末的红外光图谱。该修饰反应条件为: PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2%, 反应温度为 90  $^{\circ}\text{C}$  和反应时间为 30 min。可以看出, PVA、PVA 修饰  $Sb_2O_3$  及  $Sb_2O_3$  的红外光图谱均出现 2 370  $\text{cm}^{-1}$  和 1 635  $\text{cm}^{-1}$  附近的杂质特征吸收峰, 其中, 2 370  $\text{cm}^{-1}$  峰为空气带入的  $\text{CO}_2$  特征吸收峰, 1 635  $\text{cm}^{-1}$  峰为试样带入的游离水特征吸收峰。PVA 在 3 445  $\text{cm}^{-1}$ 、1 467  $\text{cm}^{-1}$  和 1 091  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰为 PVA 的特征吸收钝峰, 分别是 PVA 缔合—OH 的伸缩振动、—CH<sub>2</sub>—变形振动和 C—O 伸缩振动的吸收峰; 由于 PVA 中—OH 处于缔合状态, 在约 3 445  $\text{cm}^{-1}$  处是宽的钝峰, 其强度比较大, 并且可能掩盖了 C—H 伸缩振动峰。PVA 分子间—OH 缔合结构示意如图 3 所示。 $Sb_2O_3$  在 741  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰为

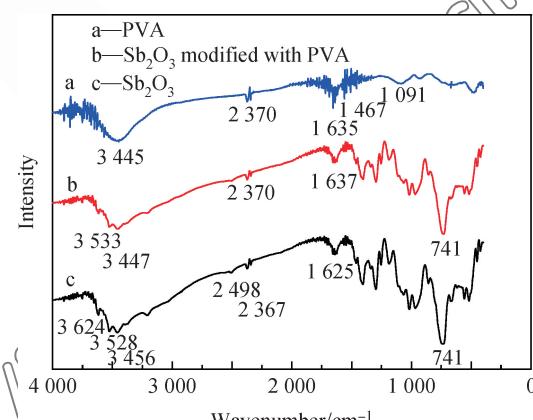


图 2 聚乙烯醇(PVA)、PVA 修饰  $Sb_2O_3$  及  $Sb_2O_3$  试样的红外吸收光谱

Fig. 2 FTIR spectra of polyvinyl alcohol (PVA),  $Sb_2O_3$  modified with PVA and  $Sb_2O_3$  samples

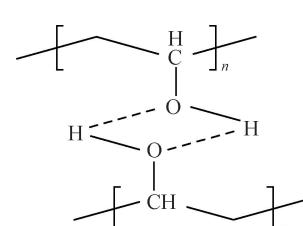


图 3 PVA 分子间氢键缔合结构示意图

Fig. 3 Schematic illustration of H-bonding association between PVA molecules

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  的特征吸收峰；同时由于亚微米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  试样含有少量杂质、微量水分以及  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  制备过程颗粒碎表面产生自由基或离子，与空气/水作用产生  $\text{Sb}-\text{OH}$  等基团，因此在  $3624\text{ cm}^{-1}$ 、 $3528\text{ cm}^{-1}$  和  $3456\text{ cm}^{-1}$  处产生明显的特征吸收峰的尖峰，说明该区域存在游离—OH。

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ -PVA 在  $3447\text{ cm}^{-1}$  和  $741\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为游离—OH 伸缩振动尖峰和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的特征吸收峰。与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  图谱相比， $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -PVA 在  $3447\text{ cm}^{-1}$  处的—OH 伸缩振动特征峰强度明显减弱，原因可能是 PVA 修饰  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  后，部分  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  表面—OH 与 PVA 的—OH 发生缔合反应或化学反应，导致  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  表面—OH 减少和峰强度减小。与 PVA 相比， $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -PVA 没有发现  $1091\text{ cm}^{-1}$  处的 C—O 伸缩振动特征吸收峰，原因可能是 C—O 为 PVA 分子上—C—O—H 的构成部分，该—OH 与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  表面上的  $\text{Sb}-\text{OH}$  发生氢键吸附作用和缩水作用，形成 C—O—Sb 的重原子结构，重原子的伸缩振动和变形振动吸收峰发生移动，远离 C—O—H 吸收频率区。因此，PVA 可能通过分子作用力和化学键力包覆于  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粒子表面，且 PVA 的—OH 与  $\text{Sb}-\text{OH}$  通过缩水形成的 C—O—Sb 结构的化学键力可能是 PVA 包覆  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粉末的一种重要方式。C—O—Sb 结构的化学键力使 PVA 与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粒子具有较高的结合强度，减少修饰粒子因碰撞发生的 PVA 脱离吸附和聚结沉降，提高其分散稳定性。

### 2.3 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -PVA/CRL 胶乳复合材料的热稳定性

图 4 是  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粉末在 PVA 与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  质量比为 2%、反应温度为 90℃ 和反应时间为 30 min 的条件下修饰前后的差热分析和热重分析曲线。从图 4(a)可以看出，修饰前的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  试样的吸热峰主要有 1 个，峰值温度约为 613.4℃，修饰后试样的吸热峰主要有 2 个，峰值温度分别为 317.7℃ 和 613.4℃ 左右，且修饰后试样于 613.4℃ 处吸热峰的峰面积远大于修饰前试样。分析认为，317.7℃ 的吸热峰可能是 PVA 侧链及羟基脱除造成的热量损失，613.4℃ 的吸热峰可能是细粒径  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的蒸发、PVA 主链降解气化形成。从图 4(b)可以看出，修饰后试样的热重损失速度一直低于修饰前试样，试样稳定后修饰前试样质量为 81.79%，修饰后试样质量为 90.46%，修饰后试样的热重损失率远小于修饰前试样，表明修饰后  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粒子的热稳定性更

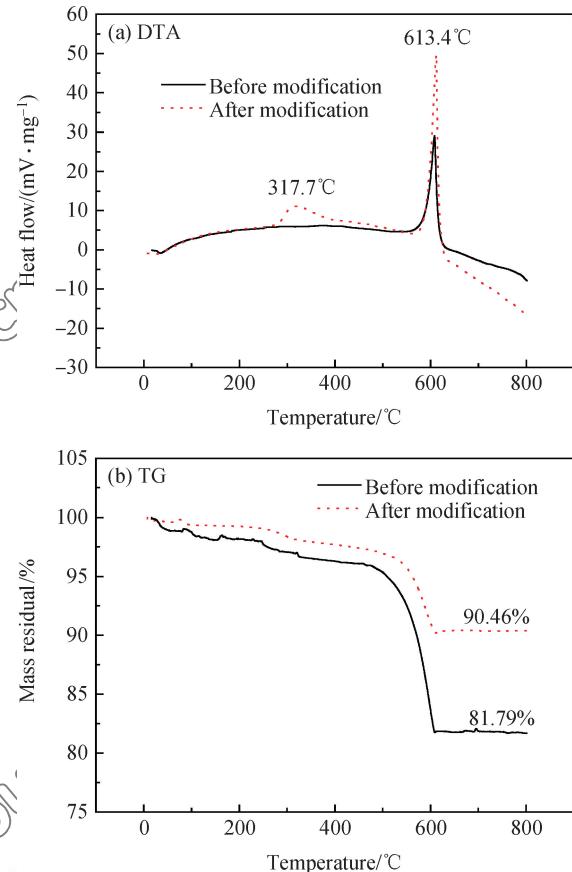


图 4  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粉末修饰前后的 DTA 和 TG 曲线

Fig. 4 DTA and TG curves of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  before and after modification

好，原因可能是修饰反应中  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粉末表面的羟基等活性基团与 PVA 分子链上的羟基发生缩合反应，形成稳定的化学键合包覆结构，减少了空气氛围下 PVA 降解产物的挥发，也减少细粒径  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的蒸发。修饰后试样的热重损失主要是少量  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和部分热解 PVA；修饰前试样热重损失主要是  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ， $\text{Sb}_2\text{O}_3$  比重为 5.6，重量损失较多。PVA 修饰  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  试样热重损失的减少，进一步印证了 2.2 节中提出的 C—O—Sb 结构的生成及其提高粒子空间稳定化的作用机制。

### 2.4 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -PVA/CRL 胶乳复合材料的分散稳定性

#### 2.4.1 PVA 与 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 质量比对分散稳定性的影响

图 5 为反应温度为 90℃、反应时间为 30 min 时，不同质量比的 PVA 修饰  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  在阻燃整理液中的静置沉降量和搅拌沉降量。由图 5(a)可以看出，静置时不同质量比 PVA 修饰  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  分散稳定性的顺序是 2%>4%>1%>3%>5%，PVA 质量比为 2% 时，分散稳定性明显最优。由图 5(b)可以看出，搅拌时其分散稳定性规律与静置时基本一

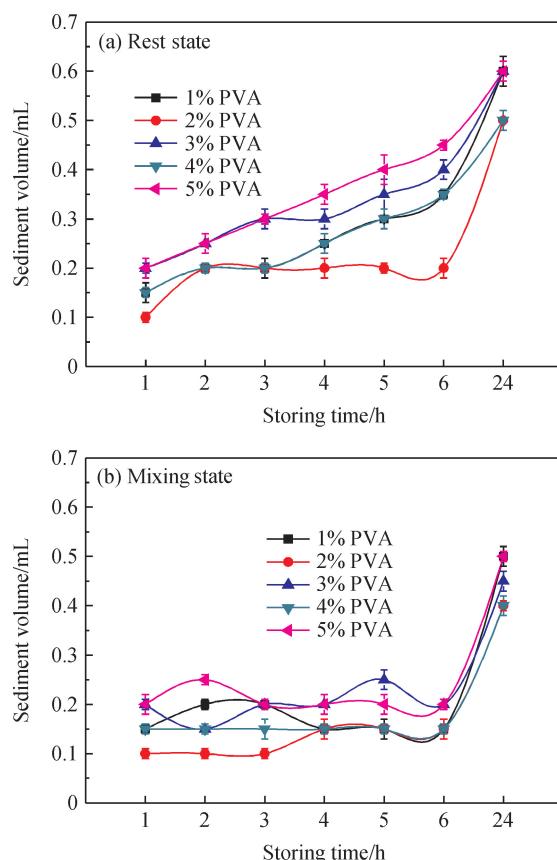


图 5 PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比对静置和搅拌状态  $Sb_2O_3$  分散稳定性的影响

Fig. 5 Effect of PVA to  $Sb_2O_3$  mass ratio on the dispersion stability of  $Sb_2O_3$  suspension in rest and mixing state

致, 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2% PVA 修饰试样的综合分散稳定性最好; PVA 修饰粒子放置不同时间后的搅拌沉降量基本保持恒定, 没有产生不可逆的聚结沉降, 说明 PVA 的空间稳定作用较为长久。

PVA 修饰  $Sb_2O_3$  的稳定机制是 PVA 以化学吸附和物理吸附作用包覆在  $Sb_2O_3$  表面, 并且可能形成单层或多层吸附结构。PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比低于 2% 时, PVA 在  $Sb_2O_3$  表面包覆量较低, 形成的单层包覆层不紧密, 相邻  $Sb_2O_3$  粒子的 PVA 层会产生相互渗透作用, 形成一定的聚结沉降; PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2% 时, PVA 在  $Sb_2O_3$  表面包覆量高, 形成的单层包覆层紧密, 相邻  $Sb_2O_3$  粒子的 PVA 层不会相互渗透, 位阻壁垒高, 修饰粒子的聚结沉降量减少; PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 3% 时, 过多的 PVA 分子与紧密的单层包覆层通过缔合形成第二包覆层, 但该层包覆量低, 不紧密, 会发生相互渗透; PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 4% 时, PVA 分子数多, 可能达到第二包覆层的紧密包覆,

该包覆层之间不会发生相互渗透; PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 5% 时, 过多的 PVA 分子与第二包覆层可能通过缔合形成第三包覆层的不紧密包覆, 该外层又会发生相互渗透。因此相对于 PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 1%、3% 和 5%, PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2% 和 4% 形成的单层和双层包覆层结构紧密, 不会发生相互渗透, 聚结沉降减少, 阻燃整理液分散稳定性更好。即在一定范围内随 PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比的增大,  $Sb_2O_3$  粒子表面包覆 PVA 的层数和最外包覆层的紧密度不断变化, 可能导致其分散稳定性呈现周期性变化。

基于上述分析, PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2% 和 4% 时, PVA 均在  $Sb_2O_3$  表面形成紧密包覆层。但 PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2% 时形成的单层包覆层的分散稳定性优于 PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 4% 时的双层包覆层, 原因可能是随 PVA 包覆层数增多, 包覆粒子的体积逐渐增大, 粒子碰撞概率和聚结沉降率随之提高。

#### 2.4.2 反应时间对分散稳定性的影响

图 6 为 PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2%、反应温

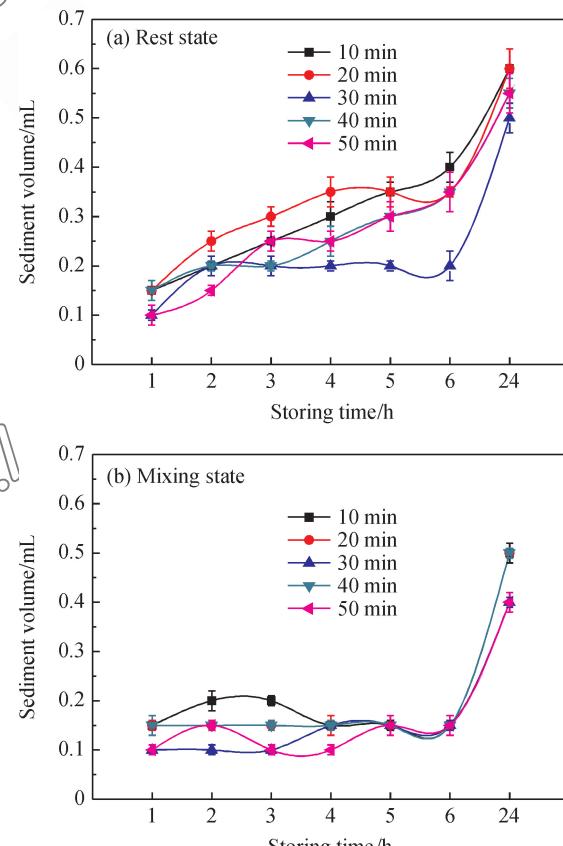


图 6 反应时间对静置和搅拌状态  $Sb_2O_3$  分散稳定性的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on the dispersion stability of the  $Sb_2O_3$  suspension in rest and mixing state

度为 90℃ 时, 不同反应时间制备的 PVA 修饰  $Sb_2O_3$  试样在阻燃整理液中的静置沉降量和搅拌沉降量。由图 6(a)可以看出, 30 min、40 min 和 50 min 反应时, PVA 与  $Sb_2O_3$  粒子化学键合和物理吸附较为充分, 其中反应时间为 30 min 时分散稳定性最好。反应时间短, 可能反应不充分; 反应时间过长, 体系搅拌频次高, 粒子受到剪切碰撞概率大, 包覆层可能受到的剪切破坏随之增多, 导致修饰粒子的聚结沉降变大, 分散稳定性变差。

#### 2.4.3 反应温度对分散稳定性的影响

图 7 为 PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2%、反应时间为 30 min 时, 不同反应温度制备的 PVA 修饰  $Sb_2O_3$  试样在阻燃整理液中的静置沉降量和搅拌沉降量。由图 7(a)可以看出, 在 80℃、90℃ 和 100℃ 制备试样的静置分散稳定性均优于 60℃ 和 70℃ 试样, 其中以 90℃ 试样静置沉降量最低, 分散稳定性最好。由图 7(b)可以看出, 5 种温度制备的试样在 6 h 内搅拌沉降量均较低, 其中以 90℃ 试样搅拌沉降量最低、综合分散稳定性最好。说明反应温度为 90℃ 左右, 更有利于提高 PVA

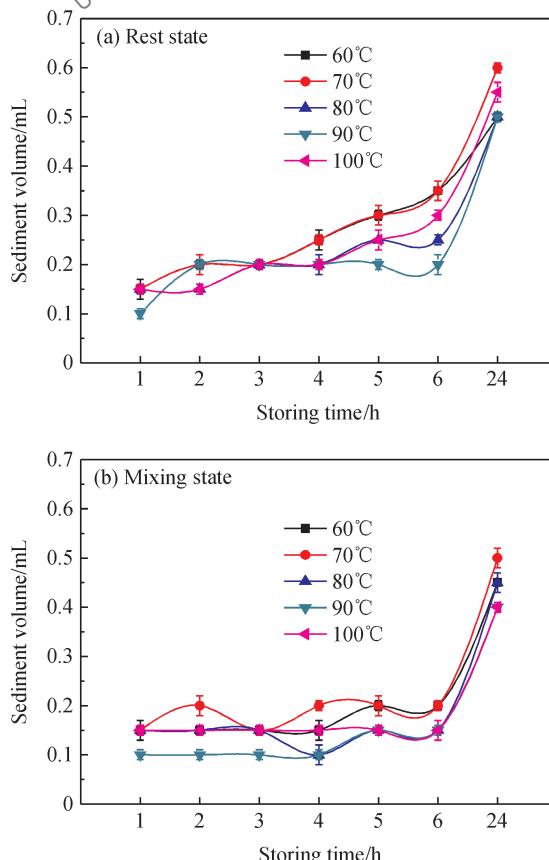


图 7 反应温度对静置和搅拌状态  $Sb_2O_3$  分散稳定性的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on the dispersion stability of the  $Sb_2O_3$  suspension in rest and mixing state

修饰  $Sb_2O_3$  粒子的分散稳定性。原因可能是热力学温度的变化影响 PVA 分子与  $Sb_2O_3$  粒子表面的键合反应和吸附强度, 进一步影响修饰粒子的聚结沉降和分散稳定性。

### 3 结 论

(1) 研钵研磨是一种制备亚微米  $Sb_2O_3$  粒子的有效手段。通过研钵处理使其粒径微细化, 粒径分布介于 100~1 000 nm 之间。

(2) 聚乙烯醇 (PVA) 修饰的  $Sb_2O_3$  粉末在 3 447  $\text{cm}^{-1}$  区域的—OH 伸缩振动特征峰强度明显减弱, 1 091  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O 伸缩振动特征吸收峰消失。由此推测,  $Sb_2O_3$  表面的—OH 与 PVA 分子的—OH 发生氢键吸附和缩水反用生成 C—O—Sb 结构, C—O—Sb 结构的化学键力可能是 PVA 包覆  $Sb_2O_3$  粉末的一种重要方式。

(3)  $Sb_2O_3$  通过 PVA 表面修饰获得较好的分散稳定性, 其最优修饰工艺是: PVA 与  $Sb_2O_3$  质量比为 2%、反应温度为 90℃ 和反应时间为 30 min。

(4) 采用最优修饰工艺制备的胶乳复合材料  $Sb_2O_3$ -PVA/氯丁胶乳 (CRL) 静置 6 h 内具有较好的分散稳定性。

### 参 考 文 献:

- [1] SINGH S, GUPTA V, YADAV B C, et al. Structural analysis of nanostructured iron antimonate by experimental and quantum chemical simulation and its LPG sensing [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 195: 373-381.
- [2] MORALES J, SANCHEZ L, MARTIN F, et al. Electrochemical reaction of lithium with nanosized vanadium antimonate [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(8): 2554-2561.
- [3] LEE E H, CHO J H, KIM J M, et al. Facile surface modification of high-voltage lithium-ion battery cathode materials with electroconductive zinc antimonate colloidal nanoparticles [J]. RSC Advances, 2014, 4(30): 15630-15634.
- [4] FANG H, ZHANG J, ZHOU S, et al. Submonolayer deposition on glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetry: An ultra sensitive method for antimony in tap water [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 210: 113-119.
- [5] BALASUBRAMANIAM M, BALAKUMAR S. Exploration of electrochemical properties of zinc antimonate nanoparticles as supercapacitor electrode material [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 56: 287-294.

- [ 6 ] SINGH J, BHARDWAJ N, UMA S. Single step hydrothermal based synthesis of M(II)Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M=Cd and Zn) type antimonates and their photocatalytic properties[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2013, 36(2): 287-291.
- [ 7 ] SHI J, MA L, WU P, et al. Tin(II) antimonates with adjustable compositions: Effects of band-gaps and nanostructures on visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> evolution[J]. *Chem Cat Chem*, 2012, 4(9): 1389-1396.
- [ 8 ] MAHAPURE S A, PALEI P K, NIKAM L K, et al. Novel nanocrystalline zinc silver antimonate (ZnAg<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub>): An efficient ecofriendly visible light photocatalyst with enhanced hydrogen generation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(41): 12835-12840.
- [ 9 ] BARBARO A, LARRONDO S, DUHALDE S, et al. Effect of titanium-doping on the properties of vanadium antimonate catalysts[J]. *Applied Catalysis A, General*, 2000, 193(1): 277-283.
- [10] YANG Y, WANG A L, WU W, et al. The preparation of wollastonite-antimony trioxide composite particles and its application in PA6[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2014, 28(6): 1302-1308.
- [11] PENG S H, CHEN L Q, LI L B, et al. Thermal decomposition of decabromodiphenyl ether during the tempPS resin in fire[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 11: 349-354.
- [12] LUO X, HE M, GUO J B, et al. Brominated flame retardant composed of decabromodiphenyl oxide and antimonous oxide flame retardant for long glass fiber-reinforced polypropylene [J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015, 28(10): 1373-1386.
- [13] LI N, XIA Y, MAO Z, et al. Influence of antimony oxide on flammability of polypropylene intumescence flame retardant system[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(9): 1737-1744.
- [14] LI M H, CUI H J, LI Q Y, et al. Thermally conductive and flame-retardant polyamide 6 composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 2016, 35(5): 435-444.
- [15] 尹作栋, 陈笑, 苏孟, 等. 钛酸酯 NDZ-311 偶联剂改性氧化锑及其性能研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2014, 39(3): 524-531.
- YIN Z D, CHEN X, SU M, et al. Study on modification of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with titanate NDZ-311 coupling agent and its performance[J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2014, 39(3): 524-531 (in Chinese).
- [16] 徐建林, 周生刚, 牛磊, 等. 不同表面活性剂处理的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 PVC 复合材料阻燃性能的影响[J]. *材料工程*, 2016, 44(8): 64-69.
- XU J L, ZHOU S G, NIU L, et al. Effect of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by various surface active agents on flame retardant properties of PVC composites[J]. *Journal of Materious Engineering*, 2016, 44(8): 64-69 (in Chinese).
- [17] 毛凤鸣, 蔡君楠, 胡国暉. 氧化锑/硼酸锌对芳纶水刺布阻燃性能的影响[J]. *浙江理工大学学报*, 2015, 33(2): 160-163.
- MAO F M, CAI J N, HU G J. Effect of antimony oxide/zinc oxide on flame retardation property of aramid spunlaced[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Nature Sciences)*, 2015, 33(2): 160-163 (in Chinese).
- [18] 吕欢欢, 毕松梅, 谢艳霞, 等. 水基活性 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样的制备及其在阻燃浸渍帆布中的性能研究[J]. *河南工程学院学报(自然科学版)*, 2014, 26(1): 35-39.
- LV H H, BI S M, XIE Y X, et al. Water-based activity Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s manufacture and the research of its performance used in fire retardant canvas[J]. *Journal of Henan Institute of Enjineering (Natural Sciences)*, 2014, 26(1): 35-39 (in Chinese).
- [19] 李芬, 罗运军, 李小童, 等. 涤纶织物的磷-氮水性聚氨酯阻燃整理[J]. *印染*, 2013(1): 13-15.
- LI F, LUO Y J, LI X T, et al. Flame resistant finish of polyester fabric with phosphorus-nitrogen water-based polyurethane[J]. *Dyeing & Finishing*, 2013 (1): 13-15 (in Chinese).
- [20] 李雪艳, 张胜, 谷晓霞, 等. 尼龙 66 织物的磷氮复合阻燃整理[J]. *印染*, 2012(3): 17-21.
- LI X Y, ZHANG S, GU X Y, et al. Phosphorus-nitrogen-containing flame retardant finishing of PA66 fabric[J]. *Dyeing & Finishing*, 2012(3): 17-21 (in Chinese).
- [21] 汪永清, 侯静鹏, 常启兵, 等. 大粒径氧化铝浆料的悬浮稳定性研究[J]. *陶瓷学报*, 2015, 36(5): 506-510.
- WANG Y Q, HOU J P, CHANG Q B, et al. Stability of suspension prepared with coarse alumina powders[J]. *Journal of Ceramics*, 2015, 36(5): 506-510 (in Chinese).