硼酸钙 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米材料的水热制备及其阻燃性能的热化学策略评价

贾亚欢[†], 耿永洁[†], 刘志宏^{*}

陕西师范大学化学化工学院, 陕西省大分子重点实验室, 西安 710062

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: liuzh@snnu.edu.cn

收稿日期: 2018-12-06; 接受日期: 2019-03-12; 网络版发表日期: 2019-06-18

国家自然科学基金(编号: 21573142)资助项目

摘要 硼酸盐阻燃剂已应用于纤维、树脂、橡胶及木材等方面的阻燃。如何解决制备颗粒大而阻燃效果不佳的问题已成为新型硼系阻燃剂研究和应用的瓶颈之一。本文采用水热法, 通过调控溶液pH和水热反应温度, 可控制备了 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘和微纳米片, 并通过XRD、FTIR、TGA、FESEM和TEM等手段对样品进行了表征。采用多种热化学策略(包括TGA、DSC和非等温热分解动力学方法)对制备的 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米材料对松木粉的阻燃性能进行了研究, 并通过氧指数法进行了验证并且提出了阻燃机理。结果表明, 添加10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的松木粉试样TG失重少、DSC放热量少、热分解反应活化能 E_a 大并且氧指数LOI值大, 具有比 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片更好的阻燃性能。通过横向比较表明, $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的阻燃性能比 $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米片的阻燃性能更好, 结合 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘制备方法简单和水热反应温度低, 预估 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘可以作为一种潜在的实用型阻燃剂。

关键词 硼酸钙($2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 纳米材料, 水热制备, 阻燃性能, 热化学策略

1 引言

随着社会的飞速发展, 生产和生活领域中火灾的危险因素及发生频率随之增加, 火灾造成的损失呈上升趋势。为了提高现代社会安全水平, 减少火灾对人类造成的损失, 阻燃剂的开发和应用已越来越引起人们的重视。目前已经开发出无机阻燃剂和有机阻燃剂两大类, 在使用方法上有添加型和反应型阻燃剂。

水合硼酸盐是一类重要的添加型无机阻燃剂,

$2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等是其中的典型代表^[1~3], 它们无卤从而对环境友好、热稳定性好, 既能阻燃又能抑烟, 广泛应用于各种纤维、树脂、橡胶制品、电器绝缘材料、电线、电缆、木材及防锈漆等方面的阻燃。但是, 通常制备得到的硼酸盐颗粒较大, 相对大的粒径在基质中很难分散, 限制了其在工业上的应用。另外, 实验证明, 硼酸盐的形貌和尺寸对其阻燃性能也有很大影响。所以, 开展硼酸盐纳米材料的制备及其阻燃性能的评价研究具有重

引用格式: Jia YH, Geng YJ, Liu ZH. Hydrothermal preparation of $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nanomaterials and evaluation of their flame retardant properties by thermochemical strategies. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1030–1036, doi: 10.1360/N032018-00256

要意义.

目前作为纳米阻燃材料的硼酸锌纳米结构已经有较多报道^[4-8]. 关于水合硼酸钙纳米材料, 虽然其制备也有不少报道^[9-14], 诸如 $4\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 等, 但是水合硼酸钙纳米材料的阻燃性能研究还比较有限^[12-14]. 为了进一步寻找实用新型硼酸钙纳米阻燃剂, 本文通过调控溶液pH和水热反应温度, 可控制备了 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘和微纳米片, 并采用多种热化学策略对制备的 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米材料的阻燃性能进行了评价, 其中纳米盘样品表现出优异的阻燃行为.

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

实验所用试剂均为分析纯, 无水氯化钙($\geq 96.0\%$)、硼酸($\geq 99.5\%$)和氢氧化钠($\geq 96.0\%$)购于国药集团化学试剂有限公司(中国).

利用X射线粉末衍射(XRD, Rigaku D/MAX-IIIIC, Cu靶, 步长为 $0.02^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 50^\circ$)、FTIR红外光谱(Nicolet NEXUS 670, KBr压片, 室温, 波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)及热重分析(TGA, TA-SDT Q600, N_2 气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)进行物相表征. 采用扫描电子显微镜(FESEM, SU-8020, Hitachi, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, 日本)对样品的形貌及尺寸进行观察.

2.2 样品的制备

2.2.1 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的可控制备

将 1.11 g CaCl_2 、 $7.42\text{ g H}_3\text{BO}_3$ 和 1.33 g NaOH 溶解于盛有 60 mL 去离子水的 100 mL 不锈钢高压釜聚四氟乙烯内衬中, 室温下经磁力搅拌器搅拌 1 h , 混合均匀, 采用pH计测得溶液pH为 7.0 , 放置在 90°C 烘箱中连续反应 12 h . 反应完成后自然冷却至室温, 将得到的白色粉末分别用 80°C 的二次蒸馏水及无水乙醇各洗涤 3 次, 在 60°C 下干燥 6 h .

2.2.2 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片的可控制备

将 1.11 g CaCl_2 、 $7.42\text{ g H}_3\text{BO}_3$ 和 0.33 g NaOH 溶解于盛有 60 mL 去离子水的 100 mL 不锈钢高压釜聚四氟

乙烯内衬中, 室温下经磁力搅拌器搅拌 1 h , 混合均匀, 采用pH计测得溶液pH为 5.5 , 放置在 150°C 烘箱中连续反应 12 h . 反应完成后自然冷却至室温, 将得到的白色粉末分别用 80°C 的二次蒸馏水及无水乙醇各洗涤 3 次, 在 60°C 下干燥 6 h .

2.3 阻燃性能的热化学策略评价

选择松木粉为空白样品, 经标准检验筛(200目, 浙江上虞市金鼎标准筛具厂, 中国)过筛后, 放置在 80°C 的烘箱中恒温 24 h , 蒸发掉木粉表面的吸附水. 按照 10% 的质量比, 分别称取所制备的不同形貌的 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘和微纳米片样品, 加入到选择好的松木粉中, 在玛瑙研钵中研磨至混合均匀. 采用多种热化学策略包括TGA、DSC和非等温热分解动力学方法研究这两种混合试样的阻燃性能. 所用仪器为美国TA公司的SDT Q600同步热分析仪(空气气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

为了证实热化学策略的可靠性, 我们也使用氧指数法评价试样的阻燃性能. 使用粉末压片机(FW-5, 天津拓普仪器有限公司, 中国)将上述混合均匀的试样压成 $40\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的样条. 采用极限氧指数仪(JF-3, 南京炯雷仪器设备有限公司, 中国)测量试样在氧、氮混合气流中刚好维持燃烧所需要最低氧浓度.

3 结果与讨论

3.1 制备样品的表征

图1是样品的X-射线衍射光谱图. 由图可以看出, 2种样品的谱图相同, 其主要特征晶面间距 d 值为: 0.5589 、 0.5021 、 0.4468 、 0.3955 、 0.3723 、 0.3241 、 0.3110 、 0.2968 、 0.2791 、 0.2720 、 0.2629 、 0.2500 、 0.2270 、 0.2237 、 0.2116 、 0.2097 、 0.2084 、 0.2040 、 0.1980 、 0.1910 、 0.1863 和 0.1843 nm . 衍射数据测定值与 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的标准卡JCPDS No. 22-146的 d 值相对应.

图2是样品的FTIR光谱, 参考文献^[15]对其吸收波数归属如下: 3585 和 3440 cm^{-1} 处强吸收峰归属为O-H键的伸缩振动; 1626 cm^{-1} 处吸收峰是由H-O-H的弯曲振动引起, 表明该化合物中存在结晶水; 1404 、 1362 和 939 cm^{-1} 吸收峰分别归属为基团 BO_3 平面三角形中B

图1 样品的XRD图谱. (a) 纳米盘; (b) 微纳米片(网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ samples. (a) Nanoplate; (b) micro/nanosheet (color online).

图2 样品的FTIR光谱图. (a) 纳米盘; (b) 微纳米片

Figure 2 FTIR spectra of samples. (a) Nanoplate; (b) micro/nanosheet.

(3)-O键的反对称和对称伸缩振动; 1185 cm^{-1} 处吸收峰归属为B-O-H的面内弯曲振动; 1089 和 802 cm^{-1} 处吸收峰分别归属于基团 BO_4 四面体中B(4)-O键的反对称和对称伸缩振动; 704 和 619 cm^{-1} 处吸收峰归属为B(3)-O的弯曲振动. 这些归属表明 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 结构中同时存在 BO_3 基团和 BO_4 基团.

图3是纳米盘样品的TGA曲线. 从曲线可知, 样品在 100°C 之后才开始明显失重, 表现出一定的热稳定性, 其在 $100\sim 750^\circ\text{C}$ 范围总失重为 16.29% , 对应于 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 失去相应的5个结晶水, 这与理论值 16.37% 一致.

图3 纳米盘样品的TGA曲线

Figure 3 TGA curve of the nanoplate.

3.2 样品的形貌和尺寸

所制备样品的低/高放大倍数扫描电子显微镜照片如图4(a, b, d)所示, 透射电子显微镜照片如图4(c)所示. 从(a~c)可以看出, 纳米盘样品形貌均一并且比较分散, 其直径约为 100 nm 、厚度约为 20 nm . 从(d)可以看出, 微纳米片样品也是形貌均一, 其厚度约为 200 nm .

3.3 阻燃实验结果

3.3.1 热化学策略评价

热重分析法. 图5为木粉、木粉中分别添加 10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片和纳米盘试样的TGA曲线. 从图5可以看出, 所有试样在整个温度范围内均有两个失重段, 第一个失重段在 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 范围, 对应于木粉中吸附水的脱除; 第二个失重段在 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 范围, 对应于木粉的分解. 在不同温度下, 相应质量损失百分数列于表1中. 可以看到, 在 600°C 时试样的最终失重率由a到c逐渐下降, 即木粉失 82.90% , 添加 10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片的木粉失 73.88% , 而添加 10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的木粉失 68.72% . 另外, 从表1也可以看出, 在 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内的任一相同温度下, 试样a到c失重率同样也是依次降低, 说明试样由a到c的分解速率依次降低. 结果表明, $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的阻燃性能更好.

差示扫描量热法. 图6为木粉、木粉中分别添加 10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片和纳米盘的试样的DSC曲线(空气气氛). 从图6可以看出, 木粉在空气

图4 样品的扫描电子显微镜(a, b, d)和透射电子显微镜(c)照片. (a, b, c) 纳米盘; (d) 微纳米片

Figure 4 FESEM and TEM images of samples: (a, b, c) nanoplate; (d) micro/nanosheet.

图5 试样的TGA曲线. (a) 木粉; (b, c) 添加10% $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片和纳米盘的木粉(网络版彩图)

Figure 5 TGA curves of mixture samples. (a) Wood powder; (b, c) wood powder with 10% prepared $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ micro/nanosheet and nanoplate, respectively (color online).

氛下呈现较强烈的放热过程, 试样的放热量从a到c逐渐下降, 依次为5067、4427和3953 J/g. 放热量的下降意味着阻燃性能的提高, 这说明 $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳

图6 试样的DSC曲线. (a) 木粉; (b, c) 添加10% $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片和纳米盘的木粉(网络版彩图)

Figure 6 DSC curves of mixture samples. (a) Wood powder; (b, c) wood powder with 10% prepared $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ micro/nanosheet and nanoplate, respectively (color online).

米盘的阻燃性能比微纳米片强.

非等温热分解动力学方法. 由于在木粉中添加10% $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘、微纳米片试样的最终质量损失百分数较为接近, 所以, 我们又采用非等温热分解动力学方法对两试样的阻燃性能进行了进一步研究. 为了获得试样的热分解动力学参数, 以不同的线性升温速率分别进行TGA-DTG测试, 采用以下的Kissinger方程进行数据处理:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}$$

其中 T_p 表示DTG峰温(K), A 表示指前因子(s^{-1}), E_a 表示表观活化能(J mol^{-1}), R 表示气体常数 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, β 表示线性升温速率(K min^{-1}).

以 $\ln \beta / T_p^2$ 对 $1/T_p$ 绘图, 通过所得直线的斜率和截距, 分别计算得到热分解动力学参数 E_a 和 A , 结果列于表2. 可以看到, 木粉中添加10% $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳

表1 试样在TGA曲线中不同温度下的质量损失百分数(%)^{a)}

Table 1 Mass losses (%) of samples at different temperatures in TGA curves^{a)}

试样	温度 (°C)				
	200	300	400	500	600
a	6.85	21.66	79.02	82.44	82.90
b	5.51	20.42	58.52	72.88	73.88
c	3.62	18.47	55.20	67.93	68.72

a) a为木粉; b和c分别为添加10% $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片和纳米盘的木粉

表 2 添加10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片(b)和纳米盘(c)的木粉的热分解动力学参数

Table 2 Thermal decomposition kinetic parameters of wood powder with 10% prepared $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ micro/nanosheet (b) and nanoplate (c)

试样	β (K min^{-1})	T_p (K)	E_a (kJ mol^{-1})	$\ln A$ (s^{-1})
c	5	584.85	185.98	37.09
	10	597.21		
	15	601.36		
	25	609.32		
b	5	584.67	155.98	30.81
	15	603.28		
	20	608.39		
	25	614.20		

米盘和微纳米片试样的热分解表观活化能分别为185.98与155.98 kJ mol^{-1} , 显然, 具有较大活化能的添加10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的木粉的热分解速率较慢, 具有更优的阻燃性能.

综上热化学测试结果可知, $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘样品阻燃性能优于 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片, 这归因于纳米盘的更小尺寸.

3.3.2 氧指数(LOI)法

采用极限氧指数仪分别测得木粉、木粉中添加10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米片和纳米盘样品的氧指数值, 依次为26.2、29.2和29.4. 纯木粉的氧指数值较低, 这是由于木粉的易燃性. 所合成的纳米级硼酸钙具有优良的阻燃性能, 其中具有较大LOI值的 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的阻燃性能比微纳米片样品的阻燃性能更好, 这与上述热化学方法测试结果一致.

3.3.3 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘与 $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米片的阻燃性能比较

本课题组^[14]前期报道了 $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米片的制备与阻燃性能, 那么, $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘与之比较, 阻燃性能如何? 由于不同组成的硼酸钙样品本身的热失重量不同, 因此, 采用极限氧指数法进行阻燃性能的横向比较, 其LOI值示于图7. 结果表明, $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的阻燃性能比 $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米片样品的阻燃性能更好. 这是因为 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含有较多的结晶水, 脱水过程中会吸收更多的热, 可燃物表面的温度及燃烧速率降低得更快, 从而导致阻燃效果更佳.

图 7 试样的氧指数值. (a) 木粉; (b) 添加10% $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米片的木粉; (c) 添加10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的木粉

Figure 7 The limiting oxygen index of samples. (a) Wood powder; (b) wood powder with 10% prepared $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoflake; (c) wood powder with 10% prepared $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nanoplate.

3.4 阻燃机理

$2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在受热时的脱水是吸热反应, 在脱水过程中会大量吸收可燃物木粉的燃烧热, 从而降低了可燃物表面的温度及燃烧速率; 另外, $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在高温脱水时还会形成无水的玻璃态硼酸钙覆盖层起隔热、抑烟的作用, 也有利于形成碳膜; 形成的水蒸气还能稀释可燃物表面的氧浓度. 这样, $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 就明显地抑制了木粉的燃烧.

不仅如此, 由于制备的 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘尺寸小, 在木粉中的分散性就好, 这样就大大增加了其与木粉的接触面积, 可以有效发挥阻燃作用. 同时, 由于 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的超细尺寸, 使木粉在燃烧时其热分解速率加快, 就能更快速地抑制燃烧反

应, 最终有效提高其阻燃性能.

4 结论

本文通过调控溶液pH和水热反应温度, 可控制备了 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘和微纳米片. 采用多种热化学策略及氧指数法研究了其阻燃性能, 结果表明,

添加10% $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘的木粉具有TGA失重少、DSC放热量小、热分解活化能 E_a 大和较高LOI值, 表现出比 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 微纳米片和 $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米片更优异的阻燃性能. 基于 $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米盘制备方法简单、水热制备温度低、阻燃性能优越, 有望成为一种潜在的实用型阻燃剂.

参考文献

- 1 Schubert DM, Alam F, Visi MZ, Knobler CB. *Chem Mater*, 2003, 15: 866–871
- 2 Kaynak C, Isitman NA. *Polym Degradat Stab*, 2011, 96: 798–807
- 3 Ishii T, Kokaku H, Nagai A, Nishita T, Kakimoto M. *Polym Eng Sci*, 2006, 46: 799–806
- 4 Shi X, Yuan L, Sun X, Chang C, Sun J. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3558–3567
- 5 Li S, Long B, Wang Z, Tian Y, Zheng Y, Zhang Q. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 957–962
- 6 Cui Y, Liu X, Tian Y, Ding N, Wang Z. *Colloids Surfs A*, 2012, 414: 274–280
- 7 Zhang YY, Li P, Liu ZH. *Powder Tech*, 2011, 210: 208–211
- 8 Wang X, Pang H, Chen W, Lin Y, Zong L, Ning G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 7223–7235
- 9 Liu ZH, Xue L. *Mater Lett*, 2008, 62: 2692–2695
- 10 Bao L, Xu ZH, Li R, Li X. *Nano Lett*, 2010, 10: 255–262
- 11 Zhu W, Zhang X, Wang X, Zhang H, Zhang Q, Xiang L. *J Cryst Growth*, 2011, 332: 81–86
- 12 Zuo J, Liu ZH. *Acta Chim Sin*, 2010, 68: 2535–2542
- 13 Liu J, Ma XY, Liu ZH. *Powder Tech*, 2013, 246: 26–30
- 14 Geng YJ, Liu ZH. *Colloids Surfs A*, 2017, 522: 563–568
- 15 Jun L, Shuping X, Shiyang G. *Spectrochim Acta Part A*, 1995, 51: 519–532

Hydrothermal preparation of $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nanomaterials and evaluation of their flame retardant properties by thermochemical strategies

Ya-Huan Jia[†], Yong-Jie Geng[†], Zhi-Hong Liu^{*}

Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding author (email: liuzh@snnu.edu.cn)

Abstract: Borate is a kind of green and environmental protective flame-retardant, which has been used in fiber, resin and wood and the like. To solve this bottleneck problem of prepared larger particles for borate flame-retardant which makes its poor flame retardant in the research and application, we prepared the calcium borate $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nanoplate and micro/nanosheet under hydrothermal conditions by adjusting pH of solution and reaction temperature, which were characterized by the XRD, FTIR, TGA, FESEM and TEM. The flame retardant properties of the prepared $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ samples were investigated by using multiple thermochemical strategies (including TGA, DSC and non-isothermal decomposition kinetics), and further verified by limited oxygen index method. The nanoplate sample has the less TG mass loss and heat release for DSC, as well as the bigger LOI value, and apparent activation energy E_a . These show that the flame retardant property of prepared $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nanoplate sample is stronger than that of micro/nanosheet sample. The possible flame retarding mechanism has been proposed. In addition, the horizontal comparison shows that the flame retardant property of prepared $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nanoplate is also better than that of $2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ nanosheet. This research indicated that $2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nanoplate could be a potential utility-type flame retardant.

Keywords: calcium borate, nanomaterials, hydrothermal preparation, flame retardant property, thermochemical strategies

doi: [10.1360/N032018-00256](https://doi.org/10.1360/N032018-00256)