

硼酸锌 合成与应用

PENG SUANXIN
HECHENG YU YINGYONG

郑学家 主编



化学工业出版社

硼酸锌 合成与应用

PENG SUAN XIN
HE CHENG YU YING YONG

郑学家 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细介绍了无水硼酸锌、3.5 水合硼酸锌、七水合硼酸锌、超细硼酸锌、十二烷基硼酸锌等产品的合成工艺、产品规格、应用、产品分析测试等方面的内容,可供从事硼酸锌生产,从事阻燃剂、填料开发等的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

硼酸锌合成与应用/郑学家主编. —北京: 化学工业出版社, 2016. 6

ISBN 978-7-122-26447-3

I. ①硼… II. ①郑… III. ①硼化合物-化工生产
IV. ①TQ128

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 044447 号

责任编辑: 靳星瑞

文字编辑: 汲永臻

责任校对: 吴 静

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 8¼ 字数 104 千字 2016 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

硼酸锌化合物是一系列的硼锌化合物，它的用途广泛，是一种多功能的添加剂。本书重点介绍的硼酸锌化合物是无水硼酸锌、3.5水合硼酸锌、七水合硼酸锌、超细硼酸锌和十二烷氧基硼酸锌。

本书共三章，包括硼酸锌化合物概述、硼酸锌的合成、硼酸锌的应用，介绍了硼酸锌化合物的性质、结构，并详细介绍了无水硼酸锌、3.5水合硼酸锌、七水合硼酸锌、超细硼酸锌、十二烷氧基硼酸锌、活性（改性）硼酸锌和耐热硼酸锌的制备方法。

本书编写过程中，浙江艺华集团赵雪，青岛大学化工学院王炳，上海无机化工研究所任其山、杨汉定，上海化工高等专科学校（现上海应用技术学院）杨春荣，大连理工大学吕秉玲，中国科学院青海盐湖研究所李武，美国硼砂公司申可为等都提供了宝贵资料，我国著名的阻燃剂专家欧育湘提供了指导，谨向他们表示诚挚谢意！

本书由郑学家任主编，倪坤、孙云、杨军、刘述平、常青、李庆和、周卫平、余德成任副主编，金卫国、董亚萍、崔香梅、孔庆山、郑吉岩、关玉姣参加了编写工作。

在“十三五”开始之际，我们特编写本书，奉献给关心硼行业的人们。

由于笔者水平有限，书中可能存在一些不足之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

第一章 硼酸锌化合物概述

1

- 一、 硼酸锌的用途 3
- 二、 硼酸锌的结构 9

第二章 硼酸锌的合成

13

- 第一节 无水硼酸锌 15
 - 一、 氧化锌-硼酸法 15
 - 二、 硼砂-硫酸锌法 17
- 第二节 3.5 水合硼酸锌 18
 - 一、 3.5 水合硼酸锌的性质 18
 - 二、 3.5 水合硼酸锌的制取方法 18
- 第三节 七水合硼酸锌 32
- 第四节 超细硼酸锌 40
 - 一、 超细硼酸锌概述 40
 - 二、 超细硼酸锌的制备方法 42
- 第五节 十二烷氧基硼酸锌 46
 - 一、 十二烷氧基硼酸锌的性质 47
 - 二、 十二烷氧基硼酸锌的制取工艺 47
- 第六节 活性（改性）硼酸锌和耐热硼酸锌 ... 49
 - 一、 活性（改性）硼酸锌 49

二、耐热硼酸锌	51
---------------	----

第三章 硼酸锌的应用

55

第一节 概述	57
一、主要应用	57
二、其他应用	59
第二节 硼酸锌在阻燃剂方面的应用	60
一、在橡胶中的应用	61
二、在塑料、树脂中的应用	64
三、在阻燃防锈涂料中的应用	68
四、在其他树脂方面的应用	68
第三节 阻燃机理	69
一、凝相机理	69
二、焰相机理	70
三、对工业聚合物的阻燃作用	70
第四节 硼酸锌阻燃剂的应用配方	74
一、硼酸锌阻燃剂在橡胶、塑料、涂料、 电缆护套中的应用	74
二、在防锈底漆中应用	75
三、在阻燃氯丁胶电缆护套中应用	76
四、几种树脂加入硼酸锌的阻燃配方	76
第五节 应用前景展望	81

附 录

83

I 低水硼酸锌含量分析	85
-------------------	----

II	中国阻燃性能测试标准	91
III	国际阻燃性能测试标准 (1990— 1996 年)	93
IV	煤矿井下用织物整芯阻燃输送带行业标准 ...	96

第一章

硼酸锌化合物概述

硼酸锌化合物用途广泛，是一种独特的多功能添加剂。

常见的硼酸锌化合物有以下几种：

无水合硼酸锌 $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11}(2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3)$

一水合硼酸锌 $\text{ZnB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

二水合硼酸锌 $\text{ZnB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

三水合硼酸锌 $\text{Zn}_3\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$

3.5 水合硼酸锌 $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}(2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O})$

四水合硼酸锌 $\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$

五水合硼酸锌 $\text{Zn}_3\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$

七水合硼酸锌 $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$

九水合硼酸锌 $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$

十水合硼酸锌 $\text{ZnB}_8\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{ZnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$

据统计，发生火灾造成的死亡事故中，80%以上是材料燃烧产生的浓烟和有毒气体造成的。因此，阻燃剂除应具有优良的阻燃效果外，低毒、低烟也是对阻燃剂材料必不可少的要求，减毒抑烟成为 20 世纪 80 年代以来阻燃领域内最活跃的研究课题。因此，我国有机卤系阻燃剂用量比重将逐年递减，无机阻燃剂将有较快的发展，预计其年增长率达 6%。硼酸锌作为一种环保无机阻燃剂，具有无毒、无污染、阻燃及抑烟的优良性能。特别是 20 世纪 70 年代低水合硼酸锌作为商品在美国面世后，人们对其认识不断加深，在各工业化国家作为阻燃材料逐步得到应用。硼酸锌与其他阻燃剂（三氧化二锑、氢氧化铝等）复配使用，可显著地提高其抑烟、阻燃性能，有着良好的市场前景。

一、 硼酸锌的用途

硼酸锌主要应用在以下方面。

(1) 它是一种有效的阻燃剂。

(2) 它是一种有效的烟雾抑制剂。

另外, 在烟雾抑制和阻燃两方面, 硼酸锌显示了与三水合铝很强的协同作用。并由于硼的存在, 它还是一个有效的余辉抑制剂。

(3) 硼酸锌具有低染色强度。它对大多数的聚合物体系具有相似的折射率, 它可以使 PVC 和聚酯保持相当好的透明度。

(4) 电学性能也可以利用。在聚酯和尼龙中, 硼酸锌具有防止跟踪和防止击穿的性能。

(5) 硼酸锌具有杀菌、灭菌作用, 在弹性体中是一个优良的防油添加剂, 并促进金属与塑料之间的黏着, ZB 可以完全反应, 它不含有自由的氧化锌。

另外, 硼酸锌还有其他方面的应用。

防腐剂: 首先硼酸锌具有缓蚀性能。有趣的是, 硼酸锌和偏硼酸钡在缓蚀方面显示出协同作用。

生物杀菌剂: 在几份日本专利中, 描述了硼酸锌具有杀菌活性, 与其他有机杀菌剂相比, 硼酸锌是低毒性的。

耐油添加剂: 在硅橡胶中, 硼酸锌是一种有效的耐油添加剂。这个性能用于矿业输送带和电线电缆中。

光处理加速剂: 据报道, 硼酸锌对光聚合物的光处理具有加速作用, 对厚胶片的光处理也有增厚作用。

耐电弧添加剂: 在硅树脂中, 硼酸锌已用于做弧熄灭材料, 用于无机熔断断路器中。

吸热烧蚀材料: NASA (美国专家航空航天管理局) 报道硼酸锌作为吸热烧蚀材料应用于硝基芳香族胺基膨胀外壳。

无机阻燃剂主要为铝、镁、硼、锑和钼等的氢氧化物和氧化物的水合物。与有机阻燃剂相比, 无机阻燃剂具有稳定性高、不易挥发、烟气毒性低和价格便宜等优点, 而且可采用超细化、表面改性和大分子键合等新技术来弥补其填充量大、与聚合物结合力小、相容性差、对聚合物的加工以及力学性能影响大等缺点。无机阻燃剂中的硼

系阻燃剂是一类多功能阻燃剂，其中硼酸锌（ZB）是目前研究和应用最多、最重要的硼系阻燃剂之一，它具有抑烟和有效阻燃的多功能特性，也是目前最广泛应用于塑料的阻燃剂之一。硼酸锌作为一种价格低廉、性能优良的无机阻燃剂，与锑化物、卤系阻燃剂协同使用时阻燃效果十分理想，尤其用于部分或全部替代三氧化二锑，不仅降低成本、减少发烟量和毒性，也可改善阻燃剂的性能。

最早作为阻燃剂的无机硼化合物可追溯到 1735 年，英国人选用硼化合物作织物的阻燃剂并获得专利。20 世纪 20 年代，硼酸锌开始用作油漆的阻燃剂，此后国外从 20 世纪 30 年代开始对硼酸锌的组成、阻燃效力、合成及应用进行了深入研究，硼酸锌作为三氧化二锑的替代品（代用量高达 $3/4$ ，价格仅为三氧化二锑的 $1/2$ ）很早进入国际市场。随着全球阻燃量的增长，硼酸锌作为无机硼酸盐阻燃剂用量也随之增长，硼酸锌成为无机硼酸盐阻燃剂中的佼佼者，其市场需求也不断增大。美国是世界上最早应用阻燃剂、生产和消耗阻燃剂量最大的国家。1985 年，美国硼酸锌年消耗量达 0.5 万吨，目前美国年生产各种型号的硼酸锌约 40 万吨，主要用于全部或部分取代三氧化二锑。

我国阻燃剂研发起步较晚，建国初期阻燃领域一片空白，自 20 世纪 60 年代中期开始逐渐兴起，20 世纪 80 年代后进入我国阻燃工业发展的黄金时期。目前，国内对硼酸锌阻燃剂的应用与合成工艺都处于开发阶段。据有关专家预测，国内在军工等方面用量上会有大幅度增加，其中胶带、电缆、PVC 内管阻燃等领域预计用量将达 0.3 万吨/年。辽宁硼酸锌产品最先由丹东化工研究所开发，主要有吉林、辽宁、上海、天津、河北、河南等地十余家生产单位；国外主要生产企业有：美国的 Humphrey Chemicals、Borax、Harwick、Isochem、Climax Performance Material 等公司；英国的 Alcan Chemical Europe、Borax UK 和 Joseph Storey CO. Ltd. 等公司；日本的富田制药、水泽化学等多家公司。

表 1-1 国内硼酸锌阻燃剂研制概况

研制单位	原料	合成方法	工艺条件				产品	报道年份
			温度/℃	时间/h	原料配比	液固比		
安徽工学院	硫酸锌(分析纯) 硼砂(分析纯) 氧化锌	硼砂-锌盐法, 常规加热	70~90	>6	(2.6:1)~ (3.0:1) (质量比)	—	ZB-2335	1996
中南工业大学	硼酸(分析纯) 氧化锌(分析纯)	硼酸-氧化锌法, 常规加热	70	7~8	2.50:1	2.8:1	ZB-2335	1996
福建师范大学 化学与材料学院	硼酸(化学纯) 氧化锌(化学纯)	硼酸-氧化锌法, 常规加热	90	8	—		ZB-2335	2004
北京化工大学 应用化学系	硼酸 氧化锌 硼砂 氧化锌 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硼酸-氧化锌法 常规加热	95	6~8	—	—	ZB-2335	1996
		硼砂-硫酸锌法 常规加热	95	1	—	—	ZB-2335	
韶关冶炼厂	硼砂 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	硼砂-硫酸锌法 常规加热	20~50 (20~30)	7~8	1:1 (摩尔比)	(5~6):1	ZB-237	2003
无锡石油 化工总厂	硼酸 氧化锌	硼酸-氧化锌法 常规加热	77~90	5~8	(3.15~3.45):1 (摩尔比)	1:(32~34) $\text{ZnO}:\text{H}_2\text{O}$	ZB-2335	2002

续表

研制单位	原料	合成方法	工艺条件				产品	报道年份
			温度/℃	时间/h	原料配比	液固比		
哈尔滨工程大学 化工学院	硼砂纳米 ZnO $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硼砂法 常规加热	80	5.5	—	4.5 : 1	ZB-237	2003
哈尔滨工程大学 化工学院	硼砂(分析纯) ZnO (分析纯) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)	硼砂法 常规加热	65	6	1.05 : 1 $\text{ZnSO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	3.5 : 1	ZB-2335	2000
徐州师范大学 化学系	硼砂 ZnSO_4	硼砂法 常规加热	23	4.5	1.05 : 1 (摩尔比)	4.5 : 1 (质量比)	ZB-237	2001
濮阳市职业中专 (河南)	硼砂 ZnO 、 ZnSO_4	硼砂法 常规加热	90	7	(1 : 1)~(1 : 1.1) $\text{ZnSO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7.5	ZB-2335	2002
青岛大学 应用化学系, 鞍山 师范学院化学系	B_2O_3 (AR) ZnO (AR) H_2O (AR)	—	90	—	1.2834 $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$ (质量比)	—	ZB-2335	1997
烟台大学 化学工程系	ZnO (化学纯) H_3BO_3 (分析纯) 硼酸锌(自制) H_2O (去离子)	硼酸-氧化锌法 常规加热	78	18	1 : 3.1 $\text{ZnO} : \text{H}_3\text{BO}_3$	1 : 33 $\text{ZnO} : \text{H}_2\text{O}$	ZB-2335	2001

续表

研制单位	原料	合成方法	工艺条件				产品	报道年份
			温度/℃	时间/h	原料配比	液固比		
淮南工业学院 化学工程系	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (工业一级) 硼砂(工业一级) ZnO (工业二级)	硼砂法 常规加热	95	6~7	1 : 1.5 $\text{ZnSO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	(2.5 : 1)~ (3.0 : 1)	ZB-2335	1998
后勤工程学院石 油化学系(重庆)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯) 硼砂(分析纯)	硼砂法 乙醇超临界流 体干燥技术	5K/min 至 263	—	1 : 1 (摩尔比)	—	Nano- 硼酸锌	1998
北京化工大学 教育部超重力 工程研究中心	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 25%氨水(分析纯) H_3BO_3 (分析纯)	微波加热, $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Zn}(\text{OH})_2$ 法	—	普通电加 热 8h 以上 微波加热 20min	—	—	ZB-2335 (1~6 μm) ZB-2335 (1~3 μm)	2004
铁岭市开 原化工厂	硼砂、氧化锌 H_2SO_4	硼砂硫酸酸化 法,常规加热	110	7	—	2.5 : 1		1994

国内硼酸锌阻燃剂研制概况见表 1-1。

以上表 1-1 所列为我国部分单位从 20 世纪 90 年代中期到本世纪初对硼酸锌开发研制状况。

回顾起来我国最早的硼酸锌开发要属上海无机化工研究所，上海化专开发时间是在 20 世纪 80 年代初期，以上两个单位开发的技术与此同时在上海京华化工厂投入了工业化生产，而辽宁开发较早的有丹东市化工研究所、辽宁冶金研究所。时间是在 20 世纪 80 年代初期并形成了小批量生产。在辽宁形成工业化生产的厂子是营口光大阻燃剂公司在 90 年代初投入了工业化生产。

二、硼酸锌的结构

硼酸盐晶体的结构（图 1-1）特征多数为岛状及群状硼氧络阴离子：

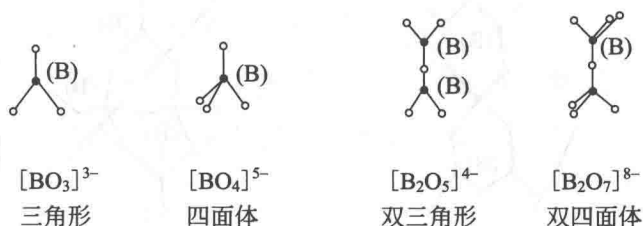


图 1-1 硼酸盐的晶体结构

B^{3+} 离子总是处于三个或四个 O^{2-} 离子的包围中。 O^{2-} 离子分布在三角形或四面体的等角上。在三角形中， $\text{B}-\text{O}$ 平均间距为 $1.37\text{\AA}$ ，在四面体则为 $1.47\text{\AA}$ ，在个别情况下， $\text{B}-\text{O}$ 成三角锥体，锥顶的 O 与中心 B 的间距增大到 $1.78\text{\AA}$ 。

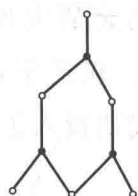
$\text{B}-\text{O}$ 三角形或者四面体除了可以为相互孤立的构造单位 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 、 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 外，尚可通过顶角以各种方式联结起来，组成各种复杂的络阴离子，共六种。

(1) 络阴离子为孤立的 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 、 $[\text{BO}_4]^{5-}$ ，借助于金属

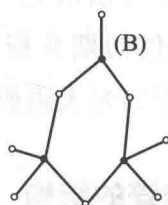
阳离子而保持于晶体格架中。

(2) 络阴离子为 $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ 或 $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ ，如硼镁石 $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_5]$ 等。

(3) 络阴离子为 3 个、4 个或 5 个硼氧三角形与四面体彼此以两个公共顶点相互结合，组成的封闭的平面孤立环或双环（图 1-2，图 1-3）

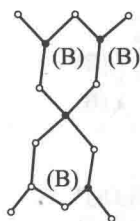


$[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 三联单环

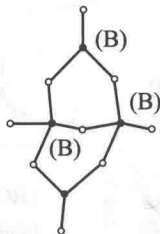


$[\text{B}_3\text{O}_8]^{7-}$ 三联单环

图 1-2 硼酸盐三联单环图



$[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$ 五联双环



$[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ 四联双环

图 1-3 硼酸盐四联、五联双环图

(4) 三角形与三角形，三角形与四面体相互结合成链。

如 $[\text{BO}_2]_n^{n-}$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_6]_n^{3n-}$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_7]_n^{5n-}$

络阴离子中的 O^{2-} 离子常部分地为 $(\text{OH})^-$ 所代替，如硬硼钙石 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等。

各种硼酸根阴离子的形成条件，不仅与阳离子的种类有关，而且与温度、浓度、溶液的 pH 值密切相关。这就使得制备各种金属硼酸盐有不同的条件，从而增加了制造工艺的复杂性。