

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.026

次磷酸铝微胶囊改性研究进展

郎丽君, 马殿普, 杨婉秋, 袁英杰

(云南锡业新材料有限公司, 昆明 650200)

摘要: 综述了微胶囊改性次磷酸铝(AHP)的研究成果。简要介绍了AHP作为一种高效的无卤磷系阻燃剂(含磷量>41.9%)在聚合物中的阻燃应用。讨论了密胺树脂、有机硅、三聚氰胺衍生物的阻燃应用及作为囊材的微胶囊AHP的疏水性、减缓 PH_3 释放的作用,重点阐述了微胶囊AHP对聚合物阻燃成效、力学性能和热稳定性的影响。此外微胶囊加入了三嗪类、硅类阻燃材料,增加了材料间相容性和炭层紧密度,与硼酸锌、水滑石等材料共微胶囊阻燃成效更佳。

关键词: 次磷酸铝;三嗪类;有机硅;微胶囊;阻燃;进展

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0163-04

Research Progress in Modification of Aluminum Hypophosphite Microcapsules

Lang Lijun, Ma Dianpu, Yang Wanqiu, Yuan Yingjie

(Yunnan Tin New Material Company Limited, Kunming 650200, China)

Abstract : The research progress of microcapsule modified aluminum hypophosphite were reviewed. The flame retardant application of aluminum hypophosphite as an efficient halogen-free phosphor flame retardant (phosphorus content > 41.9%) in polymers was briefly introduced. The flame retardant applications of melamine resin, silicone and melamine derivatives, as well as the hydrophobicity of aluminum hypophosphite microcapsules as capsule materials and the effect of slowing down the release of PH_3 were discussed. The effects of microcapsule AHP on the flame retardant effect, mechanical properties and thermal stability of polymers were emphatically expounded. In addition, triazine and silicon flame retardant materials were added to the microcapsules, which increased the compatibility between materials and the compactness of the carbon layer. Co-microcapsules with zinc borate, hydrotalcite and other materials had better flame retardant effect.

Keywords : aluminum hypophosphate ; triazine ; organosilicon ; microcapsules ; flame retardant ; progress

次磷酸铝(AHP)是一种高效无卤的无机磷阻燃剂,含磷量高达41.9%,热稳定性好,广泛应用于阻燃聚丙烯、聚乙烯、尼龙、聚氨酯等高分子材料^[1-4]。AHP受热分解反应如图1所示,气相中阻燃机理主要是AHP分解产生 PH_3 、 H_2O 气体稀释可燃气体浓度、降低燃烧效率,此外热解产生的 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{PO}_2\cdot$ 、 PO_2^{3-} 和 PO_4^{3-} 等自由基捕获剂,捕获气相中高分子链断裂产生的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 等强自由基,使链式反应终止^[5]。凝聚相阻燃机理主要是AHP在300~350℃热分解产生磷酸氢铝,磷酸氢铝再分解为焦磷酸铝和磷酸铝在复合材料表面成炭,隔离了周围环境可燃气体和氧气,保护底层聚合物免受热和氧的影响,并改善热稳定性和阻燃性。Yuan等^[6]研究了AHP阻燃PVA的成炭机理,发现AHP可催化PVA原位生成石墨

碳,形成隔热层,减少可燃物生成和热量传递,提高复合材料的阻燃性。

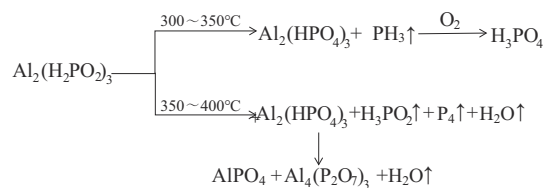


图1 热解反应式

然而AHP也存在一些不足,微溶于水,易迁移,加热时释放有毒气体 PH_3 并容易自燃,与大部分聚合物基体处于相分离状态,影响材料的力学性能。近年来,阻燃剂的微胶囊

基金项目: 云南省重大科技专项(202102AB080002)

通信作者: 袁英杰,工程师,主要从事锡基新材料方面的研究

收稿日期: 2023-07-10

引用格式: 郎丽君,马殿普,杨婉秋,等.次磷酸铝微胶囊改性研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(9):163-166,174.

Lang Lijun, Ma Dianpu, Yang Wanqiu, et al. Research progress in modification of aluminum hypophosphite microcapsules[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 163-166, 174.

化已逐渐成为环保型阻燃研究中最有效的途径,通过形成坚固的外壳来赋予芯材特殊的性能。微胶囊化过程可以通过相聚、原位聚合和界面聚合来完成。胶囊材料可以从各种天然或合成聚合物中选择,具体取决于芯材。许多研究报道了使用密胺树脂、有机硅、三聚氰胺进行微胶囊改性,并取得了良好的效果。有研究表明微胶囊化次磷酸铝疏水性增强,与聚合物的相容性和热稳定性升高,有效抑制阻燃颗粒迁移和减少 PH_3 释放,阻燃性能和力学性能得到改善^[7]。因此,笔者着重介绍了近年来国内外关于次磷酸铝微胶囊的应用研究进展。

1 密胺树脂包覆改性

密胺树脂(MF)又称三聚氰胺甲醛树脂^[8],具有稳定的三嗪环结构,含氮量高,具有优异的柔性和刚性,广泛应用于阻燃剂、有机颜料及自修复材料等的微胶囊包覆处理。密胺树脂微胶囊的成本低、效果好、工艺简单,在热量、酸性催化剂的作用下,羟甲基三聚氰胺之间发生缩聚反应形成大分子颗粒,逐渐在微粒表面沉积、聚集形成致密性好、强度高、稳定的壁材。以密胺树脂作囊材,AHP作芯材,可降低AHP的水溶性,增加与聚合物的相容性,减少 PH_3 产生^[10]。AHP颗粒小,存在一定的亲水性,易发生团聚现象,当AHP添加到聚合物复合材料中时,材料的阻燃性会受到影响。胡权等^[11]采用原位聚合法以MF为壁材,AHP为芯材制备微胶囊次磷酸铝(MFAHP),研究发现微胶囊化可抑制和延缓AHP分解,水溶性降低约25%。李博睿等^[12]利用MF同时微胶囊包覆聚磷酸铵、AHP,发现微胶囊化可提升复合材料的耐水性,抗冲击强度优于纯PP,对聚合物的拉伸性能影响较小。此外,MF微胶囊能提升材料阻燃性能,气相中释放 NH_3 ,NO和 NO_2 等惰性气体,稀释可燃气体,凝聚相中MF有助于形成“蜂窝”炭结构阻止热量传递至基材并保护基材免受火灾,提高材料耐火性^[13]。Wu等^[14]制备了MFAHP并应用于阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS)(如图2所示),包覆后极限氧指数(LOI)由24%升至26%,燃烧等级测试UL94由V-2升至V-0,最大热释放速率pHRR降低71.2%,微胶囊化还提升了ABS/MFAHP的拉伸强度、弯曲强度,但冲击强度大幅下降。由于MF中刚性三嗪环含量大以及这些刚性环之间的柔性碳链较短,导致材料很脆,统计讨论了MF增韧的方法^[15]。Zhang等^[16]利用乙二醇改性MF后微胶囊化三聚氰胺聚磷酸盐(MPP),可有效提高材料的抗冲击能力和减少燃烧释放热量。为提高MF热稳定性和增加体系成炭量,Jiang等^[17]利用三(2-羟乙基)异氰尿酸酯作为三嗪类成炭剂与MF树脂反应后微胶囊化聚磷酸铵(APP),微胶囊化APP溶解度降低了45.5%,800℃成炭率由14.5%提升至34.9%。Wu等^[18]将APP与脲-甲醛、MF树脂形成双壳微胶囊化,双壳微胶囊APP相较于纯APP阻燃聚丙烯(PP)具有更高的耐水性和阻燃性,通过热重分析和动态傅里叶变换红外光谱评估双壳APP在凝聚相中可以形成稳定的烧焦层,并防止底层聚合物在燃烧过程中进一步燃烧。此外,MF微胶囊化AHP与硼酸

锌^[19]、聚磷酸铵复合阻燃效能,均取得较高的阻燃效果。但MF树脂在合成过程中三聚氰胺消耗过大,溶剂难以回收,对环境造成影响较大,低温阶段降低材料的热稳定性。

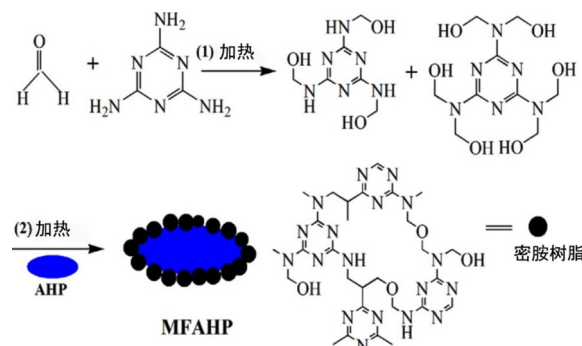


图2 密胺树脂微胶囊化AHP路线图^[14]

2 有机硅改性

有机硅阻燃剂是一类无卤、低烟、低毒的阻燃剂,主要包括聚硅烷、聚硅氧烷、聚有机硅倍半硅氧烷,具有良好的疏水性和热稳定性、燃烧速度慢、抗熔融和抑烟等特点,常用作阻燃剂表面改性。有机硅微胶囊效果好、工艺简单,在酸性催化剂的作用下,有机硅水解产生硅羟基结构再通过脱水缩合从而获得聚硅氧烷有机硅树脂,逐渐在微粒表面聚合形成高热稳定性的壁材。有机硅的阻燃主要体现在凝聚相,含硅的硅烷、硅氧烷有较低的表面能^[20],燃烧过程中可迁移到聚合物表面,形成含有Si—O或Si—C键的物理绝缘炭层,具有优异的抗氧化性,能抑制内部的聚合物热解^[21]。有机硅分子结构中含有大量的疏水基团,如甲基、乙基,这些基团使得有机硅表面具有疏水性。诸健强等^[22]通过溶胶-凝胶法制备出苯基聚硅氧烷微胶囊化APP,APP具有极强的亲水性,水接触角为0°,微胶囊化赋予材料极强的疏水性水接触角增至153°。磷/硅阻燃体系具有显著的协同阻燃作用,凝聚相中磷与硅氧烷的相互作用,硅提高了磷催化炭层的热稳定性,形成玻璃状炭层,增强炭层紧实度^[23]。Wu等^[24]研究了AHP、有机硅阻燃ABS,ABS/22%AHP的LOI值为24.5%,UL94通过V-1级,ABS/20%AHP/2%有机硅的LOI值为26.5%,UL94通过V-0级,表明SiF添加有效提升阻燃效能。此外,有机硅用于微胶囊改性AHP,磷、硅可提升复合材料的阻燃性能和力学性能,增强炭的热稳定性。Wu等^[25]制备了有机硅微胶囊化AHP(Si-AHP)阻燃ABS,结果表明添加22%AHP、Si-AHP阻燃复合材料UL94分别通过V-1,V-0,有机硅的氨基和ABS基体氨基具有相似极性,提高了ABS基体与Si-AHP颗粒相容性,缺口冲击强度从3.3 kJ/m²提高至7.5 kJ/m²,微胶囊化有效抑制烟雾产生和促进残炭生成。有机硅是一种以—Si—O—Si—为主链,侧链为连接在Si原子上的有机结构,这种特殊的化学结构使其兼具无机和有机材料的优点,可增强有机和无机材料界面的相容性和结合力。Kang等^[26]利用微胶囊化AHP(MAHP)阻燃SiF泡沫,结果表明微胶囊化增强了复合材料拉伸强度和断裂伸长率,添加了6% MAHP的

SiF 泡沫 LOI 值为 29.7%,pHRR 降低 51.1%,加入硼酸锌(ZB)后 UL94 通过 V-0,同时烟雾产生减少。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析表层和内部焦炭残留物,微胶囊化改变了焦炭的微观结构,炭层表面变粗糙和蜂窝状,加入硼酸锌后孔洞变小,炭层更紧密,其阻燃机理如图 3 所示,微胶囊受热分解产生 H_2O , NH_3 , PH_3 , CO_2 等气体稀释氧浓度, $AlPO_4$, SiO_2 , 硼酸锌受热产生绝缘层,减少热释放。单独使用磷、硅阻燃剂,阻燃等级难以通过 V-0 级,在体系中加入成炭剂,可有效提升阻燃等级和增加成炭量。Chen 等^[27]采用原位聚合法先制备了 Si-AHP,再与三聚氰胺、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应,制备了有机-无机双层微胶囊 AHP(MSiAHP)阻燃环氧(EP)树脂,结果显示疏水性得到很大的提升,EP/30%MSiAHP 的 LOI 值为 27.3%,UL94 通过 V-0 级,pHRR 降低 33.3%,总释放热(THR)降低 24.4%,总烟释放量降低 56.6%,且 MSiAHP 与 EP 界面相容性较好,微胶囊有利于降低 EP 的热分解速率,提高 EP 复合材料的热稳定性,可归因于 MSiAHP 形成膨胀型阻燃剂,它将产生碳质泡沫结构以阻碍热解产物的输送。有机硅虽然有优异的阻燃性能,但水解易受温度和 pH 影响,可缩聚形成有机硅颗粒,大幅降低包覆效果。

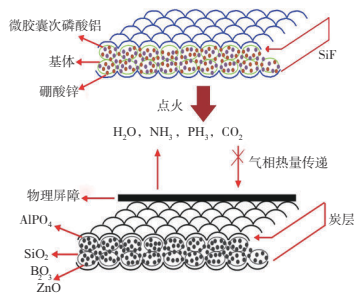


图3 MAHP/ZB在有机硅泡沫(SiF)中的阻燃机理^[26]

3 三聚氰胺类

三聚氰胺基(ME)阻燃剂无毒耐热、高氮含量、无腐蚀性和无害性,是一种典型的氮系阻燃剂。阻燃机理在于 MF 高温分解形成多种交联的缩聚物,促进炭的形成。热分解会产生大量的惰性气体来稀释可燃气体,分解产物也在气相中捕捉活性自由基,进一步起到阻燃的作用^[28]。三聚氰胺会与 AHP 热解产生的磷酸和次磷酸反应生成三聚氰胺磷酸和次磷酸三聚氰胺,保护聚合物受到伤害。Sun 等^[29]研究了 MCA-AHP 复合材料阻燃高抗冲聚苯乙烯(PS-HI),当三聚氰胺氰尿酸盐(MCA):AHP 为 1:4 时,复合材料 UL94 通过 V-0 级,LOI 值达 26.7%,两者表现出明显的协同作用。赵等^[30]研究聚(三聚氰胺-对苯二醛)微胶囊化 AHP,结果表明材料的热稳定性增强,完全分解温度从 430 °C 升高到 500 °C 左右。王等^[31]研究多羟甲基三聚氰胺自聚在 AHP 表面形成致密的包覆层阻燃热塑性聚氨酯/水性聚氨酯,发现包覆后明显提升与聚合物的相容性,燃烧后的残炭量增加 5%。Luo 等^[32]使用三聚氰胺衍生物微胶囊化 AHP (MCAHP),再与 MDI 熔缩

共混阻燃聚氨酯(PUR),结果表明 MCAHP 与 PUR 的相容性更佳,MCAHP 分解产生的多磷酸比 AHP 更有利于炭形成,此外多磷酸可与 PUR 基质反应形成炭渣,由于反应性壳的存在,MCAHP 可以与 MDI 反应及使 MCAHP 与 PUR 基体的结合更加紧密,提高了聚磷酸与 PUR 基体反应的概率。氰尿酸(CA)也是一种三嗪类有机化合物,含氮量高,CA 与 ME 发生缩聚反应生成三聚氰胺氰尿酸盐(MCA),其阻燃是由于燃烧过程中会产生大量的 MF,在升华和降解过程中吸收大量热量,从而保护基体材料。秦等^[33]利用大规模氢键自组装效应,成功制备了以 MCA 为囊材制备 MAHP,MAHP 的热稳定性优于 AHP,研究发现囊核材料间协同效应使得 PA6 燃烧时产生了更加致密的胶状炭层,能够更好地发挥凝聚相阻燃作用,但 MCA 添加量过多会减弱协同效应。Ge 等^[34]将 CA 通过静电作用吸附在 AHP 表面,与 MF 反应在表面形成外壳,微胶囊后抑制 AHP 降解和推迟 PH_3 释放,提高阻燃性能,同时此法具有产量高、环保、高效等优点。MC 易溶于水,MCA 微胶囊后的材料吸湿性较强,不利于材料的生产和加工,因此需要降低三聚氰胺基囊材的水溶性。Li 等^[35]使用 MDI 和三聚氰胺的聚合产物微胶囊化 AHP,水接触角从 34.4° 升至 71.4°,疏水性大大提高,还可有效提高复合材料的拉伸和弯曲强度。聚多巴胺(PDA)具有优越的黏附性和生物相容性,含有丰富的苯环,是膨胀体系中的碳源,可与 MF 氨基反应产生沉积,Cheng 等^[36]使用 PDA,MF 包覆 RP 阻燃 EP,结果表明加入 7% RP@PDA/ME 可通过 UL94 V-0 级,LOI 值达 30.9%,产热量远远低于纯 EP,产生的炭层更膨胀、紧密。

4 其它包覆材料

除了常用的包覆材料外,还采用其他材料包覆 AHP,包括氯化石蜡、聚脲。氯化石蜡具有良好的化学稳定性,不燃性,低毒等优点,Zhang 等^[37]研究了不同比例的氯化石蜡(CP)对 AHP 包覆阻燃效果,发现 30%CP@AHP 质量比为 1:2,对不饱和聚酯树脂(UPR)阻燃效果最好,LOI 值为 28.5%,阻燃等级通过 V-0,pHRR 降低 58.4%,THR 降低 46.1%,微胶囊还有助于改善材料间相容性,提高材料的力学性能,但由于 CP 焦炭较低,降低复合材料在 800 °C 下的残炭率。聚脲具有良好的热稳定性、相容性和抗渗透性,受热分解成多元醇和异氰酸酯,有利于氮、磷的固定,常被用作微胶囊的聚合物外壳。Jiang 等^[38]利用聚脲制备微胶囊化 AHP(MAHP)的疏水性增强,MAHP 的水接触角从 0° 变为 23.38°,低密度聚乙烯/27% MAHP 的 LOI 值为 26%,未通过 UL94 阻燃等级并产生滴落,但微胶囊化可提升复合材料拉伸强度、冲击强度。根据研究磷腈类化合物可以提高聚合物和复合材料的阻燃性,同时磷腈类化合物的醛基可与 AHP 的 P-H 反应,因此 Xu 等^[39]利用自制的六(4-醛-苯氧基)-环三磷腈(HAPCP)通过表面改性整合到 AHP 表面制备复合材料,改性后复合材料具有优异的疏水性,水接触角从 0° 增加到 145°,用于阻燃 PA6,发现 UL94、LOI 值、力学性能得到较大的提升,改性后的 AHP 有利于燃烧过程中形成丰富、致密的炭层,放热速率和

产烟率也相应降低。除上述材料外,无机囊材氢氧化镁、氢氧化铝、硼酸锌,有机囊材环氧树脂、聚氨酯、生物基对磷类阻燃剂的包覆研究也较多。

5 讨论

阻燃剂的微胶囊改性技术是一项具有实用价值并且可以广泛应用的先进技术,如今已得到广泛关注及产业应用。三聚氰胺-甲醛树脂在酸性催化剂作用下通过原位聚合法在芯材表面沉积和聚集形成壁材,成本相对其他工艺低,微胶囊化增加材料的阻燃性、疏水性、成炭量,但刚性三嗪环含量大及环间柔性碳链较短,导致材料的脆性大,影响阻燃高分子材料的应用,此外MF微胶囊溶剂不易回收,效果受溶液pH值影响大。有机硅在酸性条件下水解、脱水缩合形成有机硅树脂,因同时具有有机、无机基团可提升材料间的相容性,易于化学修饰,有机硅微胶囊提高材料的疏水性、成炭量、耐热性及力学性能,减少烟雾的产生。但单独的有机硅微胶囊AHP阻燃聚合物的UL94难以通过V-0,需要在体系中添加成炭剂。此外有机硅价格高,易水解聚合,反应过程难以控制,包覆不均匀,易团聚等。三聚氰胺类的微胶囊一般通过囊材自聚或与芯材反应在芯材表面形成壁材,在气相、凝聚相中均发挥阻燃作用,微胶囊化可提高复合材料的热稳定性、阻燃性、成炭量,但添加三聚氰胺作为囊材未降低AHP的吸湿性,还需加入疏水材料降低疏水性,且存在包覆不均匀、复合改性的工艺复杂等问题。虽然微胶囊改性材料已经获得很大的进展,但仍然存在一些问题,如材料粒径变大,容易结块。

6 结论

高分子材料燃烧过程中会释放大热量、烟雾和有毒气体,为解决这些问题,已经开发了卤系、磷系、氮系及硅类等阻燃剂。AHP作为无机磷系阻燃剂,磷含量高和热稳定性强,在气相、凝聚相中均发挥阻燃作用,常被用作高分子材料的阻燃研究,但因其吸湿性、受热分解 PH_3 等影响阻燃聚合物的效果。微胶囊技术作为一项发展迅速的材料改性技术,微胶囊化为阻燃剂提供了特殊的核壳结构,导致水溶性降低,提高阻燃剂在材料中的相容性。阻燃剂微胶囊将阻燃剂分散为微粒,改变了阻燃剂的外观和物理状态,在芯材表面形成保护膜和改变材料表面和内部的形态,提高阻燃剂的热稳定性以及防止有毒气体的释放,达到阻燃效果。密胺树脂、三聚氰胺含有三嗪结构是阻燃体系中优秀的发泡剂,受热可分解大量惰性气体,稀释氧浓度。有机硅中的硅有利于形成致密炭层防止热量释放,具有抑烟和抗滴落优异性能。笔者概述了AHP微胶囊化的最新成果,研究多采用原位聚合法微胶囊化AHP,将密胺树脂、有机硅、三聚氰胺衍生物作为囊材,有利于减缓 PH_3 的释放和增加疏水性、热稳定性,AHP单独添加时,复合材料的炭层比较疏松,容易破裂,通过微胶囊化引入三嗪类、硅类阻燃材料,有利于增强

材料的力学性能、阻燃性能、成炭量和形成致密炭层,此外与ZB、水滑石等材料共微胶囊更有利于阻燃成效。

参考文献

- [1] Fang L, et al. MATERIALS, 2020, 13(2). DOI: 10.3390/ma13020479.
- [2] Yang W, et al. Case Studies in Construction Materials, 2023, 18. DOI:10.1016/j.cscm.2022.e01797.
- [3] Zhao B, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(8):2 875–2 886.
- [4] Wu S H, et al. Materials Research Express, 2019, 6(10). DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e01797.
- [5] Jian R K, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(6):2 299–2 307.
- [6] Yuan B H, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(43):14 065–14 075.
- [7] Li Y Y, et al. Journal Of Hazardous Materials, 2020, 395. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122604.
- [8] Dorich A, et al. Progress In Organic Coatings, 2022, 165. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106768.
- [9] Liu Z T, et al. Journal of Coatings Technology And Research, 2019, 16(1):135–145.
- [10] 董天贺,等.精细化工,2020,37(9):1 926–1 932. Dong Tianhe, et al. Fine Chemicals, 2020, 37(9):1 926–1 932.
- [11] 胡权,等.化学反应工程与工艺,2016,33(11):45–47, 51. Hu Quan, et al. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2016, 33(11):45–47, 51.
- [12] 李博睿,等.中国塑料,2020,34(11):1–5. Li Borui, et al. China Plastics, 2020, 34(11):1–5.
- [13] Wu K, et al. Polymer Composites, 2008, 29(8):854–860.
- [14] Wu N J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(33). DOI:10.1002/app.45008.
- [15] Song B, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 119:130–152.
- [16] Zhang S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135 (28). DOI:10.1002/app.46471.
- [17] Jiang Z W, et al. Rsc Advances, 2015, 5(107):88 445–88 455.
- [18] Wu K, et al. Journal of Polymer Research, 2009, 16(3):283–294.
- [19] 孔淳,等.塑料,2020,49(2):10–13. Kong Chun, et al. Plastics, 2020, 49(2):10–13.
- [20] Zhi M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2022, 201. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109976.
- [21] Hamdani S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4): 465–495.
- [22] 诸健强,等.中国塑料,2018,32(7):28–32. Zhu Jianqiang, et al. China Plastics, 2018, 32(7):28–32.
- [23] Liu Q Y, et al. Materials, 2020, 13(9):1–39.
- [24] Wu N J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 105: 265–276.
- [25] Wu N J, et al. Rsc Advances, 2015, 5(61):49 143–49 152.