

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.026

高稳定微胶囊次磷酸铝制备及其阻燃 PA6 应用

秦铭骏¹, 翟一霖¹, 郭承鑫¹, 何小春², 彭治汉¹

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 湖南美莱珀科技发展有限公司, 湖南永州 425300)

摘要: 采用大规模氢键自组装效应, 成功制备了以三聚氰胺氰尿酸 (MCA) 为囊材, 次磷酸铝为内核材料的微胶囊改性次磷酸铝 (MAHP), 并随后将其应用于阻燃聚酰胺 6 (PA6) 中。阻燃剂的微胶囊形态由扫描电子显微镜 (SEM) 观察。阻燃 PA6 的阻燃性能与残炭结构分别由热重 (TG) 分析、垂直燃烧测试、灼热丝起燃温度 (GWIT) 测试、极限氧指数 (LOI) 测试和 SEM 表征。结果表明, 在相同囊核比下, 随着阻燃剂添加量的增大 (16%~22%), 复合材料的 LOI 值与 GWIT 值不断提高, 且在 20% 时即可达到 UL94 V-0 等级。另外, 在不同囊核比的 MAHP 中 (相同添加量), 随着囊材的增加, 试样的阻燃性能先上升后下降, 在囊核比为 2:8 时, 阻燃效果达到最佳, 试样的 LOI 为 27.1%, GWIT 高达 800℃, 较 PA6 提升 100℃ 以上。由先上升后下降的现象看出, 囊核材料比对 MAHP 的性能有很大影响, 过多的 MCA 会导致囊核材料间协同效应减弱, 不利于阻燃 PA6 材料性能的提升。

关键词: 微胶囊化; 自组装; 阻燃聚酰胺 6; 灼热丝起燃温度

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0139-05

Preparation of High Stability Microencapsulated Aluminum Hypophosphite and Its Application in Flame Retardant PA6

Qin Mingjun¹, Zhai Yilin¹, Guo Chengxin¹, He Xiaochun², Peng Zhihan¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Hunan Meilaipo Technology Co. Ltd., Yongzhou 425300, China)

Abstract: Microencapsulated aluminum hypophosphite (MAHP) was successfully prepared by using large-scale hydrogen bond self-assembly effect and then applied in flame retardant polyamide 6 (FRPA6). The morphology of microcapsules was confirmed by scanning electron microscopy (SEM). The flame retardancy and carbon residue of FRPA6 were characterized by thermogravimetric (TG) analysis, vertical burning test, glow-wire ignition temperature test (GWIT), limit oxygen index (LOI) test and SEM respectively. The results show that the LOI and GWIT values of the composites increase with the increasing MAHP content (16%-22%, at same core-to-capsule ratio). UL94 V-0 rating can also be reached when the addition amount is 20%. Besides, with the increase of the capsule material, the flame retardancy of MAHP with different capsule-to-core ratios (at same addition amount) increases first and then decreases. When the core-to-capsule ratio is 2:8, the best flame retardancy is achieved with a 27.1% LOI value and a 800℃ GWIT value which is more than 100℃ higher than that of PA6. This phenomenon indicates that the core-to-capsule ratio has a great influence on the performance of MAHP. Excessive MCA will lead to a decrease in synergy effect which is not conducive to the improvement of FRPA6 material properties.

Keywords: microencapsulation; self-assembly; flame retardant polyamide 6; glow-wire ignition temperature

次磷酸铝 (AHP) 是一种适用于聚酰胺 6 (PA6) 的无卤磷系阻燃剂, 其磷含量高, 阻燃性能优异, 对聚合物材料力学性能影响小^[1-3]。但是, AHP 加工

稳定性差, 当加工温度较高或受较大剪切应力时容易分解, 并产生有毒的易燃磷化氢 (PH₃) 气体^[4], 这极大地限制了 AHP 的推广应用。

通讯作者: 彭治汉, 教授, 主要从事新型阻燃剂设计及应用研究 E-mail: pengzhihan@dhu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-26

引用格式: 秦铭骏, 翟一霖, 郭承鑫, 等. 高稳定微胶囊次磷酸铝制备及其阻燃 PA6 应用 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 139-143.

Qin Mingjun, Zhai Yilin, Guo Chengxin, et al. Preparation of high stability microencapsulated aluminum hypophosphite and its application in flame retardant PA 6[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 139-143.

近年来,微胶囊是一项发展迅速的技术。微胶囊化是利用天然的或合成的高分子材料,通过化学法、物理法或物理化学法将内核物质包裹成直径为1~5000 μm 的微小囊状物^[5]。采用此技术,将AHP作为内核制成微胶囊,可以使AHP与热源隔绝,延缓其分解,有效解决AHP加工稳定性差等问题^[6]。另外,囊材的包裹还能为AHP带来其它相关性能的提高^[7-9]。

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)是由三聚氰胺(MEL)与氰尿酸(CA)通过大规模氢键自组装效应形成的超分子材料阻燃剂^[10]。MCA富含氮元素,分解时产生大量 N_2 ,可以稀释氧气和可燃性气体的浓度,达到良好的阻燃目的^[11]。MCA与磷系阻燃剂还可起到磷-氮协同阻燃效应,进一步提高阻燃剂的阻燃性^[12-14]。

为解决AHP稳定性差的问题,扩大AHP应用范围,笔者以MEL, CA, AHP为原料,利用氢键自组装,使MCA在AHP表面形成超分子包裹网络,制得微胶囊化次磷酸铝(MAHP)。通过调控投料比,控制囊核材料相对含量,探究微胶囊化对AHP热稳定性的影响。同时,笔者还将不同囊核比的MAHP应用于阻燃PA6中,研究了其对PA6复合材料性能的影响,得到了综合效果最佳的囊核配比,并初步阐述了其拥有良好效果的原因。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AHP:工业级,上海力道新材料股份有限公司;

MEL:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

CA:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PA6:BL3280H,中国石油化工股份有限公司巴陵分公司。

1.2 仪器及设备

极限氧指数(LOI)仪:JF-3型,南京炯雷仪器设备有限公司;

水平垂直燃烧试验机:5402型,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

灼热丝试验机:5112型,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

热重(TG)分析仪:TG209F1型,德国耐驰公司;

扫描电子显微镜(SEM):S4800型,日本日立公司。

1.3 MAHP制备

将0.51 g CA加入到四口烧瓶中,加入适量去离子水,在90℃下加热搅拌使其完全溶解;将9 g AHP继续加入到四口烧瓶中,充分搅拌2 h;取0.49 g MEL溶解在烧杯中后,用滴液漏斗逐滴加入到烧瓶中,加料结束后在90℃下反应4 h。趁热过滤,去离子水洗涤、干燥得白色固体产物,按此方法制得的MAHP记为MAHP1。采用相同的方法,改变各原料投料量[(MEL+CA):AHP=2:8,3:7,4:6及5:5],制得对应的MAHP2, MAHP3, MAHP4和MAHP5。

1.4 阻燃PA6制备

按照表1配方将阻燃剂、PA6与硅烷偶联剂均匀共混,经熔融、挤出、冷却、切粒得到阻燃改性粒子。所得粒子后经注塑机注塑成标准待测试样。

表1 阻燃PA6配方

试样编号	PA6	阻燃剂	偶联剂
0 [#]	99.7	0	0.3
1 [#]	79.7	20(AHP)	0.3
2 [#]	79.7	20(MAHP1)	0.3
3 [#]	79.7	20(MAHP2)	0.3
4 [#]	79.7	20(MAHP3)	0.3
5 [#]	79.7	20(MAHP4)	0.3
6 [#]	79.7	20(MAHP5)	0.3
7 [#]	83.7	16(MAHP2)	0.3
8 [#]	81.7	18(MAHP2)	0.3
9 [#]	77.7	22(MAHP2)	0.3

1.5 性能测试

LOI:按GB/T 2406-1993测试。

垂直燃烧性能按GB/T 2408-2008测试,试样尺寸为125 mm×12.5 mm×3.2 mm。

灼热丝测试:按GB/T 5169.13-2013测试,尺寸为58 mm×50 mm×3.2 mm。

TG分析:氮气气氛,试样质量1~5 mg,升温速率10℃/min,温度范围为40~650℃。

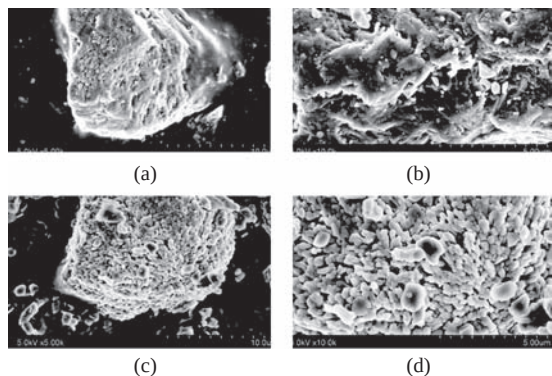
SEM测试:通过SEM观察MAHP微胶囊形貌及阻燃试样燃烧后残炭的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂形貌分析

AHP与MAHP的SEM照片如图1所示。从图1可以清楚地看到,AHP是一种不规则的多层结构,其表面参差粗糙,片层之间交互堆叠。而在MAHP中,其表面被大量细小的颗粒包裹,这些细小颗粒正是附着在AHP表面生长的MCA晶体。还可以看出,MCA的包覆是全面且致密的,这样的

致密微胶囊结构有利于将 AHP 与热源隔离,从而提高其使用安全性与阻燃性。



a—AHP(放大 5000 倍); b—AHP(放大 10000 倍);
c—MAHP(放大 5000 倍); d—MAHP(放大 10000 倍)

图1 AHP 与 MAHP 的 SEM 照片

2.2 热性能分析

AHP 和 MAHP 在氮气气氛下的 TG 与 DTG 如图 2 所示。由图 2 可知, AHP 的起始分解温度即热失重 5% 的温度 ($T_{5\%}$) 为 311.8°C , 650°C 时质量保持率为 69.5%, 而 MAHP 的起始分解温度提高至 329.3°C , 质量保持率为 43.3%。微胶囊化改性提高了 AHP 的热稳定性。

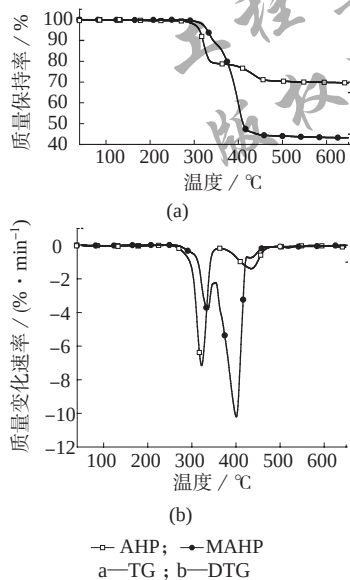


图2 MAHP 与 AHP 的 TG 与 DTG 曲线

同时,从 DTG 分析中可以看出, AHP 有 2 个分解峰,分别位于 322.1°C 和 434.7°C ,且第一个分解峰远远大于第二个分解峰,为主要分解阶段。而在 MAHP 中,虽然同样存在 2 个分解峰,但是,第一个分解峰速率却小于第二个分解峰速率,这表明微胶囊化改变了 AHP 的分解历程。囊材的提前分解保护了作为内核的 AHP,使得主要热分解历程后移,

最大热分解温度也达到了 401.2°C ,再次印证了微胶囊化对 AHP 稳定性提升的显著作用。

不同囊核比 MAHP 对 PA6 复合材料热性能影响对比如图 3 所示。

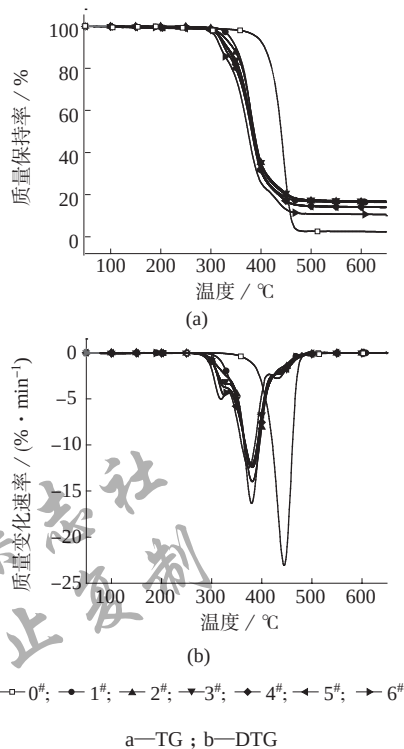


图3 阻燃 PA6 的 TG 与 DTG 曲线

图中数据显示,纯 PA6 的 $T_{5\%}$ 为 391.2°C ,在添加相同质量分数的 AHP 或 MAHP 阻燃剂时(均为 20%),所有阻燃 PA6 复合材料的 $T_{5\%}$ 均有所降低,且随着囊材 MCA 比例的增大, $T_{5\%}$ 下降的幅度越大,由 1# 试样(AHP/PA6)到 6# 试样(MAHP5/PA6)样品, $T_{5\%}$ 从 337.7°C 下降到 309.6°C 。质量保持率与 $T_{5\%}$ 有所差别,认为随着 MCA 比例的增大,试样质量保持率应该依次降低,但是 3#(MAHP2/PA6)的质量保持率却高于 2# 试样(MAHP1/PA6)与 4# 试样(MAHP3/PA6),达到 16.9%,甚至高于 1# 试样的 16.1%,这种现象可能的原因是,在此囊核比例下, MCA 与 AHP 可以发挥最佳的协同效应,共同促进 PA6 基材的降解成炭,达到最佳的热性能。在 DTG 图谱中,相比纯 AHP 阻燃 PA6, MAHP/PA6 阻燃复合材料多出了一个分解峰,且该峰在最大分解速率峰之前,这是囊材 MCA 存在并先于 PA6 基材分解的表现。MCA 的提前分解会吸收大量热并释放出不可燃的 N_2 ,这也导致 2#~6# 试样的最大分解速率都比 1# 试样小,其中 3# 试样降幅最大,由

16.3%/min降低到12.2%/min。降低的热释放速率暗示MAHP较AHP或有更好的阻燃性能。

2.3 阻燃性能分析

在相同质量分数下(20%),选用不同囊核比MAHP与纯AHP的阻燃性能对比如表2所示。从0[#]~3[#]试样可见,纯PA6极易燃烧且产生大量有焰熔滴,LOI仅为21.5%,垂直燃烧测试无等级,无法通过700℃灼热丝起燃温度(GWIT)测试。在添加阻燃剂后,PA6的阻燃性明显提高。在AHP质量分数为20%时,试样即可达到UL 94 V-0等级,且LOI与GWIT也同步上升。MAHP的阻燃效果较AHP则更为突出,不仅垂直燃烧达到了UL 94 V-0等级,而且在AHP的基础上,其自熄时间进一步缩短。LOI值也在25.3%上继续提高到27.1%。GWIT的提高最为明显,可以满足800℃灼热丝接触30 s内不起燃,这种优异的灼热丝测试耐受行为扩展了AHP在长期无人值守电器上的应用空间,提升了AHP的使用安全性^[15]。

表2 不同囊核比MAHP的阻燃性能

试样 编号	LOI/%	GWIT/℃	UL 94			
			t_1 /s	t_2 /s	滴落	等级
0 [#]	21.5	698	烧至夹具			
1 [#]	25.3	764	1.5	2.3	N	V-0
2 [#]	26.5	785	1.3	3.5	N	V-0
3 [#]	27.1	800	0.3	1.1	N	V-0
4 [#]	26.8	786	1.6	3.9	N	V-0
5 [#]	25.8	793	4.5	11.4	N	V-1
6 [#]	25.6	778	5.5	13.6	N	V-1

注: t_1 、 t_2 分别是垂直燃烧测试中第一次点燃余焰时间和第二次点燃余焰时间的最大值。

在对比4[#]~6[#]试样性能后,还可以发现,试样阻燃性能无论是LOI, GWIT还是垂直燃烧都较3[#]试样恶化,这种阻燃性能先提高后降低的现象表明,囊核比对MAHP性能有很大影响,过多的囊材不利于磷氮协同效应的发挥。

将上述阻燃性能最佳的MAHP2以不同比例加入到PA6中,其阻燃性能见表3。由表3可见,随着阻燃剂添加量的增加,材料的阻燃性也相应提高。但是在质量分数大于20%后,PA6阻燃性能的上升开始变得不明显,继续增加阻燃剂添加量没有意义。

表3 不同MAHP质量分数的阻燃PA6阻燃性能

试样 编号	MAHP 质量分数/%	LOI/ %	GWIT/ ℃	UL 94			
				t_1 /s	t_2 /s	滴落	等级
3 [#]	20	27.1	800	0.3	1.1	否	V-0
7 [#]	16	24.5	772	5.5	14.3	是	V-2
8 [#]	18	25.8	780	2.9	11.4	否	V-1
9 [#]	22	27.2	802	0.5	1.1	否	V-0

2.4 残炭形貌分析

图4为AHP与MAHP阻燃PA6的残炭SEM照片。凝聚相阻燃作用一定程度上可由试样燃烧后的残炭形貌确定。从图4可以看出,AHP燃烧后的炭层呈密集的多孔结构,且孔洞大小不一,这样多孔洞结构的残留物无法有效地抑制可燃性挥发物质的溢出,难以隔绝氧气和屏蔽热交换,不足以取得更好的阻燃效果。相比而言,MAHP的炭层结构呈现类似气泡的样子,但是气泡并未破裂,显得更加紧密,几乎不存在孔洞,更加致密与稳定的残炭有利于发挥凝聚相阻燃机理。

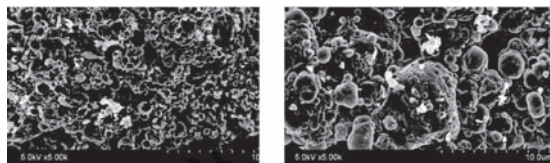


图4 AHP与MAHP阻燃PA6的残炭SEM照片
a—AHP阻燃PA6;b—MAHP阻燃PA6(均放大5000倍)

3 结论

(1) 微胶囊次磷酸铝成功被合成,且包覆结构致密。

(2) 微胶囊化改性使AHP的稳定性提高,且在囊核材料比为2:8时表现最优,其起始分解温度达329.3℃,650℃质量保持率为43.3%。

(3) MAHP在PA6中阻燃效果较AHP更好,添加20%MAHP2时可取得最佳综合效果。阻燃试样达到UL 94 V-0级,LOI为27.1%,GWIT为800℃,满足长期无人值守电器要求,使用安全性得到提高。

(4) MAHP较AHP阻燃性能提高的原因是囊核材料间的协同效应。这种效应使得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。

参考文献

- [1] 孔淳,焦健悦,王菲,等.次磷酸铝阻燃增效研究进展[J].塑料科技,2017,45(12):119-122.
Kong Chun, Jiao Jianyue, Wang Fei, et al. Research progress on flame retardancy and synergism of aluminium hypophosphite[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(12):119-122.
- [2] 马悦,马坤,许苗军,等.次磷酸铝/环氧树脂阻燃PA6的性能研究[J].塑料科技,2016,44(7):42-46.
Ma Yue, Ma Kun, Xu Miaojun, et al. Study on properties of PA6 flame-retarded with AHP/ESR composite[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(7):42-46.

- [3] 谭逸伦,赵海珠,吴雨凡,等.微胶囊化次磷酸铝阻燃玻璃纤维增强 PA 6[J].合成树脂及塑料,2014,31(3):21-24.
Tan Yilun, Zhao Haizhu, Wu Yufan, et al. Microencapsulated aluminum hypophosphite flame-retardant glass fiber reinforced PA 6[J]. Synthetic Resin and Plastic, 2014, 31(3):21-24.
- [4] 赵永真.次磷酸铝阻燃剂的改性进展[J].广州化工,2018,46(3):13-15,38.
Zhao Yongzhen. Modification research progress on aluminium hypophosphite flame retardant[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(3):13-15, 38.
- [5] Eslami A, Hosseini S G, Asadi V. The effect of microencapsulation with nitrocellulose on thermal properties of sodium azide particles[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(2):269-274.
- [6] Wu Qiang, Lu Jianping, Qu Baojun. Preparation and characterization of microcapsulated red phosphorus and its flame-retardant mechanism in halogen-free flame retardant polyolefins[J]. Polymer International, 2003, 52(8):1 326-1 331.
- [7] 赵永真,袁文聪,尤瑶瑶,等.微胶囊包覆改性次磷酸铝阻燃剂的制备与表征[J].矿冶工程,2018,38(5):141-143.
Zhao Yongzhen, Yuan Wencong, You Yaoyao, et al. Preparation and characterization of microencapsulated aluminum hypophosphite as flame retardants[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(5):141-143.
- [8] 胡清华,张旗,刘诗,等.次磷酸铝微胶囊的制备与表征[J].武汉工程大学学报,2019,41(2):137-141.
Hu Qinghua, Zhang Qi, Liu Shi, et al. Preparation and characterization of aluminum hypophosphite microcapsules[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2019, 41(2):137-141.
- [9] 胡权,刘学清,彭莎,等.微胶囊化次磷酸铝的制备及表征[J].化学与生物工程,2016,33(11):45-47,51.
Hu Quan, Liu Xueqing, Peng Sha, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated aluminum hypophosphite[J]. Chemistry and Bioengineering, 2016, 33(11):45-47, 51.
- [10] 洪晓东,韦宝权,梁兵.微胶囊无卤阻燃剂的研究进展[J].高分子通报,2012(7):51-56.
Hong Xiaodong, Wei Baoquan, Liang Bing. Research advances of microcapsule non-halogen flame retardant[J]. Polymer Notification, 2012(7):51-56.
- [11] 王方明,管福成,冯钠,等.三聚氰胺氰尿酸盐阻燃 PA6 复合材料性能研究[J].塑料工业,2013,41(4):96-98,112.
Wang Fangming, Guan Fucheng, Feng Na, et al. Flame retardant effect of melamine cyanurate on the properties of PA6 composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(4):96-98, 112.
- [12] 肖媛芳,许家友.红磷改性 MCA 阻燃 PA6 性能研究[J].工程塑料应用,2016,44(1):45-48.
Xiao Yuanfang, Xu Jiayou. Research on properties of flame retardant PA6 with red phosphorus modified MCA[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):45-48.
- [13] 肖媛芳,许家友,邓海铭. MCA-ADEPH 磷-氮协同阻燃剂的制备及其对 PA6 阻燃性能的影响[J].功能材料,2017,48(6):6 165-6 170.
Xiao Yuanfang, Xu Jiayou, Deng Haiming. Preparation of phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant MCA-ADEPH and its effects on flame retardancy of PA6[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(6):6 165-6 170.
- [14] 李飞,姜国伟,孙春荣,等.无卤阻燃聚对苯二甲酸丙二酯的研究[J].工程塑料应用,2017,45(5):1-6.
Li Fei, Jiang Guowei, Sun Chunrong, et al. Study on halogen-free flame retardant PTT[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):1-6.
- [15] 宁军.2016~2017 年世界塑料工业进展(II)[J].塑料工业,2018,46(4):1-19,50.
Ning Jun. Progress of the world's plastics industry in 2016-2017(II)[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(4):1-19, 50.

(上接第 120 页)

- [12] 冯振宇,解江,迟琪琳,等.湿热环境对复合材料单向板拉伸性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2018,34(11):41-47.
Feng Zhenyu, Xie Jiang, Chi Qilin, et al. Influence of hygrothermal environment on tensile property of unidirectional composite laminates[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(11):41-47.
- [13] 回丽,王勇刚,许良,等.考虑水浸温度影响的复合材料吸湿动力学模型[J].材料工程,2016,44(11):83-87.
Hui Li, Wang Yonggang, Xu Liang, et al. Moisture absorption model of composites considering water temperature effect[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(11):83-87.
- [14] 吕小军,张琦,项民,等.环境因素对复合材料力学性能的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2007,27(2):97-100.
Lyu Xiaojun, Zhang Qi, Xiang Min, et al. Influence of environmental factors on the mechanical properties of composites[J]. Journal of Chinese Society For Corrosion and Protection, 2007, 27(2):97-100.
- [15] 袁应立,王继辉.两种玻璃纤维增强复合材料体系的湿热老化研究[J].玻璃钢/复合材料,2017(10):79-84.
Yuan Yingli, Wang Jihui. Study on hydrothermal aging of two kinds of glass fiber reinforced composite[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2017(10):79-84.