

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.025

微胶囊化聚磷酸铵的制备及其性能^{*}

韩悦,李姣,刘娟,胡博渊,桑晓明

(华北理工大学材料科学与工程学院,河北省无机非金属材料重点实验室,河北唐山 063009)

摘要:以聚乙二醇(PEG)改性聚氨酯(PUR)为囊材对聚磷酸铵(APP)进行包覆,制备了“三源一体”的膨胀型阻燃剂(MAPP)。通过用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDS)和X射线衍射(XRD)等手段对微胶囊的核壳结构进行表征,采用溶解度测试、水接触角测试研究了季戊四醇(PER)和PEG的配比对微胶囊包覆效果的影响。结果表明,与未包覆的APP相比,MAPP上出现了PUR的特征峰;SEM明显观察到MAPP表面变得粗糙,蜂窝状结构出现;EDS结果显示APP和MAPP具有不同的表面元素含量;XRD峰强度明显减弱,表明改性PUR成功包覆在APP粒子表面;水溶解度和接触角的变化可知,MAPP的水溶解度和表面极性均有所下降,当PER/PEG的物质的量之比为1/1时,包覆效果最佳,此时的溶解度为0.400 g/100 mL H₂O,水接触角为86.1°。

关键词:聚氨酯;聚磷酸铵;微胶囊;膨胀型阻燃剂

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0116-04

Preparation and Properties of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate

Han Yue, Li Jiao, Liu Juan, Hu Boyuan, Sang Xiaoming

(Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic-Nonmetallic Materials, College of Materials Science and Engineering,
North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: Polyurethane (PUR) was modified with polyethylene glycol (PEG) as the capsule material and used to make microcapsules coated processing of ammonium polyphosphate (APP), preparing trinity-intumescent flame retardant (MAPP). Core-shell structures of microencapsulated APP were investigated with the method of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), X-ray energy dispersive spectra (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The microcapsule coated effects of the proportion for PEG and pentaerythritol (PER) were researched via contact angle measurement and solubility measurement. The results show that the characteristic peak of PUR was obviously observed in the infrared spectrograph of microencapsulated APP compared with those based on neat APP. The rough surface and the honeycomb structure of MAPP were obviously observed by SEM. The result of EDS shows that APP and MAPP have different surface element content and the intensity of XRD peaks decrease sharply, which demonstrate that APP is coated by modified PUR. Additionally, water-solubility and surface polarity of MAPP decrease with the changes of contact angle and water-solubility. The microcapsules coated effect is optimum when the proportion of PER/PEG is 1/1, whose solubility and contact angle are 0.400 g/100 mL H₂O and 86.1°, respectively.

Keywords: polyurethane; ammonium polyphosphate; microcapsule; intumescent flame retardant

近年来,以聚磷酸铵(APP)为主要组成部分的膨胀型阻燃剂(IFR)因其独特的阻燃机制和无卤低烟低毒的特性受到了广泛的关注^[1-4]。但是APP在应用过程中存在吸湿性较大,与聚合物相容性差等缺点,影响材料的阻燃持久性^[5-6]。聚氨酯(PUR)包覆APP既能够改善APP的耐水性和与聚合物的界面粘结性,也能达到与APP协同阻燃的目的^[7],得到了大量的研究^[8-10]。但是PUR壳层均由刚性链组成,容易破裂,在机械作用下易失去包覆效果,致使其在聚合物的应用中受到限制。

笔者通过采用4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯

(MDI)、三聚氰胺(MEL)、季戊四醇(PER)和聚乙二醇(PEG)合成囊材PUR对APP进行包覆制得“三源一体”的膨胀型阻燃剂(MAPP)。通过添加PEG来增韧PUR壳层改善囊材的韧性,利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)表征了MAPP的核壳结构。研究PEG与PER的不同物质的量之比对微胶囊水溶性和表

^{*} 河北省自然科学基金项目(E2014209280)

联系人:桑晓明,教授,博士,主要从事聚合物复合材料和新型泡沫塑料的研究

收稿日期:2016-07-13

面极性的影响,选择出最佳包覆条件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

APP: 聚合度 >1 000, 深圳市锦隆化工科技有限公司;

MDI: 纯度 >98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

MEL: 纯度 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PER: 分析纯, 纯度 98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PEG: 分析纯, 天津市精细化工研究所;

乙酸乙酯 (EAC): 分析纯, 济宁佰一有限公司;

烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL): 化学纯, 天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

FTIR 仪: AVATAR380 型, 美国尼高力公司;

SEM: S-4800 型, 日立仪器公司;

X 射线能谱 (EDS) 仪: Noran7 型, 美国 Thermo Fisher 公司;

XRD 仪: D/MAX2500PC 型, 日本理学株式会社;

接触角测试仪: HARKE-SPCA 型, 北京哈科实验仪器厂。

1.3 试样制备

首先在四颈烧瓶上装备好回流冷凝器、机械搅拌器及温度计, 加入一定量的 EAC 和 APP, 充入氮气, 搅拌加热, 加入 MDI 和 MEL 分散液 (MEL 分散在 EAC 中) 并保温一段时间, 升高温度, 加入 MDI, 保温一段时间, 然后将 PER 分散液 (PER 分散在 EAC 中) 加入到反应器中搅拌反应, 加入 PEG, OP-10 和 DBTDL, 保温一段时间。最后, 将混合物在真空条件过滤。将该过滤所得产品用 EAC 清洗后用去离子水清洗, 干燥, 最后所得产品即为 MAPP, PER 和 PEG 按物质的量之比 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 加入, 产品分别记作 MAPP1, MAPP2, MAPP3, MAPP4。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 分析: 采用 KBr 压片法制备测试样品, 光谱范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。

SEM 和 EDS 分析: 将样品在真空镀膜仪上镀金, 利用 SEM 观察粉末的表面形貌及结构, 并采用

EDS 对样品进行表面元素定量分析。

XRD 分析: 将粉末制成试片进行测试, Cu 靶, K_{α} 射线, 工作电压 30 kV, 工作电流 50 mA, 扫描范围 $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$, 扫描速度 $10^{\circ}/\text{min}$ 。

溶解度测试: 见参考文献 [11]。

水接触角测试: 将粉末制成试片, 在 25°C 下采用静态量角法进行测量, 每个样品测试 10 次, 计算平均值得到产物的接触角。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

APP, MAPP 的 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, APP 典型红外吸收峰对应的波数包括 3 400~3 000 cm^{-1} (N—H 对称伸缩振动), 1 251 cm^{-1} (P=O 对称伸缩振动), 1 068 cm^{-1} (P—O 的对称伸缩振动), 886 cm^{-1} (P—O 的不对称伸缩振动), 1 016 cm^{-1} (PO_2 和 PO_3 的对称伸缩振动)^[12]。MAPP 的主要吸收峰除包括 APP 特征峰外还出现了 1 683 cm^{-1} 处的 PUR—C=O—特征峰^[13], MEL 的特征峰 1 558 cm^{-1} 和 1 506 cm^{-1} , 由于 MDI, MEL, PER 和 PEG 在 APP 表面完全反应, MAPP 的 FTIR 谱图中不会产生异氰酸酯的特征峰 2 274 cm^{-1} , 结合 2 809, 1 600, 795 cm^{-1} 等苯环的特征吸收峰, 可以证明 PUR 包覆在 APP 表面从而得到了 MAPP。

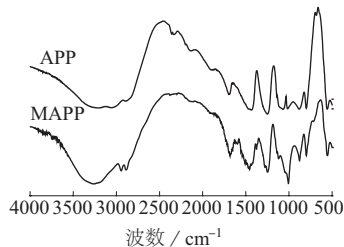
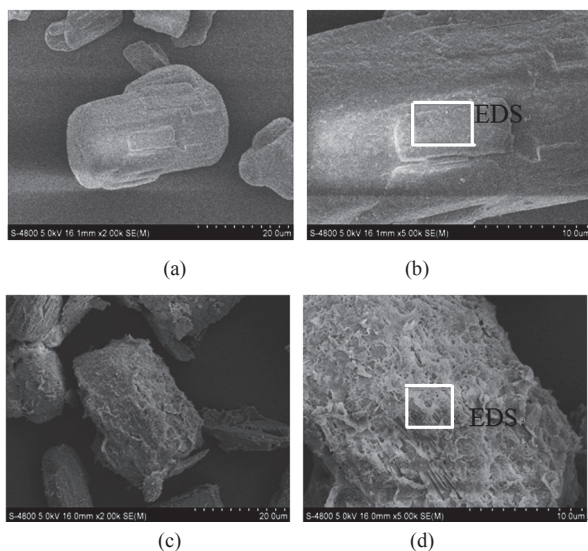


图1 APP 和 MAPP 的 FTIR 谱图

2.2 SEM 和 EDS 分析

APP 及 MAPP 的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2a 和 2b 可以看出, 处理之前的 APP 表面较为光滑平整, APP 颗粒呈现球杆状, 粒子的棱角比较尖锐。从图 2c 和 2d 可以看出, MAPP 表面被一层树脂包覆, MAPP 的表面较为粗糙, 棱角消失, 包覆层上可以看到蜂窝状结构, 这是由于在表面改性过程中合成的囊材 PUR 在 APP 的表面堆积, 使 APP 的表面形貌及粗糙度发生改变^[14]。

表 1 为 APP 和 MAPP 的 EDS 分析结果。从表 1 可以看出, APP 和 MAPP 具有不同的表面元素含量。未改性前 APP 表面的氧元素和磷元素的含量分别为 58.54% 和 16.04%。而改性之后的



a—APP,放大2000倍;b—APP,放大5000倍;
c—MAPP,放大2000倍;d—MAPP,放大5000倍

图2 APP和MAPP的SEM照片

MAPP表面的氧元素和磷元素分别降低到25.91%和9.43%。同时MAPP表面的碳元素急剧增加,这是因为高碳含量的囊材在APP的表面进行了堆积。而经过微胶囊化改性,氮元素含量几乎不变。EDS分析表明微胶囊结构在APP表面形成。

表1 APP和MAPP的EDS分析结果

样品	C含量	N含量	O含量	P含量
APP	8.04	15.29	58.54	16.04
MAPP	47.89	14.46	25.91	9.43

2.3 XRD分析

图3为APP和MAPP的XRD图。由图3可以看出,APP在16°附近,有双衍射峰;在20°~23°有2个衍射峰,这与APP-II型的衍射峰相一致^[15]。包覆后的APP晶格常数和晶胞体积都发生相应变化,但APP的基本结构没有变化,可认为在APP的表面进行包覆对其结构稳定性几乎没有影响,单层树脂包覆后的APP的XRD峰强度明显减弱,结合FTIR数据和SEM照片以及EDS表明成功地制备了MAPP^[16]。

2.4 溶解度测试

在APP和MDI, MEL加入量不变的情况下,改变PER和PEG的配比,研究不同配比条件下PUR对APP包覆情况,所得样品的PER和PEG物质的量之比与其溶解度的关系如图4所示。未包覆的APP在水中呈乳液状,在25℃下100 mL水中的溶解度为0.592 g/100 mL H₂O,这表明APP极易溶解在水中,从而使含有APP的材料阻燃性能和其它性能降低;而MAPP在水中比较澄清,有颗粒物浮

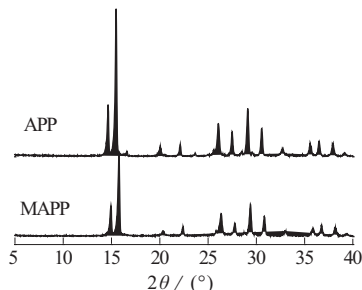


图3 APP和MAPP的XRD图

在水面上。从图4可以看出,微胶囊包覆后的APP在水中的溶解度降低,这说明MAPP的疏水性提高了。当PER和PEG的物质的量之比为2/1时,囊材由于软段较少,力学性能较差,在机械搅拌的过程中容易破裂,所以溶解度仍然有些偏大;当PER和PEG的物质的量之比为1/1时,水溶解度与PER/PEG=1/2和1/3相比是最低的,为0.40 g/100 mL H₂O。这说明在分子链段性质一样的前提下,反应官能团越多即分子链间交联点越多,所得聚合物交联越致密,故PEG/PER=1/1时APP被包覆的最为完全^[17]。而疏水的微胶囊化结构,可以有效地阻隔APP粒子和水之间的接触,进而有利于提高MAPP阻燃复合材料的耐水稳定性。

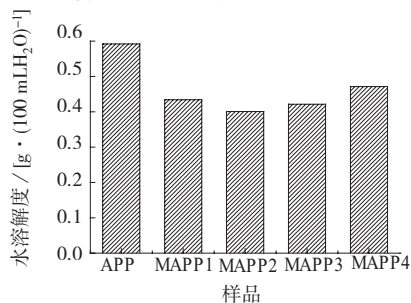
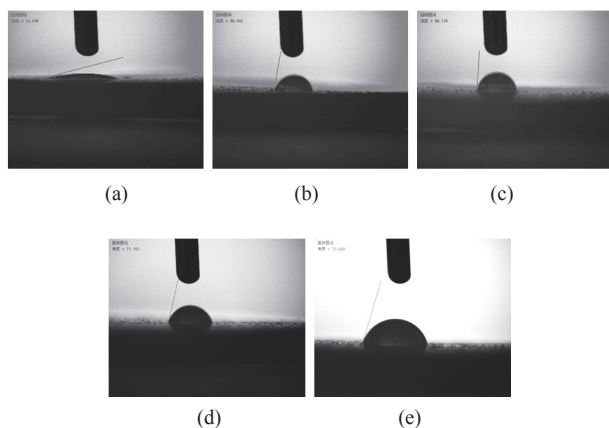


图4 PER与PEG的配比对微胶囊溶解度的影响

2.5 水接触角的测试

用静态接触角法对APP和MAPP进行了测试。测试结果如图5所示。APP的接触角只有14.4°,由于APP分子链上存在—NH₄⁺基团,故粒子表面具有很高的表面能和很强的亲水性,这不利于其在低表面能的聚合物材料中的分散。在MAPP中随着在PER/PEG的配比中PER所占比例减小,MAPP的水接触角呈先升高后下降的趋势,但都远远高于纯APP的水接触角,且当PER/PEG物质的量之比为1/1时,水接触角达到最大为86.1°。这是因为在APP表面形成了弱极性的微胶囊结构,导致了MAPP水接触角增大。对于一般试样,随着材料的表面极性的降低,其表面能相应地降低,而其水接触角随之逐渐升高^[18]。由此可证明PER/PEG物质的量之比为1/1时MAPP包覆得比较完全。同时

相对于 APP, MAPP 的表面能更加接近聚合物,这能提高其与基材的相容性,并将有利于其基材中的分散。



a—APP,水接触角 14.4°; b—MAPP1,水接触角 80.8°;
c—MAPP2,水接触角 86.1°; d—MAPP3,水接触角 77.4°;
e—MAPP4,水接触角 73.5°

图5 APP 和 MAPP 的水接触角测试

3 结论

通过 FTIR 发现 MAPP 上出现了 PUR 的特征峰, SEM 照片表明表观形貌发生了明显变化,在 APP 表面形成了蜂窝状结构,同时 MAPP 的表面 C 元素量急剧增加, O 元素含量和 P 元素含量分别由 58.54% 和 16.04% 降低到 25.91% 和 9.43%,对 XRD 曲线进行比较,发现 MAPP 峰强度较 APP 明显减弱,由此表明成功制备了微胶囊化 APP。

通过水溶解度和水接触角测试发现,随着囊材 PER/PEG 中 PER 所占物质的量减少, MAPP 在水中的溶解度呈先减小后增加,最小达到 0.400 g/100 mL H₂O,而水接触角呈先增加后减小趋势,最大为 86.1°,通过水溶解度和水接触角测试得出 PER/PEG 物质的量之比为 1/1 时, MAPP 的包覆效果最好。

参考文献

- [1] 贺芳,孟征,孙兆懿,等. 聚丙烯用化学膨胀型阻燃剂研究进展[J]. 工程塑料应用,2014,42(11):127-132.
He Fang, Meng Zheng, Sun Zhaoyi, et al. Advance in research of chemical intumescent flame retardants for polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):127-132.
- [2] Wu Kun, Song Lei, Wang Zhengzhou, et al. Preparation and characterization of double shell microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardance in polypropylene[J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16(3):283-294.
- [3] Sun Lishui, Qu Yongtao, Li Shaoxiang. Co-microencapsulate of ammonium polyphosphate and pentaerythritol in intumescent flame-retardant coatings[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(2):1 099-1 106.

- [4] 朱道吉,李小宝,周正发,等. 膨胀型阻燃剂 APP/MPR/PEPA 的制备及其在 ABS 中的应用[J]. 塑料工业,2014,42(3):107-110.
Zhu Daoji, Li Xiaobao, Zhou Zhengfa, et al. Preparation and properties of intumescent flame retardant APP/MPR/PEPA and its application in ABS[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(3):107-110.
- [5] 张延奎,吴昆,张卡,等. 双层包裹聚磷酸铵微胶囊合成及其在环氧树脂中阻燃研究[J]. 高分子学报,2012(7):759-765.
Zhang Yankui, Wu Kun, Zhang Ka, et al. Preparation of double shell microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardancy in epoxy composite[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(7):759-765.
- [6] 张琪,刘娟,孙立婧,等. APP 对硬质聚氨酯-酰亚胺泡沫孔结构及力学性能的影响[J]. 塑料,2015,44(5):7-10.
Zhang Qi, Liu Juan, Sun Lijing, et al. Effect of APP on cell structure and mechanical properties of rigid polyurethane-imide foams[J]. Plastics, 2015, 44(5):7-10.
- [7] 李轶,尹波,杨鸣波,等. 微胶囊化聚磷酸铵及其阻燃聚丙烯的研究进展[J]. 中国塑料,2008,22(12):6-10.
Li Yi, Yin Bo, Yang Mingbo, et al. Research progress in microencapsulation of ammonium polyphosphate and its fire retarded polypropylene[J]. China Plastics, 2008, 22(12):6-10.
- [8] Liu Meifang, Liu Yuan, Wang Qi. Flame-retarded poly(propylene) with melamine phosphate and pentaerythritol / polyurethane composite charring agent[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292(2):206-213.
- [9] Zhou Shun, Lu Hongdian, Song Lei, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell: application to flame retarded polypropylene / ethylene-propylene diene terpolymer blends[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2008, 46(2):136-144.
- [10] Ni Jianxiong, Song Lei, Hu Yuan, et al. Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell by in situ polymerization and its flame retardance in polyurethane[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(12):999-1 005.
- [11] 刘晓威,武伟红,武翠翠,等. 乙烯基聚硅氧烷包覆改性聚磷酸铵及其在环氧树脂中的阻燃应用[J]. 中国塑料,2014,28(3):59-64.
Liu Xiaowei, Wu Weihong, Wu Cuicui, et al. Vinyl polysiloxane surface-modified ammonium polyphosphate and its application in epoxy resin as flame retardants[J]. China Plastics, 2014, 28(3):59-64.
- [12] 胡拉,吕少一,傅峰,等. 制备工艺对聚磷酸铵微胶囊性能的影响[J]. 塑料工业,2015,43(9):95-98.
Hu La, Lyu Shaoyi, Fu Feng, et al. Effects of operating parameters on properties of microencapsulated ammonium polyphosphate[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(9):95-98.

- 201310147341.7[P].2013-08-07.
- Chen Bonian, Chen Zhaoxia. Heat treatment machine of PBO filament: CN,103233310A [P].2013-08-07.
- [19] 冉茂强,等. 科技创新与应用,2016,5(1):122-123.
Ran Maoqiang, et al. Technology Innovation and Application, 2016,5(1):122-123.
- [20] 金俊弘,等. 高分子通报,2013,25(10):60-70.
Jin Junhong, et al. Chinese Polymer Bulletin,2013,25(10):60-70.
- [21] 郭玲,等. 高科技纤维与应用,2014,39(2):11-15.
Guo Ling, et al. Hi-Tech Fiber & Application,2014,39(2):11-15.
- [22] 江晓玲. PBO纤维水洗及热处理工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
Jiang Xiaoling. Washing and heat treatment processes of high performance PBO Fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [23] Kitagawa T, et al. 纖維学会誌,2015,71(2):105-111.
Kitagawa T, et al. Sen' I Gakkaishi(報文),2015,71(2):105-111.
- [24] Kitagawa T, et al. Journal of Materials Science,2014,49(18):6467-6474.
- [25] Kitagawa T, et al. 纖維学会誌,2015,71(7):224-231.
Kitagawa T, et al. Sen' I Gakkaishi(報文),2015,71(7):224-231.
- [26] 承建军,等. 固体火箭技术,2007,30(4):353-357.
Cheng Jianjun, et al. Journal of Solid Rocket Technology,2007,30(4):353-357.
- [27] 刘小云,等. PBO纤维在热处理过程中的微观结构发展及力学性能变化[C] // 2007年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册). 成都: 中国化学会,2007.
Liu Xiaoyun, et al. PBO fiber microstructure development and mechanical properties of structural changes in the heat treatment process[C] // 2007 National Polymer academic report abstracts (Volume One). Chengdu: Chinese Chemical Society, 2007.
- [28] Tamargo-Martinez K, et al. Polymer Degradation & stability, 2004,86(2):263-268.
- [29] Cohen Y, et al. Society of Plastics Engineers Inc, 1996,36(10):1355-1359.
- [30] 赵蕾,等. 化学与粘合,2014,50(3):159-161.
Zhao Lei, et al. Chemistry and Adhesion,2014,50(3):159-161.
- [31] 巩桂芬,等. 科技创新与应用,2013,2(1):25-26.
Gong Guifen, et al. Technology Innovation and Application,2013,2(1):25-26.
- [32] 时代. 热处理对 PBO 纤维的结构和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学,2013.
Shi Dai. Effect of Heat-treatment on the structure and performance of PBO fibers[D]. Harbin : Harbin University of Science and Technology, 2013.
- [33] 村濑浩贵,等. 合成纤维,2011,40(11):43-43.
Murase A, et al. Synthetic Fiber in China,2011,40(11):43-43.
- [34] 邱峻,等. 合成纤维,2008,37(1):14-17.
Qiu Jun, et al. Synthetic Fiber in China,2008,37(1):14-17.
- [35] 张鹏,等. 工程塑料应用,2011,39(10):107-110.
Zhang Peng, et al. Engineering Plastics Application,2011,39(10):107-110.
- [36] 官平,等. 工程塑料应用,2013,41(4):21-24.
Gong Ping, et al. Engineering Plastics Application,2013,41(4):21-24.
- [37] 马春杰,等. 高科技纤维与应用,2004,29(3):46-51.
Ma Chunjie, et al. Hi-Tech Fiber & Application,2004,29(3):46-51.
- [38] 李旭,等. 合成纤维,2010,39(6):1-5.
Li Xu, et al. Synthetic Fiber in China,2010,39(6):1-5.
- [39] 尹晔东. 高科技纤维与应用,2007,32(6):18-20.
Yin Huadong. Hi-Tech Fiber & Application,2007,32(6):18-20.
- [40] 唐久英. 中国个体防护装备,2007,14(1):22-25.
Tang Jiuying. China Personal Protective Equipment,2007,14(1):22-25.
- [41] 范新年,等. 合成纤维工业,2013,36(3):12-15.
Fan Xinnian, et al. China Synthetic Fiber Industry,2013,36(3):12-15.
- (上接第 119 页)
- [13] Liu Xiu, Zhou Yun, Peng Hui, et al. Catalyzing charring effect of solid acid boron phosphate on dipentaerythritol during the thermal degradation and combustion[J]. Polymer Degradation and Stability,2015,119:242-250.
- [14] 刘建超,许苗军,李斌. 聚磷酸铵的疏水改性及聚丙烯阻燃性能[J]. 高等学校化学学报,2015,36(6):1228-1235.
Liu Jianchao, Xu Miaojun, Li Bin. Hydrophobic modification of ammonium polyphosphate and its application in flame retardant polypropylene composites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2015,36(6):1228-1235.
- [15] 何志俊,刘够生,刘心纯,等. 聚磷酸铵缩聚反应的动力学研究[J]. 材料导报,2009,23(22):80-82.
He Zhijun, Liu Gousheng, Liu Xinchun, et al. Kinetics study on ammonium polyphosphate polycondensation[J]. Materials Review, 2009,23(22):80-82.
- [16] 陈建峰,陈峰,谢吉民,等. 微胶囊化聚磷酸铵阻燃环氧树脂的研究[J]. 涂料工业,2010,40(11):15-18.
Chen Jianfeng, Chen Feng, Xie Jimin, et al. Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardation in epoxy resin[J]. Paint & Coatings Industry,2010,40(11):15-18.
- [17] Ni Jianxiong, Tai Qilong, Lu Hongdian, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polyurethane[J]. Polymers for Advanced Technologies,2010,21(6):392-400.
- [18] Zheng Zaihang, Qiang Linhui, Yang Ting, et al. Preparation of microencapsulated ammonium polyphosphate with carbon source- and blowing agent-containing shell and its flame retardance in polypropylene[J]. Journal of Polymer Research,2014,21(5):1-15.