

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.020

微胶囊红磷的制备及其阻燃环氧树脂的性能研究^{*}

洪晓东¹, 孙超¹, 黄金辉¹, 张鸿瑶¹, 梁兵²

(1. 辽宁工程技术大学材料学院, 辽宁阜新 123000; 2. 沈阳化工大学材料学院, 沈阳 110142)

摘要:以预先合成的密胺甲醛树脂预聚物为壳,通过原位聚合法制备了微胶囊红磷,采用扫描电镜观察到微胶囊红磷颗粒表面包覆一层网状的壳材料。研究了红磷和微胶囊红磷阻燃环氧树脂(EP)的耐热性能、阻燃性能及力学性能。结果表明,微胶囊红磷阻燃EP的耐热性和质量保持率明显提高,添加质量分数10%的微胶囊红磷的阻燃EP的阻燃性能达到UL 94 V-0级,其阻燃性能优于红磷阻燃EP。微胶囊红磷阻燃EP的拉伸强度为30.3 MPa,冲击强度为11.4 kJ/m²,分别比相同用量红磷阻燃EP提高了6.0%和21.3%,其冲击强度比纯EP提高了17.5%,表明微胶囊红磷与基体树脂间的相容性大大改善,可显著提高材料的韧性。

关键词:微胶囊红磷; 环氧树脂; 阻燃性能; 耐热性能

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0086-04

Preparation of Microencapsulated Red Phosphorus and Properties of Flame-Retarded Epoxy Resin

Hong Xiaodong¹, Sun Chao¹, Huang Jinhui¹, Zhang Hongyao¹, Liang Bing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Microencapsulated red phosphorus (MRP) was prepared by in-situ polymerization with using melamine-formaldehyde prepolymer synthesized beforehand as the shell materials, the phenomenon of that the surfaces of MRP particles were covered with reticular resin shell materials was observed by SEM. The heat resistance, flame retardancy and mechanical properties of red phosphorus and MRP flame-retarded epoxy resin were studied in detail, the results showed that the heat resistance and char yield of the MRP flame-retarded epoxy were improved obviously, the flame retardancy of the epoxy with the mass fraction of MRP being 10% could reach the level of UL 94 V-0, which was better than that of the red phosphorus flame-retarded epoxy, the tensile strength of the MRP flame-retarded epoxy was 30.3 MPa, impact strength was 11.4 kJ/m², which improved by 6.0% and 21.3% compared to that of red phosphorus flame-retarded epoxy with same formula, and the impact strength was higher than that of the pure epoxy for 17.5%, which showed that the compatibility between MRP and resin was improved markedly, and enhanced the toughness of the materials.

Keywords: microencapsulated red phosphorus; epoxy resin; flame retardancy; heat resistance

环氧树脂(EP)在包装材料、胶粘剂、涂料、航空及电子等领域得到了广泛应用。EP属于易燃材料,因此阻燃EP的制备逐渐引起国内外研究者的关注。自从欧洲禁止采用含卤阻燃剂以来,无卤阻燃EP^[1-2]成为近年来的发展趋势。目前制备阻燃EP的最常用方法是添加型阻燃技术,即将阻燃剂以物理形式分散于EP中制备阻燃材料。红磷阻燃剂容易释放出有毒的磷化氢气体,摩擦生热后容易着火而不易运输,并且与聚合物基体的相容性差。采用微胶囊包覆可以改善红磷的缺点,最常见的包覆方法有界面聚合法和原位聚合法^[3-5]。微胶囊的壳材料主要是氨基树脂,如脲醛树脂和密胺甲醛树脂,这两种树脂价格低廉且容易合成,通常密胺甲醛树

脂的硬度和耐热性等优于脲醛树脂,更适用于对阻燃剂粒子的包覆^[6-7]。笔者采用合成的密胺甲醛树脂作为壳材料制备出微胶囊包覆红磷,并将包覆后的阻燃剂添加到EP中,研究了材料的热性能、阻燃性能及力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

红磷: 国药集团化学试剂厂;

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51073095)、辽宁工程技术大学博士启动基金资助项目(11-118、11-158)

联系人: 洪晓东, 博士, 讲师, 研究方向为高分子材料无卤阻燃、自组装纳米材料

收稿日期: 2012-06-04

微胶囊红磷:自制;

三聚氰胺、甲醛:分析纯,天津市大茂化学试剂公司;

EP:E-51型,工业级,星辰化工无锡树脂厂;

固化剂:2125B,工业级,无锡惠隆电子材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

垂直燃烧测试仪:CF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

电子万能试验机:CDJMWDH型,承德精密试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-63802型,日本电子株式会社;

热失重(TG)分析仪:STA449C型,德国耐驰公司。

1.3 实验方法

(1) 微胶囊红磷的制备^[6-7]

将物质的量比为1:3的三聚氰胺和37%的甲醛溶液加入到三口烧瓶中,用10%的氢氧化钠溶液调节pH值在8~9之间,加热到80℃,反应1 h,将制备的密胺甲醛预聚物溶液倒入锥形瓶中,用蒸馏水进行稀释,备用。

将30 g研磨好的红磷粉末与120 mL蒸馏水倒入三口烧瓶中,加入少量的分散剂十二烷基苯磺酸钠和聚乙烯醇,将混合液搅拌30 min,同时将水浴锅加热到80℃,将一定质量的密胺甲醛预聚物加入烧瓶中,用磷酸调节pH值在4~5之间,恒温反应2 h,反应完成后过滤沉淀物,然后用大量蒸馏水洗涤,在105℃下干燥6 h以上,制得微胶囊红磷阻燃剂粉末35.5 g,囊材质量约占15.5%。

(2) 阻燃EP的制备

首先将EP放入60℃的烘箱中,0.5 h后EP的黏度降低,此时称量一定质量的EP,分别加入一定质量的阻燃剂红磷或微胶囊红磷,用玻璃棒搅拌,使阻燃剂均匀分散在EP中,然后加入EP质量一半的2125B固化剂,搅拌均匀,放置5 min,以减少气泡,然后将混合好的阻燃EP液体倒入聚四氟乙烯模具中,室温固化后取出,制得阻燃EP试样。

1.4 性能测试

SEM观察:对粉末颗粒表面喷金,然后抽真空观察颗粒表面形貌。

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试,取5次测试结果的平均值。试样厚度为3.0 mm,拉伸速率

为50 mm/min。

冲击性能按GB/T 1043-1993测试,取5次测试结果的平均值。

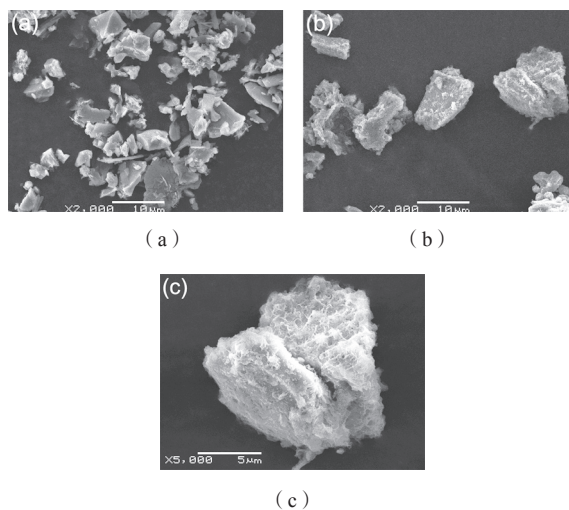
垂直燃烧性能按ANSI/UL 94-1985测试。

TG测试:试样质量为 (9.0 ± 0.5) mg,温度范围为50~800℃,升温速率为15℃/min,氮气流速为20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 红磷包覆前后的微观结构

采用SEM观察红磷阻燃剂包覆前后的微观结构,如图1所示。由图1a可以看出,包覆之前的红磷阻燃剂分散性较差,颗粒大小分布不均匀,颗粒表面光滑,有明显的棱角。由图1b可以看出,经过密胺甲醛树脂包覆后的微胶囊红磷阻燃剂的分散性明显变好,阻燃剂颗粒明显变大,颗粒表面没有清晰的边界和棱角,表面比较粗糙。图1c为图1b右上角的颗粒放大5 000倍之后的微观结构,从图1c可以清楚地观察到颗粒表面包覆了一层网状物,表明密胺甲醛树脂已经包覆于红磷阻燃剂颗粒的表面,形成一层树脂微胶囊。



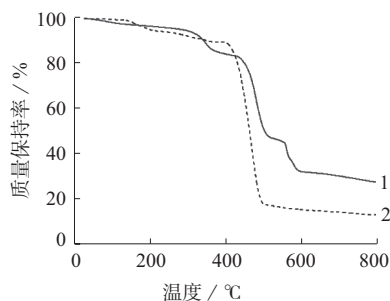
a—红磷($\times 2000$); b—微胶囊红磷($\times 2000$);
c—微胶囊红磷($\times 5000$)

图1 红磷及微胶囊红磷颗粒的SEM照片

2.2 微胶囊红磷阻燃EP的热性能

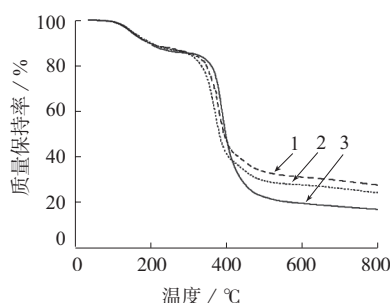
采用TG分析仪测试阻燃剂、EP及填充质量分数10%阻燃剂的EP的热稳定性,结果如图2所示,各TG曲线的起始分解温度 T_0 、 T_0 温度下的质量保持率、最大失重温度 $T_{\max}$ 、800℃下的质量保持率等数据如表1所示。

由图2a和表1可知,微胶囊红磷的起始分解温度 T_0 比未包覆红磷的显著提高,从146.5℃提高



1—微胶囊红磷; 2—红磷

(a)



1—微胶囊红磷阻燃EP; 2—红磷阻燃EP; 3—纯EP

(b)

a—阻燃剂; b—纯EP及阻燃EP

图2 阻燃剂、纯EP及阻燃EP的TG曲线

表1 阻燃剂、纯EP及阻燃EP的TG测试结果

材料	$T_0 / ^\circ\text{C}$	T_0 时的质量保持率/%	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	800℃时的质量保持率/%
红磷	146.5	10.5	431.8	13.4
微胶囊红磷	351.0	16.4	459.3	27.8
EP	149.3	14.4	366.5	16.2
红磷阻燃EP	141.5	13.3	341.3	23.8
微胶囊红磷阻燃EP	143.2	12.6	354.8	27.3

到351.0℃,在800℃下的质量保持率为27.8%,比红磷提高了14.4%。其主要原因是微胶囊红磷中引入的密胺甲醛树脂起到了明显的成炭作用,增加了阻燃剂的质量保持率。从图2b和表1可知,纯EP的起始分解温度为149.3℃,800℃下的质量保持率为16.2%,当EP中添加质量分数10%的红磷或微胶囊红磷之后,阻燃EP在300~500℃之间会快速分解并失重。阻燃EP的起始分解温度比纯EP有所下降,这是因为含磷的阻燃剂会在较低的温度下分解形成阻燃炭层,进而降低聚合物在较高温度的失重速率。相比于红磷阻燃EP,微胶囊红磷阻燃EP的起始分解温度从141.5℃提高到143.2℃;在800℃下,纯EP、红磷阻燃EP、微胶囊红磷阻燃EP的质量保持率分别为16.2%、23.8%和27.3%。红磷阻燃EP的质量保持率增加的主要原因是红磷在高温下被氧化为磷酸和偏磷酸,这类酸既可以覆盖于被阻燃材料的表面,又可在材料表面加速脱水炭化,

形成液膜和炭层,从而使其质量保持率增加,并明显高于纯EP材料的质量保持率。相比于红磷,微胶囊红磷的囊材密胺甲醛树脂会受热分解,分解之后释放出红磷,红磷被氧化成含氧酸,对EP起到催化脱水作用,同时,包覆壳材料中的三聚氰胺可以促进材料成炭,三聚氰胺与红磷阻燃剂之间又存在一定的协同作用,进而促进成炭,因而微胶囊红磷阻燃EP的成炭率明显高于红磷阻燃EP。

2.3 阻燃EP的垂直燃烧性能

阻燃剂用量对阻燃EP垂直燃烧性能的影响如图3所示。由图3可以看出,红磷和微胶囊红磷对EP的阻燃效率很高,当添加质量分数10%的阻燃剂时,材料的阻燃性能均能达到UL 94 V-0级,且随着阻燃剂用量的增加,熄灭时间逐渐缩短,阻燃性能逐渐提高。相比于红磷,相同用量的微胶囊红磷阻燃EP的熄灭时间有所缩短,说明微胶囊红磷的阻燃性能比红磷好。这是因为微胶囊红磷的表面采用密胺甲醛树脂进行了包覆,包覆红磷阻燃剂的壳材料三聚氰胺与红磷间的协同作用,使得微胶囊红磷的阻燃效果明显好于未包覆红磷。

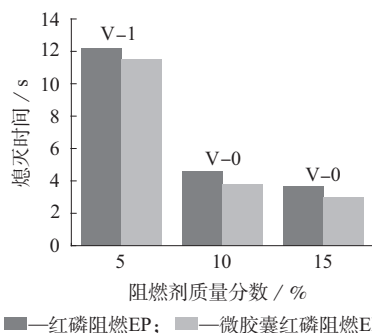


图3 阻燃剂用量对阻燃EP垂直燃烧性能的影响

2.4 阻燃EP的力学性能

图4为阻燃剂用量对阻燃EP力学性能的影响。由图4可以看出,随着阻燃剂用量的增加,阻燃EP的拉伸强度明显下降,冲击强度则先增加后逐渐降低。微胶囊红磷阻燃EP的拉伸强度和冲击强度均明显高于相同用量红磷阻燃EP。综合考虑材料的阻燃性能和力学性能,优选微胶囊红磷质量分数为10%的阻燃EP,此时,微胶囊红磷阻燃EP的拉伸强度为30.3 MPa,冲击强度为11.4 kJ/m²,分别比相同用量红磷阻燃EP提高了6.0%和21.3%;另外,与纯EP相比,微胶囊红磷阻燃EP的拉伸强度下降了14.4%、冲击强度提高了17.5%,可见,添加质量分数10%的微胶囊红磷的阻燃EP的拉伸强度较纯EP有所下降,而冲击强度则有一定程度的提高,这

主要是由于红磷经密胺甲醛树脂包覆后与基体树脂的相容性大大改善,提高了 EP 的韧性。

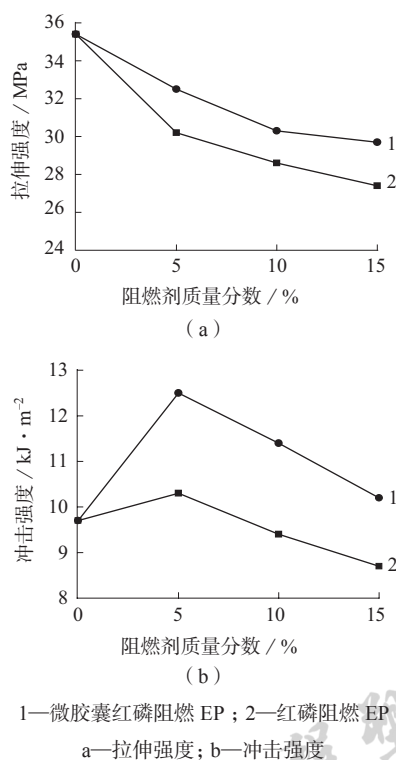


图4 阻燃剂用量对阻燃 EP 力学性能的影响

3 结论

通过原位聚合法制备了密胺甲醛树脂微胶囊红磷阻燃剂,用 SEM 可以观察到微胶囊红磷颗粒表面包覆一层网状的树脂;热分析结果表明,微胶囊红磷的起始分解温度和质量保持率明显提高;相比于红磷阻燃 EP,微胶囊红磷阻燃 EP 具有更高的

热分解温度和质量保持率,添加质量分数 10% 微胶囊红磷的阻燃 EP 的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级,拉伸强度为 30.3 MPa,冲击强度为 11.4 kJ/m²,分别比相同用量红磷阻燃 EP 提高了 6.0% 和 21.3%,且冲击强度比纯 EP 提高了 17.5%,说明经密胺甲醛树脂包覆后的红磷可以显著提高 EP 的韧性。微胶囊红磷的包覆方法简单、性能优异,对 EP 具有很好的阻燃效果且对力学性能影响不大,完全符合阻燃剂的高效、无卤化的发展趋势。

参考文献

- [1] 曹俊,梁兵. DOPO 型无卤阻燃环氧树脂体系研究进展[J]. 化工新型材料,2011,39(8):7-10.
- [2] 尹月,夏英,寒锡高. 无卤阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 工程塑料应用,2007,35(9):76-79.
- [3] Luo Wenjun, Yang Wei, Jiang Shu, et al. Microencapsulation of decabromodiphenyl ether by in situ polymerization: Preparation and characterization [J]. Polym Degrad Stab,2007,92(3):1359-1364.
- [4] Liu Yuan, Wang Qi. Synthesis of in situ encapsulated intumescent flame retardant and the flame retardancy in polypropylene[J]. Polym Comp,2007,28(2):163-167.
- [5] Yuan Li, Liang Guozheng, Xie Jianqiang, et al. Preparation and characterization of poly (ureaformaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins [J]. Polymer,2006,47(15):5338-5349.
- [6] 周霆,唐银花,田冶,等. 高性能微胶囊化红磷阻燃 ABS 的协同作用[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(7):129-132.
- [7] 常怀春,吕通建,郭轶超,等. 酚醛树脂为囊壁的微胶囊红磷的制备及其在电缆料中的阻燃应用[J]. 塑料工业,2011,39(S1):89-92.

2012 年 6 月我国塑料制品出口 74.1 万 t

据前瞻数据中心监测,2012 年 6 月,我国共出口塑料制品 74.1 万 t,同比增长 8.6%,环比下降 7.1%;出口金额为 28.8 亿美元,同比增长 49.3%,环比下降 6.8%;2012 年 1~6 月,我国共出口塑料制品 406.7 万 t,同比增长 8.5%;出口金额为 137.4 亿美元,同比增长 34.1%。(慧聪网)

上半年宁波口岸塑料制品出口增长 12.5%

宁波海关近日发布的数据显示,今年上半年,浙江省宁波口岸外贸进出口总额为 971.7 亿美元,比去年同期增长 2.3%,占全国外贸进出口总值的 5.3%。其中,进口 369.3 亿美元,下降 1.4%,出口 602.4 亿美元,增长 4.8%。

上半年,欧债危机继续发酵,欧洲市场需求下滑,宁波口岸对欧盟进出口额为 172.1 亿美元,同比下降 4%,占同期口岸外贸总额的 17.7%,比重较去年同期下跌了 1.2%。同期,宁波口岸对第二大市场美国进出口 111.3 亿美元,增长 13%;对第三大市场东盟进出口 58.1 亿美元,增长 8.4%。

机电产品、纺织服装、家具和塑料制品等特色支柱产业出口均处于增长态势。今年 1~6 月,宁波口岸机电产品出口 292.5 亿美元,同比增长 6.7%,占同期口岸出口总值的 48.6%;纺织服装出口 127.8 亿美元,增长 3.4%;家具及零件出口 22 亿美元,增长 10.4%;塑料制品出口 16.9 亿美元,增长 12.5%。民营企业是口岸外贸出口的第一主力,上半年出口 403.3 亿美元,增长 8.4%,占同期口岸出口总值的 66.9%,比重较去年同期提升了 2.2%。

受国际大宗商品价格波动影响,资源类及其下游商品进口涨跌不一。其中,废金属进口 23.7 亿美元,同比增长 15.5%,初级形状塑料、液体化工品进口也有小幅增长。同期,机电产品进口 33.2 亿美元,下降 6.6%。

得益于口岸通关环境的改善和海铁联运向内地延伸,异地企业进出口比较活跃。今年 1~6 月,市外企业在宁波口岸进出口额达 598.6 亿美元,占同期口岸外贸总值的 61.6%,同比提升了 0.7%。(慧聪网)