

微胶囊阻燃剂的制备及应用

乔吉超 胡小玲 管 萍
(西北工业大学应用化学系, 西安 710072)

摘要 介绍微胶囊的壳材料及微胶囊的制备方法, 综述微胶囊制备技术在阻燃剂领域的应用及微胶囊阻燃剂在塑料中的应用情况, 展望了微胶囊阻燃剂的应用前景。
关键词 微胶囊 阻燃剂 制备方法 塑料 应用

微胶囊是一种通过成膜物质将囊内空间与囊外空间隔开, 具有特定几何结构的微型容器, 其直径一般为 1 ~1000 μm ^[1]。微胶囊的优点在于芯材料的性质不受外界的影响。

20 世纪 50 年代末到 60 年代, 人们开始把合成高分子的聚合方法应用于制备微胶囊, 其中以界面聚合反应的研究最引人注目。20 世纪 70 年代, 微胶囊制备技术工艺日益成熟, 其应用范围也逐渐扩大。80 年代以来, 微胶囊技术的研究取得更大的进展, 开发出粒径在纳米范围的微纳米胶囊^[2]。

1 微胶囊的组成及制备方法

1.1 微胶囊的壳材料

壳材料是决定微胶囊性能的关键因素。一般来说对壳材料的主要要求是无毒、性能稳定、成膜性好、无刺激性、有一定的强度及可塑性等。相当多的无机材料和有机材料都可作为壳材料, 其中以高分子材料最为常用。目前可以用作微胶囊壳材料的高分子材料很多, 主要分为天然高分子材料、半合成高分子材料和合成高分子材料, 如表 1 所示。

表 1 用作微胶囊壳材料的高分子材料

类 型	材 料	特 点
天然高分子材料	阿拉伯胶、琼脂、琼脂糖、麦芽糊精、脂肪类、海藻酸钠、海藻酸钙、虫胶、羟乙基淀粉、羟甲基淀粉、蛋白质等	无毒、成膜性好、致密性好, 力学性能较差
半合成高分子材料	纤维素衍生物, 如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、乙醚羟丙甲纤维素琥珀酸酯、甲基纤维素、乙基纤维素等	毒性小、粘度大、成盐后溶解度增大
合成高分子材料	聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚乙烯醇、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚脲、聚氨酯等	具有较好的成膜性、化学稳定性和力学性能, 生物相容性较差

新兴生物微胶囊的开发, 使微胶囊壳材料得到很大的发展。例如聚二甲基二烯丙基氯化氨/纤维素硫酸钠微胶囊是一种生物相容性较好的体系, 受到了人们的广泛青睐^[3, 4]。前者为聚合物阳离子, 后者为聚合物阴离子, 当纤维素硫酸钠的水溶液滴入含有聚二甲基二烯丙基氯化氨的水溶液中时, 纤维素硫酸钠与聚二甲基二烯丙基氯化氨发生快速反应, 形成粒径约为几十微米的半透膜微胶囊, 如果将生物物质(如酶、微生物、动植物细胞等)混于纤维素硫酸钠的水溶液中或在制备过程中加入, 这些生物物质就会被半透膜包裹, 形成生物微胶囊。其它如海藻酸钠/NaCS - CaCl₂/聚亚

甲基二胍·氯化氢微胶囊也是一种很有发展前途的微胶囊^[5]。

1.2 微胶囊的制备方法

微胶囊化过程就是用壳材料在芯材料外层形成一层连续而薄的包裹层的过程。根据涂层方法的不同, 可以将微胶囊的制备方法分为化学法、相分离法和物理法, 如表 2 所示。

表 2 微胶囊的主要制备方法

微胶囊制备方法		壳材料	粒径范围 / μm	芯材料
化学法	界面聚合法	聚酰胺、聚脲等	1 ~2 000	水溶性或非水溶性物料
	原位聚合法	聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等	1 ~2 000	非水溶性物料
	悬浮交联法	海藻酸钠、聚乙烯醇等	5 ~10 000	非水溶性物料
相分离法	水相相分离		1 ~500	
	复凝聚法	明胶、阿拉伯胶等		非水溶性物料
	单凝聚法	琼脂等		非水溶性物料
	油相相分离	乙基纤维素等	1 ~500	水溶性物料
物理法	溶剂蒸发法	聚酯等	1 ~1 000	水溶性或非水溶性物料
	喷雾干燥法	玉米蛋白、聚碳酸酯等	10 ~300	非水溶性物料
	熔化分散冷凝法	石蜡、聚乙烯等	50 ~2 000	非水溶性或水溶性物料

传统制备微胶囊的方法往往要使用有机溶剂、表面活性剂和其它化学试剂, 易对环境造成污染。而有些制备方法是靠颗粒之间的机械摩擦来细化的, 这样对热敏性的微胶囊颗粒来说, 其生物活性就会降低。

随着微胶囊技术的迅速发展, 其应用范围也从最初的药物包覆和无碳复写纸扩展到医药、食品、农药、饲料、油墨、胶粘剂、化妆品、洗涤剂、感光材料、纺织等行业, 尤其是随着微胶囊技术在生物、医学领域的推广应用, 微胶囊技术已被广泛地应用于动物细胞的大规模培养、细胞和酶的固定化、药物的控制释放、抗癌药物的筛选, 以及蛋白质等物质的分离方面。

2 阻燃剂的微胶囊化技术

阻燃剂的微胶囊化技术可以从下列几个方面改善阻燃

剂的性能: (1) 气、液态阻燃剂经微胶囊化后变成固态阻燃剂,可直接与聚合物掺混加工;(2) 根据聚合物基体的种类选择合适的微胶囊壳材料,以增加与聚合物基体的相容性,从而降低或消除阻燃剂对聚合物材料物理、力学性能的不利影响;(3) 可以减少因液体阻燃剂挥发而导致聚合物材料中阻燃剂的损失;(4) 可以减少阻燃剂中有毒成分在聚合物加工过程中的释放量,避免环境污染;(5) 可以屏蔽和掩盖阻燃剂的刺激性气味并改变其色泽;(6) 可以改变阻燃剂的密度、溶剂等。因此,微胶囊阻燃剂已引起许多研究者的普遍关注^[6~8]。

2.1 微胶囊红磷阻燃剂

红磷是一种高效、无毒、绿色环保的阻燃剂,但它暴露在空气中容易吸潮、氧化,生成磷酸并释放出磷化氢。同时,红磷与大多数聚合物的相容性不好,影响最终产品的阻燃与力学性能。如果将普通红磷微胶囊化,则可从根本上改善上述缺点,且可降低其加入量,材料的热稳定性、力学性能等都会有相当程度的提高。

熊联明等^[9]以环氧树脂为基体、微胶囊红磷为阻燃剂,研制了电子电气封装材料。当加入 10 份微胶囊红磷时,可使材料的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级,氧指数从 19.5% 提高到 28.2%;微胶囊红磷的添加量在一定的范围内对材料的力学性能影响很小,当添加量增加到 14 份时,材料的拉伸强度从 48.84 MPa 下降到 46.92 MPa,弯曲强度先略有提高而后有所降低,而冲击强度从 9.29 kJ/m² 提高到 10.28 kJ/m²;微胶囊红磷与硼酸锌的复配体系具有很好的抑烟性能。

王志成等^[10]分别采用溶胶-凝胶法和化学沉淀法,以无机氢氧化物及偶联剂对超细红磷阻燃剂进行包裹,制得微胶囊红磷,提高了红磷的稳定性。溶胶-凝胶法制备的微胶囊红磷的效果相对较好;经无机包覆的红磷其吸湿性比未经处理的红磷有很大的改善;偶联剂的种类和用量对红磷的着火点有一定影响,随着偶联剂用量的增加,红磷的着火点逐渐提高。

熊联明等^[11]将红磷经湿法研磨预处理,在一定 pH 值(9.0~9.5)、表面活性剂用量为 0.8%~1.0%,2200 Hz 超声波振荡 15 min 后,采用蜜胺树脂预聚体原位法包覆,制得了微胶囊红磷阻燃剂,其平均粒径为 2.186 μm。实验结果表明,超声波可破坏团聚体中微粒间的库仑力或范德华力,有利于制得粒径更小、粒径分布更窄的微胶囊红磷阻燃剂。

王爱民等^[12]以无机阻燃材料为微胶囊壳材料,采用原位聚合法制备了微胶囊红磷。实验结果表明,随着包覆层厚度的增加,微胶囊红磷的吸湿速度下降。该微胶囊红磷对玻纤增强尼龙 66 具有优良的阻燃效果,材料的力学性能比单独使用红磷时有所提高。

陈海群等^[13]采用溶胶-凝胶法制备了微胶囊超细红磷。实验结果表明,采用 5% 氢氧化铝溶液以溶胶-凝胶法制备的微胶囊红磷在 150℃ 左右真空干燥后,其稳定性较好,其中 95.3% 的红磷被包覆。

熊联明等^[14]研究了微胶囊红磷不同的包覆、用量、粒径及其与其它阻燃剂的协同作用等因素对低密度聚乙烯材料阻燃性能、力学性能及抑烟性能的影响。实验结果表明,蜜胺树脂壳材料包覆与蜜胺树脂/硼酸锌双层壳材料包覆微胶囊红磷对聚乙烯的阻燃效果最好,8 份微胶囊红磷即可使材料的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级,氧指数从 17.4% 上升到 22.5%,对材料的力学性能影响很小。

吴志平等^[15,16]研究了脲醛树脂的预聚物通过原位聚合法对红磷进行包覆的一些影响因素。实验结果表明,对红磷进行包覆的最佳条件为:包覆温度为 75℃,包覆时间为 2 h,包覆所用的水量为每克红磷 30 mL 水, pH 值为 3.5。按此条件制得的微胶囊红磷的吸湿率为 4.01%, pH 值对微胶囊红磷的质量及吸湿率影响最大,包覆时间对残重率影响最大,这些参数要严格控制。

赵贵哲等^[17]以三聚氰胺、尿素和甲醛为原料,采用原位聚合法制备了芯材料为环状氯化磷腈,壳材料为三聚氰胺-尿素-甲醛树脂的微胶囊阻燃剂。热重分析表明,微胶囊阻燃剂的热分解温度比纯环状氯化磷腈大大提高。将微胶囊阻燃剂应用于聚丙烯中,阻燃效果优于纯环状氯化磷腈,且聚丙烯/环状氯化磷腈微胶囊阻燃材料的力学性能,特别是拉伸强度远优于聚丙烯/纯环状氯化磷腈阻燃材料的性能。

2.2 其它微胶囊阻燃剂

吕建平^[18]采用有机/无机双层微胶囊包覆的方法解决了三-(2,3-二溴丙基)异氰尿酸酯(TBC)阻燃剂热稳定性差的问题,扩大了其应用范围。壳材料全部采用阻燃树脂和阻燃协效剂,总量占 TBC 的 9%。经过微胶囊包覆后,微胶囊 TBC 在 230℃ 时仍保持白色,250℃ 时才变成浅黄色。普通 TBC 在 190℃ 时已经变为褐色,并出现大量的气泡。TBC 的热分解温度从 195℃ 提高到 252℃,软化温度明显提高,检测不出游离溴和酸值。

2.3 微胶囊阻燃剂的应用

2.3.1 微胶囊在阻燃尼龙中的应用

尼龙 66 是力学性能和电性能都十分优异的工程塑料,微胶囊红磷是尼龙 66 非常有效的阻燃剂,用量较低也会产生很好的效果,在尼龙 66 中添加小于 10% 的红磷就能够很好地解决材料的阻燃性能和耐漏电性能的矛盾^[19]。熊政治等^[20]将微胶囊红磷以不同的聚合物材料为载体,经混合、挤出造粒制得红磷阻燃母料,有效地控制了红磷生产和应用过程中的粉尘危害,该产品具有成本低、添加量小、操作方便、与树脂相容性好等特点,广泛应用于阻燃增强尼龙 6、尼龙 66 及聚对苯二甲酸丁二酯等工程塑料中。

2.3.2 微胶囊在阻燃 ABS 中的应用

周健等^[21]采用不同类型和不同用量的无卤阻燃剂与 ABS 熔融挤出制得无卤阻燃 ABS。考察了阻燃剂的种类和用量对 ABS 阻燃效果的影响,对研制的无卤阻燃 ABS 进行了氧指数测试。结果表明,微胶囊红磷/Mg(OH)₂ 复合阻燃剂质量分数为 20% 时,ABS 复合材料的阻燃性能达到 UL 94

V-0 级。

2.3.3 微胶囊在阻燃聚烯烃中的应用

较好的微胶囊阻燃剂。随着对阻燃剂标准的完善与建立, 必

王正州等^[22]发现在低密度聚乙烯(LDPE)/Mg(OH)₂体系中添加适量的微胶囊红磷可以有效地提高材料的氧指数, 进一步降低材料的热释放速率, 延长材料的着火时间, 但是材料的发烟量有所增加; 热重分析表明, 微胶囊红磷可大大提高 LDPE/Mg(OH)₂ 材料的初始分解温度, 而且材料具有较好的成炭性能。

刘玲^[23]采用线性低密度聚乙烯(LLDPE)、LDPE、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)为基体树脂, Mg(OH)₂、微胶囊红磷为主、辅阻燃剂, 制备了无卤阻燃电缆料。实验结果表明, 在 LLDPE/LDPE/(E/VAC) 配比为 80/20/30 的体系中加入适量的经偶联剂处理的 Mg(OH)₂ 和微胶囊红磷, 可制得阻燃性好的电缆料。

除此以外, 微胶囊红磷还可以添加在橡胶、涂料等阻燃制品中, 还可以作为合成纤维的添加型阻燃剂, 然后纺织制成阻燃纺织品。国外相当多的厂家已经利用微胶囊红磷作为添加型阻燃剂, 合成了粘胶纤维、腈纶、涤纶等阻燃纤维, 基本解决了合成纤维纺织品的阻燃问题。

3 结语

微胶囊技术是一项具有很高实用价值并已经广泛应用的先进技术, 通过微胶囊化可以使物质获得一种特殊功能或同时获得多种功能。有关微胶囊及微胶囊化技术的研究正在不断深入, 主要集中在新的微胶囊化方法、新的应用领域、微胶囊芯材料的释放机理、壁厚的控制及测试方法等方面。目前相当多的阻燃剂虽然在某些聚合物中难以混合均匀, 或分解温度低于材料的实际加工温度而得不到应用, 如果能发现适当的壳材料, 就能够对其进行微胶囊化, 从而制得性能

参考文献

1 Kröber H, et al. Chemical Engineering and Processing, 2005, 44(2) : 215

2 梁治齐. 微胶囊技术及其应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

3 Mansfeld J, et al. Enzyme and Microbial Technology, 1991, 13(3) : 240

4 姚善泾. 生物工程学报, 1998, 14(2) : 198

5 Prokop A, et al. Advances in Polymer Science, 1998, 136: 53

6 赵贵哲, 等. 化工进展, 2003, 22(3) : 290

7 肖建斌, 等. 特种橡胶制品, 2005, 26(6) : 17

8 王征飞, 等. 阻燃材料与技术, 2005(2) : 12

9 熊联明, 等. 工程塑料应用, 2003, 31(9) : 12

10 王志成, 等. 塑料工业, 2005(3) : 26

11 熊联明, 等. 塑料工业, 2003, 31(1) : 46

12 王爱民, 等. 塑料, 2004, 32(6) : 37

13 陈海群, 等. 无机化学学报, 2004, 20(8) : 905

14 熊联明, 等. 塑料工业, 2004, 32(10) : 50

15 吴志平, 等. 应用化工, 2005, 34(6) : 340

16 吴志平, 等. 应用化工, 2005, 34(7) : 408

17 赵贵哲, 等. 华北工学院学报, 2005, 26(3) : 209

18 吕建平, 等. 塑料工业, 1999, 27(1) : 44

19 Jou W S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(2) : 239

20 熊政治, 等. 工程塑料应用, 2000, 28(8) : 28

21 周健, 等. 现代塑料加工应用, 2006, 18(1) : 28

22 王正洲, 等. 火灾科学, 2001, 10(2) : 72

23 刘玲. 工程塑料应用, 2002, 30(4) : 15

PREPARATION AND APPLICATION OF MICROENCAPSULATION FLAME RETARDANTS

Qiao Jichao, Hu Xiaoling, Guan Ping

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The shell material of microcapsule and its preparation method were presented. The application of microcapsule preparation technology in the field of flame retardants and the application status of microcapsule flame retardants in plastics were summarized. The application foreground of microcapsule flame retardants was prospected.

KEYWORDS microcapsule, flame retardant, preparation method, plastics, application

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____ 邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031