

微胶囊化红磷及其在阻燃工程塑料中的应用^{*}

陈海群 朱俊武 杨绪杰 陆路德 汪 信

(南京理工大学化工学院材料化学实验室,南京 210094)

摘要 介绍红磷的超细化及包覆处理研究状况,讨论目前所存在的问题,重点介绍微胶囊化技术在红磷包覆方面的应用;综述了微胶囊化红磷在无卤阻燃工程塑料中的应用情况;展望了微胶囊化超细红磷的发展趋势,并对其研究和应用提出建议。

关键词 超细红磷 微胶囊化 阻燃剂 无卤阻燃 工程塑料

阻燃剂是使聚合物不易着火或使其着火后燃烧速度变慢的一种助剂。它使材料具有难燃性、自熄性和消烟性等特点,是高分子材料的重要助剂之一。随着人们环保意识的增强,阻燃产品对环境的影响已经成为选择阻燃剂首先考虑的问题。长期以来,卤系阻燃剂一直是重要的阻燃剂品种之一,但由于其燃烧时释放有毒烟雾,造成二次危害,已被逐渐限制甚至取消的趋势^[1],这促进了无卤阻燃剂的研究和发展。

无机磷系阻燃剂由于阻燃效果持久、热稳定性好、不挥发、无卤等优点而受到用户欢迎。其中最重要的品种是红磷(特别是微胶囊化红磷)系列,由于其阻燃性强、无腐蚀性、易分散及价格低廉等优点,在工程塑料中的应用领域正逐渐扩大。近年来,国外学者对红磷表面包覆处理进行了大量的研究工作,推出了不少经过处理的红磷阻燃剂品种^[2-4]。在国内,红磷作为阻燃剂还未得到广泛应用^[5],一是因为高质量的包覆红磷还未批量生产和商品化,在红磷的基础研究、超细化及表面处理等方面与国外相比还有一定的差距;二是将包覆红磷应用于橡胶、塑料、合成纤维等阻燃制品的技术不够,同时红磷本身的颜色也限制了它的应用。红磷作为一种高效、低毒、对环境友好的阻燃剂,只有通过超细化、微胶囊化等处理才具有工业应用价值。将其应用于工程塑料将有助于改善其阻燃性能,降低生产成本,具有十分美好的应用前景。

1 红磷的超细化(微粒化)

阻燃剂的粒径对材料的阻燃性能及力学性能有很重要的影响。阻燃剂的粒径小,不仅可大大提高阻燃效果,减小阻燃剂的用量,而且可大幅度减小由于阻燃剂的加入而引起的材料力学性能的降低,对开发高性能工程塑料具有重要意义。当然实际使用时粒径不能过小,否则会使加工困难,成本提高。干燥的大块红磷在空气中存放时较稳定,但将其粉碎至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下时放在空气中即使微风吹过也会立即爆炸^[6]。红磷超细化(一般为 $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$)通常有两种工艺:一种是在水中通过白磷的热转化反应来制备红磷,用烷基醇酰胺作分散剂,体系中的氧用氮气除去,反应温度在 $280\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$,可以得到 $10\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ 的球状红磷粒子^[7],但这种方法需要高压容器,且生产过程中容易爆炸^[8];另一种方法是

将红磷粉碎制得超细红磷,但这种方法也容易发生危险,且红磷粒度不均匀,很难具有工业应用价值。南京理工大学利用自行研制的新型湿法研磨技术和特种表面改性剂对红磷进行超细化和表面包覆改性处理,初步研究表明通过特制的粉碎设备可将红磷的粒度减小到 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下,目前正在结合一些化学手段,使红磷的粒度进一步减小,以适应阻燃工程塑料的需要。

2 红磷的包覆处理研究状况

2.1 红磷包覆处理的目的

红磷在实际应用中存在许多弊端,如易燃、粉尘易爆炸、易吸湿氧化成酸、放出剧毒气体 PH_3 、不易均匀分散在高聚物中等等,所以对应用于工程塑料的红磷阻燃剂,为提高其在仓储、运输和使用中的流动性和稳定性及在高聚物中的使用效果,十分有必要对其进行包覆处理以达到以下目的:①提高红磷的使用效率和稳定性,防止和减少其在空气中的氧化和歧化反应,减少有毒气体 PH_3 的释放量;②提高表面活性,增加红磷和工程塑料的亲合力,改善材料的加工性能和物理力学性能;③提高无机包覆材料的掺入量,增加阻燃性和降低成本;④降低表面吸湿率,提高阻燃制品的各种电气性能。只有这样才能使阻燃剂和工程塑料达到良好的使用效果。

2.2 红磷的包覆处理

对红磷改性处理通常有无机包覆、有机包覆、无机-有机多重包覆及表面物理化学改性(如偶联剂、表面活性剂处理)等几种方法。选择包覆材料时不仅要考虑包覆材料的包覆性能,还要考虑包覆层的性能和包覆要求。

无机包覆红磷的生产有两条路线:化学沉积法和溶胶凝胶法^[9]。一般可用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等一种或几种成份,有时还可同时加入其它金属氧化物或氢氧化物,使它们与红磷产生协同阻燃效应。

有机包覆主要是选择高聚物或树脂,选择的材料必须与红磷或氢氧化物附着力强,固化后包覆层坚韧,与工程塑料

^{*} 江苏省科技厅高新技术研究项目(BG2002015)、江苏高校高新技术产业发展项目(VH02-007)

相容性好而且不吸湿, 抗酸碱盐, 无毒。美国专利[7, 11, 12]报道用三聚氰胺-甲醛树脂、环氧树脂对红磷进行包覆; 国内也有采用密胺树脂使红磷微胶囊化的报道。通过选用不同的分散剂, 改进包覆工艺, 提高了红磷的着火点, 减少了磷酸和 PH_3 的释放, 产品的各项性能与国外同类产品相当^[13~15]。

经过无机包覆处理的红磷, 其性能比未包覆红磷有较大改善, 但在吸水率和 PH_3 释放量方面仍不尽人意, 对产品贮存的稳定性和应用会产生不良影响。针对不同的工程塑料, 有人提出对红磷进行无机-有机多重包覆处理或采用表面活性剂、偶联剂等对红磷或包覆红磷进行处理, 使其具有良好的表面特性。

微胶囊化改性是现代医药领域中最先采用的一种新技术。它的目的是在粒子表面包上一层其它物质的膜, 使粒子表面的特性发生改变, 膜的作用在于调节芯物的溶解、释放、挥发、变色、成分迁移、混合或与其它物质反应的速度和时间, 起到“阀门”的隔离控制调节作用, 对有毒、有害物质起到隐蔽的作用。目前国内外对红磷的处理绝大部分仍是简单的包覆处理方法, 笔者认为应采用微胶囊化技术, 根据红磷的稳定性、协同性及阻燃工程塑料的品种、性质、使用目的等材料特性和加工行为等因素来选择包覆材料和包覆方式, 以提高红磷的稳定性, 达到国外阻燃工程塑料的技术标准。

3 微胶囊化红磷在工程塑料中的应用状况

作为一种高效、低毒、对环境友好的阻燃剂, 微胶囊化红磷在一些工程塑料领域中的应用已经超过了 20 a。它减少了燃烧时有毒气体的排放、减少了烟密度和燃烧热, 可有效阻止火焰的蔓延, 并且能有效保证材料的力学性能、电性能和介电性能。另外, 它有很高的热稳定性, 可以耐 320℃ 以上的高温, 它与高聚物相容性好而且不会从材料中渗析, 这些特点使红磷的应用引起了越来越多的关注^[16]。

3.1 阻燃尼龙

尼龙 66 是力学性能和电性能优异的工程塑料, 耐漏电、阻燃、增强的尼龙 66 改性材料是代替热固性材料用于低压电器的理想材料。微胶囊化红磷是尼龙很有效的阻燃剂, 即使用量很低也有很好的效果, 红磷阻燃尼龙的氧指数几乎与阻燃剂中红磷含量的平方根成正比。在尼龙 66 中添加小于 10% 的红磷就能很好地解决材料的阻燃性和耐漏电性的矛盾^[17~19]。笔者在 30% 的玻纤增强尼龙 66 中添加 10% 自制的微胶囊化红磷就使阻燃级别达到 $\text{UL94V}-0$ 级; 在尼龙 6 中添加 10% 的这种微胶囊化红磷与 20% 的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 经共混挤出造粒可使材料的氧指数达 45.5%。Levchik 等^[20]研究了红磷与其它阻燃剂在尼龙 6 中的协同阻燃作用。国内熊政治等^[21]将微胶囊红磷以不同的高分子树脂为载体, 经混合、挤出造粒制成红磷阻燃母料, 并已建成年产 30 t 的生产线, 有效控制了红磷生产和应用过程中的粉尘危险, 该产品具有成本低、添加量小、操作方便、与树脂相容性好、对物理力学性能影响小、电性能好等优点, 除用于阻燃增

强尼龙 6、尼龙 66 以外, 还用于聚对苯二甲酸丁二酯及乙二酯等热塑性工程塑料中。

3.2 阻燃聚烯烃

微胶囊化红磷比较适合应用于含氧高聚物, 而对聚烯烃的阻燃效果不太理想。近年来人们研究了它与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[15, 22]、膨胀型石墨阻燃剂^[23, 24]等协同阻燃 PE, 大幅度提高了 PE 的阻燃性, 并且能保证材料有较好的力学性能。对以红磷阻燃的 PP, 阻燃作用主要来自磷的含氧酸对燃烧的抑制, 试验证明, 10% 的包覆红磷对 PP 的临界氧指数只能提高 1%~2%, 但它能使试样阻燃性达到 $\text{UL94V}-0$ 级 (6.4 mm 试样), 由此可见, 包覆红磷阻燃 PP 的氧指数与 UL94 阻燃等级间并不存在严格的对应关系, 所以尽管单一的包覆红磷对 PP 的氧指数改变不明显, 但它在 PP 中仍有应用, 特别是它与聚硅氧烷、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、膨化石墨等共用时常能产生协同作用。冯建新等^[25]研究了红磷与膨胀型石墨阻燃剂协效阻燃 PP, 当红磷与膨胀石墨型阻燃剂总份数达 46 份时, 可使试样的氧指数达 40.2%, 垂直燃烧为 $\text{FV}-0$ 级。

3.3 阻燃 ABS

ABS 热变形温度高、冲击强度高、易于成型且有一定的韧性, 是一种广泛应用的工程塑料, 但由于阻燃性较差而影响了其作为电器材料的应用。李景庆等^[13, 26]将微胶囊化红磷加入 ABS, 取得了阻燃和增强增韧双重效果。

3.4 阻燃不饱和聚酯

微胶囊化红磷对不饱和聚酯具有良好的阻燃性, 它常与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 并用, 以产生协同阻燃效应, 有时还可同时加入金属氧化物。有些卤系添加型阻燃剂也可改善红磷的阻燃效果, 对通用的不含卤的不饱和聚酯, 添加 60%~79% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 5%~7% 的红磷阻燃剂后, 在 100℃ 下固化 2 h, 材料的阻燃性可达 $\text{UL94V}-0$ 级。

此外, 微胶囊化红磷还可以添加在橡胶、塑料、树脂和油漆涂料等阻燃制品中, 它可以作为合成纤维高聚物的添加型阻燃剂, 然后纺丝织成阻燃纺织品。德国、美国和日本等国家已利用包覆红磷作添加型阻燃剂, 合成了氯纶、粘胶纤维、腈纶、涤纶、尼龙和丙纶等阻燃纤维, 从根本上解决了合成纤维纺织品的阻燃问题。

4 发展趋势和展望

微胶囊化红磷阻燃剂的研究开发符合阻燃剂多功能、高效低毒、无卤化的发展方向, 随着人们环保意识的加强和对工程塑料应用领域的扩展, 微胶囊化超细红磷必将得到越来越广泛的应用。对微胶囊化超细红磷的研究和应用, 以下几个方面应该引起人们的关注:

(1) 由于不同的元素对红磷的氧化具有不同的作用, 甚至微量的成份也能加速或延缓红磷的氧化反应, 因此需要研究红磷的氧化反应机理, 从根本上抑制红磷氧化反应的发生。

(2) 为了使红磷在工程塑料的阻燃应用中达到更好的

效果,需要将红磷超细化,但由于红磷在粉碎过程中的危险性,需要研究不同超细化技术对红磷微粒的粒度、形态和分布的影响,使之具有工业应用价值。

(3) 由于超细红磷的不稳定性,需要对红磷进行微胶囊化,以在其粒子外围形成致密的保护层,而常规的包覆技术难以达到这个要求。应该根据红磷的稳定性、协同性及阻燃工程塑料的品种、性质、使用目的和加工行为等因素来选择包覆材料和包覆方式,并通过不同的表面物理化学改性来提高微胶囊化红磷与基体树脂的相容性。同时红磷本身的颜色也是限制其应用的一个重要方面,有必要研究白度化红磷的制备,使之向多功能化的方向发展。

(4) 根据微胶囊化超细红磷与其它阻燃剂的协同配合阻燃增效机理,进一步提高红磷在无卤阻燃工程塑料中的应用范围,特别是在聚烯烃等不含氧高聚物中的应用。

5 结语

红磷作为一种高效、对环境友好的阻燃剂,只有通过超细化、微胶囊化等处理才具有工业应用价值,对红磷的超细化、微胶囊化及在无卤阻燃工程塑料中的应用研究将有助于改善工程塑料的性能,降低生产成本。

参考文献

1 欧育湘,等.阻燃高分子材料.北京:国防工业出版社,2001.
2 Bourbigots, et al. Fire and Material, 1996(20) : 39

3 Balabanovich A I, et al. Fire and Material, 2001(25) : 179
4 欧育湘.塑料科技, 2001(1) : 1
5 舒万良,等.中国塑料, 2002, 16(1) : 12
6 李凤生.超细粉体技术.北京:国防工业出版社, 2001.
7 Kobayashi, et al. US 5543444, 1996-08-06
8 徐泽庆.四川有色金属, 2001(2) : 47
9 陈永红.化工生产与技术, 1997(4) : 8
10 唐瑞增,等.河北化工, 1997(2) : 18
11 Albanesi, et al. US 4440880, 1984-04-03
12 Sakon, et al. US 5041490. 1991-08-26
13 刘亚青,等.应用基础与工程科学学报, 2001, 9(2) : 178
14 刘亚青,等.华北工学院学报, 2002, 23(3) : 219
15 王正洲,等.火灾科学, 2001, 10(2) : 72
16 Norberto G. Plastics Additives & Compounding, 2002(4) : 34
17 Jou W S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 239
18 Schartel B, et al. Journal of Applied Polyer Science, 2002, 83: 2060
19 Abu Isa I A, et al. Mat Res Innovat, 2001(4) : 135
20 Levchik S V, et al. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54: 217
21 熊政治,等.塑料工业, 1995(4) : 34
22 Wang Z Z, et al. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77: 427
23 Xie R C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72: 313
24 Xie R C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71: 375
25 冯建新,等.热固性树脂, 1999(4) : 37
26 李景庆,等.塑料科技, 1999(2) : 12

MICROENCAPSULIZED RED PHOSPHORUS AND ITS APPLICATIONS IN THE FLAME-RETARDANT ENGINEERING PLASTICS

Chen Haiqun, Zhu Junwu, Yang Xujie, Lu Lude, Wang Xin

(Lab of Material Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT The recent research of the ultramicro red phosphorous and its microencapsulated technology is introduced. Existing problems are listed and the microencapsulated technology in coating red phosphorous is emphasized. Then, its application in the halo-gen-free flame-retardant engineering plastics is reviewed. And its development trend is forecast and the suggestions in the field of re-search and application are also put forward.

KEYWORDS ultramicro red phosphorus, microencapsulizing, flame retardant, halogen-free flame retardance, engineering plas-tics

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,请填写《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