

原位聚合法制备聚磷酸铵微胶囊及其应用的研究进展

蔡 欣,潘明珠*

(南京林业大学材料科学与工程学院复合材料系,南京 210037)

摘要:以聚磷酸铵微胶囊阻燃剂的包覆壳材料为重点,综述了聚磷酸铵微胶囊阻燃剂的无机材料包覆、有机材料包覆、双层或多层包覆以及纳米材料包覆,总结了国内外关于原位聚合法制备聚磷酸铵微胶囊的最新研究进展。介绍了聚磷酸铵微胶囊形成过程中,包覆壳材料与聚磷酸铵的原位聚合方法及机理。并且提出了聚磷酸铵阻燃剂在材料燃烧过程中存在的协同效应。最后,结合聚磷酸铵微胶囊阻燃剂在阻燃过程中存在的问题,展望了原位聚合在微胶囊阻燃领域中的未来发展方向。

关键词:原位聚合; 阻燃; 协同效应; 微胶囊; 聚磷酸铵

本文缩略词汇中英文对照:

- 聚磷酸铵, ammonium polyphosphate, APP
- 微胶囊聚磷酸铵, microencapsulated APP, MAPP
- 三聚氰胺, melamine, MEL
- 三聚氰胺-甲醛树脂, melamine-formaldehyde, MF
- 脲醛树脂, urea-formaldehyde, UF
- 聚氨酯, polyurethane, PU
- 聚乙烯醇, polyvinyl alcohol, PVA
- 环氧树脂, epoxy resin, EP
- 异氰酸酯, methylenediphenyl diisocyanate, MDI
- 季戊四醇, pentaerythroto, PER
- 可膨胀石墨, expansible graphite, EG
- 硼酸锌, zinc borate, ZB
- 磷酸硼, boron phosphate, BP
- 乙基纤维素, ethyecellulose, EC
- 环糊精, cyclodextrin, CD
- 有机改性层状双氢氧化物, organic modification of layered double hydroxide, OLDH
- 聚丁二酸丁二醇酯, poly butylene succinate, PBS
- 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物, ethylene vinyl acetate, EVA
- 氢氧化铝, aluminium hydroxide, ATH
- 极限氧指数, limit oxygen index, LOI
- 热释放速率, heat release rate, HRR
- 总热释放, total heat release, THR

引言

近年来,高聚物材料以其特殊的物理化学性能广泛应用于工农业生产和人类日常生活的各个角落。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.01.007

收稿:2015-04-02;修回:2015-07-02;

基金项目:国家自然科学基金(31300476);

作者简介:蔡欣(1991—),江苏南通人,南京林业大学材料科学与技术硕士,主要从事绿色阻燃剂的开发及应用;

* 通讯联系人,E-mail: mzpan@njfu.edu.cn.

但其易燃性而造成的火灾事故时有发生,而且聚合物在燃烧过程中产生的热量大,温度高,并释放出有毒的腐蚀性气体,因此,围绕其展开的阻燃型材料的研究也日益广泛。目前,阻燃剂的研究热点是利用多种阻燃元素来实现阻燃的协同效应。另外,阻燃剂的微胶囊化已逐渐成为环保型阻燃研究中最有效的途径。在实际应用中,磷系阻燃剂因其足够的阻燃性和安全性显示了新的应用前景。

聚磷酸铵(APP)具有含磷量大、含氮量高、磷-氮系产生协同作用、热稳定性好、毒性低等优点,因而是近年来国内外发展迅速的一种高效磷系膨胀型阻燃剂。但是,APP用作材料的阻燃处理时,存在易流失、添加量大、耐水性差、力学性能(尤其是拉伸断裂伸长率和冲击强度)下降等不足^[1]。采用原位聚合制备的微胶囊聚磷酸铵阻燃剂(MAPP),可以改善 APP 的耐水性和热稳定性,增加与基体材料的相容性,同时囊材与芯材的阻燃协效作用会明显提高复合材料的阻燃性能^[2]。因此,本文着重介绍了近年来国内外关于原位聚合法制备聚磷酸铵微胶囊及其应用的研究进展。

1 原位聚合法制备聚磷酸铵微胶囊

原位聚合是指在一定条件下通过化学反应,在基体内的原位或特定部位生成一种或几种增强相,从而产生一种或几种相对分子质量高、体积大的聚合物填充在基体材料中,达到一定的强化目的^[3,4],由于它只经过一次聚合成型,可以避免热加工过程中产生的聚合物降解等问题,从而能保持基体性能的稳定,因此,常用来制备特种聚合材料以及功能型高分子材料的合成。

原位聚合法制备微胶囊阻燃剂是将互不相溶的两种溶剂制成两个相,即分散相和分散介质相。先将囊芯物均匀地分散在分散相中,溶入单体和引发剂后再将分散相均匀地分散在大量的分散介质中,在一定条件下发生聚合反应,可以是自由基聚合,也可以是缩合聚合。所形成的聚合物是不可溶的,向囊芯物表面沉积而形成一层薄膜将囊芯物封装住。当单体、引发剂溶解在芯材的内部时,聚合物则由囊芯内部向表面沉积;反之,从外部向囊芯物表面沉积^[2,5]。

洪晓东等^[6]采用三聚氰胺-甲醛树脂预聚物通过原位聚合法制备了微胶囊聚磷酸铵阻燃剂(MAPP)。首先,将聚磷酸铵(APP)加入到蒸馏水与无水乙醇的混合液中,再加入十六烷基三甲基溴化铵分散剂,然后缓慢加入三聚氰胺甲醛预聚物溶液,调节 pH 至 4.5 左右,所得到的沉淀物为三聚氰胺甲醛树脂(MF)包覆的聚磷酸铵阻燃剂(MAPP)。利用扫描电子显微镜 SEM 观察到聚磷酸铵(APP)颗粒表面的棱角和裂纹几乎完全消失,变得光滑圆润,结合傅里叶变换红外光谱 FTIR 数据,说明聚磷酸铵粒子表面包覆一层树脂。该耐水性树脂 MF 隔断了水分子对聚磷酸铵的进攻,从而提高 MAPP 的耐水性能,同时改善了阻燃剂与基体的相容性。

陈等^[7]将脲醛树脂-三聚氰胺甲醛树脂(UF-MF)和季戊四醇(PER)微胶囊化的 APP 加入到环氧树脂中发现,当阻燃体系中脲醛(UF):三聚氰胺甲醛(MF)为 1:1 时,阻燃效果最好,极限氧指数 LOI 达到了 35%,垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 等级,这是由于脲醛树脂具有良好的成炭性、三聚氰胺树脂具有良好的相容性,而季戊四醇作为炭源在酸的催化作用下发生分子间或分子内的脱水反应,并随着温度的不断升高,进一步发生脱氢、炭化、化学键断裂等各种化学反应,反应生成的水蒸气及一些不燃性气体(如 NH_3)使炭层膨胀,最后形成了蓬松、多孔的网状炭质层结构,提高了环氧树脂的热稳定性,使复合材料达到了最佳阻燃效果。

Zheng 等^[8]通过原位聚合法将异氰酸酯(MDI)改性后的三聚氰胺(MEL)包覆在聚磷酸铵的表面,形成壳结构(如图 1 所示),得到微胶囊 MAPP。水接触角测试、热重 TG 分析得出,MAPP 的疏水性和热稳定性都得到提高;将 MAPP 应用到聚氨酯(PU)中,其阻燃性能得到明显提高,这可能是因为三聚氰胺树脂本身具有耐高温和自熄性等特点,从而提高复合材料的阻燃效率。

2 聚磷酸铵微胶囊阻燃剂的囊材

微胶囊阻燃剂结构通常为核-壳结构,通过表面包覆可以赋予内核粒子更多或更优异的性能^[4]。其

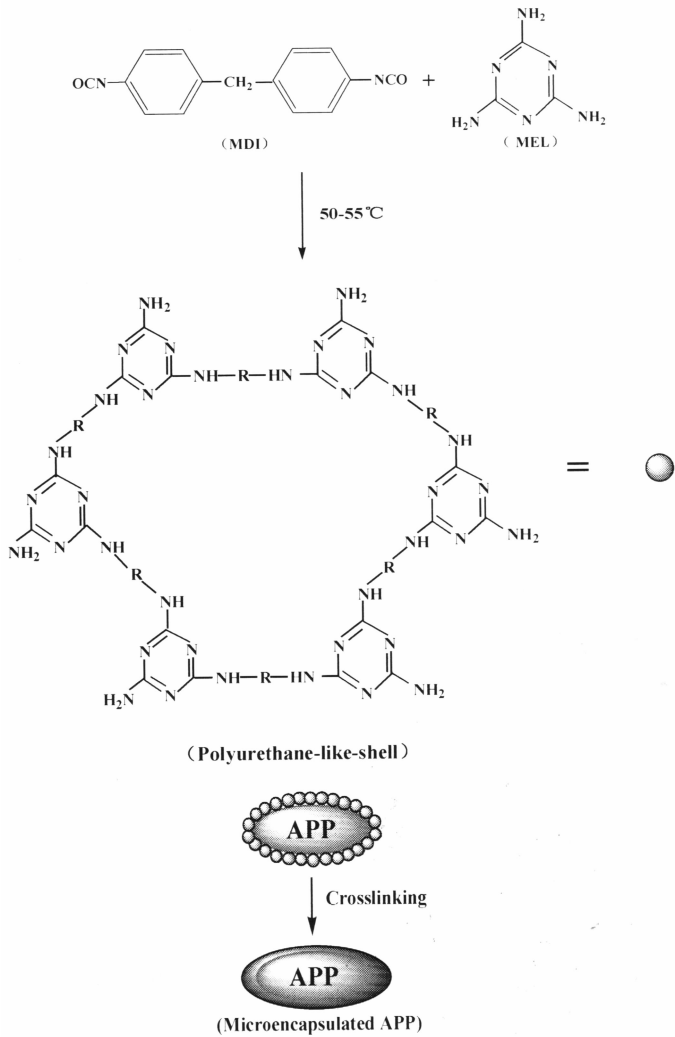


图 1 原位聚合法制备微胶囊聚磷酸铵的反应示意图^[8]

Figure 1 Procedure for microencapsulated APP(MAPP)by in-situ polymerization^[8]

囊材本身应具有足够的渗透性、稳定性、相容性、溶解性、粘度、介电性能等,并对芯材要有足够的包裹率,易于成囊。或者,囊材与芯材具备良好的阻燃协效作用。目前常用来包覆微胶囊聚磷酸铵的囊材有无机材料和有机材料,以及近些年发展迅速的具有超高比表面积的纳米材料等,但有机高分子材料更为常用。

2.1 无机材料原位包覆聚磷酸铵微胶囊

无机材料原位包覆微胶囊主要是通过原位聚合法将可溶性的镁盐、铝盐、锌盐和可溶的氢氧化物产生不溶的氢氧化物在阻燃剂的表面产生微胶囊的膜。目前,应用在包覆聚磷酸铵微胶囊阻燃剂的无机材料主要有可膨胀石墨(EG)、硼酸锌(ZB)、磷酸硼(BP)等。

Gao 等^[9]采用原位聚合法制备聚氨酯(PU)包覆可膨胀石墨(EG)、聚磷酸铵(APP)得到微胶囊可膨胀石墨(MEG)和微胶囊聚磷酸铵(MAPP),结果表明,微胶囊处理后的 EG 的膨胀体积由 151mL/g 增大到 168mL/g,从而使复合材料在燃烧过程中,微胶囊 EG(MEG)能延缓可燃性气体在石墨薄片边缘的逃逸速度;当将 10%的 MEG,10%的 MAPP,以及 3%的有机改性层状双氢氧化物(OLDH)添加到硬质聚氨酯泡沫(PU)中,LOI 增加到 36.4%;压缩强度与未处理的 PU 相比增加了 1.7%;锥形量热仪测试结果显示:热释放速率(HRR)、总热释放(THR)、平均烟产量、平均烟释放速率、总烟释放和 CO/CO₂ 质量比与未处理的 PU 相比分别下降了 23.2%、20.2%、50.0%、48.3%、33.0%和 21.3%。Zheng 等^[8]通过

原位聚合法将异氰酸酯(MDI)、三聚氰胺(MEL)包覆在聚磷酸铵的表面,并在体系中加入可膨胀石墨 EG,研究发现,含有 10% MAPP、10% EG 的聚氨酯(PU)复合材料的 LOI 值均大于只含有 20% MAPP 和只含有 20% EG 的 PU 复合材料,且当 MAPP 与 EG 的比例为 1:1 时,阻燃协同效应达到最大。

Wang 等^[10]在密胺树脂(MF)中添加硼酸锌(ZB),然后采用原位聚合法制得微胶囊聚磷酸铵 MAPP,外层硼酸锌可填充密胺树脂层的包覆缺陷,使得微胶囊包覆更为完整。将 MAPP 添加到橡胶基体中,由于硼酸锌本身即作为一种阻燃剂,又是一种无机物,有效提高了复合材料的阻燃及力学性能。

Zhao 等^[11]研究了弹性体聚氨酯(PU)原位包覆 MAPP,并在体系中添加磷酸硼(BP),TG-FTIR 分析得出 BP 在 400℃ 以下并没有延迟 PU 弹性体降解的作用,但是能够促进 400℃ 之后的磷炭结构成炭,这是由于 APP 释放的磷酸铵与磷酸硼的 B—O 基团在加热条件下形成了“盐桥”作用,促进了聚磷酸铵的成炭,从而进一步提高了复合材料的成炭过程。同时,有磷酸硼释放的硼酸加强了炭层的稳定性,使炭层更加紧密,提高复合材料的阻燃性能。

2.2 有机材料原位包覆聚磷酸铵微胶囊

对于有机包覆的膜材料,主要包括各种高分子材料,如三聚氰胺-甲醛树脂(MF)、环氧树脂(EP)、聚氨酯(PU)、季戊四醇(PER)、脲醛树脂(UF)、聚乙烯醇(PVA)、纤维素等。

2.2.1 三聚氰胺-甲醛树脂 Yang 等^[12]采用原位聚合法制备三聚氰胺-甲醛树脂包覆的微胶囊聚磷酸铵 MAPP,并在阻燃体系中加入季戊四醇 PER,将微胶囊前后的阻燃剂加入到聚丙烯(PP)材料中,与 PP/APP/PER 相比,PP/MAPP/PER 具有更高的极限氧指数,垂直燃烧等级达到 UL94V-0 等级。TG、EDS、SEM 结果表明,MAPP 表面包覆紧密,并在燃烧过程中形成了更加致密牢固的膨胀型炭层,提高了阻燃性能。Wang 等^[13]采用尿素-三聚氰胺-甲醛(UMF)原位聚合包覆 APP,同时,分别将 APP 和改性后 UMF-APP 与木塑复合材料 WF/PP 在双螺杆挤塑机下混合获得阻燃型复合材料。对比发现,含有 UMF-APP 的复合材料的 LOI 值为 24.1%,而只含有 APP 的复合材料的 LOI 值为 23.5%。Sun 等^[14]通过三聚氰胺-甲醛树脂(MF)、季戊四醇(PER)对 APP 进行微胶囊包覆,利用 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Kissinger 法来研究阻燃剂的热降解动力学。两种方法计算求出的热分解表面活化能 Ea 值相近,动力学参数接近 1,表明 APP、MF 和 PER 组成的协效阻燃剂在热分解过程中能有效地形成覆盖炭层,从而提高阻燃效率。

Wu 等^[15]采用原位聚合法制得聚乙烯醇-三聚氰胺甲醛树脂(PVA-MF)包覆聚磷酸铵得到 MAPP,将其与聚丙烯(PP)复合制得 PP/MAPP 复合材料,MAPP 能有效地降低复合材料的热释放速率和总热释放量,增加成炭量,延长点燃时间;PP/MAPP 的 LOI 值高于 PP/APP 复合材料,且垂直燃烧达到 UL94V-0 级。Luo 等^[16]采用原位聚合法分别制备了三聚氰胺-甲醛树脂(MF)和聚乙烯醇-三聚氰胺-甲醛树脂(VMF)树脂包覆的微胶囊聚磷酸铵(MFAPP、VMFAPP),MF 与 VMF 均与异氰酸酯(MDI)处理过,然后再将两种包覆材料下的微胶囊阻燃剂添加到硬质聚氨酯泡沫 PU 中得到阻燃型复合材料(PUMFAPP、PUVMFAPP)。研究发现,两种包覆材料下的阻燃剂的耐水性都得到提高;相对于 PUAPP,PUMFAPP 的 LOI 值提高了 1.5%,VMFAPP 的 LOI 值提高了 2.5%;PUMFAPP 和 PUVMFAPP 的垂直燃烧均能达到 UL94V-0 级;当在 60℃ 的热水中处理 36h 后,复合材料仍能保持良好的阻燃性能;PUVMFAPP 的压缩强度均高于 PUAPP 和 PUMFAPP,这可能是由于聚乙烯醇中的活性基团(—OH)与 MDI 中的—NCO 发生作用使阻燃剂与聚合物链之间形成交联的网络状结构,从而使 PU 复合材料力学强度提高。

2.2.2 环氧树脂 Liu 等^[17]采用原位聚合法制备环氧树脂(EP)包覆的微胶囊聚磷酸铵(MCAPP)。研究表明,与未处理的 APP 相比,MCAPP 在 25℃ 和 80℃ 下的水溶性更低;TGA 表明,在 740℃ 以上 MCAPP 形成了更稳定的炭层;同时,EP/MCAPP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度均高于 EP/APP 复合材料。王正洲等^[18]使用原位聚合法制备了环氧树脂包覆的 APP(EPAPP)和密胺甲醛树脂包覆的 APP(MFAPP)。与未包覆的 APP 相比,EPAPP 和 MFAPP 在环氧树脂中极限氧指数和垂直燃烧

级别基本不变,但添加 EPAPP 和 MFAPP 的环氧树脂的力学性能都有所改善,冲击强度分别提高了 100%和 150%。

2.2.3 聚氨酯 Ni 等^[19]通过原位聚合法制备聚氨酯(PU)包覆的微胶囊聚磷酸铵(MAPP),XPS 显示 MAPP 被聚氨完整包覆,且聚氨酯包覆的 MAPP 增强了与基体材料 PU 的相容性。同时,MAPP 与囊材 PU 在燃烧过程中产生的炭层延缓了基体材料 PU 的分解,其阻燃性能明显提高。Ni 等^[20]采用聚氨酯(PU)、季戊四醇(PER)和甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)原位合成 MAPP。采用 FTIR、XPS 表征显示,APP 表面有覆盖一层聚氨酯 PU。阻燃型 PU 材料的阻燃性能得到明显提高,这是由于 PER 和 PU 作为碳源,在燃烧过程中形成含磷的降解产物(PDPs),与不可溶炭层的混合体起到隔热、隔氧、抑烟等功效。

2.2.4 其它有机材料 Hu 等^[21]采用原位聚合法制备了乙基纤维素(EC)包覆的微胶囊聚磷酸铵 MAPP,将微胶囊前后的阻燃剂加入到聚丁二酸丁二醇酯(PBS)中,MAPP/PBS 的 LOI 值达到 35.5%,垂直燃烧等级达到 UL94V-0 级,热释放速率的峰值与 APP/PBS 相比下降了 45.7%。

Wang 等^[22]采用原位聚合法制备了环糊精(CD)包覆的微胶囊聚磷酸铵,水接触角测量仪结果显示,环糊精使得微胶囊聚磷酸铵的表面由亲水性转变为疏水性,从而使微胶囊阻燃剂的耐水性提高;将微胶囊前后的阻燃剂加入到乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)中,极限氧指数 LOI 值最大达到 28.5%,垂直燃烧等级达到 UL94V-0 级,热释放速率的峰值由 512kW/m²,降到 408kW/m²。这是由于环糊精是由淀粉酶解改性得到的理化性质稳定的一系列环状低聚糖,在燃烧过程中会促进炭层的形成,提高了阻燃效率。

2.3 双层或多层原位包覆聚磷酸铵微胶囊

除了采用有机或无机材料进行单层包覆以外,还可以对阻燃剂进行双层或多层包覆。

张延奎等^[23]通过原位聚合法在 APP 中引入炭源(EP)和气源(MF),制得一种炭源、炭源、气源一体的双层微胶囊膨胀型阻燃剂,其体系本身就具备协同阻燃效应。TG-FTIR 分析得出,在低温下囊材首先降解,同时,APP 分解释放聚磷酸(PPA),PPA 与 EP 中的一OH 反应,加速了囊材与环氧树脂基体的脱水降解,同时,EP 主链也发生断裂降解,经一系列复杂反应形成富含 P、O 和 C 的熔融化合物。在反应过程产生的不燃气体(H₂O 和 NH₃ 等)使这些熔融化合物发泡膨胀,形成耐热的膨胀炭层,这些耐热膨胀炭层在聚合物表面形成一种隔热隔氧的保护层,从而实现凝聚相阻燃。

Wang 等^[10]采用密胺树脂(MF)-硼酸锌(ZB)双包覆对聚磷酸铵及介孔分子筛 MCM-41 进行原位包覆微胶囊化,提高了橡胶基体耐热稳定性。外层硼酸锌可填充密胺树脂层的包覆缺陷,使得微胶囊包覆更为完整。同时,外层硼酸锌本身即为一种阻燃剂,又是一种无机物,有效提高了阻燃及力学性能。此外,纳米介孔分子筛 MCM-41 具有特殊的催化及吸附作用,并且与膨胀型阻燃剂协效,使炭层稳定性以及阻燃性能进一步得到提高。

Zheng 等^[24]通过原位聚合法制备了异氰酸酯(MDI)、三聚氰胺包覆的聚磷酸铵(APP)和 Al(OH)₃(ATH)级,得到阻燃剂[M(A&A)]。将[M(A&A)]加入到聚丙烯中,LOI 值达到 25.5%,垂直燃烧等级达到 UL94V-0,与 PP/A&A 相比,PP/M(A&A)的热释放速率的峰值由 210kW/m² 降到 120kW/m²。

2.4 纳米材料原位包覆聚磷酸铵微胶囊

随着纳米科技的发展,采用纳米材料改善复合材料的阻燃性逐渐引起广泛关注。纳米蒙脱土(MMT)、纳米 SiO₂ 等可以作为微胶囊聚磷酸铵的阻燃协效剂,对阻燃体系起到特殊的催化作用,提高体系的阻燃性能。

Zhang 等^[25]原位合成了以 APP 为芯材、蒙脱土-三聚氰胺-甲醛树脂为囊材的微胶囊阻燃剂 MMT-MF-APP,再将该阻燃剂应用到 EVM 橡胶材料,其阻燃性能大大提高。当 MMT-MF-APP 与 PER 都加入到 EVM 橡胶材料中时,TG 分析显示其热稳定性高于只有 APP/PER 作为阻燃剂时的热稳定性。郑成志等^[26]采用类原位聚合法制备硬脂酸酰胺蒙脱土纳米复合材料(EBS/MMT),蒙脱土纳米复合材料和 APP 复配制得新型膨胀阻燃体系,并用制备的阻燃整理液对纯棉织物进行阻燃整理,结果证明蒙脱土纳米复合材料在该体系中起到高效成炭剂作用。

纳米 SiO₂ 拥有高的比表面积和孔容、有序的孔道结构及良好的热稳定性等特性,这些性质决定了其不仅具有吸附和负载功能,而且燃烧过程中可以保持骨架稳定,起到保护炭层的作用^[27, 28]。Ni 等^[29]将 SiO₂ 凝胶原位包覆在 APP/PU 复合材料表面,在燃烧过程中,SiO₂ 凝胶会释放出水蒸气,稀释可燃性气体,且 SiO₂ 凝胶的壳结构可以抑制挥发性产物的生成,从而起到保护炭层的结构。SiO₂ 原位包覆后的 PU/MAPP 的 LOI 值达到 32%且垂直燃烧达到 UL94V-0 级,而纯的 PU/APP 的 LOI 值只有 28%。同时,SiO₂ 的疏水性极大地降低了 APP 的水溶性。Chen 等^[30]采用羟基硅油原位聚合 MAPP,羟基硅油可以降低热释放速率、热失重、质量损失速率,本身也是一种很好地阻燃协效剂。在燃烧过程中,复合材料表面的羟基硅油生成 SiO₂,在其表面提供一个保护层。同时,燃烧产生的膨胀型保护层限制了到基材的氧释放量,从而提高了阻燃性能。

表 1 各类阻燃型复合材料的 LOI、UL-94 和 PHRR 值
Table1 the LOI values, UL-94 and PHRR results of different flame retardant composites

阻燃剂	基材	LOI/%	UL-94	peak HRR/(kW•m ⁻²)	参考文献/年份
UMF-APP	WPC	24. 1	—	228	[13]/2014
PVA-MF-APP	PP	32. 0	V-0	225	[15]/2008
PER-MF-APP	PP	37	V-0	220	[12]/2014
MMT-MF-APP	EVM	28. 0	V-0	—	[25]/ 2012
MF-ZB-APP	NR	29. 7	V-0	—	[10]/ 2014
UF-MF-PER-APP	EP	35. 0	V-0	—	[7]/2010
EP-APP	EP	30. 0	V-0	—	[17]/2011
MF-EP-APP	EP	27. 5	V-0	—	[29]/2012
PU-APP	PU	—	V-0	—	[20]/ 2009
PU-MEL-EG-APP	PU	23. 0	—	279	[8]/2014
EG/OLDH/APP	PU	36. 4	—	139. 9	[9]/2015
EC/APP	PBS	35. 5	V-0	419. 3	[21]/2014
CD/APP	EVA	28. 5	V-0	408	[22]/2015
SiO ₂ gel-APP	PU	32. 0	V-0	220	[29]/ 2011

3 展望

原位聚合法制备微胶囊聚磷酸铵具备工艺简单,可获得良好的界面性能等优势。同时,还可以改善聚磷酸铵的耐热性、吸湿性、分散性、强度、与基体材料的相容性等。

但是,目前原位聚合技术在微胶囊包覆阻燃剂上还存在一些问题:(1)阻燃剂微胶囊的大小、囊壁的厚度、强度等性质均会影响阻燃材料的阻燃效果;(2)囊壁聚合物的形态和堆积密度是形成均匀分散的关键;(3)合适的囊材、控制条件的选择,使得在生成阻燃剂的同时,实现对阻燃剂颗粒的包覆,从而实现阻燃剂的协同效应。因此,如何优化阻燃材料还需进一步的探究。

参考文献:

[1] Tang Q B, Wang B B, Shi Y Q, Song L, Hu Y. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(16): 5640~5647.
[2] Wang B B, Sheng H B, Shi Y Q, Hu W Z, Hong N N, Zeng W R, Ge H, Yu X J, Song L, Hu Y. Polym Degrad Stab, 2015, 113: 96~109.
[3] Larsn L S. The development of wood polymer penetrant and in situ polymerization with electron beam and x-radiation. State University of New York, 2006.

[4] Richard B, Rebecca E L. Forest Prod J, 2009, 59(10): 64~71.

[5] 洪晓东, 韦宝权, 梁兵. 高分子通报, 2012, 7: 51~56.

[6] 洪晓东, 杨东旭, 黄金辉, 梁兵. 涂料工程, 2012, 42(12): 7~10.

[7] 陈建峰, 陈峰, 谢吉民, 朱建军, 王仲华. 涂料工业, 2010, 40(11): 15~23.

[8] Zheng Z H, Yan J T, Sun H M, Cheng Z Q, Li W J, Wang H Y, Cui X J. Polym Int, 2014, 63: 84~92.

[9] Gao L P, Zheng G Y, Zhou Y H, Hu L H, Feng G D. J Therm Anal Calorim, 2015, 120: 1311~1325.

[10] Wang N, Mi L, Wu Y X, Zhang J, Fang Q H. J Therm Anal Calorim, 2014, 115: 1173~1181.

[11] Zhao K M, Xua W Z, Song L, Wang B B, Feng H, Hu Y. Polym Adv Technol, 2012, 23: 894~900.

[12] Yang L, Cheng W L, Zhou J, Li H L, Wang X L, Chen X D, Zhang Z Y. Polym Degrad Stab, 2014, 105: 150~159.

[13] Wang W, Zhang W, Zhang S F, Li J Z. Constr Build Mater, 2014, 65: 151~158.

[14] Sun L H, Qu Y T, Li S X. Polym Degrad Stab, 2012, 97: 404~409.

[15] Wu K, Song L, Wang Z Z, Hu Y. Polym Adv Technol, 2008, 19: 1914~1921.

[16] Luo F B, Wu K, Lu M G, Nie S B, Li X Y, Guan X X. J Therm Anal Calorim, 2015, 120:1327~1335.

[17] Liu L, Zhang Y N, Li L, Wang Z Z. Polym Adv Technol. 2011, 22: 2403~2408.

[18] 王正洲, 隋孝禹, 揭敢新, 江平开等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(4): 39~42.

[19] Ni J X, Tai Q L, Lu H D, Hua Y, Song L. Polym Adv Technol, 2010, 21: 392~400.

[20] Ni J X, Song L, Hu Y, Zhang P, Xing W Y. Polym Adv Technol, 2009, 20: 999~1005.

[21] Hu W Z, Wang B B, Wang X, Ge H, Song L, Wang J, Hu Y. J Therm Anal Calorim, 2014, 117: 27~38.

[22] Wang B B, Qian X D, Shi Y Q, Yu B, Hong N N, Song L, Hua Y. Composites: Part B, 2015, 69: 22~30.

[23] 张延奎, 吴昆, 张卡, 魏续瑞, 沈敏敏. 高分子学报, 2012,7: 759~765.

[24] Zheng Z H, Sun H M, Li W J, Zhong S L, Yan J T, Cui X J, Wang H Y. Polym Compos, 2014, 35(4): 715~729.

[25] Zhang Y J, Lu Y B, Guo F, Peng C, Li M M, Xu W J. Polym Adv Technol, 2012, 23: 166~170.

[26] 郑成志, 赵曙辉, 陈艳艳, 杨晓辉. 东华大学学报, 2014, 40(4): 469~480.

[27] Pan M Z, Mei C T, Du J, Li G C. Composites: Part A, 2014,66: 128~134.

[28] Pan M Z, Lian H L, Mei C T, J Compos Mater, 2012, 47(12): 1471~1477.

[29] Ni J X, Chen L J, Zhao K M, Hua Y, Song L. Polym Adv Technol, 2011, 22: 1824~1831.

[30] Chen X L, Jiao C M, Zhang J. J Therm Anal Calorim, 2011, 104: 1037~1043.

Progress on Preparation and Application of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate by in-situ Polymerization

CAI Xin, PAN Ming-zhu*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract:Based on the shell materials of microencapsulated APP, the inorganic covering, the organic resin covering, double-layers or multi-layers covering and nano-material covering of flame retardant were reviewed, and the recent research progresses on the preparation of microencapsulated APP by in-situ polymerization were summarized. In the forming process of microencapsulated APP, in-situ polymerization method and mechanism of ammonium polyphosphate and microcapsule coated shell material were introduced. The synergistic effect between flame retardants in the process of burning materials also has been discussed. In the end, combined with the current problems in microencapsulated APP, the prospect in the field of in-situ polymerization was expected in flame retardant materials.

Key words:In-situ polymerization; Flame retardancy; Synergistic effect; Microencasulation; Ammonium polyphosphate