

核壳结构型阻燃剂研究进展

吴 昆¹, 张 卡^{1,2}, 沈敏敏¹

(1. 中国科学院纤维素化学重点实验室, 广州化学研究所, 广州 510650;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:通过微胶囊化技术可赋予阻燃剂以特殊的核壳结构,从而有效减小阻燃剂吸湿性,增加与基体相容性,明显提高阻燃高分子复合材料力学、耐水、阻燃等性能。本文扼要论述了核壳结构型卤系、氢氧化镁、红磷、无机磷系、有机磷系以及膨胀阻燃体系的研究现状,并阐述了该特殊阻燃剂的研究重点与发展趋势。

关键词:阻燃剂;核壳结构;微胶囊

1 研究背景

高分子材料因其优越的力学、耐化学腐蚀、电学等性能而广泛应用于工农业生产和人民生活的各个方面,但是高聚物本身的易燃性大大限制了其安全有效的使用。因此,阻燃技术得到了迅猛发展。目前,阻燃剂已成为高分子材料加工助剂中仅次于增塑剂的第二大品种。

虽然阻燃剂有着广泛的应用,但在实际使用过程中常常存在与聚合物相容性不好及稳定性差等诸多问题。这些缺陷,不但降低了阻燃复合材料中的有效阻燃剂含量,削弱阻燃效果,而且对其物理机械性能也有不利影响。为了克服阻燃剂的上述缺点,技术人员对阻燃剂进行改性处理如超细化、表面处理等,其中通过微胶囊化技术赋予阻燃剂以特殊的核壳结构是一种行之有效的方法。

2 微胶囊化技术

微胶囊化技术在上世纪 50 年代初由美国人首先应用于无碳复写纸上。现在这种化学品的特种“包装”技术已广泛应用于医药、农药、香精、食品、化妆品等领域,其应用领域还在不断扩大。

微胶囊一般是指用天然或合成高分子材料将固体或液体成份包裹成直径为 $1\sim 1000\mu\text{m}$ 的胶囊。微胶囊由被包裹材料和包裹材料组成,为核壳结构。包裹材料通常称为囊材、壳壁,囊材可以是天然或合成高分子材料以及无机材料。包于内部的材料一般称作囊芯或内核,囊芯可以是固态、液态或气态。

微胶囊化技术能赋予囊芯以新的特性;可改变囊芯表面性质;从形态上可将液体、气体转变为固体;囊壁可以保护和隔离容易相互反应的物质,使它们稳定并存;囊芯可根据需要控制释放;对有色、味或毒性物质可以起屏蔽作用等。微胶囊化技术有多种,大体可分为化学法(如界面聚合法、原位聚合法、锐孔-凝固浴法等)、物理化学法(如相分离法、干燥浴法、熔化分散冷凝法、凝聚法、粉末床法等)和物理机械法(如锅包法、空气悬浮成膜法、喷雾法、静电结合法等)。阻燃剂微胶囊化目前通常采用的方法有原位聚合法、界面聚合法、凝聚法、相分离法等。

3 核壳结构与性能改善

微胶囊是一种通过成膜物质将囊内物质与囊外空间隔开,具有核壳结构的微型容器。外部囊材对内部囊芯可以起到隔离、保护或增强其性能的作用。

基金项目:中科院广化所博士启动基金(QD3)以及广东省自然科学基金研究团队项目(E06200692)资助;

* **通讯联系人,** 吴昆,主要从事聚合物及复合材料阻燃研究, E-mail: wukun@gic.ac.cn.

3.1 从“液态”到“固态”

液态阻燃剂经过微胶囊化后可变为固态,便于同聚合物材料的共混、加工,同时还可减少液态阻燃剂在聚合物材料内部的迁移以及由于液体的挥发而导致聚合物材料中阻燃剂的损失。

胡湧东等^[1]采用三聚氰胺-甲醛作为壁材,将液态三(β-氯乙基)磷酸酯转变成“固态”,改善了液态阻燃剂的渗透问题,而且微胶囊化三(β-氯乙基)磷酸酯在聚氨酯硬泡中有较好的阻燃效果。

3.2 力学性能的改善

微胶囊化可增加阻燃剂与聚合物材料的相容性,减少阻燃剂对复合材料物理机械性能的不利影响。

王爱民等^[2]发现微胶囊化红磷对玻纤增强尼龙 66 具有优良的阻燃效果,且材料的力学性能比单独使用红磷时有所提高。Salaun 等^[3]报道了经过微胶囊包裹磷酸铵盐后,其聚丙烯阻燃复合材料的拉伸力学性能得到了明显的改善。

3.3 耐水性能的改善

选用耐水性强的聚合物包裹阻燃剂,可降低阻燃剂的水溶性。

Takahashi 等^[4]为提高阻燃剂 5, 5'-二四唑二铵盐的耐水性,利用咪唑固化环氧树脂为囊材制备了微胶囊化的阻燃剂。

3.4 耐热性能的提高

吕建平等^[5]采用有机-无机双层连续包覆的方法,发现微胶囊化能使三-(2,3-二溴丙基)异氰尿酸酯的热分解温度由 195℃ 提高到 252℃,软化温度也明显提高。

3.5 安全性能的提高

红磷在实际应用中存在诸多问题,如易氧化并放出剧毒气体、易自燃、在加工过程中易着火等。如果将普通红磷微胶囊化,则可改善上述缺点,方便红磷的运输,提高其储藏和加工的安全性。

4 阻燃剂核壳结构的制备及其应用

4.1 微胶囊化卤系阻燃剂

十溴二苯醚在溴系阻燃剂中用量最大,适用于聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂、硅树脂、三元乙丙橡胶等多种物质阻燃,然而却存在长期储存稳定性差等缺点。Luo 等^[6]利用三聚氰胺-甲醛树脂包覆十溴二苯醚后,微胶囊化十溴二苯醚显示出较好的热稳定性,可在 350℃ 高温下加工处理。

4.2 微胶囊化氢氧化镁

氢氧化镁无卤、无毒、抑烟、价廉,但其比表面积大、相容性差,阻燃材料易发生吸潮、表面起霜等问题。

Chang 等^[7,8]采用原位聚合法,制备出聚苯乙烯包覆氢氧化镁。聚苯乙烯微胶囊化可以有效改善氢氧化镁在高抗冲聚苯乙烯中的分散性以及流变性能,同时增强了填充物与基体的界面相互作用。许端平等^[9]以脲醛树脂作为壁材对氢氧化镁进行微胶囊包裹,发现当脲醛树脂占微胶囊的 14%~16% 时,氢氧化镁在聚乙烯中的阻燃效果得到改善,同时材料力学性能的恶化程度明显下降。

4.3 微胶囊化红磷

红磷可用于阻燃聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、环氧树脂、不饱和聚酯、橡胶、纺织品等。与普通红磷相比,微胶囊化红磷阻燃效率高,对制品的物理机械性能影响小,能改善阻燃剂与树脂的相容性,且低烟、低毒,耐候性及稳定性也较佳。

董炎明等^[10]分别用氢氧化铝、蜜胺树脂、聚乙烯醇 3 种不同的囊材对红磷进行了微胶囊化处理,发现聚合物包覆红磷囊壁光滑、吸水率仅 0.4%~0.5%,氢氧化铝包覆的膜较粗糙、吸水率为 0.8%。

陈永红等^[11]研究了氢氧化铝和氢氧化锌双层囊壁包覆红磷,后再使用苯乙烯树脂对其进行复层微胶囊化,制备出有机、无机双层微胶囊化红磷,测试发现在高密度聚乙烯中微胶囊红磷的阻燃效果明显好于未包覆样品。Chang 等^[12]利用苯乙烯以及氢氧化镁双层包覆红磷。添加 25% 双层囊材包覆红磷的高抗冲聚苯乙烯可通过 UL-94 V-0 测试;与添加相同比例单层包覆红磷相比,材料的热释放速率和烟密度

显著降低;相容性的改善也带来了力学性能一定程度的提高。

封怀兵等^[13]通过原位聚合法用蜜胺树脂包覆红磷,通过浸轧焙烘法对涤/棉织品进行阻燃整理,经整理后的涤/棉织物具有良好的阻燃效果。Xie 等^[14]对蜜胺树脂微胶囊化红磷/膨胀石墨阻燃聚烯烃进行了研究,此阻燃体系可明显降低材料热释放速率,提高氧指数,增加残炭量。此外,蜜胺树脂微胶囊化红磷在氢氧化镁阻燃低密度聚乙烯中也有较好的阻燃增效作用,可有效地提高材料氧指数,进一步降低材料热释放速率并延长材料着火时间^[15]。

Liu 等^[16]报道了利用三聚氰胺与氰脲酸的自组装反应制备蜜胺氰脲酸盐红磷微胶囊。微胶囊化可显著改善红磷的吸潮性,同时提高其着火点;添加微胶囊化红磷的尼龙 6 材料与未包覆红磷材料相比,氧指数明显增加,拉伸应力和冲击强度也有所提高。

4.4 微胶囊化无机磷系阻燃剂

磷酸二氢铵(DAHP)阻燃效果良好,价格低廉,常作为纺织品一次性阻燃剂的组分。但由于磷酸盐的吸湿性强,易迁移,导致纺织品表面发生“泛白”现象。Giraud 等^[17]采用聚氨酯作为壁材制备了 DAHP 微胶囊,并将其应用于棉织物涂层阻燃中。结果表明,微胶囊 DAHP 与涂层胶之间的相容性增强,且阻燃效果具有耐久性。此外,他们^[18]还研究了聚醚-聚氨酯和聚酯-聚氨酯包覆 DAHP,并用于纺织品的聚脲涂层中,发现 DAHP 和聚酯-聚氨酯囊壳形成了膨胀阻燃结构,较好地抑制聚氨酯燃烧时产生的 CO 和烟量。Saihi 等^[19,20]通过界面聚合法和凝聚法制得 DAHP 微胶囊,与 Giraud 等^[18]制备的微胶囊相比,将包覆率从 5% 提高到 22%。

磷钼酸铵分子结合了具有良好阻燃作用的磷、氮元素和高效抑烟作用的钼元素,兼有阻燃和抑烟功能。汪关才等^[21]利用蜜胺树脂对磷钼酸铵进行包覆,将微胶囊按 5% 的质量分数添加到不饱和聚酯树脂中,结果表明材料的氧指数、燃烧等级均有提高,同时烟密度也有所下降。

氯化磷腈阻燃效率高,但其加工温度不能超过 200℃,且与高分子材料亲合性差,容易渗出流失,降低阻燃效率。刘亚青等^[22,23]以甲苯 2,4-二异氰酸酯和己二胺为原料,制备了囊芯为环状氯化磷腈,囊壁为聚脲的微胶囊阻燃剂。微胶囊热分解温度比环状氯化磷腈大大提高。将所制微胶囊应用于聚丙烯,阻燃、抑烟效果优于环状氯化磷腈,且聚丙烯/微胶囊复合材料的力学性能大大优于聚丙烯/环状氯化磷腈材料的性能。

4.5 微胶囊化有机磷系阻燃剂

甲基磷酸二甲酯(DMMP)含磷量高达 25%,阻燃性能优良。但 DMMP 的水溶性高,对人皮肤有刺激性,限制了其广泛应用。

Lin 等^[24]提出了戊二醛和聚乙烯醇聚合物包覆甲基磷酸二甲酯,在棉布中取得了较好的阻燃效果。朱平等^[25]采用界面聚合法,以乙二胺和环氧氯丙烷的反应生成物为囊材微胶囊化 DMMP。微胶囊粒径在 200~500nm;微胶囊在棉织物表面分散性较好。将 DMMP 微胶囊整理剂与丁烷四羧酸联用对棉织物进行阻燃整理,整理后的棉织物经 32 次皂洗后仍有良好的阻燃效果。同时,整理棉织物的抗皱性获得提高,且其白度保留率及吸湿性较好,断裂强度损失不大。

4.6 微胶囊化膨胀阻燃体系

膨胀型阻燃剂(IFR)是以 C、N、P 为核心成份的一类阻燃剂。IFR 主要由三部分组成:酸源,一般为无机酸或加热时能在原位生成酸的化合物,如聚磷酸铵(APP)等;炭源,一般为含碳丰富的多羟基化合物,如季戊四醇(PER)及其衍生物等;气源,一般为含氮的化合物,如尿素、三聚氰胺(MEL)等。IFR 环保高效,但由于自身特殊的化学结构却存在一些缺陷。举例来说,APP[白色粉末,化学结构为 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$],以其毒性低、含磷量高的优点而成为使用最广泛的膨胀阻燃体系之一。但在实际应用中,APP 却存在和聚合物相容性差、耐水性差、易团聚等问题。这些缺陷导致复合材料中的阻燃剂极易析出、流失,降低阻燃效果与复合材料机械性能,大大限制了膨胀阻燃体系在有较高性能要求场合下的使用。

毛顺利等^[26]为降低阻燃剂的水溶性,制备了不饱和聚酯树脂微胶囊化氮-磷膨胀型阻燃剂。

郝冬梅等^[27]利用三聚氰胺-甲醛树脂包覆 APP。微胶囊与聚丙烯相容性良好,且随着微胶囊用量的增加,阻燃聚丙烯氧指数逐渐变大,当 APP 微胶囊质量分数增大到 30%时,燃烧等级达到 V-0 级,抑烟效果明显。Wang 等^[28, 29]发现 APP/PER/MEL 以及 APP/4A 分子筛阻燃体系经蜜胺树脂微胶囊化后,相容性的改善赋予其橡胶复合材料更好的力学与阻燃性能。

Liu 等^[30]报道了采用沉积方法制备尼龙-6 包裹的三聚氰胺磷酸盐(MP),由于囊材与囊芯的阻燃协效,微胶囊化 MP 和 PER 复配后相比传统的 MP/PER 体系在 PP 中具有更好的阻燃性能。Liu 等^[31]将 PER 与聚氨酯弹性体熔融共混后造粒得到 PER 微胶囊,并研究其与磷酸三聚氰胺盐以不同比例添加到聚丙烯中对材料阻燃性能的影响。所得微胶囊可明显改善含季戊四醇膨胀阻燃体系的耐水性;与添加未包覆阻燃剂的材料相比,聚丙烯/磷酸三聚氰胺盐/PER 微胶囊具有较好的热稳定性和较高的成炭率,材料经水处理 7 天后仍可通过 UL-94 V-0 级。

Wu 等^[32]选用尿素-甲醛与三聚氰胺-甲醛树脂双层包裹 APP。双层壳壁既可以作为保护层提高囊芯的耐水性,又可作为炭源、气源与囊芯起到阻燃协效作用。相比聚丙烯/APP,聚丙烯/微胶囊复合材料的阻燃性能得到了很大的提高,且经热水处理后,材料的阻燃性能仍保持的很好。Wang 等^[33]利用原合法制备了三聚氰胺-甲醛树脂微胶囊化 APP 与双季戊四醇的混合物,测试结果发现,阻燃剂的水溶性急剧降低。将所得微胶囊添加到聚丙烯中,与未包裹阻燃剂相比,材料的阻燃和耐水性均有大幅度提高。

为缓和膨胀型阻燃剂耐水与阻燃性能之间的矛盾,Wu 等^[34, 35]以多羟基大分子化合物改性的三聚氰胺-甲醛为囊材微胶囊包裹 APP。此集炭源、炭源、气源于一体的核壳结构膨胀型阻燃剂相比传统的 APP 基膨胀阻燃体系具有更好的阻燃与耐水性能。当阻燃剂的添加量为 30%时,其聚丙烯复合材料可通过 V-0 级;经过 50℃热水 24h 浸泡后,体系的阻燃级别仍为 V-0。

Wu 等^[36]报道了以微胶囊化 APP 膨胀阻燃热塑性淀粉基可降解材料(TPS)。一方面,微胶囊中的 APP 与囊材树脂可以充当炭源和气源,含有大量羟基的 TPS 基体可直接作为炭源使用;另一方面,阻燃剂核-壳结构中囊材的存在可以有效地阻止炭源与炭源在加工过程中发生的不良反应。当阻燃剂的添加量为 2%时,复合材料就可以通过 UL-94 V-0 级。

5 结语

核壳结构型阻燃剂由于其特殊结构和性能,日益受到各界的广泛关注。然而,国内外研究目前大多局限于阻燃剂本身的合成。而对于囊材与囊芯的界面特性,聚合物材料和阻燃剂粒子之间的界面特性以及核壳结构的形成机理缺乏深入研究。在加工以及燃烧过程中,阻燃剂核壳结构变化情况了解得还不够清晰。此外,利用核壳结构型阻燃剂的独特组成与结构特点,研究其在各种聚合物材料中的应用工作还有待进一步扩展。

阻燃剂核壳结构的设计应该是有针对性的。一方面是采用性质相对稳定的外壳来保护内核粒子不发生变化;另一方面外壳能改善内核粒子的相容性、分散性、稳定性或阻燃性能等。因此,对于合理的核壳结构阻燃剂,外壳不但应具有一定的力学强度、柔韧性或耐高温性,而且与内核粒子应具有阻燃协效。可预料到的是,通过合理设计与合成,核壳结构型阻燃剂将会有更好的耐水性、相容性、高温加工稳定性,从而减少或消除阻燃剂对塑料制品机械、耐候等性能的不利影响。相比较传统阻燃剂,核壳结构型阻燃剂的复合材料将会具有更好的阻燃、力学、耐候等性能。核壳结构型阻燃剂的出现是阻燃技术的发展需要,相信该类阻燃剂的发展也会促进阻燃科学在更为广泛领域的应用。

参考文献:

- [1] 胡湧东,徐光卫. 聚氨酯工业, 2002, 17(4):17~19.
- [2] 王爱民,刘云飞,罗道友,郝炜. 塑料, 2004, 33(6): 37~40.
- [3] Salaun F, Vroman I, Bedek G, Lewandowski M. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2008, 46(23): 2566~2576.
- [4] Takahashi M, Taguchi Y, Tanaka M. Polym Polym Compos, 2009, 17(2): 83~90.

- [5] 吕建平, 姚剑英, 尤裕如. 塑料工业, 1999, 27(1): 43~44.
- [6] Luo WJ, Yang W, Jiang S. Polym Degrad Stab, 2007, 92(7): 1359~1364.
- [7] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. Polym Degrad Stab, 2006, 91(12): 3266~3273.
- [8] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. Polym Int, 2007, 56(9): 1135~1141.
- [9] 许端平, 郭宝义, 张华. 矿业快报, 2004, 418(4): 29~31.
- [10] 董炎明, 屈新宇, 陈灵谦. 塑料开发, 1991, 18(1): 38~42.
- [11] 陈永红. 塑料科技. 1998, 123(1): 45~47.
- [12] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. J Appl Polym Sci, 2008, 110(4): 2139~2144.
- [13] 封怀兵, 王华印. 广西轻工业, 2009, 133(12): 102~104.
- [14] Xie R C, Qu B J. J Appl Polym Sci, 2001, 80(8): 1181~1189.
- [15] 王正洲, 瞿保均, 范维澄, 等. 火灾科学, 2001, 10(2): 72~75.
- [16] Liu Y, Wang Q. Polym Eng Sci, 2006, 46(11): 1548~1553.
- [17] Giraud S, Bourbigot S, Rochey M, et al. Polym Degrad Stab, 2002, 77(2): 285~297.
- [18] Giraud S, Bourbigot S, Rochery M. Polym Degrad Stab, 2005, 88 (1): 106~113.
- [19] Saihi D, Vroman I, Giraud S, et al. React Funct Polym, 2005, 64(3): 127~138.
- [20] Saihi D, Vroman I, Giraud S. React Funct Polym, 2006, 66(10): 1118~1125.
- [21] 汪关才, 胡小平, 卢忠远, 等. 精细化工, 2007, 24(2): 108~112.
- [22] 刘亚青, 赵贵哲. 化工进展, 2007, 26(4): 550~553.
- [23] Liu Y Q, Zhao G Z. Chin J Chem Eng, 2007, 15(3): 429~432.
- [24] Lin M, Yang Y, Xi P, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 102(5): 4915~4920.
- [25] 朱平, 周晓东, 张建波, 等. 印染助剂, 2006, 23(6): 20~23.
- [26] 毛顺利, 何思列, 李曙红, 等. 中国, 02114073. 2004.
- [27] 郝冬梅, 林倬仕, 伊亮. 工程塑料应用. 2007, 35(5): 12~15.
- [28] Wang JC, Chen YH. J Appl Polym Sci, 2007, 104(3): 1828~1838.
- [29] Wang JC, Chen YH. J Fire Sci, 2008, 26(2): 153~171.
- [30] Liu Y, Wang Q. Polym Compos, 2007, 28(2): 163~167.
- [31] Liu M F, Liu Y, Wang Q. Macromol Mater Eng, 2007, 292(2): 206~213.
- [32] Wu K, Song L, Wang Z Z, Hu Y. J Polym Res, 2009, 16(3): 283~294.
- [33] Wang Z Z, Wu K, Hu Y. Polym Eng Sci, 2008, 48(12): 2426~2431.
- [34] Wu K, Song L, Wang Z Z, Hu Y. Polym Adv Technol, 2008, 19(12): 1914~1921.
- [35] Wu K, Song L, Wang Z Z, Hu Y, Kandare E, Kandola B K. Macromol Sci Part A-Pure Appl Chem, 2009, 46(8): 837~846.
- [36] Wu K, Hu Y, Song L, Lu H D, Wang Z Z. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(6): 3150~3157.

Recent Advances for Flame Retardant with Core-shell Structure

WU Kun^{1*}, ZHANG Ka^{1,2}, SHEN Min-min¹

(1. Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Through microencapsulation, a novel flame retardant (FR) with core-shell structure can be obtained. The shell outside the FR leads flame retarded polymer composite lower moisture absorption, better compatibility, mechanical property and higher flame retardancy. Recent advances for microencapsulation of halogen containing FR, magnesium hydroxide, red phosphor, inorganic and organic phosphor based FR, and intumescent FR are introduced and discussed. Moreover, the research emphasis and development trend of the FR with core-shell structure are proposed.

Key words: Flame retardant; Core-shell structure; Microencapsulation