

阻燃剂六溴环十二烷微胶囊化技术研究

陈焕章^{1,2}, 毛欣怡¹, 王丹¹

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 河北省药用分子化学重点实验室, 河北 石家庄 050018)

摘要:在碱性催化剂的作用下,利用三聚氰胺与甲醛反应制得三聚氰胺甲醛预聚物;然后用预聚物与 HBCD 在表面活性剂和机械搅拌的作用下制成水包油(O/W)型乳液,在酸性催化剂作用下缩聚形成交联网状结构的非水溶性聚合物,并沉积在 HBCD 表面形成微胶囊。结果表明,在实验条件下 HBCD 被完全包覆,HBCD 微胶囊可以满足塑料加工业的要求。

关键词:溴系阻燃剂;微胶囊;原位聚合法;六溴环十二烷;三聚氰胺甲醛树脂

中图分类号:TQ314.248

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0077-05

Microencapsulation of flame retardant hexabromocyclododecane

CHEN Huan-zhang^{1,2}, MAO Xin-yi¹, WANG Dan¹

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Key Laboratory of Molecular Chemistry for Drug, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Melamine/formaldehyde resin prepolymer is firstly prepared by reaction of melamine and formaldehyde with basic catalyst, which then interacts with HBCD to produce O/W emulsion by aid of surfactant and mechanical stirring. Under the action of the acid catalyst, a non-aqueous soluble polymer network is formed by polycondensation of the O/W emulsion and subsequently deposited on HBCD surface leading to the formation of HBCD microcapsule. The results indicate that HBCD can be coated completely under experimental conditions. The obtained HBCD microcapsule can meet the requirements of the plastic processing industry.

Key words: bromine-containing flame retardant; microcapsule; *in situ* polymerization; hexabromocyclododecane; melamine formaldehyde resin

六溴环十二烷简称 HBCD,是一种改良后的溴系阻燃剂,含溴量高,理论上含有 74.71% 的脂肪族溴,具有优良的稳定性和流散性,阻燃效率高,添加量少,可以用于聚苯乙烯、聚丙烯以及粘接剂和涂料等的阻燃^[1-2]。HBCD 的阻燃作用主要是在气相中进行,HBCD 受热分解能生成大密度难燃气体 HBr, HBr 不仅能稀释空气中的氧,还能覆盖于材料表面,使得材料的燃烧速度降低或自熄。另外, HBr 还能捕获传递燃烧链式反应的活性自由基,生成活性较低的溴自由基,致使燃烧减缓或中止,HBCD 在较高加工温度下会部分发生分解,不能满足高聚物高温成型加工的要求。为了扩大 HBCD 的使用范围,提高 HBCD 高温成型加工时热稳定性是很有必要的。国内外研究 HBCD 加工热稳定问题时,一般都通过以下 3 种途径^[3-4]:一是选择更为优异的合成 HBCD 的溶剂体系,确定更优的反应工艺,提高 HBCD 纯度;二是添加热稳定剂;三是通过微胶囊包覆。

市售 HBCD 纯度已较高,若要继续提高 HBCD 纯度,工业生产成本将大大提高,所以对于纯度不能苛求,应该通过添加适当的热稳定剂或者用微胶囊包覆的方法来解决 HBCD 在高温成型加工过程中

热稳定性差的问题。

1 实验部分

1.1 主要试剂

三聚氰胺,分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;甲醛,分析纯,天津市百世化工有限公司生产;六溴环十二烷,工业品,沧州大田化工有限公司生产;聚乙烯醇,化学纯,天津市标准科技有限公司生产;磷酸三丁酯,分析纯,天津市化学试剂一厂生产;盐酸,分析纯,石家庄市华迪化工工贸有限公司生产;吐温-80,化学纯,天津市博迪化工有限公司生产;司盘-80,化学纯,天津市永大化学试剂开发中心生产;明胶,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;SMA,化学纯,郑州海珠科贸有限公司生产;SME,化学纯,自制;甜菜碱,工业品,祥维斯化学品有限公司生产;Ms-1,工业品,江苏省海安石油化工厂生产;氢氧化钠,分析纯,石家庄市华迪化工工贸有限公司生产。

1.2 主要设备

高速分散均质机, FJ-200 型,上海标准模具厂生产;X-射线光电子能谱, AXIS-ULTRA DLD 型,

岛津国际贸易(上海)有限公司生产;透射电子显微镜, H-7500 型, 日本日立公司生产;扫描电子显微镜, S4800-I 型, 日本日立公司生产;热重量分析仪, WRT-2P 型, 上海万衡精密仪器有限公司生产;激光粒度仪, BT-9300ST 型, 丹东市百特仪器有限公司生产。

1.3 实验步骤

将三聚氰胺与甲醛按照一定的比例加入带有温度计、冷凝管和搅拌棒的四口瓶中, 调节 pH, 升温搅拌, 反应一定时间后, 得三聚氰胺甲醛树脂预聚物。将一定量的分散剂 SME 与明胶、研磨后的 HBCD 和蒸馏水加入烧杯中, 经过高速分散剂剪切分散得到白色乳液。将乳液倒入带有温度计、冷凝管和搅拌棒的四口瓶中, 在搅拌下加入一定量的三聚氰胺甲醛树脂预聚物, 调节 pH, 升温搅拌, 反应一定时间得到微胶囊产品^[5-10]。

1.4 微胶囊的表征

1.4.1 微胶囊化学结构分析

用岛津 AXIS-ULTRADLD 型高性能成像 X-射线光电子能谱仪对 HBCD 经微胶囊包覆前后颗粒表面所含有元素进行分析。

1.4.2 微胶囊表面形态观察

透射电子显微镜(TEM)分析: 用日本日立公司 H-7500 透射电镜对包覆前后的 HBCD 的表面形态进行观察, 观察微胶囊成囊的完整性及均匀性。

扫描电子显微镜(SEM)分析: 用日本日立公司 S4800-I 冷场发射扫描电镜对包覆前后 HBCD 的表面形态进行观察, 观察微胶囊囊壁的外观及反应条件对微胶囊成囊情况的影响。测样前先将样品的表面蒸金, 使之导电后观察微胶囊包覆前后 HBCD 的外观变化情况。

1.4.3 微胶囊热稳定性分析

热分解温度的测定: 将 1.0 g 样品加入 10 mL 玻璃试管中, 装实, 用大小适合的橡皮塞将玻璃试管盖严, 取一张刚果红试纸, 将其夹在橡皮塞和试纸管壁之间, 试纸在试管内露出的部分约 5 mm。将该试管放入硅油浴中, 以 20℃/min 速度缓慢升温, 待接近分解温度前 20℃ 时, 改以 5℃/min 升温, 试纸刚好变蓝即为样品的分解温度。

热重(TGA)分析: 热重法(Thermogravimetry Analysis, TGA)是在温度程序控制下, 测量物质质量与温度之间关系的技术。记录样品随温度或时间而发生的质量变化, 即可判定材料的裂解温度、热稳定性、成分比例、样品纯度、水分含量、还原温度及材料

的抗氧化性等特性。

1.4.4 微胶囊粒径分布测定

利用 BT-9300ST 型激光粒度仪测定 HBCD 微胶囊的粒径分布。BT-9300ST 型激光粒度仪采用精确的 Mie 散射理论和自由模式反演算法, 可以得到样品的真实粒度分布结果。

2 结果与讨论

2.1 HBCD 微胶囊化反应温度的确定

只有在适宜的反应温度下才能生成表面均匀、包覆完全的 HBCD 微胶囊, 保持其他缩聚条件不变, 考察树脂的缩聚温度对微胶囊的热分解温度的影响, 结果如图 1 所示。

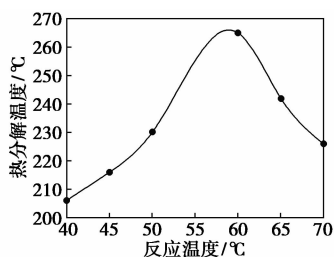


图 1 反应温度与热分解温度的关系

由图 1 可知, 当反应温度为 60℃ 时, 所得微胶囊热分解温度达到最高。综合反应温度与 HBCD 微胶囊外观影响的分析, 确定 HBCD 微胶囊包覆阶段反应温度为 60℃。

2.2 HBCD 微胶囊化反应 pH 的确定

反应体系的 pH 对三聚氰胺甲醛树脂缩聚反应速率有很大的影响。在不加入芯材的条件下, 通过改变反应体系 pH, 观测反应体系由透明到生成白色沉淀所需要的时间并用显微镜观察生成树脂颗粒的状态。结果表明, 只有当 pH 在 4.0~6.0 之间时三聚氰胺甲醛预聚物才可以析出三聚氰胺甲醛树脂颗粒。反应过程中不同 pH 对微胶囊的热分解温度同样有很大的影响, 反应 pH 对 HBCD 微胶囊热分解温度的影响如图 2 所示。

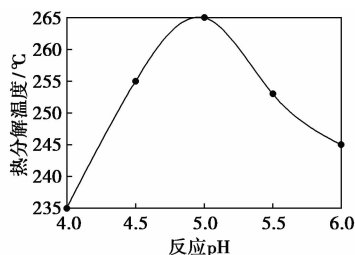


图 2 反应 pH 与热分解温度的关系

从图 2 可以看出, 随着 pH 的不断增大, HBCD

微胶囊热分解温度先增加后减少。当反应 pH 为 5 时, HBCD 微胶囊热分解温度达到最高, 因此 HBCD 微胶囊反应 pH 选择在 5。

2.3 HBCD 微胶囊芯壁材质量比的确定

保持 HBCD 加入量不变, 改变三聚氰胺甲醛预聚物加入量, 观察微胶囊的热分解温度的变化, 芯壁材质量比与 HBCD 微胶囊热分解温度的关系如图 3 所示。

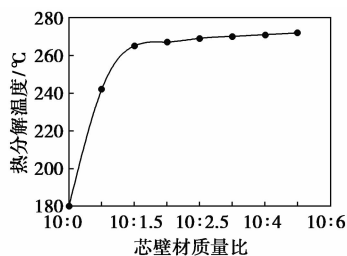


图 3 芯壁材质量比与热分解温度的关系

由图 3 可以看出, 随着芯材加入量的不断加大, HBCD 微胶囊的热分解温度不断上升。但是当芯壁材质量比达到 10:1.5 时, HBCD 微胶囊的热分解温度随着芯壁材质量比上升的趋势变的不明显。这是因为当芯壁材质量比为 10:1.5 时, 壁材三聚氰胺甲醛树脂足够将 HBCD 包覆完全, 继续增加壁材量只是增加了微胶囊壁厚, 对提高 HBCD 微胶囊热分解温度的贡献不明显。因此, 芯壁材质量比为 10:1.5 已满足 HBCD 微胶囊的需求。

2.4 HBCD 微胶囊分散剂的确定

2.4.1 不同分散剂的分散效果

将不同的表面活性剂分别用于微胶囊包覆实验中, 观察不同分散剂的分散效果, 结果如表 1 所示。

表 1 不同分散剂的分散效果

分散剂名称	分散效果	产品外观	分离情况	微胶囊成囊情况
Span-80	块状沉淀	—	—	没有微胶囊产品
Tween-80	均匀、颗粒细腻	流散性较差	较易分离	成囊效果差、热分解温度低
Ms-1	泡沫过多、沉降快	流散性较差	不易分离	微胶囊粘连现象严重
SME	均匀、颗粒细腻	流散性较好	易分离	成囊效果佳、热分解温度高
甜菜碱	泡沫过多、有沉降	流散性较差	不易分离	微胶囊粘连现象严重

由表 1 可以看出, 选择 HLB 值较低的 Span-80 作分散剂时, 由于分散剂亲水性差, 不能在水中形成

稳定的乳液, HBCD 固体颗粒只能以块状沉淀的形态沉于杯底, 不能形成微胶囊, 所以不使用 Span-80 作分散剂。两性表面活性剂甜菜碱作分散剂时, 分散体系稳定性一般, 且所制得微胶囊产品性能也一般, 但是分散剂甜菜碱的价格比其他分散剂高, 所以也不适用。

通过实验进一步考察 Tween-80、Ms-1 及 SME 的分散效果, 结果如图 4 所示。

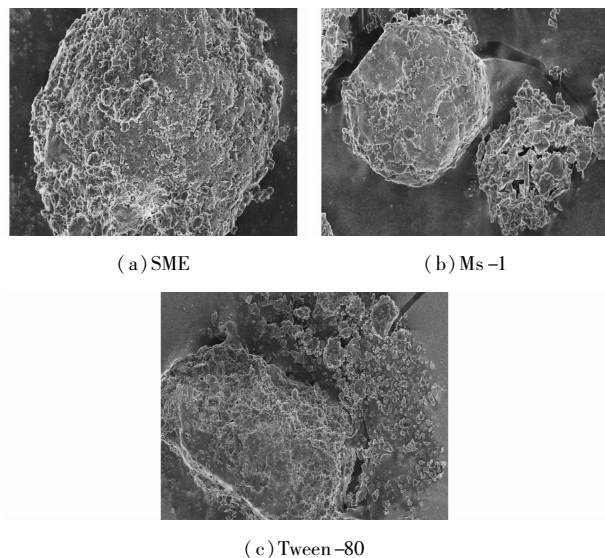


图 4 不同分散剂的分散效果扫描电镜图

从图 4 可以看出, 分散剂 SMA 的酯化物 SME 的分散效果最好。

2.5 HBCD 微胶囊粒径影响因素分析

2.5.1 分散时间对微胶囊粒径的影响

在微胶囊的制备过程中, 微胶囊的粒径大小及其分布在相当程度上取决于初始分散体系的粒径大小及分布, 芯材的分散效果直接影响着微胶囊的粒径分布。采用机械剪切力分散, 测定了不同分散时间对微胶囊粒径及分布的影响, 如图 5 所示。

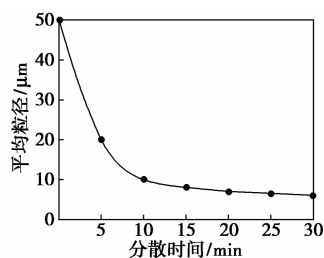


图 5 乳化时间对微胶囊粒径的影响

由图 5 可知, 分散时间越长, 微胶囊平均粒径越小, 但粒径降低至一定程度后, 继续延长搅拌速度, 平均粒径下降变的不明显。所以选择乳化时间为 15 min。

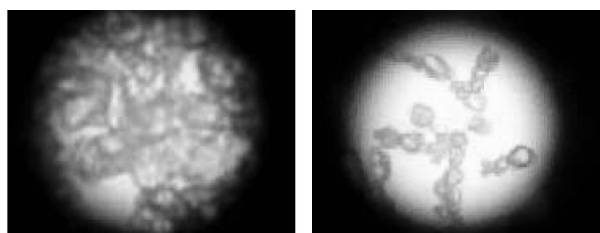
2.5.2 搅拌速率对微胶囊粒径的影响

搅拌速率对微胶囊粒径的影响如表 4 所示。

表 4 不同搅拌速率下的粒子分散状况

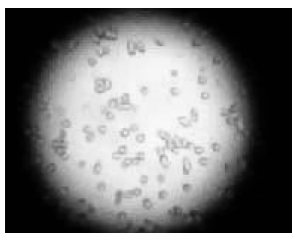
搅拌速率/($r \cdot \min^{-1}$)	搅拌情况	沉降情况	显微镜观察
100	乳液转动过慢	迅速分层	粒子聚集严重
200	乳液转动慢	分层较慢	粒子有聚集
250	乳液转动合适	轻微分层	轻微聚集
300	乳液转动合适	基本不分层	分散较好
350	乳液转动合适	基本不分层	分散很好

由表 4 可以看出,随着搅拌速率的增加,颗粒分散效果越来越好。通过显微镜观察不同转速下固体颗粒的聚集状态,进一步了解搅拌速率对固体颗粒分散效果的影响,如图 6 所示。



(a) 150 r/min

(b) 250 r/min

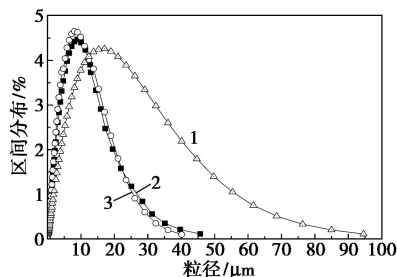


(c) 350 r/min

图 6 不同搅拌速度的显微镜照片

由图 6 可知,不同搅拌速率下颗粒的聚集情况不同,当搅拌速率为 350 r/min 时,颗粒分散效果最好。

不同的搅拌速度下的粒径分布情况如图 7 所示。



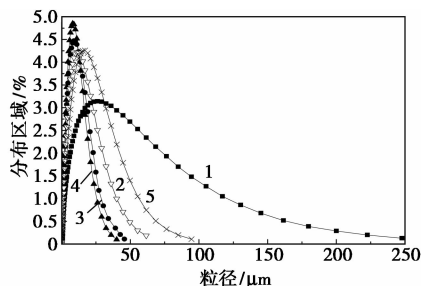
1—300 r/min; 2—350 r/min; 3—400 r/min

图 7 不同的搅拌速度对粒径分布的影响

从图 7 可以看出,当搅拌速度由 300 r/min 升至 350 r/min 后,粒径的分布区间明显变窄;当搅拌速度由 350 r/min 升至 400 r/min 后,粒径的分布区间变化不大。所以,将搅拌速度定为 350 r/min。

2.5.3 分散剂质量分数对微胶囊粒径的影响

在原位聚合法制备微胶囊过程中,分散剂对最终微胶囊的粒径尺寸和分布有较大的影响。分散剂质量分数与微胶囊粒径的关系如图 8 所示。



1—10%; 2—20%; 3—30%; 4—40%; 5—50%

图 8 分散剂质量分数对微胶囊粒径的影响

从图 8 可以看出,随着分散剂质量分数的增加,HBCD 微胶囊粒径分布也随之变窄,当分散剂质量分数达到 50% 时,HBCD 微胶囊粒径分布突然变宽。因此分散剂的质量分数选择为 30%。

2.6 微胶囊表征结果及讨论

2.6.1 X 射线光电子能谱(XPS)图谱分析

包覆前后 HBCD 的 XPS 图如图 9 所示。由图 9 中可以看出,在 HBCD 曲线中,68.8 eV 处出现的 Br_{3d} 化学位移峰在包覆后基本消失,说明 HBCD 微粒表面已经被囊材覆盖;在 M-HBCD 曲线中,398.1 eV 处出现了三聚氰胺甲醛树脂所含元素 N_{1s} 峰,说明三聚氰胺甲醛树脂包覆在 HBCD 表面。

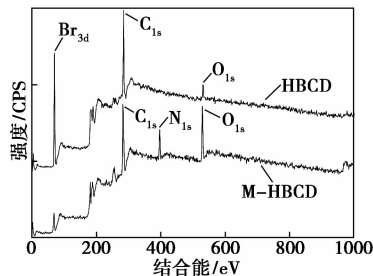


图 9 包覆前后 HBCD 的 XPS 图

2.6.2 扫描电镜图像分析

将 HBCD 及 M-HBCD(微胶囊 HBCD)表面蒸金,用日本日立公司 S4800-I 型扫描电镜对 HBCD 包覆前后表面形态进行观察,如图 10 所示。

从图 10 中可以看出,包覆前后的 HBCD 表面有明显的变化。由图 10(b)可以看出,包覆前的

HBCD 表面光滑,由图 10(a)可以看出,包覆后的颗粒表面变得粗糙,在表面有一层絮状沉积物。这是由于三聚氰胺甲醛树脂沉积在 HBCD 表面形成的。

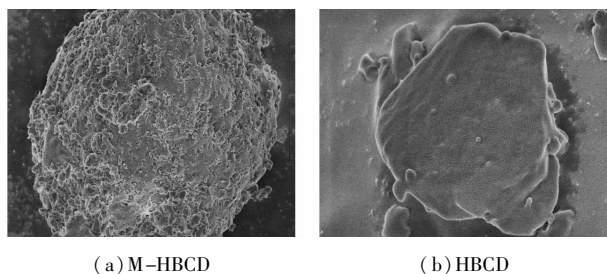


图 10 包覆前后 HBCD 的扫描电镜图

2.6.3 透射电镜图像分析

通过日本日立公司 H-7500 型透射电镜分别对 HBCD 和微胶囊 HBCD 进行观察,如图 11 所示。

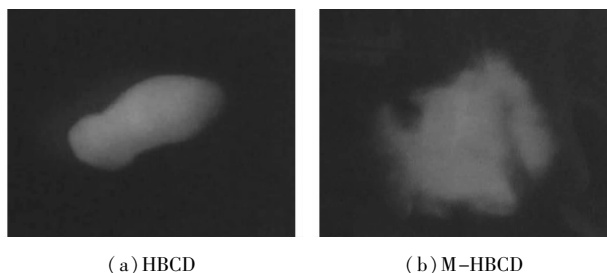


图 11 包覆前后 HBCD 透射电镜图

图 11 为 HBCD 包覆前后放大 6 万倍的显微结构照片。从图 11(a)中可以看出,样品成像清晰,包覆前的 HBCD 颗粒表面光滑,形状紧密规则。而图 11(b)中微胶囊包覆后的 HBCD 颗粒表面有一层膜状阴影,这是由于三聚氰胺甲醛树脂包覆在 HBCD 分子的表面,使其表面较包覆前松散。通过 2 张图片的对比可以看出,微胶囊 HBCD 表面囊层连续。

2.6.4 热重分析

用 WRT-2P 型热重分析仪对所制得的样品进行分析。样品在 25℃ 稳定数分钟后,开始升温,升温速度为 10℃/min,扫描区间为 0~350℃。微胶囊 HBCD 的热重分析图如图 12 所示。

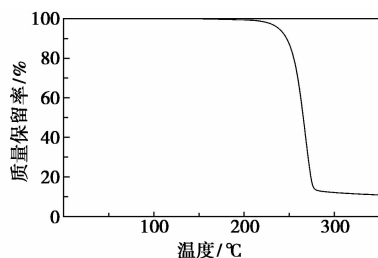


图 12 HBCD 微胶囊热重分析图

由图 12 可以看出,HBCD 微胶囊化后能够在 240℃ 下稳定存在,产品失重 < 5%,当温度到达 300℃ 时,质量损失率为 89.7%,说明微胶囊化后 HBCD 热稳定性良好,能承受 240℃ 高温。

3 结论

(1) 采用原位聚合法,用三聚氰胺甲醛树脂作微胶囊囊材,对 HBCD 进行微胶囊包覆,实验结果表明,微胶囊较佳包覆条件为:反应 pH 为 5;芯壁材质量比为 10:1.5;反应温度为 60℃;搅拌速率为 350 r/min;乳化时间为 15 min;SME 作分散剂,质量分数为 30%。

(2) 对 HBCD 微胶囊的化学结构、外部形态、热稳定性及粒径进行表征。XPS 图谱表明 HBCD 表面已经被三聚氰胺甲醛树脂包覆;利用透射电子显微镜和扫描电子显微镜观察 HBCD 微胶囊外部形态,所得图像显示微胶囊囊层连续,表面树脂颗粒分布均匀;通过热重分析仪测定微胶囊 HBCD 在室温到 240℃ 下可以稳定存在,说明微胶囊具有良好的稳定性;激光粒度分布仪测定结果显示,微胶囊 HBCD 粒径分布均匀,且平均粒径为 7.15 μm。

参考文献

- [1] 杨建伟,杨锦飞.六溴环十二烷新工艺[J].精细石油化工进展,2005,6(5):44-46.
- [2] 吕建平.微胶囊包覆在卤系阻燃剂中的应用[J].精细石油化工,1999,(3):50-51.
- [3] 吕建平,梁亚平.微胶囊包覆改善阻燃剂六溴环十二烷的热稳定性[J].高分子材料科学与工程,2007,23(5):223-226.
- [4] 王锦成,陈月辉,王海宏,等.微胶囊技术在阻燃材料中的应用进展[J].上海工程技术大学学报,2004,18(3):264-268.
- [5] Kawai, *et al.* Microcapsule and its uses; US, 7147915 [P]. 2006-12-12.
- [6] Yamada, *et al.* Microcapsule and manufacturing method thereof; US, 7025912 [P]. 2006-04-11.
- [7] Hong K, Park S. Melamine resin microcapsules containing fragrant oil; Synthesis and characterization [J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 58: 128-131.
- [8] 刘星,汪树军,刘红研.原位聚合制备三聚氰胺甲醛树脂石蜡微胶囊及性能[J].化工学报,2006,12(57):2991-2996.
- [9] Luo W J, Yang W, Jiang S, *et al.* Microencapsulation of decabromodiphenyl ether by in situ polymerization; Preparation and characterization [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, (92): 1359-1364.
- [10] Reshetnikov S I, Zubkova N S, Antonov A V, *et al.* Microencapsulated fire retardants for polyolefins [J]. Materials Chemistry and Physics, 1998, 52: 78-82. ■