

# 白度化微胶囊红磷阻燃剂的研究与制备

朱超,李惠萍\*,陈世军,胡子昭

(新疆大学精细化工重点实验室,新疆乌鲁木齐830046)

**摘要:**利用有机、无机双层包覆对红磷进行改性合成了白度化微胶囊红磷阻燃剂,考察了搅拌速度、有机包覆剂、无机包覆剂、温度、红磷粒径、水固比、pH等对合成白度化微胶囊红磷阻燃剂的影响,并测试其阻燃性能,最终确定温度、无机包覆剂、pH为影响合成反应的主要因素。通过单因素和正交实验得到合成白度化微胶囊红磷阻燃剂的最优条件。所合成的白度化微胶囊红磷阻燃剂实际具有的阻燃温度为425℃。

**关键词:**微胶囊化;红磷;阻燃剂;包覆;改性

中图分类号:TQ314.24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0116-03

## Preparation of whitening red phosphorus microcapsule flame retardant

ZHU Chao, LI Hui-ping\*, CHEN Shi-jun, HU Zi-zhao

(Key Laboratory of Fine Chemicals, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** The inorganic/organic double-coated red phosphorus microcapsules flame retardants are prepared. The effects of stirring speed, the organic coating agent, the inorganic coating agent, temperature, red phosphorus particle size, water-solid ratio, pH, and so on, on the flame retardant effect are studied. Through single factor and orthogonal experiments, the optimal synthesis condition can be obtained. The actual flame retardant temperature of the obtained double-coated red phosphorus microcapsules flame retardant can reach 425℃.

**Key words:** microencapsulation; red phosphorus; flame retardants; coating; modified

红磷是一种优良的阻燃剂,具有高效、抑烟、低毒的阻燃效果。但实际应用中存在许多弊端,如在空气中易吸潮,易氧化成剧毒的磷化氢气体,粉尘易爆炸,大量储存时因内部高热易自燃而酿成重大事故<sup>[1]</sup>。红磷作为阻燃剂只有经过表面处理后才有实际应用价值。其表面处理最有效的方法就是微胶囊化。由于微胶囊红磷阻燃剂性能优异,用途广泛,原料易得,因此受到世界各国的普遍关注。我国是世界磷资源大国,资源储藏较为丰富,红磷属于有机物,具有较低的成本优势。由于红磷的阻燃效率较高、成本低廉且不含卤素,近年来在国内市场上得到了一定应用,广泛用于多种树脂、不饱和树脂、热熔胶、橡胶、涂料等产品的阻燃。国外对作为阻燃剂的红磷的表面改性研究已有近20年的历史<sup>[2]</sup>,并取得了显著的进展,且已有商品化的微胶囊红磷供应市场<sup>[3]</sup>。Y. H. Lee等对氢氧化铝和氢氧化铝对红磷无卤阻燃环氧树脂高聚物阻燃抑烟行为进行了研究<sup>[4]</sup>,微胶囊处理方法有3种:①无机包覆。在沸水浴中加入硫酸镁、铝或锌的硫酸盐水解,再加入10%的碳酸钠溶液,调节pH,在搅拌下经过一定时间的反应形成镁、铝或锌氢氧化物包覆在细小的红

磷微粒表面而形成无机包覆,包覆颜色为灰白色。②有机包覆。利用三聚氰胺、甲醛在一定条件下合成密胺树脂,与红磷反应,使其包覆在红磷表面形成有机包覆。或可用脲醛树脂对其包覆成有机包覆。其包覆颜色为浅粉色透明。③有机、无机包覆。可利用上述方法先进性无机包覆,再进行有机包覆,只是要严格控制其反应条件,使无机、有机包覆按其反应机理进行,把两者结合起来<sup>[5]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

主要试剂及仪器分别如表1、表2所示。

表1 主要试剂

试剂	纯度	生产厂家
赤磷	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
三聚氰胺	分析纯	天津市光复精细化工研究所
无水硫酸镁	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
甲醛溶液(37%)	分析纯	汕头市西陇化工厂有限公司
氯化钠	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
分散剂	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
渗透剂 T		实验室常用

收稿日期:2014-10-10

作者简介:朱超(1989-),男,硕士生,主要从事阻燃剂、阻燃涂料研究工作,365860041@qq.com;李惠萍(1962-),女,硕士生,副教授,主要从事阻燃剂、阻燃涂料、减阻剂研究工作,通讯联系人,779208628@qq.com。

表2 主要仪器

仪器	型号	生产厂家
分析天平	TP-1102 型	北京赛多利斯仪器系统有限公司
数显式高速搅拌机	GJ-2S 型	青岛海通达专用仪器厂
干燥箱	GJ-2S 型	青岛海通达专用仪器厂
热失重仪	TGA/DSC	METTLER-TOLEDO 公司

## 1.2 白度化微胶囊红磷阻燃剂的制备

将一定量的红磷进行湿法研磨后加入 250 mL 三口烧瓶中,按一定配比加入分散剂和渗透剂,加热并开始搅拌,进行进一步的乳化切割使分散更加均匀,转速为 1 500 r/min。再加入一定量的  $MgSO_4$ ,滴加 10%  $NaCO_3$  调节 pH 到 6~7,开始升温,沸水浴加热,然后降温至 70℃ 左右。在 100 mL 的三口烧瓶中加入一定配比的三聚氰胺和甲醛,用 5% 的  $NaOH$  溶液调节 pH,加热到 60℃ 恒温下反应。整个反应在高速搅拌下进行,确保预聚物分散均匀。在浅灰色的溶液中加入密胺甲醛预聚物,浓盐酸调节 pH 至 4~8,70~75℃ 恒温反应 2~2.5 h。经冷却、水洗、真空抽滤、烘箱干燥得到流动性好的浅灰色的微胶囊红磷阻燃剂。正交实验因素水平表如表 3 所示。

表3 正交实验因素水平表

水平	研磨时间 (A)/min	m(红磷):m(硫酸镁) (B)	反应温度(C)/ ℃	pH(D)
1	10	20:1	60	4.0
2	15	10:1	75	5.5
3	20	5:1	85	6.0

## 1.3 性能测试

**着火点及阻燃性能测试:**利用 TGA 热失重分析仪对包覆前后的红磷阻燃剂进行测试<sup>[6]</sup>,称取 5~10 mg 样品,温度为 25~800℃,升温速率为 10℃/min,氮气为保护气,流速为 5 mL/min。

**氧化性测试:**准确称取 10.00 g 红磷样品悬浮于含 200 mL 水的三口烧瓶中,将此溶液加热至沸腾,过滤并弃去初始滤液,向 100 mL 该滤液中加入 10.00 g 分析纯氯化钠,溶解后用标准氢氧化钠溶液滴定溶液中因氧化而形成的含氧酸,以每克红磷消耗的氢氧化钠的毫克数来表示其抗氧化性能。

**颗粒形貌:**观测红磷在包覆前后的外貌,分析其颗粒外貌。

**吸湿性测试:**参照日本的 NDS K4818207 测试法<sup>[7]</sup>,准确称取 2.00 g 红磷样品均匀分散于称量瓶中,将其放入 30℃ 并放有 18.6% 硫酸溶液的密闭干燥箱中(相对湿度为 90%),放置 10 d 后称重,计算

红磷增加的质量,以每克红磷平均每天增重的百分比来表示吸湿性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 着火点与阻燃性能的测试

由 TGA 热失重分析仪测试的样品在其质量的变化曲线出现 1 个巨大的峰或转折就有样品发生反应或分解,对于微胶囊红磷就达到了其着火点,如图 1 所示。

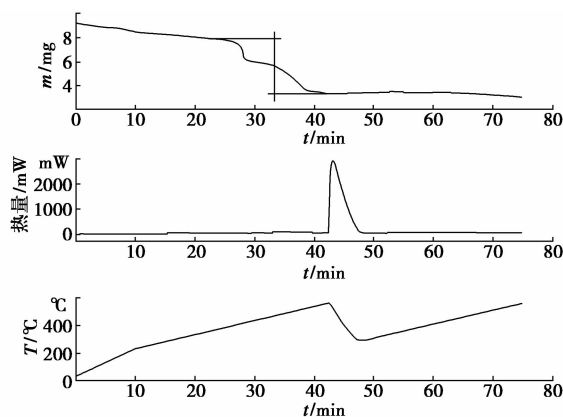


图1 白度化微胶囊红磷的 TGA 图

由图 1 可以看到,包覆红磷(MRP)存在 385~422℃(第 1 失重阶段)、450~500℃(第 2 失重阶段),MRP 在 388℃ 左右有轻微失重现象(约失重 10%),这是包覆层缓慢分解所致,温度在 425℃ 有一剧烈失重说明此时红磷开始燃烧,即达到红磷(MRP)的着火点,而热量和温度变化曲线也按照反应的进行有对应的变化。由于未包覆的红磷着火点在 200℃ 左右,包覆后红磷的着火点显著提高,在最优化条件下得到的样品的正交实验如表 4 所示。

表4 正交实验

实验号	因素				着火点/ ℃
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	400
2	1	2	2	2	425
3	1	3	3	3	395
4	2	1	2	3	418
5	2	2	3	1	416
6	2	3	1	2	421
7	3	1	3	2	417
8	3	2	1	3	410
9	3	3	2	1	406
K1	1220	1235	1231	1222	
K2	1255	1258	1249	1263	
K3	1233	1222	1228	1223	
优化水平	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	
极差 R	35	36	21	41	
影响次序	3	2	4	1	

由表 4 可知,有机包覆反应时的 pH 对合成实验影响最重要,其次是无机包覆剂的加入量,然后是红磷颗粒粒径,最后是反应温度,所取的最优组为 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>。

## 2.2 性能测试结果

红磷的性能测试结果如表 5 所示。

表 5 性能测试结果

红磷产品	吸湿性/%	氧化性/[mg(g·h) <sup>-1</sup> ]	颜色
未包覆的红磷	4.54	52.5	紫红
包覆不完全红磷	1.68	—	粉红
白度化红磷	0.149	0.132	灰白

由表 5 可以看出,经白度化的微胶囊红磷不仅颜色由紫红变为灰白,而且各种物性也发生很大的变化,其稳定性有了一定的提高。吸湿性变小,抗氧化性增强,耐候性增强,产品更具稳定性。

## 2.3 红磷的外貌变化

红磷的外观形貌分别如图 2、图 3 所示。



图 2 未包覆的红磷

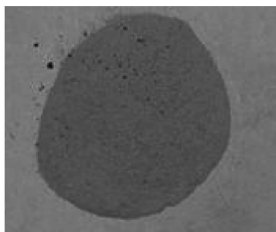


图 3 白度化红磷

由图 2 可见,未包覆的红磷颜色呈深紫色,流动性很差,而且结构各异,没有稳定的形状,很难直接作为阻燃材料在工业上投入应用,作为未包覆的红磷会释放大量的 PH<sub>3</sub> 气体,容易吸附发散在周围空气中的水分和氧气形成磷酸,且释放磷化氢有毒气体不能作为工业用品。如果将普通红磷微胶囊化,则可从根本上改善上述缺点,阻燃剂的用量也大大减少,热稳定性、相容性、阻燃性和机械性能都有所提高。包覆后的红磷产品为细微近于白色的粉末,不但具有微胶囊红磷阻燃剂的性能和用途,还具有更好的热稳定性和水解稳定性。经过包覆的红磷如图 3 所示。由图 3 可以明显看出,经包覆后的微胶囊化红磷比未包覆的红磷在外观上有很大的改观,

呈现出细致均匀的分散,有一定的固定形态分散成均匀的细小颗粒状,颜色为灰白色,表面包裹着一层透明细腻的膜。包覆后的红磷阻燃剂流动性能极好,均匀的分散颗粒使其能和塑料、高分子材料分散均匀,流动性好,具有良好的相容性。

## 3 结论

(1) 正交实验结果表明,在 1 500 r/min 的转速下湿法研磨 15 min,水固比(质量)为 15:1,红磷与水的质量比为 1:15,硫酸镁与红磷的质量比为 10:1,三聚氰胺与甲醛的体积比为 1:3,硫酸镁与三聚氰胺的质量比为 1:1.6。其有机包覆反应的条件为:在 75℃ 的恒温水浴下,pH 为 5.5,有机反应 2.5 h,该条件下最有利于合成产品。

(2) 以得到的产品作为阻燃剂进行热重测试分析,主要参数着火点随着其包覆的完全程度而发生变化,包覆的越完全阻燃效果越好,即红磷阻燃剂的着火点越高,流动性也随之增加,得到的产品着火点为 425℃。

(3) 在所选的配方下所合成的白度化微胶囊由原来的紫红色变为灰白色。

(4) 经微胶囊改性后的白度化红磷不易吸湿,抗氧化性增强,流动性增强,分散性更好,耐候性增强。

## 参考文献

- [1] 舒均杰,易思红. 微胶囊红磷阻燃剂的研究进展[J]. 无机盐工业,2009,41(1):5-7.
- [2] Smaranda Iliescu, Leire Zubizarreta, Nicoleta Plesu, *et al.* Polymers containing phosphorus groups and polyethers: From synthesis to application[J]. Chemistry Central Journal, 2012, 6(1): 19-24.
- [3] Yin H Q, Yuan D D, Cai X F. Red phosphorus acts as second acid source to form a novel intumescent-contractive flame-retardant system on ABS[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(1): 12-15.
- [4] Wang H T, Meng X F, Wen B. A simple route for the preparation of red phosphorus microcapsule with fine particle distribution[J]. Materials Letters, 2008, 62(1): 3745-3747.
- [5] 李东发,李晓增. 包覆条件对微胶囊红磷白度化的探讨[J]. 中国高新技术企业, 2011, (25): 52-57.
- [6] Zhao Y J, Zhou W, Huang X. A novel approach for preparing red phosphorus microcapsule by hydrothermal method[J]. International Journal of Chemistry, 2010, 2(2): 173-178.
- [7] 李碧英,张帆,彭波. 白度化微胶囊红磷阻燃剂的制备及其应用[J]. 塑料科技, 2007, 35(9): 100-104.
- [8] Chen X L, Jiao C M. Study on flame Retardance of co-microencapsulated ammonium polyphosphate and pentaerythritol in polypropylene[J]. Journal of Fire Sciences, 2010, 28(6): 509-521.
- [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(7): 1359-1364. ■