

引用格式:吴灿,史翎.具有反应活性的聚磷酸铵微胶囊的制备及应用[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(5):23-30.

WU Can, SHI Ling. Preparation and application of reactive ammonium polyphosphate microcapsules[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(5): 23-30.

# 具有反应活性的聚磷酸铵微胶囊的制备及应用

吴 灿 史 翎\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:**设计并制备了以聚磷酸铵(APP)为芯材,铝溶胶及 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷为壳层的聚磷酸铵微胶囊(MAPP);将MAPP与三聚氰胺(MEL)和季戊四醇(PER)添加到环氧树脂(E-51)基体中,制备了阻燃环氧树脂EP/MAPP。MAPP表面的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒可参与陶瓷化反应,提高阻燃性能,并且其表面的氨基可与环氧树脂交联一体化,将MAPP粒子固定在交联体系中,解决APP易水解迁移的问题。测试结果表明:当MAPP的添加量为21份(每100份环氧树脂中MAPP的添加量,质量单位)、MEL和PER的添加量均为7份时,EP/MAPP的阻燃性能可达V-0级别,极限氧指数(LOI)达30.6%,且与EP/APP相比,EP/MAPP的力学性能得到了极大的提升,残炭率与残炭形貌均较优。

**关键词:**聚磷酸铵;微胶囊化;阻燃

**中图分类号:**TQ314.248 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.05.004

## 引 言

聚磷酸铵(APP)是一种新型的无卤膨胀型阻燃剂,由于毒性低、阻燃性能优异,近年来被广泛应用于阻燃聚丙烯等聚合物的阻燃研究以及防火涂料和建筑外墙保温材料领域<sup>[1-3]</sup>,也可用于生产干粉灭火剂以对煤田、森林等进行大面积灭火<sup>[4]</sup>。

APP分子链为高聚合度的铵盐结构,结构及组成的缺陷导致其具有分解温度较低、耐水性较差等缺点。此外APP分子链结构极性较强,而聚烯烃类材料大多为非极性聚合物,在应用于聚合物时存在相容性较差等问题,如长时间放置在潮湿环境中时APP会从聚合物体系中迁移、析出,出现“返霜”现象<sup>[5-7]</sup>。因此需要对APP进行表面处理以改善其耐水性及相容性。目前APP的改性方法主要为硅烷偶联剂接枝改性和微胶囊包覆。

环氧树脂是一种性能优异的热固性材料,然而

其极限氧指数(LOI)却比较低,纯的环氧树脂极限氧指数只有23%左右,属于易燃材料<sup>[8-10]</sup>。在将阻燃剂添加至体系中时,由于阻燃剂与树脂的界面相容性问题,会导致体系力学性能急剧下降。考虑到以上问题,本文合成制备了一种微胶囊化聚磷酸铵,其内壳层为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,可与APP协同阻燃生成陶瓷化阻燃隔热层;外壳层接枝的有机链可与环氧树脂反应交联,以解决APP迁移及与环氧树脂相容性差的问题。通过添加聚磷酸铵/三聚氰胺/季戊四醇(APP/MEL/PER)膨胀阻燃体系,采用3个温度梯度对环氧树脂进行固化,制备阻燃环氧树脂复合材料,并研究了其阻燃及力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚磷酸铵(Ⅱ型, $n > 1000$ ),杭州捷尔思阻燃化工有限公司;铝溶胶,淄博金琪化工科技有限公司; $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),上海麦克林生化科技有限公司;双酚A型缩水甘油醚,E-51,环氧值0.51,巴陵石化有限责任公司;聚醚胺,D230,分子量约为230,亨斯迈先进化工材料(广东)有限公司;三聚氰胺(MEL),季戊四醇(PER),山东泰星新材料股份有限公司。

收稿日期:2019-03-11

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0302105)

第一作者:男,1990年生,硕士生

\*通信联系人

E-mail: shiling@mail.buct.edu.cn

1.2 结构模型设计

根据聚合物的结构及固化交联反应特点,设计了外带氨基基团的双壳层聚磷酸铵微胶囊。内壳层通过铝溶胶颗粒的原位自组装形成一层致密的无机囊材阻水层,该阻水层可有效改善 APP 的耐水性问题。外壳层是在无机囊材阻水层外接枝具有反应活性的氨基基团,可有效改善与聚合物的界面相容性,提升力学性能;并且所带的反应基团可以参与环氧树脂的固化交联反应,与聚合物交联一体化,将 APP 粒子锚定在交联网络中,减少“返霜”现象。微胶囊制备反应机理如图 1 所示。

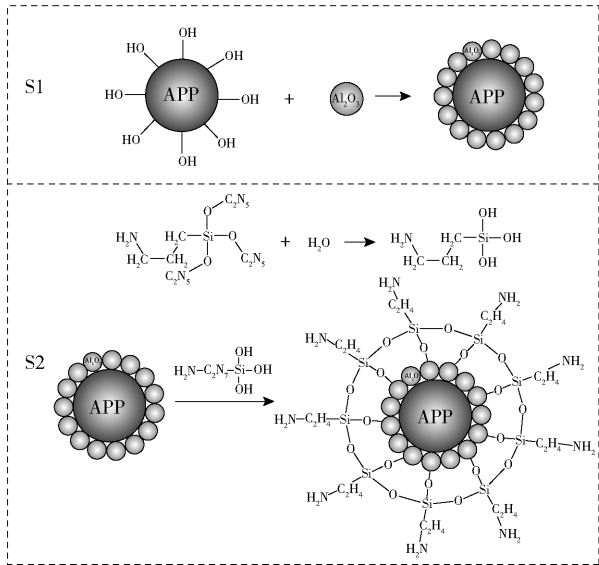


图1 APP 微胶囊化反应原理图

Fig.1 Schematic reaction mechanism of microencapsulation of APP

1.3 试样制备

1.3.1 Al-APP

将 50 g APP 分散于 200 mL 无水乙醇中,在 40 ℃ 条件下,将 30 g 铝溶胶滴加至反应体系中,继续反应 4 h,经离心洗涤后得到阻水壳层微胶囊化聚磷酸铵 (Al-APP)。

1.3.2 微胶囊化聚磷酸铵 (MAPP)

将 Al-APP 用 200 mL 无水乙醇分散,升温至 50 ℃,将 10 g γ-氨基三乙氧基硅烷与 4.7 g 氨水分别以 1 滴/s 的速度滴加至反应体系中。待滴加完毕后,反应 5 h。反应结束后将反应产物离心、洗涤,重复 3 次后 80 ℃ 烘干,制得疏水阻水双层结构微胶囊化聚磷酸铵 (MAPP)。

1.3.3 环氧复合材料

取适量环氧树脂 E-51 在 60 ℃ 下预热 10 min

后,加入 APP/MAPP 并充分混合。加入一定比例的 PER 和 MEL,最后加入环氧树脂固化剂 D230,混合均匀后倒入模具内。按照 80 ℃/2 h + 100 ℃/2 h + 125 ℃/4 h 进行热固化处理,最终冷却得到环氧树脂复合材料。复合材料的配方见表 1。

表 1 环氧树脂复合材料配方

Table 1 Formulation of the EP composites

样品名称	m/g						
	E-51	D230	APP	MAPP	MEL	PER	1010
EP	100	30					
EP/APP	100	30	21		7	7	0.5
EP/MAPP	100	30		21	7	7	0.5

1.4 测试与表征

傅里叶红外变换 (FT-IR) 表征 采用德国 Bruker 公司的 ALPHA-C 型傅里叶红外光谱仪,通过溴化钾压片法对 APP、Al-APP 及 MAPP 中所含的基团进行检测,波数范围 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>。

元素分析 (XPS) 采用美国 ThermoFisher Scientific 公司的 ESCALAB 250 型元素分析仪对 APP、Al-APP 及 MAPP 进行元素分析,选用 150 W Al Kα 辐射器。

扫描电子显微镜 (SEM) 表征 采用日本电子公司的 JSM7800F 型扫描电子显微镜观察 APP、Al-APP 及 MAPP 的微观形貌,加速电压 10 kV。

静态水接触角测试 采用德国 Dataphysics 公司的 OCA 15EC 型接触角测量仪对微胶囊化前后 APP 的亲水性变化进行表征。

热失重分析 (TGA) 采用美国 TA 公司的 Q50 型热失重分析仪对 EP、EP/APP 及 EP/MAPP 复合材料的热分解性能进行测试,N<sub>2</sub> 气氛,流速 60 mL/min,升温速率 10 ℃/min。

极限氧指数测试 采用南京市江宁分析仪器厂的 JF-3 型氧指数测定仪,按照 GB/T 2406—2009 中的方法进行测试,样品尺寸 100 mm × 6.5 mm × 3 mm。

垂直燃烧 (UL-94) 测试 使用南京江宁分析仪器厂的 CFZ-6 型垂直燃烧仪,根据 GB/T2408—1996 进行测试,样条尺寸 100 mm × 13 mm × 3 mm。

拉伸性能测试 采用 MTS 工业系统有限公司的 CMT4204 万能材料试验机,根据 GB/T 1040—2006 制作样条并进行测试。

动态热机械 (DMA) 分析 采用 TA Instrument

Q800 DMA 分析仪测试不同温度下样品的动态力学性能,试样尺寸 30 mm×6 mm×1 mm,频率 1 Hz,温度范围 0~130 ℃,升温速率 3 ℃/min,液氮制冷。

2 结果与讨论

2.1 APP、Al-APP 及 MAPP 的红外谱图变化

APP、Al-APP 及 MAPP 的红外谱图如图 2 所示。可以看出,APP 的主要吸收峰有 P=O(1 248 cm<sup>-1</sup>)、P—O 对称伸缩振动(1 059 cm<sup>-1</sup>)与 P—O 不对称伸缩振动(880 cm<sup>-1</sup>),3 300~2 800 cm<sup>-1</sup> 范围内为 APP 的 N—H 吸收峰<sup>[8]</sup>。对于 MAPP,在 1 625 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰来自于接枝在 MAPP 表面氨基的 N—H 伸缩振动吸收峰。另外,在 MAPP 的红外谱图上并没有显示出一Si—(OCH<sub>3</sub>)基团中的 C—H 伸缩振动,说明在接枝过程中 APP 的羟基与水解之后的 Si—OH 发生了化学反应;而在 3 391 cm<sup>-1</sup>左右新增了 1 个特征峰,这是水解后 Si—OH 的吸收峰<sup>[11-12]</sup>。因此,可以证明氨基成功地接枝在 APP 表面。

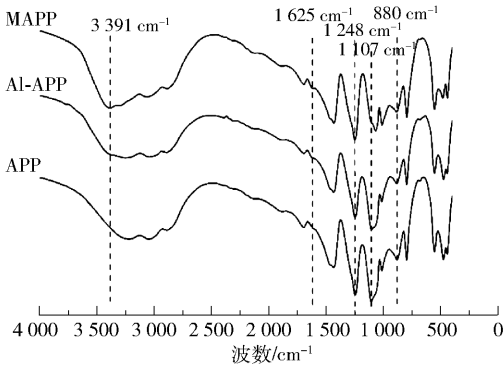


图2 APP、Al-APP 及 MAPP 的 FT-IR 谱图  
Fig.2 FT-IR spectra of APP, Al-APP and MAPP

2.2 APP、Al-APP 及 MAPP 的表面元素组成

为了进一步探究无机囊材阻水层及硅烷偶联剂是否成功微胶囊化 APP,使用 XPS 分析 APP、Al-APP 和 MAPP 的表面组成。APP 和 MAPP 的 XPS 谱图如图 3 所示。

可以看出,位于 134.7、191.8、286.2、400.7 和 533.1 eV 的峰分别对应 APP 的 P 2p、P 2s、C 1s、N 1s 和 O 1s。对于 Al-APP,上述峰仍然存在,但相对强度发生了变化,同时出现了两个新峰(73.9 eV, Al 2p; 117.5 eV, Al 2s),这来源于 Al-APP 表面上的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒,说明 Al 元素成功包覆在 APP 表面。对于 MAPP,P、N 元素的峰几乎完全消失,同时以 400.4 eV 为中心的 N 1s 峰的强度稍有增强,这源自

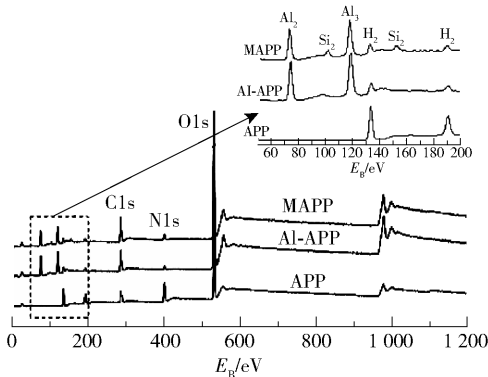


图3 APP、Al-APP 及 MAPP 的 XPS 谱图  
Fig.3 XPS survey spectra of APP and its microencapsulation samples

MAPP 表面上 NH<sub>2</sub> 中的氮元素;101.7 eV 和 153.1 eV 处新增的吸收峰来自 Si 2p 及 Si 2s;此外,以 284.7 eV 为中心的 C 1s 峰强度大大增加,这是由 MAPP 表面接枝的碳链引起的。XPS 结果表明,与 APP 相比,MAPP 的表面元素组成因接枝而发生变化。XPS 检测的 APP 及 MAPP 的表面元素定量分析结果如表 2 所示。与 APP 相比,Al-APP 中 Al 元素含量上升,达到了 30.48%;MAPP 中 Si 元素含量为 1.33%;APP 表面的 N 元素含量为 23.99%,铝溶胶包覆的 Al-APP 中 N 元素含量为 1.53%,再经硅烷偶联剂处理后(即 MAPP)表面 N 元素含量为 2.81%,因此 N 元素含量总体表现为先下降后上升。分析结果表明,Al-APP 成功包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,MAPP 表面接枝了可参与环氧树脂固化反应的 NH<sub>2</sub> 基团,实现了 APP 的双壳层微胶囊化。

表 2 APP、Al-APP 及 MAPP 的表面元素含量

Table 2 Surface elemental composition of APP and its microencapsulation samples

样品名称	质量分数/%					
	P	N	O	C	Al	Si
APP	25.82	23.99	38.57	11.62	0	0
Al-APP	3.38	1.53	48.14	16.46	30.48	0
MAPP	2.85	2.81	44.95	21.66	26.39	1.33

2.3 APP、Al-APP 及 MAPP 的表面微观形貌

为了更直观地观察 APP 的微胶囊化效果,对微胶囊化 APP 进行 SEM 表征,表征结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,APP 表面随着微胶囊化而表现出明显的变化,但 APP 及 MAPP 的平均直径几乎均分布在 15~20 μm 范围内。在图 4(a)中还注意



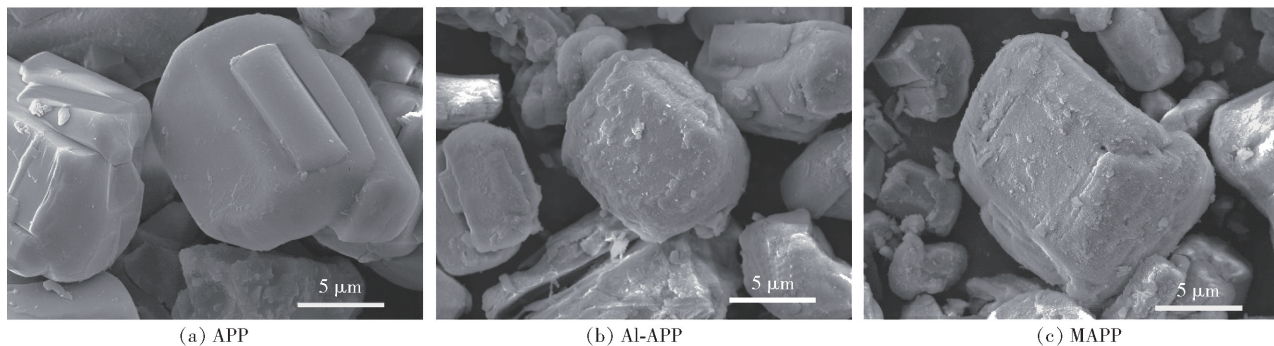


图4 APP、Al-APP 及 MAPP 的表面形貌图

Fig.4 SEM micrographs of APP, Al-APP and MAPP

到,纯 APP 的表面是比较光滑和规则的。用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  阻水壳层及硅烷偶联剂进行微胶囊化后, MAPP 的表面出现大量的颗粒,表面粗糙度的增加表明存在包覆层,且包覆结构较为致密;另外从图 4 中可以看出,包覆产物中自聚颗粒较少,几乎没有团聚现象,因而包覆层可以起到很好的阻水作用。SEM 的观察结果与 FT-IR 和 XPS 结果相结合,证实了 APP 的微胶囊化。

## 2.4 APP、Al-APP 及 MAPP 的耐水性

如图 5 所示,原始 APP 的接触角仅为  $7.8^\circ$ ,说明 APP 表面的极性较强,从而表现为较小的接触角;Al-APP 的水接触角为  $27^\circ$ ,当水滴与 Al-APP 接触时会被 APP 表面的一层阻水层阻隔,难以与 APP 接触,因此造成接触角的增大;MAPP 的接触角可达  $77^\circ$ ,这是因为 MAPP 表面接枝的分子链可有效提升 MAPP 的耐水性,使得包覆结构更加致密,从而进一步提升其接触角。

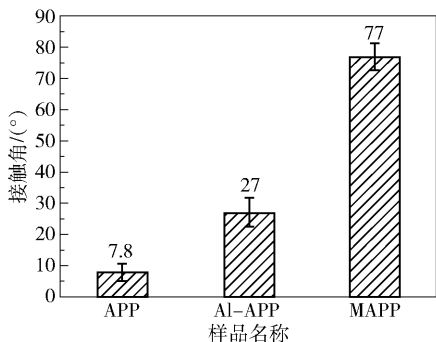


图5 APP、Al-APP 及 MAPP 的接触角

Fig.5 Water contact angle on the surfaces of APP, Al-APP and MAPP

## 2.5 环氧树脂复合材料固化的红外追踪

为观察环氧树脂固化过程中官能团的变化情况,测试了固化过程中环氧树脂的红外谱图,如图 6 所示。

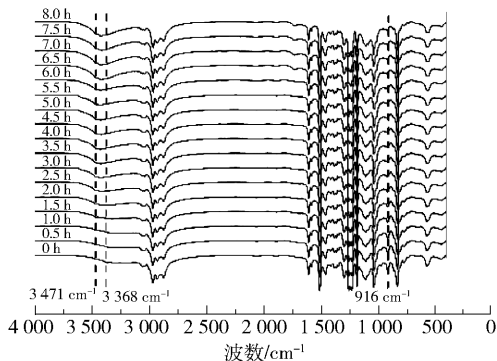


图6 不同固化时间的 EP/MAPP 环氧树脂红外光谱分析图

Fig.6 Infrared spectra of EP/MAPP after different curing times

从图 6 可以看出,  $916\text{ cm}^{-1}$ 、 $3368\text{ cm}^{-1}$  及  $3471\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为环氧官能团、氨基中的 N—H 以及环氧主链中羟基的吸收峰。随着固化时间的延长,环氧的吸收峰强度逐渐减弱,说明随着固化的进行,环氧官能团的数量也在逐渐减少。定量分析显示前期固化速率较快,在 4 h 后固化速率逐渐趋于平缓。这是因为刚开始时体系中氨基含量较大,加热会使大量的键发生断裂,固化得以迅速进行;但随着固化时间的延长,体系中氨基的含量越来越低,固化速率变慢,固化程度逐渐趋于稳定。从图 6 中还可以看出,开始时位于  $3471\text{ cm}^{-1}$  处的羟基的吸收峰强度较弱,而氨基中 N—H 的吸收峰强度较强,随着固化时间的延长,羟基的吸收峰强度逐渐增强, N—H 的吸收峰强度逐渐减弱,说明固化体系中羟基的量逐渐增加,而 N—H 量逐渐减少,与之前环氧吸收峰的结果相对应。

## 2.6 环氧树脂复合材料的热稳定性

采用 TGA 研究了 EP 和所制备阻燃环氧树脂材料的热性能,结果如图 7 所示。

图 7 显示了 EP 复合材料的热失重及热失重速

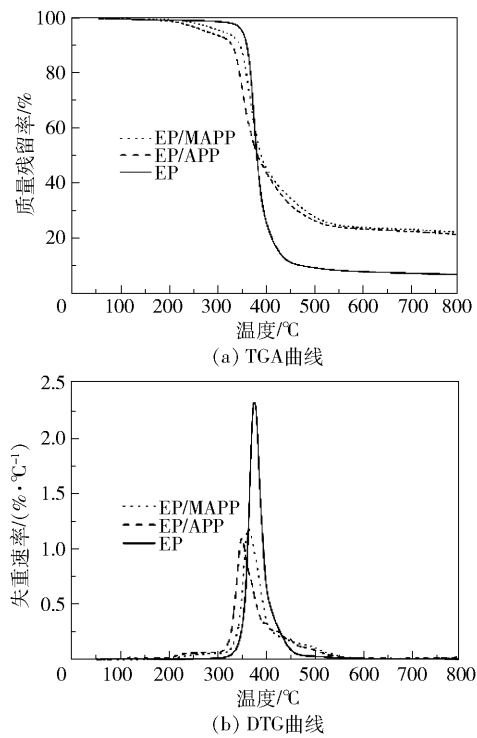


图 7 EP 及阻燃 EP 的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 7 TGA and DTG curves of EP and flame retardant EP in a N<sub>2</sub> atmosphere

率曲线,详细数据列于表 3 中。N<sub>2</sub>气氛下 EP 只有 1 个失重台阶,开始于约 350 ℃并结束于 500 ℃。对于 EP/APP 和 EP/MAPP,由于膨胀型阻燃剂的热分解,与 EP 相比,添加阻燃剂显著降低了初始分解温度。这是因为阻燃 EP 复合材料中含有膨胀阻燃剂,膨胀阻燃剂在该温度范围内发挥作用,释放出氨气及水蒸气等不可燃气体。EP/MAPP 的热分解过程类似于 EP/APP 的热分解过程,但当温度超过 230 ℃时,EP/MAPP 复合材料较 EP/APP 及 EP 更加稳定。这是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会在高温下形成陶瓷层<sup>[13-14]</sup>,该陶瓷层可有效阻止气体与热量的释放,从而降低 EP/MAPP 的热释放速率;并且经过微胶囊化之后的 MAPP 应用于 EP 时,树脂的热失重速率明显降低。

从表 3 中 EP/APP 和 EP/MAPP 复合材料的 TGA 测试数据可知,EP/APP 和 EP/MAPP 复合材料的  $T_{5\%}$  (失重 5% 时的温度) 分别在 280 ℃和 319 ℃,而 EP 的  $T_{5\%}$  在 350 ℃,这是因为膨胀型阻燃剂的降解温度较 EP 低,此阶段会出现由膨胀阻燃体系降解导致的失重;当热失重为 50% 时,EP 对应的失重温度  $T_{50\%}$  为 380 ℃,而 EP/APP 和 EP/MAPP 分别对应 382 ℃和 389 ℃,均高于 EP,这是因为膨胀型阻燃

剂会与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协同阻燃,减少热量的释放。EP/MAPP 的 800 ℃ 残炭量比 EP 和 EP/APP 样品分别高 15.71% 和 1.1%,表明 MAPP 存在于复合材料中的交联网络对热稳定性的增强作用可以减缓向聚合物的热传递,从而延迟复合材料的失重<sup>[15]</sup>。因此,EP/MAPP 复合材料的热稳定性明显优于 EP/APP。

表 3 纯 EP 及阻燃 EP 的 TGA 测试数据

Table 3 TGA data of EP composites with APP and MAPP

样品名称	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	800 ℃ 残炭量/%
EP	350.26	380.01	374.05	6.72
EP/APP	280.00	382.26	348.34	21.33
EP/MAPP	319.57	389.86	362.60	22.43

$T_{\text{max}}$  为最大热失重速率对应的失重温度。

2.7 环氧树脂复合材料的阻燃性能及力学性能

将 EP、APP/MAPP、PER、MEL 和抗氧剂 1010 按照表 1 配料并制成样条,测试其阻燃性能及力学性能,结果如表 4 所示。

表 4 EP 及 EP 复合材料的阻燃性能及力学性能

Table 4 Flame retardant performance and mechanical properties of EP and EP flame retardant composites

样品名称	LOI/%	UL-94	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%
EP	23.3	N-R	65.27	18.25
EP/APP	28.4	V-0	33.84	7.36
EP/MAPP	30.6	V-0	43.03	11.76

从表 4 测试结果可以看出,经过包覆的阻燃剂阻燃效果在一定程度上得到了提高。经过包覆,EP/APP 体系的 LOI 由原来的 28.4% 提高到 30.6%,阻燃效果略微提高;垂直燃烧测试结果表明包覆前后体系均为 V-0 阻燃级别,但极限氧指数有所改善。这是因为针对 APP 进行改性的微胶囊结构可在高温下生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,高分子材料燃烧时会形成由铝、氮、磷等元素组成的陶瓷层,这层陶瓷层会增强凝聚相阻燃效果;同时由于表面有机化处理,MAPP 可参与环氧树脂的交联固化,提升了 APP 与树脂的相容性,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别从 33.84 MPa 和 7.36% 提高至 43.03 MPa 和 11.76%。

使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 APP 进行微胶囊化,一是可以提高包覆致密性,二是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 本身也可以作为一种阻燃剂。而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微胶囊在起到阻水作用的同时还可

以与 APP 一起达到协同阻燃的目的,在阻燃环氧树脂中起到陶瓷化阻燃的效果,因此,EP/MAPP 的阻燃效果明显提高。此外,接枝在表面氨基中的活泼氢与环氧进行加氢开环,从而与环氧键固化形成化学键(固化机理如图 8 所示),增强了 APP 在体系中与聚合物的相容性,解决了 APP 易迁移和析出的问题,因此相比于 EP/APP,EP/MAPP 的力学性能也相应得到改善。

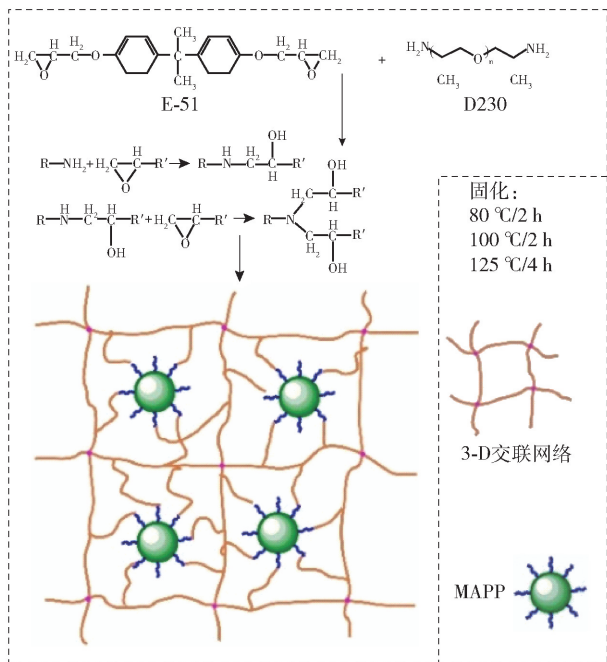


图 8 MAPP 在环氧树脂中的交联网络示意图

Fig. 8 Schematic illustration of the formation of a 3D-crosslinking network in the EP/MAPP composites

## 2.8 环氧树脂复合材料的 DMA 性能

通过 DMA 测试 EP、EP/APP 及 EP/MAPP 在不同温度下的模量和玻璃化转变温度  $T_g$ , 测试结果如表 5 和图 9 所示。

由表 5 和图 9 可知, EP、EP/APP、EP/MAPP 的  $T_g$  分别为 100.45 °C、97.31 °C、97.45 °C, 表明在添加了阻燃剂后材料的  $T_g$  略有下降。3 种材料在 0 °C 的模量分别为 2 678.7 MPa、2 737.1 MPa、2 746.2 MPa, 加入阻燃剂后材料的模量稍有提升。对于 EP/MAPP, 因为 MAPP 表面的氨基可参与体系的交联, 使交联密度上升, 从而引起模量的升高。随着温度的上升, 3 种材料的模量出现下降, 以 EP 下降的幅度最大, EP/MAPP 下降的幅度最小, 说明在较高温度下 EP/MAPP 复合材料仍可保持较高的强度而不损失其力学性能。这是因为 MAPP 表面的氨基与 EP 固化交联, 将 APP 分子固定在交联网络中, 导致

分子链及 APP 分子难以运动, 因而刚性较大。

表 5 EP、EP/APP 及 EP/MAPP 的 DMA 测试结果

Table 5 Thermal data for DMA for EP and EP composites

样品名称	$T_g/^\circ\text{C}$	模量/MPa	
		0 °C	75 °C
EP	100.45	2 678.7	1 865.2
EP/APP	97.31	2 737.1	2 133.6
EP/MAPP	97.45	2 746.2	2 334.5

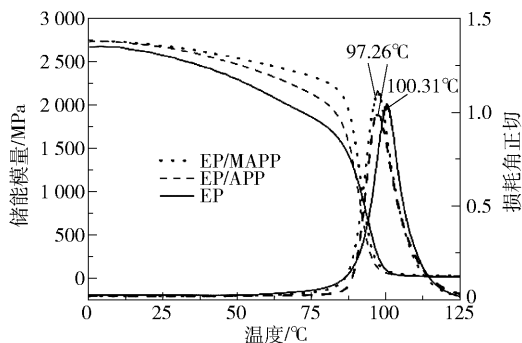


图 9 EP 及 EP 复合材料的 DMA 测试曲线

Fig. 9 DMA curves of EP and flame retardant EP

## 2.9 环氧树脂复合材料燃烧后的残炭形貌

图 10 为 EP、EP/APP 及 EP/MAPP 在马弗炉中经高温燃烧后的残炭图。观察图 10(a)、(b) 中的炭层, 可以明显地看出 EP 中几乎不存在残炭, 这与 2.6 节 TGA 测试的结果相符; 观察图 10(c)、(d) 中的炭层, 可以看到添加了 APP 的环氧树脂在燃烧后残留了表面有裂缝及破孔的炭层, 燃烧产生的热量和气体可以通过裂缝和破孔传递, 促进了燃烧的进行, 因此只添加 APP 的阻燃环氧树脂阻燃性能不佳; 观察图 10(e)、(f) 可以发现 EP/MAPP 阻燃环氧树脂残炭的炭层完整度很高, 这是因为燃烧时形成的玻璃化陶瓷层与膨胀阻燃的炭层相结合, 提高了膨胀阻燃炭层的强度及完整度, 在进行热量与气体的交换时, 完整的炭层可有效阻止热量的交换, 因此材料阻燃性能得到提高<sup>[16-17]</sup>。另外观察膨胀炭层高度可以发现, EP/APP 材料的厚度由初始的 3 mm 膨胀到了 29 mm, 膨胀倍率约为 9.67; 而 EP/MAPP 的厚度由初始的 3 mm 膨胀到了 38 mm, 膨胀倍率约为 12.67, 膨胀倍率大大增加, 说明 MAPP 在阻燃环氧树脂中的膨胀阻燃效果比 APP 好。

## 3 结论

(1) 使用铝溶胶及  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷成功制备了双壳层的聚磷酸铵微胶囊, 其内层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可



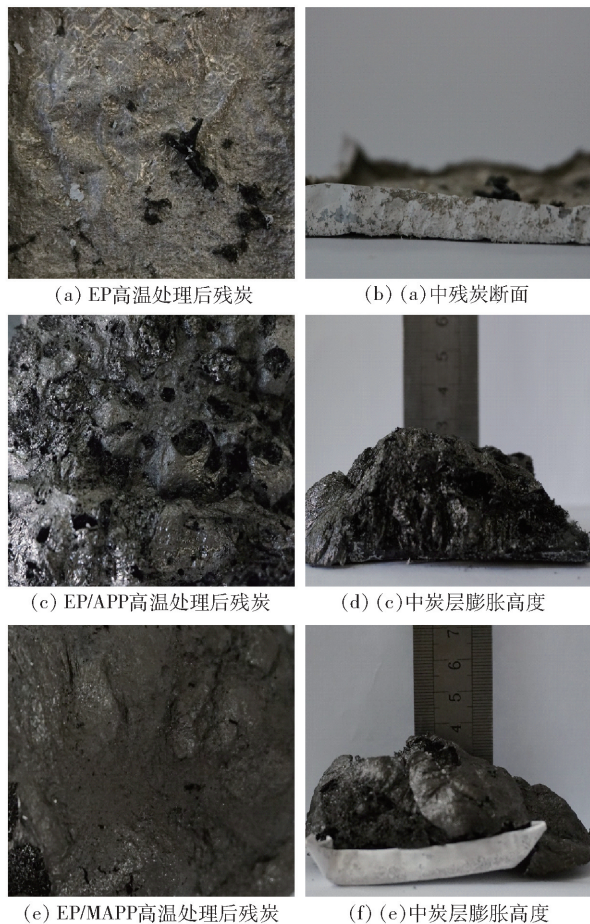


图 10 EP、EP/APP 及 EP/MAPP 燃烧后的炭层照片

Fig. 10 Residual char for macroscopic EP, EP/APP and EP/MAPP composites

与 APP 协同阻燃,生成陶瓷化阻燃层;外层为活性基团氨基,可与环氧树脂交联固化成网络,解决了 APP 易迁移及与 EP 相容性差的问题。

(2) 与 EP/APP 相比,EP/MAPP 复合材料的力学性能及阻燃性能显著提高,在添加 21 份(每 100 份环氧树脂中 MAPP 的添加量,质量单位)的 MAPP 时,其极限氧指数可以达到 30.6%,垂直燃烧等级可达 V-0 级别,并且力学性能也大幅度提高,拉伸强度由 33.84 MPa 提高至 43.03 MPa,提高了 27.16%。

## 参考文献:

- [1] 徐宝玲,徐文总,李文秀. 微胶囊 APP 的制备及其在 PP 阻燃中的应用[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 207-209.  
XU B L, XU W Z, LI W X. Preparation of microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardance in polypropylene[J]. New Chemical Materials, 2015, 43

(12): 207-209. (in Chinese)

- [2] 周安安,郑水燕,张立庆,等. 硅氧烷包覆聚磷酸铵协同阻燃剂的制备及在涂层剂中的应用[J]. 印染助剂, 2007, 24(12): 21-23.  
ZHOU A A, ZHENG S Y, ZHANG L Q, et al. Preparation of siloxane-enwrapped ammonium polyphosphate and its application in coating agents[J]. Textile Auxiliaries, 2015, 24(12): 21-23. (in Chinese)
- [3] 韩悦,刘娟,于守武,等. 微胶囊化聚磷酸铵及其阻燃聚合物的研究进展[J]. 塑料科技, 2016, 44(11): 96-101.  
HAN Y, LIU J, YU S W, et al. Research progress in microencapsulation of ammonium polyphosphate and its flame retarded polymer[J]. Plastic Technology, 2016, 44(11): 96-101. (in Chinese)
- [4] 邵明珠,李丽萍,陈永祥. KH-550 改性聚磷酸铵阻燃油松松针粉末的性能研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2016, 36(4): 125-129.  
SHAO M Z, LI L P, CHEN Y X. Study of KH-550 modified ammonium polyphosphate flame retarded *Pinus tabulaeformis* pine needles powder[J]. Journal of Central South University of Forestry and Technology, 2016, 36(4): 125-129. (in Chinese)
- [5] 武翠翠,王伟红,刘晓威,等. 聚硅氧烷表面改性聚磷酸铵的制备及阻燃应用[J]. 塑料, 2014, 43(5): 86-88.  
WU C C, WU W H, LIU X W, et al. Preparation and application as flame retardants of ammonium polyphosphate surface modified by polysiloxane [J]. Plastic, 2014, 43(5): 86-88. (in Chinese)
- [6] 肖洁,杨林,王辛龙,等. 聚磷酸铵的包覆改性及其在聚丙烯中的阻燃性研究[J]. 四川化工, 2016, 19(3): 12-16.  
XIAO J, YANG L, WANG X L, et al. The microencapsulation of APP-PI and the study of its flame retardancy in polypropylene[J]. Sichuan Chemical Industry, 2016, 19(3): 12-16. (in Chinese)
- [7] 翟金国,许肖丽,尹亮. 硅烷微胶囊包覆聚磷酸铵的制备及其阻燃 TPU 的研究[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(6): 8-11.  
ZHAI J G, XU X L, YIN L. Preparation of silane-modified ammonium polyphosphate and its application in flame retardancy of TPU[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(6): 8-11. (in Chinese)
- [8] 孙永远,孙军,谷晓昱,等. 微胶囊 APP 复配碳材料对 EP 阻燃和导电性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2018, 30(3): 35-37.  
SUN Y Y, SUN J, GU X Y, et al. Effect of microencapsulated APP and carbon materials on flame retardant and conductive properties of EP[J]. Modern Plastics Processing

- and Applications, 2018, 30(3): 35–37. (in Chinese)
- [9] 刘迪, 梁兵, 王长松. 无卤阻燃环氧树脂的性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 63–70.  
LIU D, LIANG B, WANG C S. Study on the performance of non-halogen flame retarded epoxy resin composite[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(2): 63–70. (in Chinese)
- [10] 靳晓雨, 全国强, 赵念, 等. 微胶囊化聚磷酸铵阻燃导热 EP 灌封胶的制备[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(10): 578–582.  
JIN X Y, QUAN G Q, ZHAO N, et al. Preparation of antifiame and heat-conducting EP pouring sealant with micro-encapsulated ammonium polyphosphate[J]. China Adhesives, 2017, 26(10): 578–582. (in Chinese)
- [11] NI J X, CHEN L J, ZHAO K M, et al. Preparation of gel-silica/ammonium polyphosphate core-shell flame retardant and properties of polyurethane composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22: 1824–1831.
- [12] WANG Z Z, LV P, HU Y, et al. Thermal degradation study of intumescent flame retardants by TG and FTIR: melamine phosphate and its mixture with pentaerythritol[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86(1): 207–214.
- [13] YAN Y W, CHEN L, JIAN R K, et al. Intumescence: an effect way to flame retardance and smoke suppression for polystyrene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1423–1431.
- [14] 秦兆鲁, 李定华, 杨荣杰. 氢氧化铝包覆改性聚磷酸铵及其在阻燃聚丙烯中的应用研究[J]. 无机材料学报, 2015, 30(12): 1267–1272.  
QIN Z L, LI D H, YANG R J. Preparation of ammonium polyphosphate coated with aluminium hydroxide and its application in polypropylene as flame retardant[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(12): 1267–1272. (in Chinese)
- [15] QIN Z L, LI D H, YANG R J. Study on inorganic modified ammonium polyphosphate with precipitation method and its effect in flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 126: 117–124.
- [16] GULER T, TAYFUN U, BAYRAMLI E, et al. Effect of expandable graphite on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral[J]. Thermochimica Acta, 2017, 647: 70–80.
- [17] KALALI E N, ZHANG L, SHABESTARI M E, et al. Flame-retardant wood polymer composites (WPCs) as potential fire safe bio-based materials for building products: preparation, flammability and mechanical properties[J/OL]. Fire Safety Journal, 2017, in press. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379711217306604?via%3Dihub>.

## Preparation and application of reactive ammonium polyphosphate microcapsules

WU Can   SHI Ling\*

(Beijing Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,  
College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Microencapsulated ammonium polyphosphate (MAPP) with amino groups on the surface was prepared by using an aluminum sol as the capsule material and ammonium polyphosphate (APP) as the core material and grafted with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane in the outermost layer. MAPP was then added to the EP (E-51) with melamine (MEL) and pentaerythritol (PER) to prepare a flame retardant epoxy resin.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles formed on the surface of MAPP can participate in a ceramic flame retardant reaction and improve flame retardant performance. In addition, the amino group on the surface of MAPP can be cross-linked with epoxy resin to improve the mechanical properties of the composite. The results showed that when the amount of MAPP was 21 phr, and the amounts of MEL and PER were 7 phr, the flame retardant performance of EP/MAPP was to V-0 and the LOI was 30.6%. The mechanical properties of EP/MAPP were greatly improved compared with EP/APP, and the carbon residue ratio and carbon residue morphology were better than the results for EP/APP.

**Key words:** ammonium polyphosphate; microencapsulation; flame retardant

(责任编辑:吴万玲)