

文章编号:1674-2869(2019)02-0137-05

# 次磷酸铝微胶囊的制备与表征

胡清华,张旗,刘诗,王成,刘治田\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘要:**为解决次磷酸铝(AHP)水溶性高、热稳定性差等问题,采用原位聚合,以聚脲甲醛(PUF)为壁材,阻燃剂AHP为芯材,制备了聚脲甲醛次磷酸铝(PUFAHP)微胶囊。通过红外光谱、扫描电镜和粒径分析对PUFAHP的结构和形貌进行了表征。AHP粒子表面包覆一层PUF树脂后,棱角被淡化,粒径变大。水溶性和水接触角测试结果表明,AHP经过PUF树脂微胶囊化改性后疏水性得到增强,水溶性明显降低。热失重分析结果表明,所制备的PUFAHP微胶囊具有优良的热稳定性。

**关键词:**聚脲甲醛;次磷酸铝;微胶囊化;水溶性

中图分类号:TQ314.24

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2019.02.007

## Preparation and Characterization of Aluminum Hypophosphite Microcapsules

HU Qinghua, ZHANG Qi, LIU Shi, WANG Cheng, LIU Zhitian\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Polyurea formaldehyde aluminum hypophosphate microcapsules (PUFAHP) were prepared with polyurea formaldehyde (PUF) as the wall material and flame retardant aluminum hypophosphate (AHP) as the core material by in-situ polymerization, since AHP possesses the high water solubility and poor thermal stability. The structure and morphology of PUFAHP were characterized by Fourier transform infrared spectrometry, scanning electron microscopy and particle size test. After the AHP particles were coated with PUF resin, their edges and angles were desalinated, and the particle sizes became larger. The water-solubility test and water contact angle test indicate that the hydrophobicity of AHP increases and the water solubility decreases significantly after microencapsulation of PUF resin. Thermogravimetric analysis shows that PUFAHP microcapsules have excellent thermal stability.

**Keywords:** polyurea formaldehyde; aluminum hypophosphite; microencapsulation; water solubility

次磷酸铝(aluminum hypophosphate, AHP)作为一种新型的高效阻燃剂,其含磷量高、性能优异、无卤无毒,被广泛应用于高分子材料的阻燃。但是,AHP也有一些明显的缺陷,作为一种添加型阻燃剂,AHP有一定的水溶性和腐蚀性,暴露在空气中易氧化,会缓慢分解产生磷化氢气体,甚至发生自燃,导致严重后果<sup>[1-2]</sup>。因此,人们通常需对AHP进行改性后再使用,来提高其稳定性。其中,

采用微胶囊化技术将AHP进行包覆,是众多技术手段中最为有效的。

微胶囊化是通过壁材将芯材同外界环境隔离,使芯材不受外界环境的影响,保留芯材的性能<sup>[3-4]</sup>。目前,以环氧树脂、聚氨酯、三聚氰胺甲醛树脂、酚醛树脂等为壁材,以聚磷酸铵、红磷等为芯材,制备阻燃剂微胶囊最为常见<sup>[5-9]</sup>。对于亲水性的AHP,已报道的微胶囊壁材主要有Si-602、氰尿酸

收稿日期:2018-12-12

基金项目:湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T201706)

作者简介:胡清华,硕士研究生。E-mail:746577402@qq.com

\*通讯作者:刘治田,博士,教授。E-mail:able.ztliu@wit.edu.cn

引文格式:胡清华,张旗,刘诗,等.次磷酸铝微胶囊的制备与表征[J].武汉工程大学学报,2019,41(2):137-141.

三聚氰胺(melamine cyanurate, MCA)和三聚氰胺甲醛树脂等<sup>[10-13]</sup>,但以这些树脂为壁材制备的AHP微胶囊普遍存在包覆不完全问题,其耐水性不高有待提高。研究表明,尿素和甲醛等与少量的间苯二酚或KH550反应,能合成热稳定性和耐水性能优异的聚脲甲醛(polyurea formaldehyde, PUF)<sup>[14-15]</sup>。因此,本文以PUF树脂为壁材来包覆次磷酸铝制备一种新型的微胶囊——聚脲甲醛次磷酸铝(polyurea formaldehyde aluminum hypophosphate microcapsules, PUFAHP)微胶囊,并对其结构和防水性能进行研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

AHP(工业级,山东秀城化工有限公司);烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)(分析纯,天津市福晨化学试

剂厂);尿素、甲醛溶液、碳酸氢钠、间苯二酚、氯化铵、浓盐酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 PUFAHP的制备方法

脲甲醛预聚物的制备:将5 g 尿素、13.5 g 甲醛溶液加入250 mL三口烧瓶中搅拌至溶解,用质量分数为10%的碳酸氢钠溶液调节pH=8~9,升温至70 ℃反应1.5 h后得到脲甲醛预聚物。

AHP悬浮液的制备:称取20 g AHP和0.8 g OP-10于烧杯中,加入100 mL乙醇,搅拌分散40 min,即得AHP悬浮液。

PUFAHP的制备:将AHP悬浮液加入到装有脲甲醛预聚物的三口烧瓶中,加入0.55 g 间苯二酚,0.40 g 甲醛溶液和0.5 g 氯化铵,搅拌40 min,用稀盐酸调节pH=3~4,升温至60 ℃,反应3 h后,冷却,过滤,洗涤,烘干,即得PUFAHP。

合成路线如图1所示。

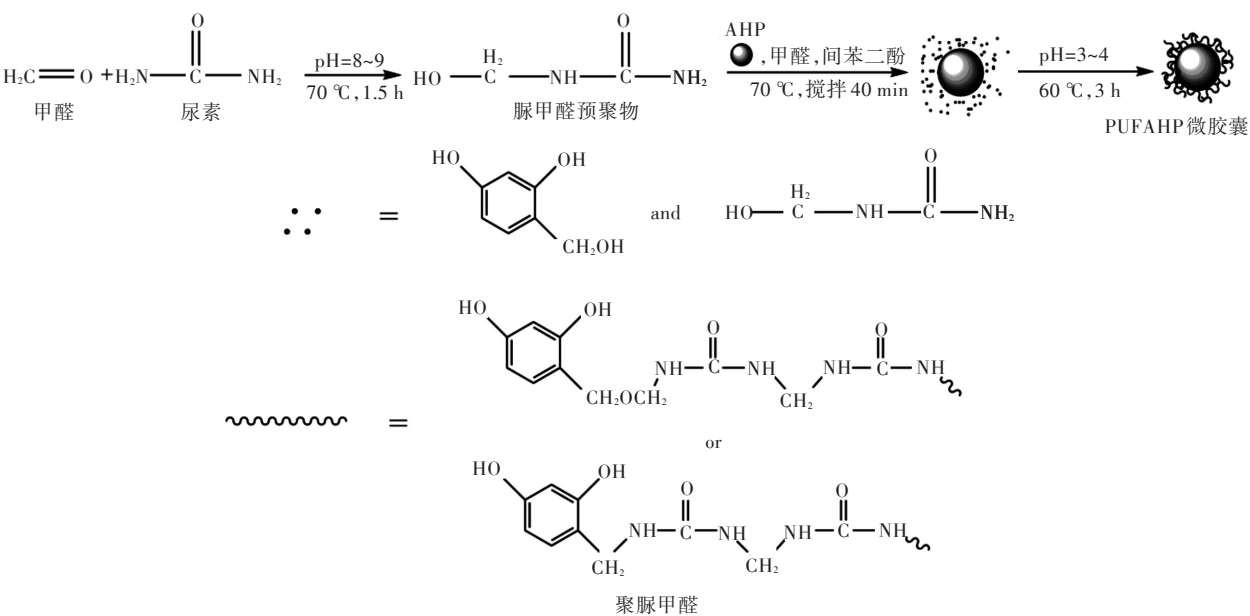


图1 PUFAHP微胶囊合成路线  
Fig. 1 Synthetic route of PUFAHP

1.3 测试方法

1.3.1 样品表征 采用美国 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectra, FT-IR)仪测试样品的FT-IR谱,KBr压片,在其上涂膜制样。采用日立SU3500型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察微胶囊化前后AHP表面形貌和粒径大小,并同时采用能量色散X射线光谱仪(energy dispersive X-Ray spectroscop, EDX)测定粒子表面元素组成,为了增强样品的导电性能,样品在测试前均需进行镀金处理。

1.3.2 粒径分析 将微胶囊粉末分散于去离子水中,放置于超声波震荡仪中震荡10 min后,采用

Zeta Potential/Particle Sizer NICOMP™ 380ZLS 仪器测试微胶囊的粒径大小及分布。

1.3.3 水溶性测试 将10 g试样室温下置于200 mL去离子水中,浸泡2、4、6、8和10 h后取其20 mL滤液离心10 min,取上层清液10 mL,置于烘箱中烘干至恒质量,称取其质量记为*m*,水溶性为*r*=*m*/10×1 000,其中*m*为质量(g),*r*为水溶性(g/L)。

1.3.4 水接触角 使用压片机将试样粉末压制成光滑的片状,AHP和PUFAHP各制2片,采用德国KRUSS公司的DSA100型接触角测量仪测定微胶囊片的接触角。

1.3.5 热失重分析 (thermogravimetric analysis, TGA) 使用耐驰 STA409PC 型热重分析仪进行测试,设置气体流量为 100 mL/min,从室温开始以 10 ℃/min 升温至 800 ℃,样品量为 5 mg 左右。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

图 2 为 AHP、PUFAHP 和 PUF 的 FT-IR 谱。AHP 的吸收峰为 2 406  $\text{cm}^{-1}$  和 2 387  $\text{cm}^{-1}$ ,为 P—H 键的吸收峰,1 193  $\text{cm}^{-1}$  为 P=O 的伸缩振动峰,1 070  $\text{cm}^{-1}$  和 829  $\text{cm}^{-1}$  为 P—O 的对称和非对称伸缩振动峰<sup>[12-13]</sup>;PUF 的吸收峰包括 3 348、2 959、1 650 和 1 560  $\text{cm}^{-1}$ ,分别为 N—H、C—H、C=O 和 C=N 的特征吸收峰<sup>[15-16]</sup>;PUFAHP 的主要吸收峰出现在 3 348、2 959、2 406、2 387、1 650、1 560、1 193、1 070 和 829  $\text{cm}^{-1}$  处,包含了 AHP 和 PUF 的吸收峰,说明 PUFAHP 中同时存在 AHP 和 PUF 两种物质。

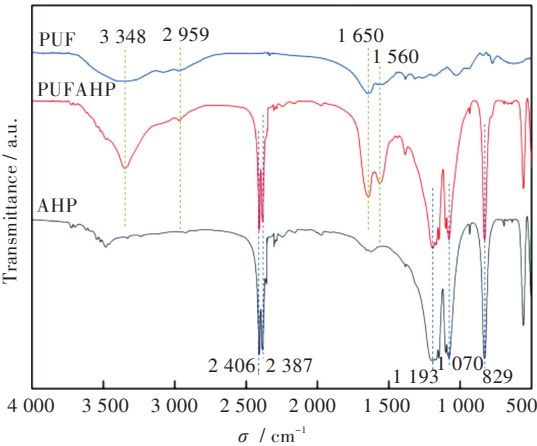


图 2 PUF、PUFAHP 和 AHP 的 FT-IR 谱  
Fig. 2 FT-IR spectra of PUF, PUFAHP and AHP

2.2 SEM 和 EDX 表征

由图 3(a)可以看出,AHP 粒子为不规则的立方体结构,棱角分明;而经过微胶囊化之后,AHP 粒子变圆滑,棱角被淡化,呈球状,表面明显有一层物质包覆,如图 3(b)所示,结合 FT-IR 分析结果,说明 AHP 已被 PUF 完全包覆。

为了进一步证明 AHP 被 PUF 包覆,进行 EDX 测试,图 3 中方框为 EDX 测试的位置,表 1 为 AHP 和 PUFAHP 表面元素组成。AHP 粒子表面 C、N、O、Al 和 P 等 5 种元素的平均质量分数分别为 2.42%、3.16%、64.31%、6.32%和 20.79%。而 PUFAHP 粒子表面的 C、N 质量分数为 23.87%和 16.18%,远大于 AHP,PUFAHP 粒子表面的 O、Al、P 的质量分数为 41.61%、5.37%和 12.08%,相对于 AHP 的表面

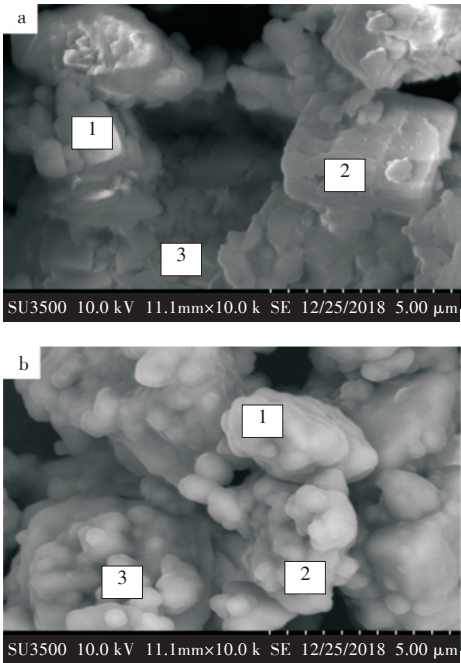


图 3 SEM 图:(a) AHP,(b) PUFAHP  
Fig. 3 SEM images:(a) AHP,(b) PUFAHP

表 1 AHP 和 PUFAHP 的表面元素组成						
Tab. 1 Surface elements of AHP and PUFAHP						
试样		表面元素质量分数				
		C	N	O	Al	P
AHP	平均值	2.42	3.16	64.31	9.32	20.79
	1 号点	1.63	3.06	66.17	8.76	20.38
	2 号点	1.88	3.12	63.80	10.16	21.04
	3 号点	3.76	3.29	62.95	9.04	20.96
	平均值	23.87	16.18	41.61	5.37	12.97
PUFAHP	1 号点	20.11	15.60	47.09	5.12	12.08
	2 号点	21.19	16.49	45.73	5.02	11.57
	3 号点	30.33	16.44	32.02	5.96	15.25
	平均值					

均下降很多。上述元素组成的变化说明 AHP 成功被 PUF 包覆。

2.3 粒径分析

图 4(a)为 AHP 和 PUFAHP 的粒径分布图,其中 PUFAHP 平均粒径为 1 614 nm,明显大于 AHP 的平均粒径 648 nm,这是由于 PUF 树脂在 AHP 表面形成了包覆层,使得 AHP 的粒径增大,说明了 AHP 被 PUF 包覆成功,形成了 PUFAHP,这与 FT-IR、SEM 和 EDX 的测试结果吻合。综上所述,证明 PUFAHP 制备成功。

2.4 水溶性分析

图 4(b)显示了 AHP 和 PUFAHP 浸泡不同时间的水溶性。浸泡 2 h 后,AHP 的水溶性是 12.0 g/L,随着浸泡时间的增加,AHP 的水溶性逐渐增加到

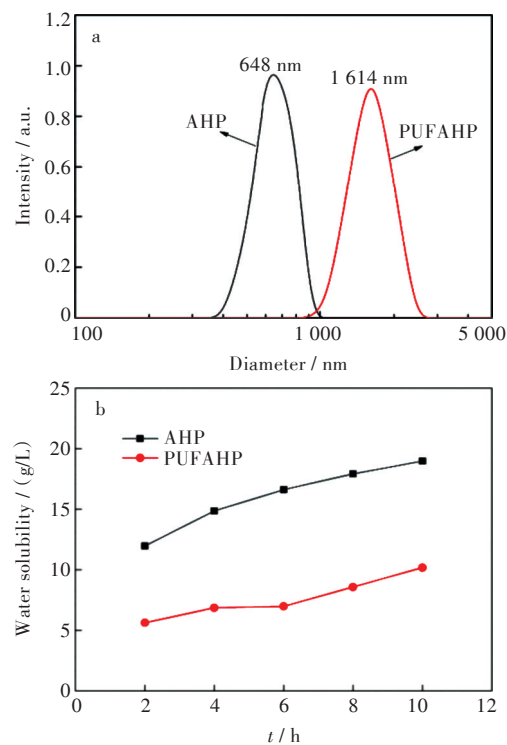


图 4 AHP 和 PUFAHP: (a) 粒径分布图, (b) 水溶性  
Fig. 4 AHP and PUFAHP: (a) particle size distribution, (b) water solubility

19.0 g/L。而 PUFAHP 浸泡 2 h 后, 水溶性仅为 5.6 g/L, 降低了 53%; 浸泡 10 h 后, 也仅为 10.2 g/L, 降低了 46%, 而且随着浸泡时间的增加, PUFAHP 的水溶性变化也相对较小。这表明随着 AHP 的微胶囊化, AHP 的疏水性得到明显增强。

2.5 水接触角分析

图 5 为 AHP 和 PUFAHP 的水接触角, 其中 AHP 的接触角分别为 18.7° 和 16.5°, 如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 平均值为 17.6°。而 PUFAHP 的接触角分别为 54.8° 和 52.8°, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 平均值为 53.9°, 明显大于 AHP。说明通过 PUF 微胶囊化 AHP, 有效地增强了 AHP 的疏水性, 这与水溶性测试结果相吻合。结合水溶性分析和水接触角分析, AHP 的微胶囊化使 AHP 的疏水性得到提升。

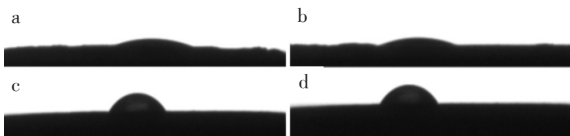


图 5 水接触角: (a, b) AHP, (c, d) PUFAHP  
Fig. 5 Water contact angle: (a, b) AHP, (c, d) PUFAHP

2.6 热失重分析

由图 6 可以看出, AHP 热稳定性优异, 热失重主要集中在 320~360 °C, 质量损失不到 20%, 主要

是由于次磷酸铝的分解和结晶水的损失, 在 800 °C 时, AHP 的剩余质量为 74.24%。PUF 在 190 °C 时就开始受热分解, 到 260 °C 时分解速度加快, 到 360 °C 时, 剩余质量只有 24.65%, 800 °C 剩余质量仅 12.95%。PUFAHP 的热失重分为 3 个阶段: 第一个阶段, 240 °C 时壁材开始分解, 热失重曲线与 PUF 的相似, 壁材开始分解温度比 PUF 的要高; 第二阶段, 320~360 °C 芯材开始分解, 损失速率加快; 第三阶段是 360 °C 之后, 壁材和芯材分解的残留物质开始缓慢高温氧化, 到 800 °C 时, 剩余质量为 61.65%。这表明, 通过 PUF 包覆 AHP 制备 PUFAHP, 不仅延续了 AHP 优良的热稳定性, 也使得壁材的热稳定性得到提升。

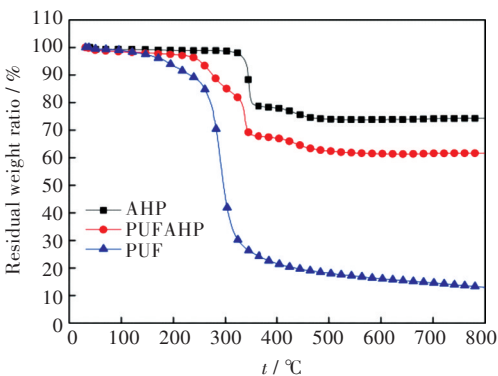


图 6 AHP、PUFAHP 和 PUF 的 TGA 曲线  
Fig. 6 TGA curves of AHP, PUFAHP and PUF

3 结 语

采用原位聚合法, 以 PUF 为壁材, 以阻燃剂 AHP 为芯材, 制备 PUFAHP, 通过 FT-IR、SEM、EDX 和粒径分析进行了表征, 表明 AHP 粒子表面包覆了一层 PUF 树脂, 棱角被淡化, 粒径变大; 水溶性试验和水接触角分析表明, AHP 经过 PUF 微胶囊化后, 疏水性得到明显的提高; 热失重分析表明, PUFAHP 具有优良的热稳定性。AHP 经 PUF 微胶囊化后拥有疏水性的外壳, 具有良好耐水性, 可广泛应用于防火涂料、阻燃塑料等高分子材料中。

参考文献

[1] 孔淳, 焦健悦, 王菲, 等. 次磷酸铝阻燃增效研究进展[J]. 塑料科技, 2017, 45(12): 119–122.  
[2] 赵永真. 次磷酸铝阻燃剂的改性进展[J]. 广州化工, 2018, 46(3): 13–15, 38.  
[3] 代梦琴. 改性核壳乳液及微胶囊化阻燃体系在膨胀型防火涂料中的应用研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.  
[4] 张晖, 赖小莹, 艾常春, 等. 聚磷酸铵的合成及改性研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(10):



32-36.

[5] 刘成娟,陈葵,纪利俊,等. 环氧树脂包覆聚磷酸铵微胶囊的制备及其对聚丙烯的阻燃效果[J]. 复合材料学报,2015,32(3):728-736.

[6] 陈琦,王灏,陈贵军,等. 聚磷酸铵微胶囊的制备及性能研究[J]. 山东化工,2017,46(8):3-7.

[7] 莫紫玥,赵会芳,吴春良,等. 三聚氰胺甲醛树脂微胶囊化聚磷酸铵制备阻燃纸的研究[J]. 纸和造纸,2016,35(7):35-38.

[8] LIU Z T, DAI M Q, HU Q H, et al. Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on the durability and fire resistance of waterborne intumescent fire-retardant coatings [J]. Journal of Coatings Technology & Research,2019,16(1):135-145.

[9] 李谦,郭岳,李旭清. 微胶囊红磷的制备与性能研究[J]. 四川化工,2018(1):5-7.

[10] WU N J, XIU Z X. Surface microencapsulation modification of aluminum hypophosphite and improved flame retardancy and mechanical properties of flame-retardant acrylonitrile-butadiene-styrene composites [J]. RSC Advances,2015,5(61):49143-49152.

[11] WU N J, XIU Z X, DU J Y. Preparation of microencapsulated aluminum hypophosphite and flame retardancy and mechanical properties of flame-retardant ABS composites [J]. Journal of Applied Polymer Science,2017,134(33):12-26.

[12] GE H,TANG G,HU W Z,et al. Aluminum hypophosphite microencapsulated to improve its safety and application to flame retardant polyamide 6[J]. Journal of Hazardous Materials,2015,294:186-194.

[13] 胡权,刘学清,彭莎,等. 微胶囊化次磷酸铝的制备及表征[J]. 化学与生物工程,2016,33(11):45-47.

[14] 刘文杰,左迎峰,吴义强,等. 间苯二酚改性木材胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2017,26(12):42-46.

[15] LI H Y, WANG R G, HU H L, et al. Surface modification of self-healing poly (urea-formaldehyde) microcapsules using silane-coupling agent [J]. Applied Surface Science,2008,255(5):1894-1900.

[16] 张云飞,徐贵祥,刘辉,等. 2,4,6-三羟甲基苯酚钠改性脲醛树脂的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报,2016,38(3):263-267.

本文编辑:苗 变