

溶胶凝胶法改性乙基纤维素微胶囊红磷

马维宁, 杜仕国, 程晨

(陆军工程大学石家庄校区, 石家庄 050000)

摘要: **目的** 开发一种绿色环保、简便高效的微胶囊红磷制备及改性工艺。**方法** 以无水乙醇为溶剂, 水为非溶剂, 乙基纤维素为囊壳材料, 采用相分离法制备乙基纤维素微胶囊红磷 (ECRP)。在此基础上, 以正硅酸乙酯 (TEOS) 作为改性剂, 采用溶胶凝胶法制备 SiO_2/EC 复合囊壳微胶囊红磷 (Si-ECRP)。通过改变 TEOS 的添加量制备多组 Si-ECRP 样品, 对样品进行形态表征及性能测试, 探究最佳工艺条件。**结果** 采用相分离法制备了 ECRP, 样品包覆效果良好, 包覆率为 86.5%。10 d 后, ECRP 的吸湿率降至 6.8%, 相对于红磷 24% 的吸湿率, 具有明显改善。ECRP 的热稳定性和安定性提高, 着火点上升至 300 °C, 摩擦感度降至 34%。随着 TEOS 添加量的增加, 三组 Si-ECRP 囊壳结构由 SiO_2/EC 复合结构向 $\text{SiO}_2\text{-EC}$ 双层包覆结构过渡。选取 1 mL TEOS 添加量作为最佳工艺条件, 此时囊壳呈复合结构, 样品包覆率达 94.2%, 着火点较 ECRP 样品提高 100 °C, 摩擦感度较 ECRP 下降 14%, 低至 20%, 具有更优异的使用性能。**结论** 采用相分离法制备 ECRP 样品, 整个工艺流程在常温、中性条件下进行, 原料绿色环保, 工艺简便高效。利用乙基纤维素的成壳机理, 简化了溶胶凝胶法改性工艺, 制备了 SiO_2/EC 复合囊壳结构, 微胶囊红磷的安定性能得到进一步提升。

关键词: 微胶囊红磷; 乙基纤维素; SiO_2 ; 相分离法; 溶胶凝胶法; 安定性

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)05-0172-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.05.026

Ethyl Cellulose Microencapsulated Red Phosphorus Modified in Sol-Gel Method

MA Wei-ning, DU Shi-guo, CHENG Chen

(Shijiazhuang Campus of Army Engineering University, Shijiazhuang 050000, China)

ABSTRACT: The work aims to develop an eco-environment and efficient microencapsulated red phosphorus preparation and modification method. Ethyl alcohol and distilled water were used as solvent and non-solvent respectively and ethyl cellulose was selected as shell material to prepare microencapsulated red phosphorus (ECRP) by phase separation method. Then, tetraethoxysilane (TEOS) was introduced as the modifier to prepare SiO_2/EC composite shell microencapsulated red phosphorus (Si-ECRP) by sol-gel method. Several groups of Si-ECRP samples were prepared by changing the addition of TEOS and the morphology and performance of the samples were characterized to determine the optimal process condition. ECRP prepared by phase separation method had good coating effects and possessed a coating ratio of 86.5%. The moisture ratio after 10 days de-

收稿日期: 2018-11-14; 修订日期: 2019-02-19

Received: 2018-11-14; Revised: 2019-02-19

作者简介: 马维宁 (1982—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为装备保障理论与应用。

Biography: MA Wei-ning (1982—), Male, Master, Lecturer, Research focus: theory and application of equipment support.

通讯作者: 杜仕国 (1961—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面防护材料技术。邮箱: 17603239058@163.com

Corresponding author: DU Shi-guo (1961—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface protective material technology. E-mail: 17603239058@163.com

creased to 6.8% and improved obviously when compared with the ratio of pristine red phosphorus of 24%. The thermal and mechanical stability of ECRP increased, the ignition point reached 300 °C and the friction sensitivity decreased to 34%. As the addition of TEOS increased, the shell structure of three groups of Si-ECRP transferred from composite to double-layer. When 1 mL TEOS was used as the optimal condition, Si-ECRP got a composite shell material and the coating ratio was 94.2%. The ignition point of Si-ECRP was 100 °C higher than that of ECRP. The friction sensitivity of Si-ECRP decreased by 14% and reached 20%. Therefore, Si-ECRP had more excellent properties. ECRP can be prepared by phase separation method under normal temperature and neutral environment. In addition, the raw materials are all environmental materials and the method is simple and efficient. On the basis of ethyl cellulose shell forming mechanism, the Si-ECRP preparation process is simplified and SiO₂/EC composite shell structure is prepared, so the performance of pristine has been improved further.

KEY WORDS: microencapsulated red phosphorus; ethyl cellulose; SiO₂; phase separation method; sol-gel method; stability

红磷(RP)在民用和军事领域有着广泛应用。红磷可用作阻燃剂,对有机材料具有良好的阻燃效果^[1-2]。在军事上,红磷是目前磷系烟火剂的主要装药,燃烧产生的烟幕对可见光和红外光都具有屏蔽效能,可在短时间内对我方工事实现有效防护,是一种廉价高效的防御手段,在现代战场环境下具有重要作用^[3]。然而红磷的着火点低,摩擦感度较高,在存储及运输过程中容易发生燃烧或爆炸事故,若存储不当,红磷很容易吸湿变性并释放剧毒磷化氢气体,影响其正常使用。目前国内外学者通常采用微胶囊技术处理红磷,将红磷与外界条件相隔离,很好地解决了红磷在使用过程中存在的问题。热固性树脂是目前常用的微胶囊壳材料之一,它的制备成本低、包覆效果好,被广泛应用于微胶囊红磷的制备。蒋文俊等^[4]制备了密胺甲醛树脂微胶囊红磷,发现微胶囊红磷样品的氧化峰温达 480 °C,拓宽了其作为阻燃剂的使用范围。CAO 等^[5]采用原位聚合法制备了密胺甲醛树脂微胶囊红磷,并添加于聚氨酯泡沫塑料,探究其阻燃性能,实验结果表明,微胶囊红磷相对于普通红磷具有更优异的阻燃效果。YU 等^[6]改进了密胺甲醛树脂微胶囊红磷的制备工艺,减少了水的添加量,使之更符合工业生产的需要。常怀春等^[7]制备了酚醛树脂微胶囊红磷,并对样品性能进行表征,实验结果表明,酚醛树脂微胶囊红磷的着火点提升至 480 °C,吸湿率小于 1.8%。LIU 等^[8]根据烟火剂配方,制备了酚醛树脂微胶囊红磷烟火剂,并对其进行摩擦感度测试,实验结果表明,微胶囊红磷烟火剂的摩擦感度较普通红磷烟火剂明显下降,初步验证了酚醛树脂微胶囊红磷烟火剂的可行性。与此同时,为了进一步提高红磷的热稳定性与安定性,通常采用无机-有机双层包覆工艺对微胶囊红磷进行改性。在有机树脂微胶囊红磷外部再包覆一层无机囊壳,可进一步提高红磷的包覆率,且无机囊壳材料耐热性能良好,无机-有机双层包覆微胶囊红磷具有更为优异的热稳定性,目前多采用 Al(OH)₃^[9-11]、Mg(OH)₂^[12-13]、MgCO₃^[14]、SiO₂^[15]等无机材料作为外部囊壳结构。

微胶囊技术提高了红磷的使用性能,但是上述工

艺流程存在一些普遍性问题:密胺甲醛树脂和酚醛树脂都需要采用强致癌性的甲醛溶液作为原料,对人员和环境危害较大;在制备过程中需要多次调节 pH 值,且需要在较高温度条件下完成微胶囊红磷的制备;无机-有机双层包覆通常需要进行两次包覆操作,工艺繁琐,且制备的微胶囊红磷样品中囊壳占比较多。为解决以上问题,本文以生物可降解材料作为囊壳,采用相分离法制备了乙基纤维素微胶囊红磷(ECRP),并采用溶胶凝胶法一步改性制备了 SiO₂/EC 复合囊壳微胶囊红磷。ECRP 样品的制备在常温、中性条件下即可完成,采用的原料对环境几乎没有任何危害。基于 EC 的成壳机理,采用 TEOS 作为改性剂,实现了溶胶凝胶法一步改性,简化了传统双层包覆工艺流程,且 TEOS 添加量较双层包覆工艺明显减少,保证了样品中磷含量符合实际应用的需要。

1 实验材料及方法

1.1 实验试剂

红磷,纯度>99%,石家庄试剂厂;乙基纤维素(EC),分析纯,山东优索化工科技有限公司;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,山东高鸣化工集团有限公司;乳化剂 OP-10,工业纯,邢台蓝星科技有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;浓氨水,工业纯,河北天坡集团有限公司;硅烷偶联剂 KH-570,分析纯,南京奥诚化工有限公司;蒸馏水,自制。

1.2 样品制备方法及机理

1.2.1 ECRP 制备方法

取 100 mL 无水乙醇于烧杯中,加入 4 g 红磷样品和 0.5 mL 乳化剂 OP-10 充分搅拌分散,随后加入 0.5 g EC 粉末。EC 粉末加入后迅速溶胀成为大块固体,保持匀速搅拌至固体完全消失。以每秒 1~2 滴的速度滴加 100 mL 蒸馏水,滴加过程中保持匀速搅拌。滴加完成后,继续保持搅拌 2 h。过滤得到样品后,用无水乙醇冲洗 3 次,以去除未析出的 EC,防止样

品粘连。冲洗后的样品常温干燥 24 h, 标号 ECRP。

1.2.2 ECRP 的制备机理

ECRP 制备机理如图 1 所示。乙基纤维素可溶于乙醇, 不溶于水, 而乙醇和水又可以任意比例互溶。

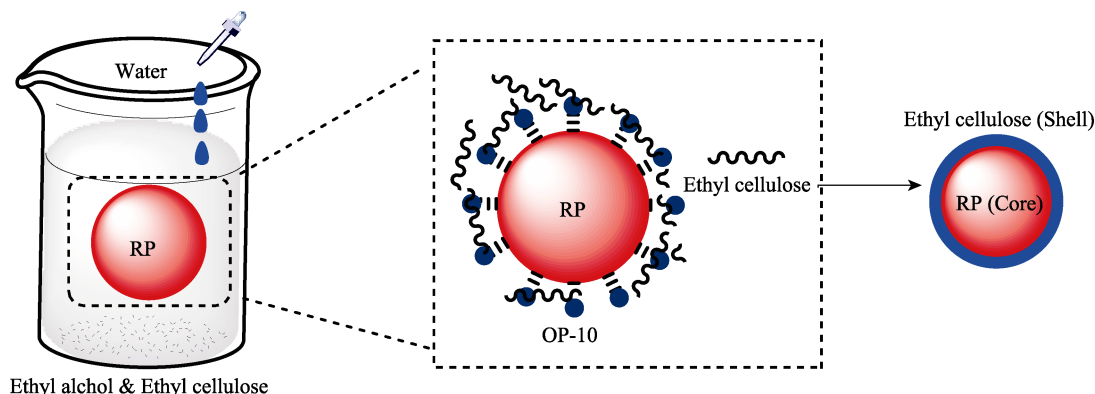


图 1 ECRP 制备机理图
Fig.1 Preparation mechanism of ECRP

1.2.3 Si-ECRP 制备方法

取 100 mL 无水乙醇于烧杯中, 加入 4 g 红磷样品和 0.5 mL 乳化剂 OP-10 充分搅拌分散。取 100 mL 无水乙醇于烧杯中, 加入 0.5 g EC 粉末, 滴加 0.5 mL KH-570, 随后分别加入 0.5、1、2 mL TEOS, 充分搅拌至 EC 溶解完全, 制备三组混溶液。将上述三组混溶液分别加入到红磷分散液中, 并滴加 5 mL 浓氨水; 保持匀速搅拌, 以每秒 1~2 滴的速度滴加 100 mL 蒸馏水, 滴加完成后继续搅拌 2 h。过滤样品, 并使用无水乙醇冲洗三次, 常温干燥 24 h, 得到三组 SiO_2/EC 复合囊壳微胶囊红磷。根据 TEOS 的添加量 (0.5、1、2 mL), 将样品标号为 1-Si-ECRP、2-Si-ECRP、3-Si-ECRP。

1.2.4 Si-ECRP 制备机理

Si-ECRP 制备机理如图 2 所示。乙基纤维素和 TEOS 都可溶于无水乙醇, 当滴加蒸馏水时, 乙基纤维素的析出和 TEOS 的水解在同一反应体系中进行。在水解反应初期, TEOS 生成纳米晶核结构, 这种晶

随着反应体系中水含量的增多, 原本溶解在乙醇中的乙基纤维素逐渐析出, 并附着在乳化剂 OP-10 处理过的红磷表面, 彼此之间进一步交联聚合, 形成了 EC 为囊壳、红磷为囊芯的微胶囊结构。

核结构具有流动性^[16], 在硅烷偶联剂 KH-570 作用下能够与 EC 很好地交联复合, 最终形成了 SiO_2/EC 复合囊壳结构。

1.3 测试与表征

FT-IR 分析: 设置分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 扫描波长范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 测定红磷及微胶囊红磷样品红外透射光谱。

SEM 分析: 取少量样品并分散, 镀金后进行 SEM 测试。

XPS 分析: 对样品表面元素种类及百分含量进行测试, 并根据测试结果计算样品包覆率。

热稳定性及着火点分析: 取少量样品, 在氮气保护下, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 测定样品热重曲线; 空气氛围, 取少量样品放置于马弗炉中加热, 观察样品着火点, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

吸湿性测试: 依据 G/BT 16913—2008 测定并绘制样品吸湿率曲线。

感度测试: 撞击感度和摩擦感度测试试验依据

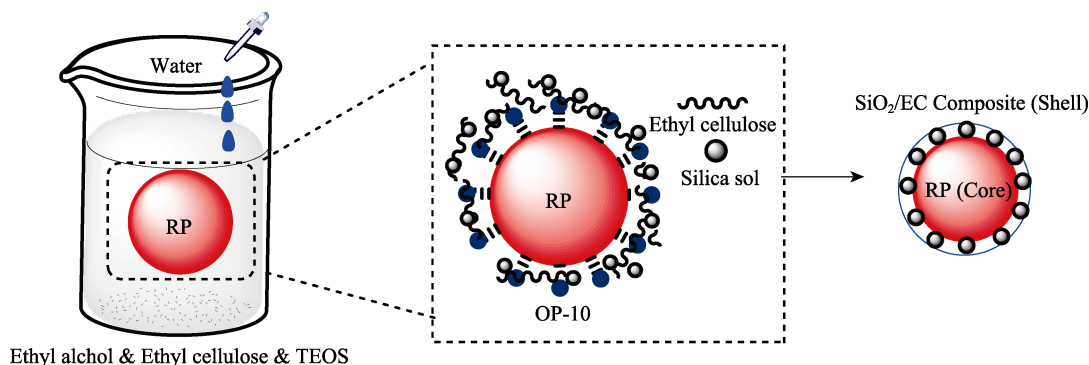


图 2 Si-ECRP 制备机理图
Fig.2 Preparation mechanism of Si-ECRP

GJB 772A—1997 进行, 每个样品进行 2 组实验, 每组 25 次, 计算结果取平均值。

2 实验结果及分析

2.1 FTIR 光谱分析

图 3 是 RP、ECRP 及三组 Si-ECRP 样品的红外光谱图。根据图 3a 可得, RP 在 3450 cm^{-1} 存在结合水的羟基振动峰, 且由于部分红磷吸湿变性, 在表面生成了 H_3PO_4 , 红磷在 1260 cm^{-1} 出现了 P—O 键吸收峰, 在 1050 cm^{-1} 处出现了 P=O 键吸收峰。相对于 RP, ECRP 在 2965 cm^{-1} 处新出现了亚甲基吸收双峰, 在 1120 cm^{-1} 处出现了脂链醚 C—O—C 键伸缩振动峰, 在 1030 cm^{-1} 处出现了脂环醚伸缩振动峰^[17]。根据图 3a 可以判断, 采用相分离法已经在红磷中引入了 EC 结构。

图 3b 是三组 Si-ECRP 样品的红外特征光谱。由于 Si—OH 反对称伸缩振动特征峰与结合水的羟基吸收峰叠加, 三组 Si-ECRP 样品在 3469 cm^{-1} 处出现了宽吸收峰, 较 RP 与 ECRP 宽吸收峰略微偏移。三组 Si-ECRP 样品在 2965 cm^{-1} 处和 1380 cm^{-1} 处仍存在 EC 特征吸收峰, 而 ECRP 样品中的 1120 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处的吸收双峰与 Si—O—Si 键叠加而消失, 因此在三组 Si-ECRP 样品中仅在 1076 cm^{-1} 处出现吸收单峰。此外, 三组 Si-ECRP 样品在 462 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 该峰来自 Si—O 键的伸缩振动^[18]。根据图 3b 可以说明, 经 TEOS 改性后的 ECRP 样品已引入了 SiO_2 。

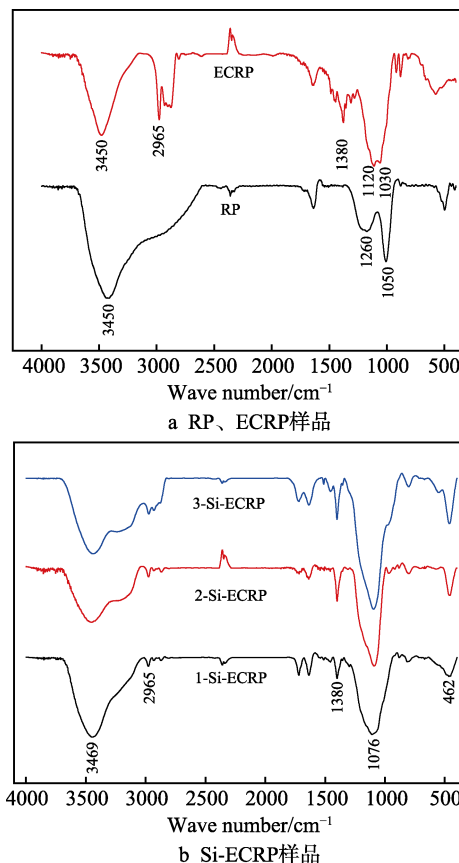


图 3 RP 与 ECRP 及 Si-ECRP 样品 FTIR 光谱图
Fig.3 FTIR spectra of (a) RP and ECRP; (b) Si-ECRP samples

2.2 SEM 分析

图 4 是 RP、ECRP 与三组 Si-ECRP 样品的 SEM

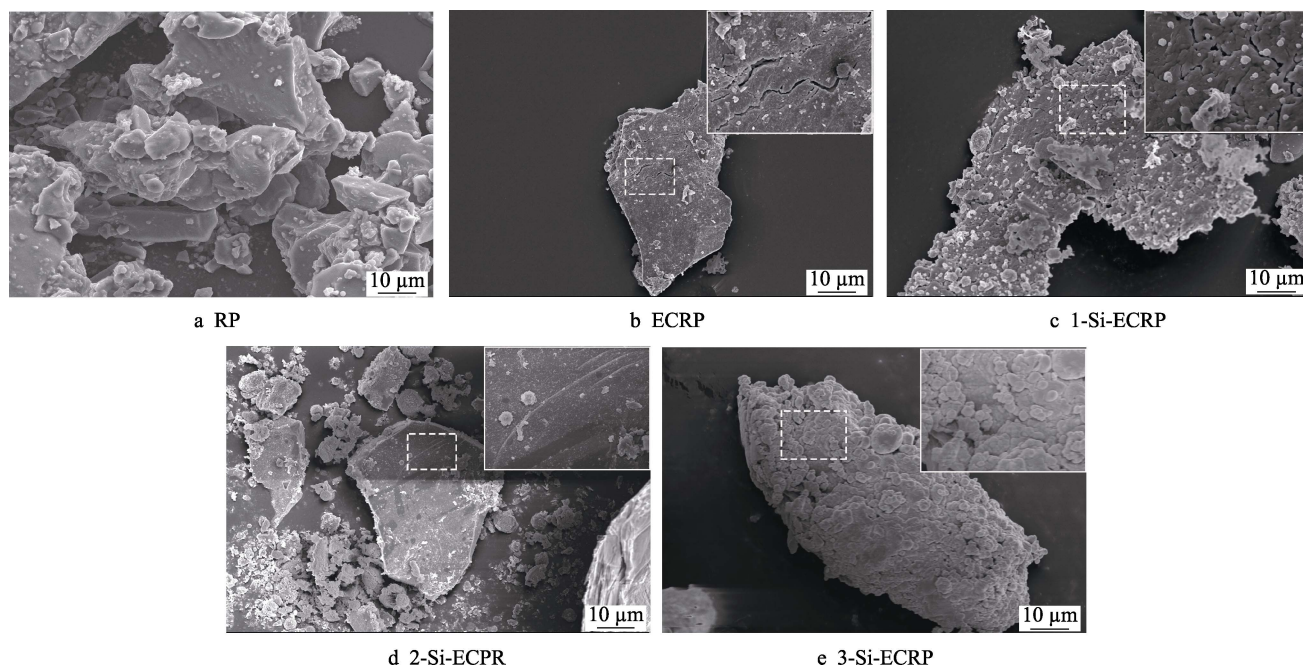


图 4 各样品的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of samples

照片,图中虚线框为SEM照片放大部分。根据图4a可知,RP表面光滑致密,团聚现象比较严重。经EC包覆后的红磷样品形态如图4b所示,EC囊壳表面较为平整,但存在裂纹,这是由于EC属于热塑性材料,常温干燥后材料容易硬化回缩,产生部分囊壳破裂的现象,这种裂纹结构在外力作用下很容易造成整个囊壳结构的破坏^[19]。1-Si-ECRP样品的SEM照片如图4c所示,可以看到样品表面出现纳米颗粒结构,这是TEOS水解后生成的。由于TEOS添加量较少,没有对囊壳实现有效的复合改性,因此SiO₂大部分仅位于囊壳表面,EC仍然存在裂纹。根据图4c可以发现,2-Si-ECRP样品表面光滑,裂纹结构基本消失。继续增加TEOS的添加量制得3-Si-ECRP,样品形态如图4d所示。3-Si-ECRP样品表面呈球形颗粒堆积结构,这是由于TEOS添加量过多,大部分SiO₂晶核在与EC交联复合过程之前就已经生长成为纳米SiO₂颗粒,进而附着在ECRP表面,形成了图中所示的样品形态。

2.3 XPS分析

图5a是RP与ECRP样品的XPS全谱图,图5b是三组Si-ECRP样品的XPS全谱图。根据图5a可知,RP具有强度较大的P2s和P2p峰,这是由RP表面的磷单质引起的,同时由于少量有机物的存在,RP样品存在C1s峰;经EC包覆后的ECRP样品,P2s和P2p峰强明显削弱,C1s峰强上升,说明经过相分离法处理后,红磷表面已经包覆有EC囊壳结构。观察图5b,发现1-Si-ECRP样品的P2s和P2p峰强较ECRP进一步降低,而在2-Si-ECRP和3-Si-ECRP中几乎观察不到P2s和P2p峰;三组Si-ECRP样品中都出现了Si2s和Si2p峰。谱图结果说明经改性后的Si-ECRP表面出现了SiO₂结构,对红磷的包覆效果较ECRP进一步提升。

为进一步探究样品囊壳结构组成,对五组样品的O1s峰位进行分析,结果如图6所示。由图6a得,红磷表面的氧元素归于P—O键与P=O键。图6b是

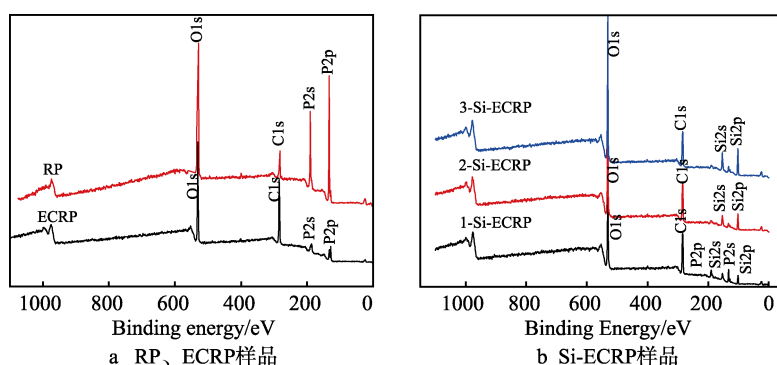


图5 样品XPS全谱图

Fig.5 XPS spectra of (a) RP and ECRP; (b) Si-ECRP samples

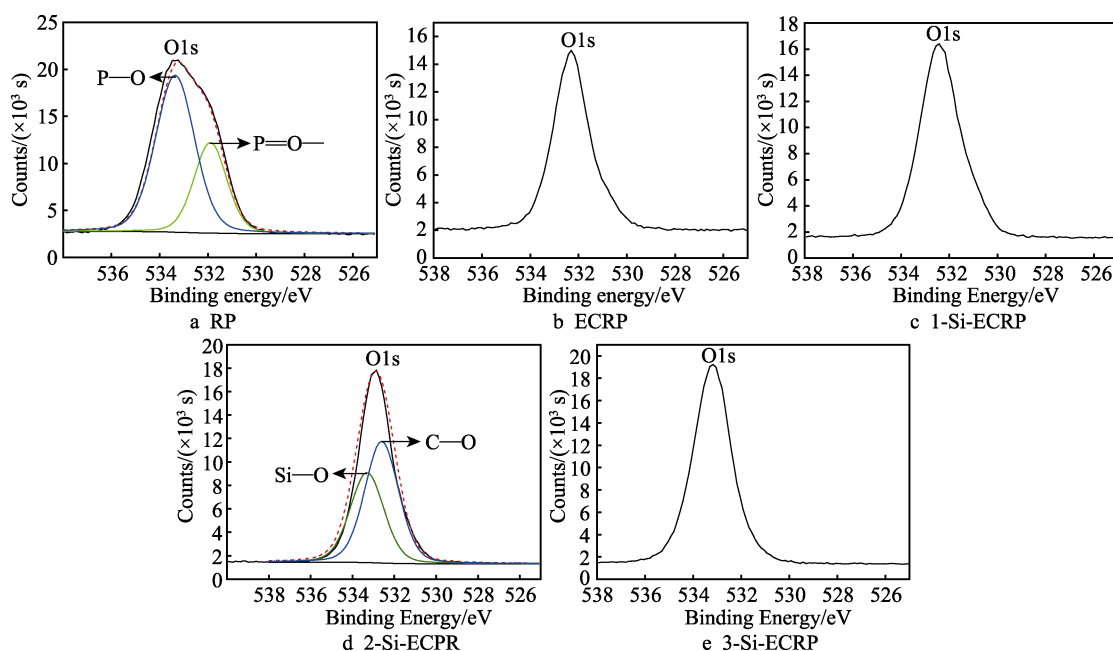


图6 各样品的O1s峰位图

Fig.6 O1s spectra of samples

ECRP 的 O1s 峰位图, 观察到 O1s 峰位是 532.3 eV, 与 C—O 键的 O1s 峰位相吻合, 且峰形对称性良好, 可以判断 ECRP 表面的 O 元素大部分来自于 EC 中的 C—O 键。图 6c 是 1-Si-ECRP 样品的 O1s 峰, 较图 6b 基本没有变化, 这是由于 TEOS 添加量较小, 对囊壳改性效果不明显, 囊壳仍以 EC 为主。2-Si-ECRP 的 O1s 峰位较 ECRP 发生偏移, 对此进行分峰分析如图 6d 所示, 结果表明囊壳表面的 O 元素来自 C—O 键和 Si—O 键, 说明 2-Si-ECRP 样品已形成 SiO₂/EC 复合囊壳结构。3-Si-ECRP 的 O1s 峰位图如图 6e 所示, 峰位位于 532.9 eV, 且峰形对称性良好, 表明囊壳 O 元素大多来自于 Si—O 键, 形成了类似双层包覆结构, 其中 SiO₂ 为外部囊壳, EC 为内部囊壳, 与 SEM 观察所得结果相符。

根据样品表面原子数分数计算样品包覆率, 计算公式如式(1)^[20]。

$$M=\left(1-\frac{P_{\text{MRP}}}{P_{\text{RP}}}\right)\times100\%$$

(1)

式中: M 为样品包覆率 (%); P_{MRP} 为四组微胶囊红磷样品表面磷原子数分数 (%); P_{RP} 为红磷表面磷原子数分数 (%). 计算结果如表 1 所示。ECRP 样品包覆率为 86.5%, 包覆效果良好; 1-Si-ECRP 包覆率较 ECRP 有所提升, 但由于 TEOS 添加量较少, 没有实现有效复合, 因此提升效果不明显; 2-Si-ECRP 样品包覆率达 94.2%, 复合囊壳结构致密, 不易破坏, 对红磷的包覆效果更好; 3-Si-ECRP 由于形成了双层包覆结构, 包覆率最高。

表 1 样品原子数分数与包覆率
Tab.1 Atomic concentration and coating ratio of samples

| Samples | Atomic concentration/% | | | | Coating ratio/% |
|-----------|------------------------|-------|-------|-------|-----------------|
| | C | O | Si | P | |
| RP | 5.93 | 21.02 | | 73.05 | |
| ECRP | 55.23 | 34.89 | | 9.88 | 86.5 |
| 1-Si-ECRP | 41.64 | 45.40 | 5.34 | 7.61 | 89.6 |
| 2-Si-ECRP | 39.31 | 47.24 | 9.22 | 4.23 | 94.2 |
| 3-Si-ECRP | 29.05 | 50.77 | 17.86 | 2.33 | 96.8 |

2.4 TG/DTG 及着火点测定

图 7 是红磷与微胶囊红磷的 TG/DTG 曲线。根据图 7a 得, 红磷样品在 520 ℃由于受热升华出现剧烈热失重现象, 最大热失重速率约为 2.9%/℃。囊壳的存在使得传热速度减缓, 且部分热量用于囊壳的形变, 因此四组微胶囊红磷的最大热失重速率较红磷明显下降, 其中 ECRP 样品的红磷热失重速率约为 1.7%/℃, 而三组 Si-ECRP 样品的红磷热失重速率均小于 1%/℃。

SiO₂ 提高了囊壳的热稳定性。ECRP 的囊壳在 150 ℃左右即发生热分解现象, 而三组 Si-ECRP 样品囊壳在 200 ℃左右才开始发生热分解。3-Si-ECRP 在 280 ℃处出现囊壳最大热失重速率, 囊壳热稳定性较 2-SiMRP 提升不明显, 这是由于 3-Si-ECRP 囊壳外表面大多由纳米 SiO₂ 堆积而成, 结构松散, 对热稳定性的提升作用不明显, 且过多的囊壳结构导致 3-Si-ECRP 燃烧后剩余产物明显增多。

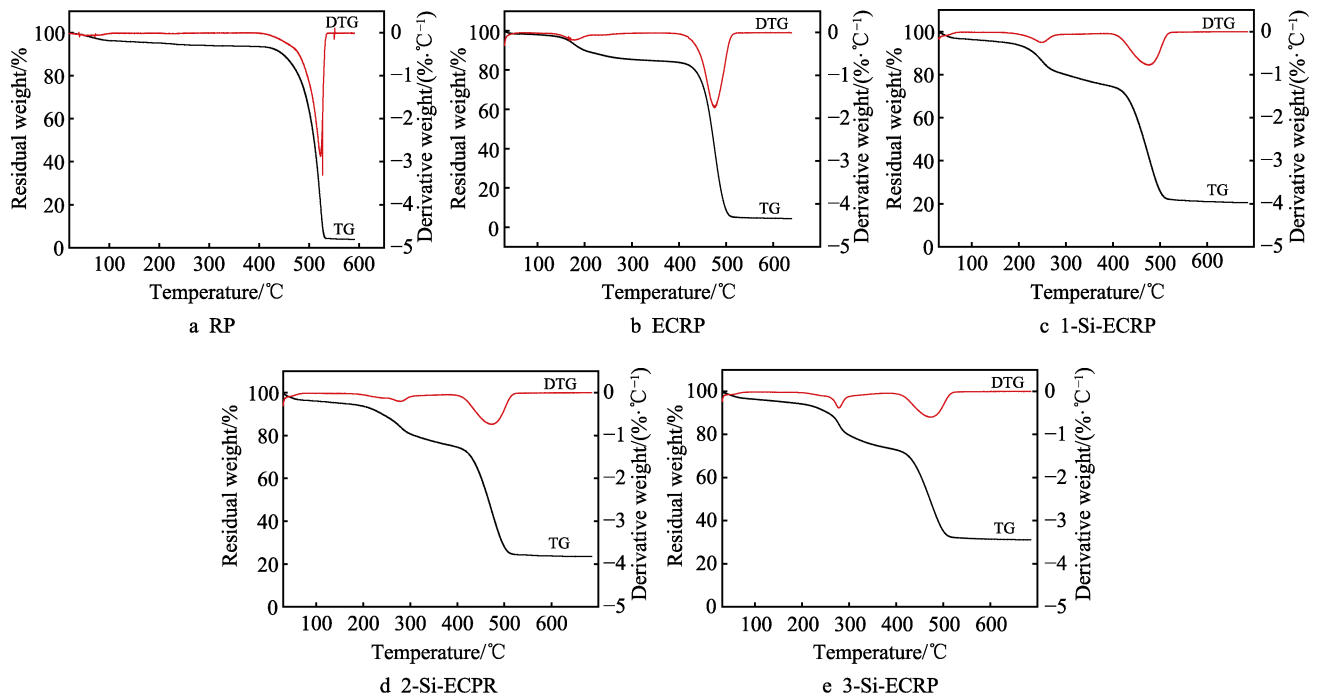


图 7 各样品的 TG 和 DTG 曲线

Fig.7 TG and DTG curves of samples

表 2 是样品着火点测定结果。红磷的着火点约为 260 °C, ECRP 着火点较红磷提升 40 °C, 而三组 Si-ECRP 样品的着火点最高可达 400 °C。在实际应用过程中, 红磷通常与 Mg 粉等金属粉末复配制备烟火剂, 并采用黑火药进行引燃, 瞬时燃烧温度可达 1000 °C 以上。因此微胶囊红磷样品着火点上升提高了在存储运输过程中的安全性能, 同时不影响其作为烟火药剂的正常使用。

表 2 样品着火点
Tab.2 Ignition point of samples

| Samples | Ignition point/°C |
|-----------|-------------------|
| RP | 260 |
| ECRP | 300 |
| 1-Si-ECRP | 370 |
| 2-Si-ECRP | 400 |
| 3-Si-ECRP | 400 |

2.5 吸湿性分析

图 8 是样品吸湿率曲线图, 可以看到四组微胶囊红磷样品的吸湿率较红磷明显下降。红磷长期放置在空气中, 能够与氧气发生缓慢的氧化还原反应, 生成 P_2O_5 等氧化物, 氧化物具有强烈的吸湿性, 能够与空气中的水分反应生成 H_3PO_4 等物质, 造成红磷变性。当红磷表面包覆一层 EC 或 SiO_2/EC 囊壳结构之后, 红磷与空气中的氧气相隔绝, 因此吸湿率显著下降, 降低了红磷的存储条件要求, 保证了红磷在潮湿环境下仍能具有良好的使用性能。

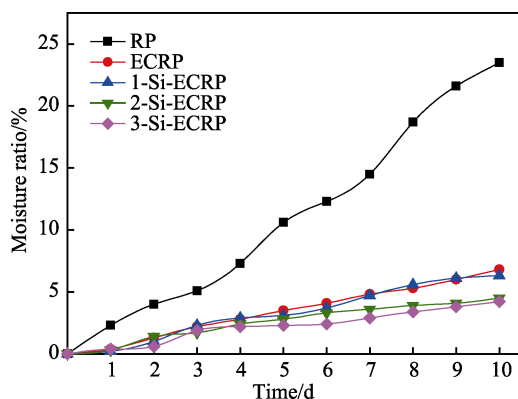


图 8 样品吸湿率曲线
Fig.8 Moisture ratio of samples

2.6 感度测试

感度是描述样品安定性能的重要参数之一。对五组样品分别进行撞击感度与摩擦感度实验, 发现在撞击感度实验中, 样品均未发生燃烧或爆炸现象, 说明红磷对撞击不敏感。样品的摩擦感度实验结果如表 3 所示。

表 3 样品摩擦感度测试结果
Tab.3 Friction sensitivity of samples

| Samples | Friction sensitivity/% |
|-----------|------------------------|
| RP | 86 |
| ECRP | 34 |
| 1-Si-ECRP | 32 |
| 2-Si-ECRP | 20 |
| 3-Si-ECRP | 18 |

RP 样品形状不规则, 存在较多的棱角, 因此摩擦产生的热量容易在某一点聚集, 引起整组样品的燃烧, 表现为 RP 具有较高的摩擦感度。而 ECRP 样品表面存在一层有机囊壳结构, 吸收了部分热量用于自身形变, 使得 ECRP 摩擦感度明显降低。1-Si-ECRP 的摩擦感度较 ECRP 下降不明显, 这是由于 TEOS 添加量较少, 没有形成复合囊壳结构。2-Si-ECRP 和 3-Si-ECRP 摩擦感度较 ECRP 降低较为明显, 这是由于形成了 SiO_2/EC 复合囊壳结构, 囊壳表面致密、强度高, 在外力作用下不容易被破坏造成红磷裸露, 同时复合囊壳结构具有更高的热稳定性, 能够吸收更多热量。发现 3-Si-ECRP 降感效果较 2-Si-ECRP 不甚明显, 主要原因是 3-Si-ECRP 样品外层囊壳为 SiO_2 堆积结构, 在外力作用下容易被破坏, 降感效果较差。

3 结论

- 1) 制备了乙基纤维素微胶囊红磷, 工艺流程环保、简便、高效, 制备的微胶囊红磷样品包覆率达 86.5%, 样品热稳定性、安定性较普通红磷有所提高。
- 2) 分别添加 0.5、1、2 mL 正硅酸乙酯作为改性材料, 制备了 SiO_2 凝胶/乙基纤维素复合囊壳微胶囊红磷, 进一步优化了微胶囊红磷的性能。
- 3) 当添加 1 mL TEOS 时, 实现了 EC 囊壳的复合改性。制得 SiO_2/EC 复合囊壳微胶囊红磷包覆率达 94.1%, 10 d 后吸湿率降至 4.2%, 摩擦感度降至 20%。减少 TEOS 添加量不能有效实现囊壳的复合改性, 而继续增加 TEOS 添加量, 红磷使用性能提升不明显, 且样品磷含量降低。因此在实际使用过程中, 可参照 2-SiMRP 的制备方法作为最佳工艺条件。

参考文献:

- [1] WU Q, JIANPING L, QU B. Preparation and characterization of microcapsulated red phosphorus and its flame-retardant mechanism in halogen-free flame retardant polyolefins[J]. Polymer international, 2003, 52: 1326-1331.
- [2] WANG H T, MENG X F, WEN B, et al. A simple route for the preparation of red phosphorus microcapsule with fine particle distribution[J]. Materials letters, 2008, 62: 3745-3747.

- [3] 王玄玉, 潘功配. 红磷烟幕对 10.6 μm 激光的消光系数测试研究[J]. 红外与激光工程, 2005, 34(6): 636-640.
WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei. Study and test of extinction coefficient of red phosphorus smoke to 10.6 μm laser emission[J]. Infrared and laser engineering, 2005, 34(6): 636-640.
- [4] 蒋文俊, 李哲翌, 张春祥, 等. 微胶囊红磷的制备及在 PP 中的阻燃应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(5): 1329-1335.
JIANG Wen-jun, LI Zhe-hao, ZHANG Chun-xiang, et al. Preparation of microencapsulated red phosphorus and its flame-retardant application in PP composites[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2010, 30(5): 1329-1335.
- [5] CAO Z J, DONG X, FU T, et al. Coated vs. naked red phosphorus: A comparative study on their fire retardancy and smoke suppression for rigid polyurethane foams[J]. Polymer degradation and stability, 2017(136): 103-111.
- [6] YU Z P, WANG X, ZHANG X M, et al. Preparation of melamine formaldehyde resin coated red phosphorus by inverse suspension polymerization[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2015, 38(5): 59-63.
- [7] 常怀春, 吕通建, 许秋菊, 等. 酚醛树脂为囊壁的超细微胶囊红磷的制备及其表征[J]. 中国塑料, 2010, 24(6): 72-75.
CHANG Huai-chun, LYU Tong-jian, XU Qiu-ju, et al. Preparation and characterization of microencapsulated red phosphorus with phenol-formaldehyde resin as shell material[J]. China plastic, 2010, 24(6): 72-75.
- [8] LIU J, GUAN H. Preparation, characterization and performance of microencapsulated red phosphorus[J]. Propellants, explosives, pyrotechnics, 2017, 42: 1-9.
- [9] 陈海群, 卑凤利, 王志成, 等. 微胶囊化超细红磷的制备及其安定性研究[J]. 无机化学学报, 2004(8): 905-909.
CHEN Hai-qun, BEI Feng-li, WANG Zhi-cheng, et al. Preparation and stability of microencapsulated ultrafine red phosphorus[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2004, 20(8): 905-909.
- [10] CHANG S K, ZENG C, YUAN W Z, et al. Preparation and characterization of double-layered microencapsulated red phosphorus and its flame retardance in poly(lactic acid)[J]. Journal of applied polymer science, 2012, 125: 3014-3022.
- [11] 方立翠, 赵均乐, 张雅丽, 等. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ 包覆红磷阻燃 SEBS/PS 共混物[J]. 现代塑料加工应用, 2011, 23(2): 25-28.
FANG Li-cui, ZHAO Jun-le, ZHANG Ya-li, et al. SEBS/PS filled with $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ /clad red phosphorus[J]. Modern plastics processing and application, 2011, 23(2): 25-28.
- [12] YIN H Q, YUAN D D, CAI X F. Red phosphorus acts as second acid source to form a novel in tumescent-contractive flame-retardant system on ABS[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2013, 111(1): 12-15.
- [13] 朱超, 李惠萍, 陈世军, 等. 白度化微胶囊红磷阻燃剂的研究与制备[J]. 现代化工, 2015, 35(4): 116-118.
ZHU Chao, LI Hui-ping, CHEN Shi-jun, et al. Preparation of whitening red phosphorus microcapsule flame retardant[J]. Modern chemistry industry, 2015, 35(4): 116-118.
- [14] 李娜, 鲍远志, 翁世兵, 等. 微胶囊红磷在木塑复合材料中的阻燃研究[J]. 林产工业, 2016, 43(7): 28-31.
LI Na, BAO Yuan-zhi, WENG Shi-bing, et al. Study on flame resistance of inorganic encapsulated red phosphorus application in wood-plastic composite[J]. China forest products industry, 2016, 43(7): 28-31.
- [15] 程晨, 杜仕国, 鲁彦玲, 等. 溶胶凝胶法改性密胺甲醛树脂微胶囊红磷[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 74-80.
CHENG Chen, DU Shi-guo, LU Yan-ling, et al. Melamine-formaldehyde resin microencapsulated red phosphorus modified in sol-gel method[J]. Surface technology, 2018, 47(9): 74-80.
- [16] ZHAO B B, ZHANG Y, TANG T, et al. Preparation of high-purity monodisperse silica microspheres by the sol-gel method coupled with polymerization-induced colloid aggregation[J]. Particuology, 2015, 22: 177-184.
- [17] 许伟, 刘军利, 缪存标, 等. 乙基纤维素包覆成型活性炭的制备及其性能研究[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(2): 49-56.
XU Wei, LIU Jun-li, MIU Cun-biao, et al. Preparation and properties of formed activated carbon coated by ethyl cellulose[J]. Chemistry and industry of forest products, 2017, 37(2): 49-56.
- [18] 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, 2009, 22: 1824-1831.
- [19] 徐华, 林粤顺, 周红军, 等. 毒死蜱/乙基纤维素微胶囊的制备及其缓释性能[J]. 化工进展, 2017, 36(12): 4622-4627.
XU Hua, LIN Yue-shun, ZHOU Hong-jun, et al. Preparation and sustained release of chlorpyrifos/ethyl cellulose microcapsules[J]. Chemical industry and engineering progress, 2017, 36(12): 4622-4627.
- [20] 于智鹏. 一种绿色环保工艺制备微胶囊红磷及应用[D]. 湖南: 湖南师范大学, 2015.
YU Zhi-peng. A green process for preparation of microencapsulated red phosphorus and its application[D]. Hunan: Hunan Normal University, 2015.