

邓军,康付如.含微胶囊硅胶泡沫阻燃抑烟特性[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2019,34(1):1-6. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.01.001

Deng J, Kang F R. Flame Retardancy and Smoke Suppression of Microcapsules-containing Silicone foams [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 34(1):1-6. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.01.001

# 含微胶囊硅胶泡沫阻燃抑烟特性

邓军\*, 康付如

(西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 陕西省煤火防治重点实验室, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 本文将微流体技术合成的阻燃微胶囊应用到硅胶泡沫(SiF)材料中,利用拉伸试验、氧指数测试、垂直燃烧测试、锥量测试和烟密度测试评估了SiF材料的力学及阻燃抑烟性能。结果表明,微胶囊可以在不降低SiF材料力学性能的同时,有效提高SiF的阻燃抑烟性能,微胶囊添加量越多,SiF的阻燃抑烟性能越好。与纯SiF相比,添加15 wt%阻燃微胶囊时,SiF的阻燃等级可达到UL-94-V0等级,热释放速率峰值与总热释放量分别下降19.20%和15.81%,火灾安全性明显提高。

**关键词:** 硅胶泡沫; 阻燃微胶囊; DMMP; 抑烟性能

中图分类号: TQ333.93

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2019)01-0001-06

## Flame Retardancy and Smoke Suppression of Microcapsules-containing Silicone Foams

Deng Jun, Kang Furu

(School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;  
Shaanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The flame-retardant microcapsules which prepared by microfluidic technology were applied to the silicone foams (SiF). The flame retardancy properties, smoke suppressing and mechanical properties of SiF were evaluated by using the tensile test, the limiting oxygen index (LOI), the vertical burning (UL-94), cone calorimetry, and smoke density test. The results showed that microcapsules can effectively improve the flame retardancy and smoke suppression of SiF without reducing the mechanical properties of SiF. What's more, the flame retardancy of SiF increased by the increasing of flame retardant microcapsules. Compared with the pure SiF, the SiF with 15 wt% flame retardant microcapsules pass the UL-94-V0 rating, the heat release rate and total heat release decreased by 19.20% and 15.81% respectively, and the fire safety of SiF significantly improved.

**Keywords:** silicone foams; flame retardant microcapsules; dimethyl methylphosphonate; smoke suppression

硅胶泡沫材料(SiF)是一种将有机硅橡胶和泡沫材料的特性结合于一体的新型多功能材料,其既保持了有机硅无毒环保、耐高低温、绝缘、耐候性强等优异特性,又兼具泡沫材料质轻、吸音、抗震等特点<sup>[1-3]</sup>,可作为阻尼、减振、隔音、隔热等高性能材料,广泛应用于国防、航空航天、交通运输、电子工业、建筑以及家具等领域,有望取代碳基高分子发泡材料<sup>[4-7]</sup>。然而,在有机硅的侧链上存在大量的碳氢基团,在

收稿日期: 2019-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774232); 国家重点研发计划项目资助(2018YFC0807900)

\* 通信作者, E-mail: dengj518@xust.edu.cn

高温或遇火条件下会发生燃烧.有机硅进行发泡后,内部产生孔洞结构,增加了比表面积,更利于燃烧的发生,且发泡倍率越高,阻燃难度越大<sup>[8-10]</sup>.现阶段 SiF 的阻燃性能是制约其快速推广应用的瓶颈.

许多学者在 SiF 阻燃方面进行了大量的研究<sup>[10-14]</sup>.然而,传统的提高 SiF 阻燃的方法具有易降低材料机械性能、阻燃效率低、环保性差等缺点.微胶囊技术可以有效保护芯材,将其与周围环境隔离,防止其与外界物质发生反应、挥发、变质<sup>[15-16]</sup>.Ye 等<sup>[17]</sup>人制备了微胶囊化可膨胀石墨聚氨酯硬泡材料,结果表明微胶囊化后的聚氨酯硬泡材料有着更好的阻燃性能.王爱民等<sup>[18]</sup>以无机阻燃材料为微胶囊壳材料,制备了微胶囊红磷,并将其应用于玻纤增强尼龙 66 中,可使玻纤增强尼龙 66 的阻燃性能达到 FV-0 级.李又兵等<sup>[19]</sup>通过采用原位聚合法以密胺树脂为囊材包覆于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  表面,形成微胶囊化  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  阻燃剂,比未经改性添加同样  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  阻燃效果更优.Vroman 等<sup>[20]</sup>将磷酸氢二胺填入到聚脲物质的微囊中,并应用于聚氨酯阻燃,发现磷酸氢二胺在材料中易迁移的现象得到了遏制,有效地降低了热释放速率,提高了阻燃效果.甲基膦酸二甲酯(DMMP)是一种非常有效的水溶性液体阻燃剂.在预设火焰下,DMMP 降低燃烧速率的效率是  $\text{CO}_2$  的 141 倍(按摩尔计算)<sup>[21-22]</sup>.因此,添加聚硅氧烷/DMMP 阻燃微胶囊是提高 SiF 阻燃性能的有效方法.

目前为止,很多化学、物理化学和机械方法如界面聚合法、原位聚合法、乳化-交联法、乳化-溶剂蒸发法、单凝聚法、复凝聚法、喷雾干燥法等一系列方法用于微胶囊的制备<sup>[23-28]</sup>.然而这些方法存在过程复杂、耗时、均匀性差等问题,微流体技术具有粒径形态可控、单分散性好、绿色环保低耗等优势<sup>[29-30]</sup>,现已广泛地应用于化学、光学、电子、医学等领域.

本文将微流体技术制备的阻燃微胶囊作为 SiF 材料的阻燃剂,研究了含阻燃微胶囊 SiF 的力学性能、氧指数、热释放速率、热释放量和烟密度等火灾安全性能参数.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及设备

季戊四醇四丙烯酸酯、2-羟基-2-甲基丙二酮、六甲基二硅氧烷:上海迈瑞尔化学技术有限公司;KH570:南京曙光精细化工有限公司;三氟甲磺酸:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;对苯二酚:天津市凯通化学试剂有限公司;盐酸、去离子水:西安创元化工有限公司;DMMP:青岛联美化工有限公司;甘油、司盘 80:国药集团化学试剂有限公司.

微流体双相液滴发生器包括注射泵和双 T 形通道 2 部分. NE-1000 系列可编程注射泵:新纪元泵系统公司.双 T 形通道由毛细玻璃管、毛细硅胶管、毛细铜管和微型三通管装配而成.毛细玻璃管、毛细硅胶管、毛细铜管的内径均为  $500\ \mu\text{m}$ . 365 nm 紫外光固化机:珠海凯为光电科技有限公司;橡胶拉伸试验机:东莞市力显仪器科技有限公司;JF-3 氧指数测试仪:南京江宁分析仪器有限公司;CZF-3 水平垂直燃烧测试仪:南京江宁分析仪器有限公司;锥形量热仪(CONE):昆山莫帝斯科燃烧技术仪器有限公司;JCY-2 烟密度测试仪:南京江宁分析仪器有限公司.

### 1.2 阻燃微胶囊的制备

利用双 T 形接头组装 W/O/W 双重包裹装置制备阻燃微胶囊,其双重包裹装置原理图见图 1.微胶囊制备包含 2 部分,W/O/W 双乳液滴的形成过程和紫外光固化过程.首先,内水相 DMMP 水溶液被紫外光固化聚硅氧烷包裹的 W/O 乳液在第 1 个 T 型通道形成.其次,

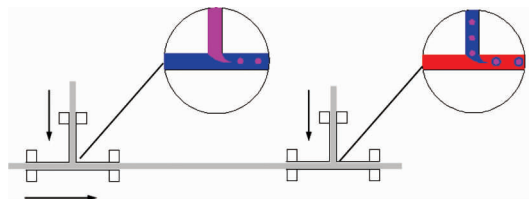


图 1 双重包裹装置原理

随后,双乳液在紫外光照射下形成单分散阻燃微胶囊.紧

接着,微胶囊被收集在盛有去离子水的 500 ml 烧杯中.最后,微胶囊在  $37\ ^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥.选择 DMMP 包裹效果较好的微胶囊用于 SiF 的制备,选用微胶囊直径为  $150\pm 50\ \mu\text{m}$ .

### 1.3 含微胶囊 SiF 的制备

含微胶囊 SiF 制备流程如图 2 所示. 首先,将一定质量的基胶、1500 mpa·s 的羟基硅油、20~30 mpa·s 的羟基硅油、1%甲基丁炔醇、Pt 催化剂和阻燃微胶囊放入烧杯中,用搅拌机搅拌 10 min,加入含氢硅油,二次搅拌 3 min 后装入模具(150.0 mm×150.0 mm×10.0 mm)中,室温发泡,然后在程序升温箱中放置 5 min,程序升温箱的设定温度为 80 °C,烘干后即得到阻燃 SiF.

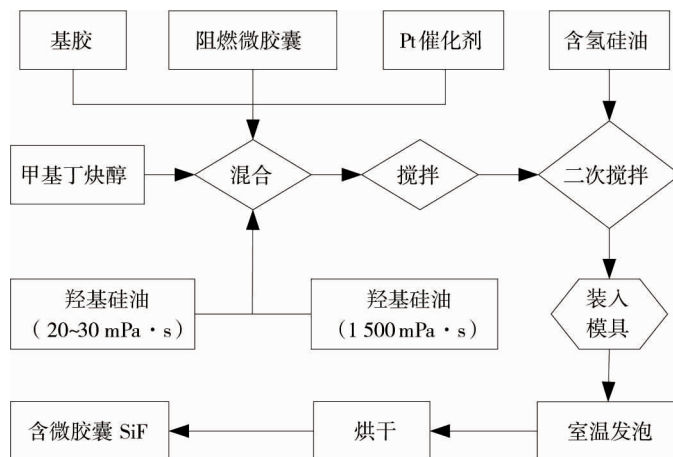


图 2 含微胶囊 SiF 制备流程

### 1.4 含微胶囊 SiF 性能表征

根据 GB/T528-2009 采用橡胶拉伸试验机测试试样的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速率为 100 mm/min.

采用 JF-3 氧指数测试仪按照 GB/T2406-2008 测试样品的极限氧指数(LOI),试样尺寸为 150.0 mm×10.0 mm×10.0 mm. 使用 CZF-3 水平垂直燃烧测试仪按照 ASTM D 3801-2010 进行 UL-94 垂直燃烧测试,试样尺寸为 127.0 mm×12.7 mm×3.0 mm.

根据 ISO5660 测试标准,采用 CONE 测试 SiF 的燃烧性能,样品尺寸为 100.0 mm×100.0 mm×10.0 mm,热辐射强度选用 35 kW/m<sup>2</sup>.

采用 JCY-2 烟密度测试仪参照 GB/T8627-2007 测试样品的烟密度,试样大小为 25.0 mm×25.0 mm×6.0 mm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能测试

含微胶囊 SiF 材料拉伸强度和断裂伸长率如图 3 所示. 随着阻燃微胶囊的增加,拉伸强度和断裂伸长率的变化均不明显. 阻燃微胶囊的添加量由 0 增加到 15 wt% 时,拉伸强度在 160 kPa 左右波动,断裂伸长率在 206% 上下波动,阻燃微胶囊的添加对 SiF 材料的力学性能影响不大,说明阻燃微胶囊与 SiF 材料的相容性较好.

### 2.2 LOI 和垂直燃烧测试

LOI 是维持材料燃烧的最小体积氧浓度,是评估材料阻燃性能的主要参数. 由表 1 可知,SiF

的氧指数随阻燃微胶囊含量的增加而增加. 含 5 wt%、10 wt% 和 15 wt% 阻燃微胶囊 SiF 的氧指数分别为 30.4%、31.0% 和 31.8%,与纯 SiF 相比,氧指数分别提高了 5.6%、7.6% 和 10.4%. 表明阻燃微胶囊可以显著提高 SiF 材料的阻燃性能. 添加 15 wt% 阻燃微胶囊时,SiF 的阻燃等级由 UL-94-V1 提高至 UL-94-V0 等级.

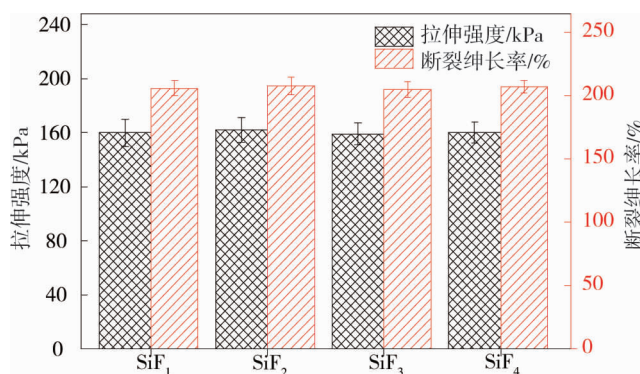


图 3 含微胶囊 SiF 材料拉伸强度和断裂伸长率

表1 含微胶囊 SiF 阻燃性能测试结果

| 序号               | 阻燃微胶囊/(wt%) | LOI $\pm$ 0.2/% | UL-94 |
|------------------|-------------|-----------------|-------|
| SiF <sub>1</sub> | 0           | 28.8            | V1    |
| SiF <sub>2</sub> | 5           | 30.4            | V1    |
| SiF <sub>3</sub> | 10          | 31.0            | V1    |
| SiF <sub>4</sub> | 15          | 31.8            | V0    |

### 2.3 CONE 测试

CONE 是当前能够表征材料燃烧性能的最为理想的试验仪器,所得试验数据能够评估材料在火灾中的燃烧行为.其中,热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)是 CONE 获得的主要燃烧参数,分别体现了火灾放热强度和放热量,是衡量材料火灾危险性的重要指标.含微胶囊 SiF 锥量测试数据见表2,图4和图5分别给出了含 DMMP 阻燃微胶囊 SiF 材料的 HRR 和 THR 曲线,图6为 SiF 材料的 FGI 和 FPI.

表2 含微胶囊 SiF 锥量测试数据

| 序号               | 点燃时间/s     | TPHRR/s    | PHRR/(kW/m <sup>2</sup> ) | THR/(MJ/m <sup>2</sup> ) |
|------------------|------------|------------|---------------------------|--------------------------|
| SiF <sub>1</sub> | 20 $\pm$ 1 | 51 $\pm$ 1 | 134.93 $\pm$ 1.93         | 46.43 $\pm$ 1.12         |
| SiF <sub>2</sub> | 23 $\pm$ 1 | 52 $\pm$ 1 | 132.21 $\pm$ 1.81         | 45.35 $\pm$ 1.02         |
| SiF <sub>3</sub> | 25 $\pm$ 1 | 54 $\pm$ 1 | 122.07 $\pm$ 1.52         | 41.66 $\pm$ 0.90         |
| SiF <sub>4</sub> | 27 $\pm$ 2 | 58 $\pm$ 2 | 109.02 $\pm$ 1.33         | 39.09 $\pm$ 0.61         |

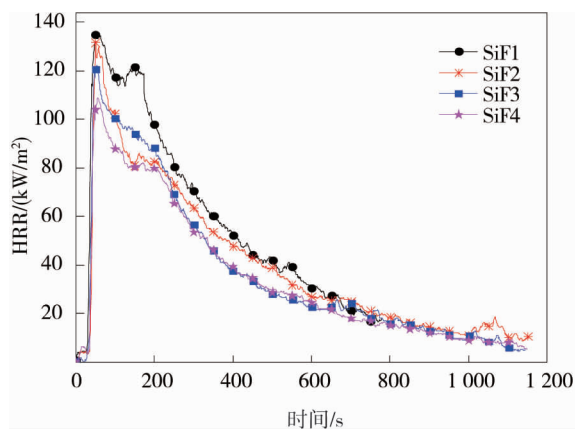


图4 SiF 材料的 HRR 曲线

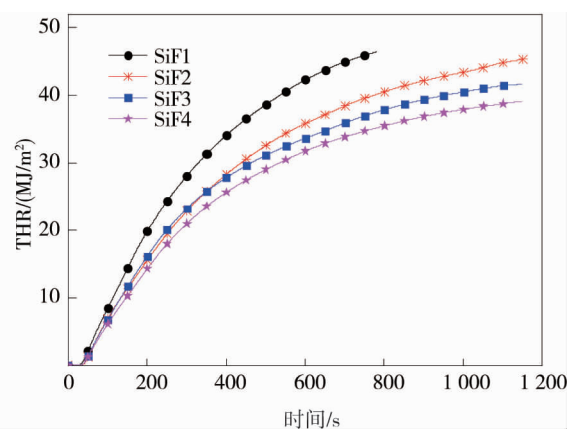


图5 SiF 材料的 THR 曲线

由表2可知,随微胶囊添加量的增加,SiF 材料的点燃时间和到达热释放速率峰值的时间(TPHRR)均增加.由图4和表2可知,阻燃 SiF 的 HRR 值明显小于纯 SiF. 纯 SiF 的热释放速率峰值(PHRR)为 134.93 kW/m<sup>2</sup>,当添加阻燃微胶囊的质量分数为 5%,10%,15%时,对应的 PHRR 值分别为 132.21, 122.07,109.02 kW/m<sup>2</sup>,分别降低了 2.02%,9.53%和 19.20%.图5和表2可知,THR 随着阻燃微胶囊添加而降低.纯 SiF 材料的 THR 为 46.43 MJ/m<sup>2</sup>,阻燃 SiF 材料对应的 THR 值分别为 45.35,41.66,39.09 MJ/m<sup>2</sup>.与纯 SiF 材料相比,THR 分别降低了 2.33%,10.27%,15.81%.

火灾蔓延指数(FGI)为 PHRR 与 TPHRR 的比值,火灾性能指数(FPI)为点燃时间与 PHRR 的比值. FGI 和 FPI 是直接反映材料安全性的重要参数. FGI 越小,FPI 越大,材料火灾安全性越好<sup>[31-32]</sup>.图6可以看出,随着阻燃微胶囊的增加,FGI 逐渐由 2.65 kW/m<sup>2</sup>s 降低到 1.88 kW/m<sup>2</sup>s, FPI 由 0.15 m<sup>2</sup>s/kW 增加到 0.25 m<sup>2</sup>s/kW.表明 SiF 材料的火灾安全性随着阻燃微胶囊的增加而提高.

CONE 测试结果表明,阻燃微胶囊的添加可以降低 SiF 的火灾危险性,且添加量越多,火灾危

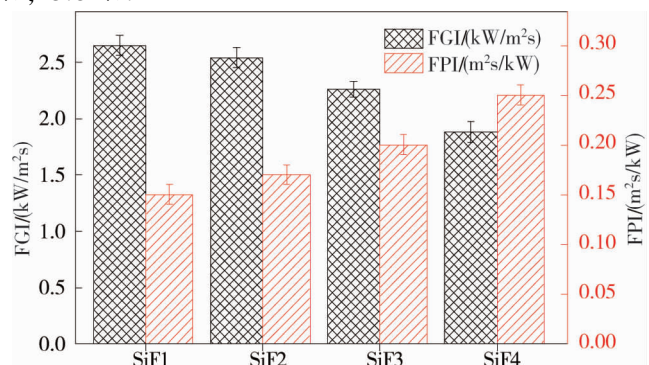


图6 SiF 材料的 FGI 和 FPI



险性越小. 含阻燃微胶囊的 SiF 燃烧时,微胶囊中的阻燃剂 DMMP 分解产生磷酸、偏磷酸和聚磷酸等磷的含氧酸,形成了一个能隔离热量和氧气供应的非挥发性绝缘层. 此外,DMMP 在高温时分解的五氧化二磷、二氧化碳和水无毒且可以稀释氧气,从而起到阻燃作用.

## 2.4 烟密度测试

最大烟密度(MSD)和烟密度等级(SDR)可以表征材料的火灾安全性,材料的 MSD 和 SDR 越小,对火灾时疏散人员和灭火越有利,火灾安全性越好. SiF 材料的 MSD 和 SDR 如图 7 所示. 由图 7 可知,随着阻燃微胶囊的增加,MSD 和 SDR 均呈现缓慢降低趋势,表明阻燃微胶囊在 SiF 材料中具有抑烟效果.

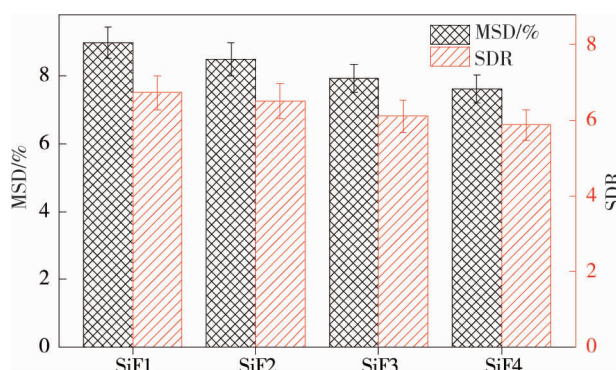


图 7 SiF 材料的 MSD 和 SDR

## 3 结论

1)将微流体技术合成的阻燃微胶囊应用到 SiF 材料中,力学性能测试表明阻燃微胶囊与 SiF 材料的相容性较好.

2)微胶囊可以显著提高 SiF 的阻燃性能,且添加量越大, SiF 的阻燃性能越好. 与 SiF1 相比,微胶囊添加量为 15%时,LOI 为 31.6%,阻燃等级可以达到 UL-94-V0 等级,PHRR 和 THR 分别降低 19.20%和 15.81%,火灾安全性显著提升.

3)阻燃微胶囊添加后, SiF 材料的 MSD 和 SDR 降低,阻燃微胶囊在 SiF 材料中具有抑烟作用.

## 参考文献:

- [1]刘芳,余凤涓,罗世凯,等. 液体硅橡胶泡沫材料研究进展[J]. 有机硅材料, 2014, 28(1): 54-58.
- [2]来国桥. 有机硅化学与工艺[M]. 北京:化学工业出版社, 2011.
- [3]刘占芳,励凌峰,胡文军,等. 泡沫硅橡胶的多孔超弹性模型[J]. 重庆大学学报, 2001, 24(4): 12-16.
- [4]Rabe J A, Lee C L. Evaluation of silicone foam for flat plate solar collector insulation[J]. Solar Energy Materials, 1981, 4(2): 159-168.
- [5]Inoue Y, Kimura, Foamable T. Polysiloxane composition[P]. 日本:特公开,1990, 541: 2-51.
- [6]吴舜英,马小明.泡沫塑料成型机理研究[J]. 材料科学与工程, 1998, 16(3): 21-31.
- [7]李颖,张广成.有机硅泡沫材料的制备与性能[J]. 宇航材料工艺,2006,36(3): 4-9.
- [8]Labouriau A, Cox J D, Schoonover J R, et al. Mössbauer, NMR and ATR-FTIR spectroscopic investigation of degradation in RTV siloxane foams [J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(3): 414-424.
- [9]Patel M, Skinner A R. Thermal ageing studies on room-temperature vulcanised polysiloxane rubbers [J]. Polymer Degradation & Stability, 2001, 73(3): 399-402.
- [10]黄珊. 环保型阻燃硅橡胶海绵材料的制备[D]. 广州:华南理工大学, 2003.
- [11]Modic F J. Silicone foam composition which has burn resistant properties[M]. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1980.
- [12]李洋,翟文涛,张利华,等. 氧化石墨烯增强有机硅橡胶复合泡沫材料的性能[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(2):125-128.
- [13]Kim Y K, Lee C L, Ronk G M. Method of reducing the foam density of silicone foams and compositions[M]. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1977.

- [14] Lee C L, Ronk G M. Method of reducing the foam density of silicone foam and composition [P]. US:4026845.
- [15] Duarte M, Ferreirasilva F, Lünsdorf H, et al. Gulosibacter molinivorax ON4T molinate hydrolase, a novel cobalt-dependent amidohydrolase[J]. Journal of Bacteriology, 2011, 193(20):5810.
- [16] Zhang B, Jiang Y, Han J. The core-double-shell microcapsules flame retardant: Synthesis and its application for polyvinyl chloride composites[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2017, 111:391-402.
- [17] Ye L, Meng X Y, Ji X, et al. Synthesis and characterization of expandable graphite-poly(methyl methacrylate) composite particles and their application to flame retardation of rigid polyurethane foams [J]. Polymer Degradation & Stability, 2009, 94(6): 971-979.
- [18] 王爱民, 刘云飞, 罗道友, 等. 微胶囊化红磷阻燃剂的制备及其在玻纤增强尼龙 66 中的应用 [J]. 塑料, 2004, 33(6): 37-40.
- [19] 李又兵, 史文, 盛旭敏, 等. 密胺树脂包覆氢氧化镁及其阻燃硅橡胶的研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 181-183.
- [20] Vroman I, Giraud S, Sala N F, et al. Polypropylene fabrics padded with microencapsulated ammonium phosphate: Effect of the shell structure on the thermal stability and fire performance [J]. Polymer Degradation & Stability, 2010, 95(9): 1716-1720.
- [21] Bouvet N, Linteris G T, Babushok V I, et al. A comparison of the gas-phase fire retardant action of DMMP and Br 2, in co-flow diffusion flame extinguishment [J]. Combustion & Flame, 2016, 169:340-348.
- [22] Bouvet N, Linteris G, Babushok V, et al. Experimental and numerical investigation of the gas-phase effectiveness of phosphorus compounds[J]. Fire & Materials, 2016, 40(5):683-696.
- [23] Cho J S, Kwon A, Cho C G. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system[J]. Colloid & Polymer Science, 2002, 280(3):260-266.
- [24] Brown E N, Kessler M R, Sottos N R, et al. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene[J]. Journal of Microencapsulation, 2003, 20(6):719-730.
- [25] 杨伟伟, 骆广生, 伍方昱, 等. 溶剂挥发法制备萃取剂微胶囊[J]. 高分子学报, 2005, 1(2):207-212.
- [26] 朱晓丽, 顾相伶, 张志国, 等. 单凝聚与复凝聚法制备昆虫激素十二醇微胶囊及其释放行为[J]. 高分子学报, 2007(5):491-496.
- [27] Wang L Y, Gu Y H, Zhou Q Z, et al. Preparation and characterization of uniform-sized chitosan microspheres containing insulin by membrane emulsification and a two-step solidification process[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2006, 50(2): 126-135.
- [28] Hu Y, Wang J, Wang H, et al. Microfluidic fabrication and thermoreversible response of core/shell photonic crystalline microspheres based on deformable nanogels [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(49): 17186-17192.
- [29] Wang J, Jin M, Gong Y, et al. Continuous fabrication of 3D hierarchical microcapsules with controllable metal covered nanoparticle arrays using droplet microfluidics for localized surface plasmon resonance[J]. Lab on A Chip, 2017, 17(11).
- [30] Amato D V, Lee H, Werner J G, et al. Functional Microcapsules via thiol-ene photopolymerization in droplet-based microfluidics[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4):3288.
- [31] Chen X L, Jiang Y F, Jiao C M. Smoke suppression properties of ferrite yellow on flame retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266:114-121.
- [32] Scharrel B, Hull T R. Development of fire-retarded materials-interpretation of cone calorimeter data[J]. Fire Materials, 2007, 31:327-354.



邓军,男,1970年6月生,博士,教授,博士生导师,教育部“长江学者”特聘教授,“万人计划”科技创新领军人才,中国青年科技奖获得者,全国先进工作者(劳模),享受国务院政府特殊津贴,新世纪“百千万”人才工程国家级人选。现任西安科技大学安全科学与工程学院执行院长、陕西省工业过程安全与应急救援工程中心和煤火灾害防治重点实验室主任,兼任应急管理部消防救援局特约研究员,中国消防协会会员,陕西省消防协会理事。主要从事煤火灾害防治、城市安全与智慧消防和应急救援等方向的研究和应用。获国家科技进步二等奖2项、国家教学成果二等奖1项、省部级科技进步一等奖9项,二等奖10余项,国家发明专利20余项,出版专著5部,发表论文100余篇。