

双层包裹聚磷酸铵微胶囊合成及其在环氧树脂中阻燃研究*

张延奎^{1,2} 吴 昆^{1**} 张 卡^{1,2} 魏续瑞^{1,2} 沈敏敏¹

(¹ 中国科学院纤维素化学重点实验室 广州化学研究所 广州 510650)

(² 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 采用原位聚合法制备了蜜胺树脂(MF)和环氧树脂(EP)双层包裹聚磷酸铵(APP),得到一种新型核壳结构的微胶囊阻燃剂(EMFAPP).用傅里叶红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)对微胶囊的核壳结构进行了表征;用极限氧指数(LOI)、垂直燃烧等级测试(UL 94)对 EMFAPP 在 EP 中的阻燃性能进行了研究. EMFAPP 在 EP 基体中阻燃性能优异,当其添加量大于 7% 时 EP/EMFAPP 均通过 UL 94 V-0 级,LOI 值达 27.0% 以上.与未包裹 APP 相比,EMFAPP 耐水性明显提高;经水处理(75℃, 6 天)后,EMFAPP/EP 仍可保持良好的阻燃性能.采用热重分析对 EMFAPP 及其阻燃复合物的热降解行为进行了研究,EMFAPP 能够促进成炭,EP/EMFAPP(8 wt%)在 700℃ 残炭率达 16.2%,但其低温稳定性有所下降.此外,利用热失重-红外联用对 EMFAPP/EP 的热降解行为进行了研究,探讨相关阻燃机理.

关键词 微胶囊, 蜜胺树脂(MF), 环氧树脂(EP), 聚磷酸铵(APP), 阻燃

环氧树脂(EP)以其优异的性能广泛应用于各种工业领域,然而由于其易燃性,大大限制了在高阻燃要求领域的应用.聚磷酸铵(APP)是一种高效的聚合物阻燃剂,常被用作膨胀型阻燃剂的酸源,但吸湿性强,与基体的相容性不好,在高温高湿环境下容易向材料表面迁移,造成阻燃性能下降^[1,2].通过微胶囊化对 APP 进行包覆处理,可以弥补 APP 的不足,目前,研究人员已经制备出以 EP^[3-5]、蜜胺树脂(MF)^[6]、聚氨酯(PU)^[7]和硅凝胶^[8]等为囊材的 APP 微胶囊,将其应用于不同基体.刘琳等^[5]用 EP 包裹 APP 制得了含有酸源(APP)和炭源(EP)的微胶囊阻燃剂,对其在 EP 中的阻燃性能进行了探讨.吴昆等^[9]研究发现在 APP 微胶囊体系中同时引入炭源、气源,能够促进膨胀炭层的形成,提高其阻燃性能.

本文通过原位聚合在 APP 中引入炭源(EP)和气源(MF),制得一种酸源、炭源、气源一体的双层微胶囊膨胀型阻燃剂,对微胶囊的核壳结构进行了表征,研究了 EMFAPP 在 EP 中的阻燃性能、耐水性能及耐热性能,同时研究了 FREP 的热降解行为,并探讨了阻燃机理.

1 实验部分

1.1 原料

聚磷酸铵(APP, II 型),聚合度 > 1000,杭州捷尔思阻燃化工有限公司;双酚 A 型环氧树脂(E-44),江苏无锡树脂厂;三聚氰胺、甲醛,上海第一化学试剂公司;脂环族改性胺固化剂 1618(活泼氢当量 113),广州秀珀化工有限公司;乙醇、丙酮均为工业级.

1.2 双层微胶囊的制备

参考吴昆等文献^[6]制备了 MF 包裹 APP 的微胶囊(MFAPP).向 250 mL 三口烧瓶中加入 50 mL 蒸馏水,三聚氰胺(10 g),37% 甲醛水溶液(与三聚氰胺摩尔比为 3:1),用 10% Na₂CO₃ 水溶液调节体系 pH 至 8~9,搅拌升温至 80℃,保温反应 0.5 h,然后用蒸馏水将体系配为 100 mL 待用,即为 MF 预聚体水溶液.将 30 g APP 加入盛有 80 mL 乙醇的三口烧瓶中充分搅拌,加入 24 mL MF 预聚体水溶液,调节体系 pH 至 3~4,升温至 80℃,保温搅拌 2 h,抽滤干燥得 MFAPP.

然后取 30 g MFAPP 分散于 80 mL 乙醇中,室温下加入用乙醇和丙酮溶解的 E-44,待分散完

* 2011-11-16 收稿,2012-01-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 51003123)和广东省自然科学基金(基金号 10451065004004230)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: wukun@gic.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11357

全,升温至 50℃ 逐滴滴加用乙醇稀释的固化剂,保持搅拌和冷凝回流,保温反应 3~4 h,热抽滤,分别用蒸馏水、乙醇洗涤样品,在 60℃ 真空干燥

12 h,即得双层包裹的聚磷酸铵(EMFAPP).各组分添加量如表 1 所示.

Table 1 Formulation of the flame retardants

Flame retardant	APP (g)	MF (g)	E-44 (g)	Curing agent (1618) (g)	Content of EP
EMFAPP10	30	4.11	2.53	1.26	10%
EMFAPP20	30	4.11	5.69	2.83	20%
EMFAPP30	30	4.11	9.76	4.85	30%

1.3 试样制备

将 E-44 与阻燃剂在室温下高速 (1000 r/min) 混合 15 min,后加入固化剂混合均匀 ($m_{E-44}:m_{1618}=100:49.72$),再浇注入模具中,在 90℃ 下固化 4 h.样品中各组分的含量如表 2 所示.

Table 2 Formulation of EP composites

Sample code	EP (phr)	Flame retardant/content (phr)
EP	100	0
EPAPP-6	94	APP/6
EPAPP-7	93	APP/7
EPAPP-8	92	APP/8
EP-MFAPP-7	93	MFAPP/7
EP-MFAPP-8	92	MFAPP/8
EP-EMFAPP10-6	94	EMFAPP10/6
EP-EMFAPP10-7	93	EMFAPP10/7
EP-EMFAPP10-8	92	EMFAPP10/8
EP-EMFAPP20-6	94	EMFAPP20/6
EP-EMFAPP20-7	93	EMFAPP20/7
EP-EMFAPP20-8	92	EMFAPP20/8
EP-EMFAPP30-6	94	EMFAPP30/6
EP-EMFAPP30-7	93	EMFAPP30/7
EP-EMFAPP30-8	92	EMFAPP30/8

1.4 性能测试

IR 分析采用傅利叶红外光谱仪 (FTIR), RFX-65, 美国 Analect 公司,扫描范围为 4000~400 cm^{-1} . SEM,扫描电子显微镜, XL30, 荷兰飞利浦公司. 极限氧指数 (LOI), 南京市江宁区分析仪器厂 JF-3 型 LOI 分析仪,按 ASTM D2863 步骤进行,样品尺寸为 100 mm × 6.5 mm × 3 mm. 垂直燃烧测试, CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪,按 UL-94 标准测试,样品尺寸为 130 mm × 13 mm × 3 mm. 热重 (TG) 分析, NETZSCH TG 209F3, 德国耐驰公司, N_2 氛,升温速率 20 K/min, 35~700℃. 热失重-红外联用, TG 与 FTIR (TENSOR 27, Bruker, Germany) 联用,氮气气氛下 (35.0 mL/min) 进行,升温速率为 20 K/min,为阻止裂解气的冷凝,恒温连接管与气体红外分析室的温度均设为 230℃.

1.5 阻燃复合物耐水性实验

将符合测试标准尺寸的 EP 试样置于 75℃ 的水浴中浸泡,6 天后取出,于 80℃ 下干燥 12 h,测试其 LOI 及 UL-94,研究其阻燃性能变化,并观察其浸水前后断裂面表面形貌的变化.

2 结果与讨论

2.1 EMFAPP 的核壳结构分析

图 1 是 APP、MFAPP 和 EMFAPP 的 FTIR 图谱,如图所示 APP 的特征吸收峰主要出现在 3200 cm^{-1} (N—H 伸缩振动), 1687 cm^{-1} (N—H 弯曲振动), 1256 cm^{-1} (P=O 伸缩振动), 1075 cm^{-1} (P—O 对称伸缩振动), 1020 cm^{-1} (PO_2 和 PO_3 的 P—O 伸缩振动), 880 cm^{-1} (P—O—P 不对称伸缩振动). 经微胶囊化,谱图中除了 APP 的特征吸收外, MFAPP 中出现了 1505, 1438 和 1339 cm^{-1} 的噁环骨架振动峰,说明 MF 存在于 MFAPP 中. EMFAPP 中出现了 EP 中苯环的 C—H 伸缩振动峰 (3066 cm^{-1}) 与骨架变形振动峰 (1509 和 1610 cm^{-1}), 以及 MF 中噁环 C=N 的伸缩振动 (1436 cm^{-1}). 由此可见, EMFAPP 中含有 APP, EP 和 MF.

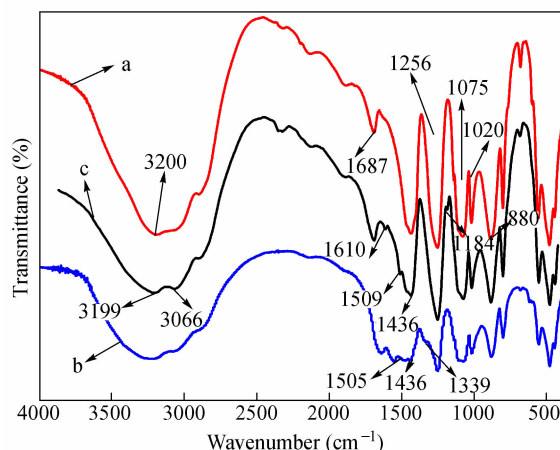


Fig. 1 FTIR spectra of APP (a), MFAPP (b) and EMFAPP (c)

为了进一步验证 EMFAPP 的核壳结构,用 SEM 对粒子的形貌进行了表征,APP, MFAPP 和 EMFAPP 的表面形貌如图 2 所示. APP 粒子为不规则的立方体结构,表面平整,棱角清晰,而且粒子表面多有裂纹存在. 经微胶囊化, MFAPP 表面形成一层膜,表面粗糙,有颗粒感,表面的棱角和裂纹被淡化,而且有少许泡状颗粒粘附在颗粒表面,这应该是交联的 MF 没有成膜缠结在一起形

成的固体小颗粒,表面的明显差异说明 APP 粒子被 MF 包裹起来. 再经 EP 包裹后, EMFAPP 表面形貌如图 2(c) 所示,粒子表面变得光滑圆润,且包覆均匀, APP 粒子表面的棱角和裂纹几乎完全消失,这表明 APP 粒子被很好的包裹了起来,结合 FTIR 数据,说明成功制备了具有双层核壳结构的微胶囊阻燃剂.

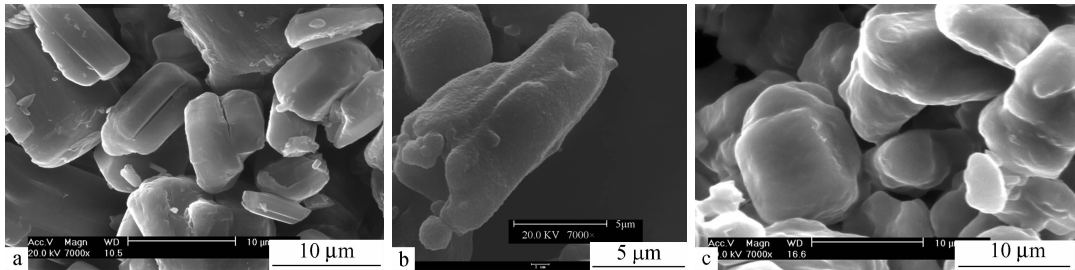


Fig. 2 SEM images of APP (a), MFAPP (b) and EMFAPP (c)

2.2 EMFAPP 对 EP 的阻燃性能研究

为了研究囊材、囊芯质量比变化对环氧复合材料阻燃性能的影响,用 LOI 和 UL 94 等级测试对样品进行了测试,结果见表 3. 从表中可知,单纯添加 APP 做阻燃剂,当添加量达到 6% 时,试样即可通过 UL 94 V-0 级,且 LOI 值随着 APP 含量增加不断增加(添加量 8% 时可达 30.0%). 当添加量为 6% 时, EP/EMFAPP 的 LOI 值变化趋势为随着 EP 囊材量增加逐渐减小;这是由于随着 EP 囊材质量的增加,阻燃剂中酸源 APP 含量降低,也即本体系中的阻燃主体含量降低,从而导致 LOI 值降低,阻燃性能下降. 当添加量为 7% 与

8% 时, EMFAPP10 与 EMFAPP30 的 LOI 值却高于 EMFAPP20;这说明囊材与囊芯具有一定的阻燃协效作用,适当比例的炭源、气源(囊材: MF 和 EP)与酸源(囊芯: APP)结合才可实现协效增强作用.

图 3 是 EP 和 FREP 在 LOI 测试后的残炭电子照片. 从图中可知, EP 试样在燃烧后几乎没有残炭产生,而添加 EMFAPP 的 FREP 留下了大量的膨胀炭层. 在燃烧过程中,膨胀炭层覆盖在材料表面能够阻断氧气的扩散,阻止燃烧产生的热量向基体传递,减缓基体的分解和可燃气体的产生,从而起到阻燃作用^[10].

Table 3 LOI values and UL 94 results of FREP composites before and after water treatment (75℃, 6 days)

Samples	Untreated		After water treatment	
	UL 94 rating	LOI	UL 94 rating	LOI
EP	—	23.2	—	—
EPAPP-6	V-0	26.8	No rating	24.5
EPAPP-7	V-0	27.2	No rating	25.1
EPAPP-8	V-0	30	V-1	26.3
EP-MFAPP-7	V-0	27.1	V-0	26.7
EP-MFAPP-8	V-0	28.4	V-0	27.8
EP-EMFAPP10-6	V-0	26.1	V-1	26.0
EP-EMFAPP10-7	V-0	27.1	V-0	27.1
EP-EMFAPP10-8	V-0	27.8	V-0	27.7
EP-EMFAPP20-6	V-1	25.3	V-0	25.3
EP-EMFAPP20-7	V-0	26.8	V-0	26.7
EP-EMFAPP20-8	V-0	27.5	V-0	27.2
EP-EMFAPP30-6	V-1	24.7	No rating	24.5
EP-EMFAPP30-7	V-0	27.0	V-0	27.0
EP-EMFAPP30-8	V-0	27.7	V-0	27.7



Fig. 3 Residue chars of FREP at the end of LOI test, EP (a), EP-EMFAPP10-8 (b), EP-EMFAPP20-8 (c) and EP-EMFAPP30-8 (d)

2.3 FREP 的耐水性研究

试样水处理后的 LOI 和 UL 94 测试结果见表 3. 从表中可知, 单纯添加 APP 的试样经水浸泡后, 不同添加量的 EP 复合物的 LOI 均发生了明显的下降, UL 94 垂直燃烧等级也由 V-0 降到 V-1 级或者没有级别, 试样在水处理后阻燃性能明显下降. 这是由于 APP 是一种聚磷酸盐, 分子极性

较大, 容易被水分子进攻, 而且与高分子基体的相容性不好, 在高温高湿环境下容易向材料表面迁移, 造成阻燃效果下降. 经 MF 单层包裹后, 虽然耐水性有了一定程度的提高, 但水处理后 LOI 值还是有所下降, 而添加 EMFAPP30 的 FREP 在浸水前后 LOI 和 UL 94 测试结果基本没有发生变化, 阻燃性能得到了很好的保持.

图 4 是 FREP 水处理前后断面的 SEM 图. 从图中看到添加 APP 的 FREP 经水处理后断面留下大量的空穴, 这些空穴与阻燃剂粒子的形状吻合, 说明 EP/APP 断面处阻燃剂粒子在水处理后脱落, 这就是试样水处理后阻燃性能下降的原因. 而添加 EMFAPP 的 FREP 经水处理后断面处没有观察到空穴出现, 阻燃剂粒子保留. 这是因为经过微胶囊化, 耐水性树脂 MF 和 EP 隔断了水分子对 APP 的进攻, 改善了阻燃剂与基体的相容性, 从而提高了 EMFAPP 及 FREP 的耐水性能.

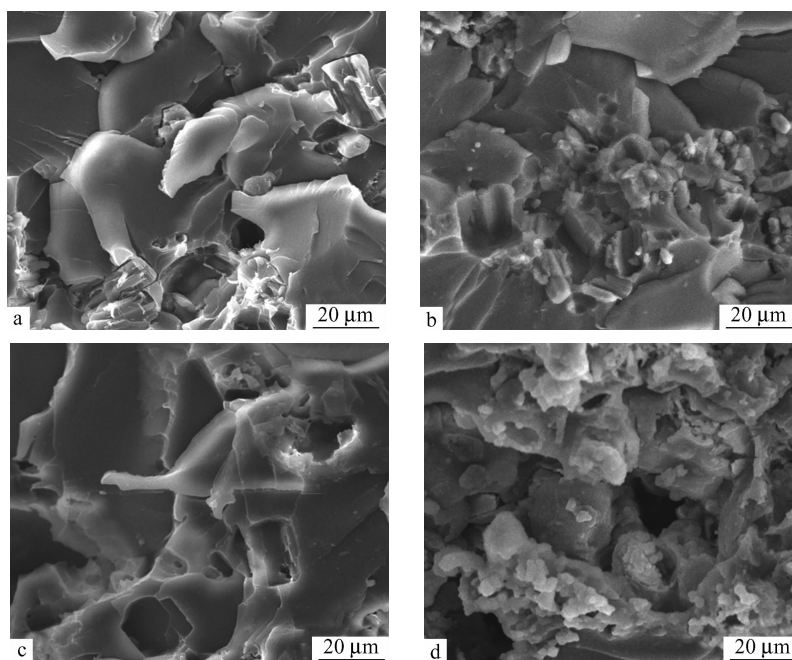


Fig. 4 SEM images of fracture surfaces of the composites: (a) EPAPP-6, (b) EP-EMFAPP30-8, (c) EPAPP-6 (75°C, 6 days) and (d) EP-EMFAPP30-8 (75°C, 6 days)

2.4 热失重分析

图 5 是 APP、EP、EMFAPP 及 FREP 在氮气氛围下的热重 (TG) 和微商热重 (DTG) 曲线图. 从图中可以看到 APP 的降解分为两个阶段, 第一阶段热重损失了 10%, 在 290°C 开始降解, 在 335°C 出现最大损失速率, 这一阶段的热重损失主要是由于 APP 分解释放出氨气. 第二阶段是 APP 的主降

解阶段, 热损失比重达到 65%, 最大热失重速率出现在 645°C, 这一阶段主要是 APP 的分解产物聚磷酸 (PPA) 的挥发和脱水分解, 形成了复杂的磷氧化物^[6], 该化合物耐热, 在高温下也不再发生分解, 在 700°C 残炭率达到 16%. 经微胶囊化, EMFAPP 的热降解要早于 APP, 这是由于囊材的热稳定性较差, 275°C 即发生分解, 囊材的分解

催化了 APP 的降解. 当温度高于 650°C 时, 所形成的残炭化合物基本不再发生降解, 在 700°C 残炭率达到 18%. 从热重行为可以看到, 囊材的存在改变了阻燃剂降解过程, 在低温下催化 APP 降解, 主降解阶段形成耐高温残炭, 残炭率提高, 说明囊材的存在能够提高 APP 成炭能力. 从 FREP 的热重曲线可以看到, FREP 的主降解阶段比 EP 提早了 35°C , 这是因为阻燃剂以及其分解产物与 EP 基体相互作用, 催化了 EP 的降解. 当温度高于 500°C 时, 温度的升高不再引起 FREP 残炭量的变化, 说明体系在之前的降解过程中形成了稳定的耐热残炭, 700°C 残炭率达 16.2%, 远高于纯 EP 的 7%, 甚至还略高于纯 APP 的残炭率. 这些结果表明经过微胶囊化, EMFAPP 改变了 EP 的降解过程, 能够促进 EP 成炭.

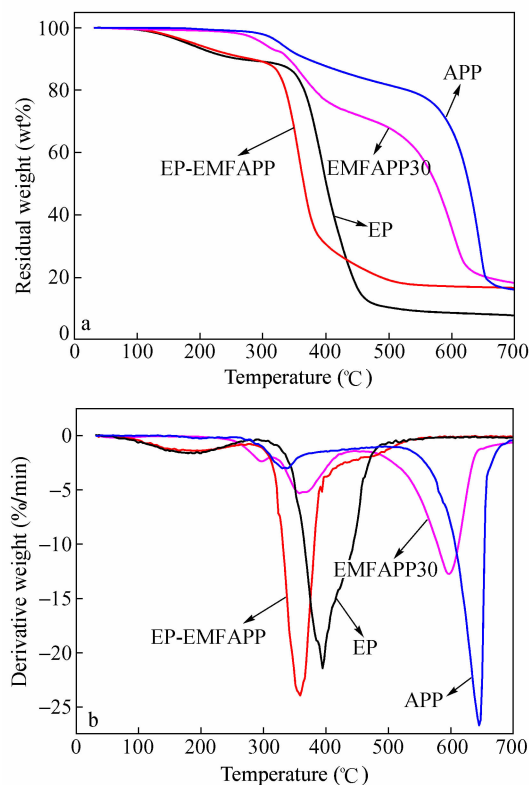


Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of APP, EMFAPP30, EP and EP-EMFAPP30-8 under N_2

2.5 FREP 的 TG-FTIR 分析

为了进一步了解 FREP 的热降解过程, 用 TG-FTIR 对 FREP 热降解过程的气态产物进行了实时表征.

图 6 是 EP-EMFAPP30-8 在不同降解温度下气态产物的红外谱图. 由图可知, 当温度低于 230°C , 谱图中基本没有出现特征吸收峰, 只有在

2300 cm^{-1} 出现了 1 个 CO_2 的伸缩振动峰, 这属于背景峰, 这一阶段体系没有裂解气产生. 当温度达到 360°C 时, 谱图中出现了多个强吸收峰, 而从 TGA 结果看到这一温度是 FREP 的主降解阶段的最大热失重速率温度, 说明 FREP 在主降解阶段生成了大量的裂解气体. 这些裂解气的特征峰有: 3650 cm^{-1} (游离 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰), $2800 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$ (CH_3- , $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ 的伸缩振动峰), $1300 \sim 1650\text{ cm}^{-1}$ (苯环骨架振动峰), $1060 \sim 1275\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰), $650 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ (芳环的特征吸收) 等^[11, 12]. 3650 cm^{-1} 对应的 $-\text{OH}$ 峰在 330°C 开始出现弱的吸收, 当温度达到 360°C 出现强吸收, 在 530°C 峰强度又变弱, 然后随着温度升高峰强度不再发生变化, 这是一个典型的脱水降解过程. EMFAPP 在较低温度下即发生分解产生具有强脱水作用的 PPA, PPA 与 EP 主链的羟基反应, 使 EP 迅速脱水降解. 另外从图中看到, 与水峰同时出现的还有其他气体峰, 这些气体主要为苯酚、芳香醚类以及一些碳氢化合物, 这些峰的强度随温度的变化趋势与水峰的变化趋势相同, 说明主链的降解与脱水过程是同时进行的. 随着温度的升高, 气体吸收峰的强度不断变小, 但吸收峰的位置几乎没有发生变化, 说明在 $360 \sim 530^{\circ}\text{C}$ 的 EP 主链降解阶段, 降解方式并没有发生变化. 在 530°C 之后气态产物的强度已经变得很微弱, 几乎不再有裂解气产生, 说明在主降解阶段形成的残炭具有高温稳定性.

综上所述, EMFAPP 阻燃 EP 的机理可以归纳为: 在燃烧过程中, EMFAPP 中囊材首先发生降解, 接着 APP 分解释放出 PPA, 其与环氧树脂的 $-\text{OH}$ 反应, 加速了囊材与环氧树脂基体的脱

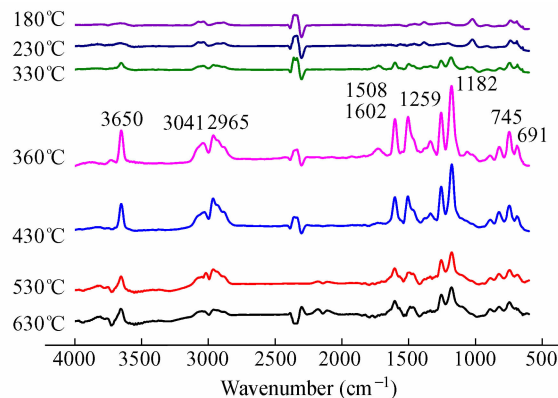


Fig. 6 FTIR spectra of gas products for FREP (EMFAPP30, 8%) at different pyrolysis temperatures

水降解.同时,EP主链也发生断裂降解,经一系列复杂反应形成富含P、O和C的熔融化合物^[13].在反应过程产生的不燃性气体(H_2O 和 NH_3 等)使这些熔融化合物发泡膨胀,形成具有良好耐热性的膨胀炭层,这些耐热膨胀炭层覆盖在基体表面形成一种保护层,阻断氧气和热量的传递,从而在凝聚相发挥阻燃作用.

3 结论

(1)采用原位聚合法用MF和EP包裹APP,制备了双层微胶囊阻燃剂EMFAPP,阻燃剂对EP

阻燃效果明显,当添加量为8%时FREP的LOI超过27.5%,通过UL94V-0级测试.

(2)EMFAPP具有良好的耐水性,EP/EMFAPP经过水处理(75℃,6天)后仍可保持良好的阻燃性能.

(3)用TG-FTIR研究了FREP的热降解过程和阻燃机理,在低温下囊材首先降解,同时APP分解释放出PPA,PPA加速了囊材与EP基体的降解,在高温下经一系列反应形成耐热的膨胀炭层,该炭层在聚合物表面形成一种隔热隔氧的保护层,从而实现凝聚相阻燃.

REFERENCES

- 1 Giraud S, Salaun F, Bedek G, Vroman I, Bourbigot S. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95(3): 315 ~ 319
- 2 Le Bras M, Bugajny M, Lefebvre J M, Bourbigot S. *Polym Int*, 2000, 49(10): 1115 ~ 1124
- 3 Hao Dongmei(郝冬梅), Lin Zhuoshi(林倬仕), Chen Tao(陈涛), Yin Liang(尹亮), Chen Chongwei(陈崇伟), Liu Yanming(刘彦明). *Modern Plastics Processing and Applications(现代塑料加工应用)*, 2008, 20(4): 37 ~ 40
- 4 Liu Lin(刘琳), Zhang Yanan(张亚楠), Li Lin(李琳), Wang Zhengzhou(王正洲). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2010, 26(9): 136 ~ 138
- 5 Lin Liu, Zhang Y N, Li L, Wang Z Z. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(12): 2403 ~ 2408
- 6 Wu K, Wang Z Z, Liang H J. *Polym Compos*, 2008, 29(8): 854 ~ 860
- 7 Ni J X, Song L, Hu Y A, Zhang P, Xing W Y. *Polym Adv Technol*, 2009, 20(12): 999 ~ 1005
- 8 Ni J X, Chen L J, Zhao K M, Hu Y A, Song L. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(12): 1824 ~ 1831
- 9 Wu K, Song L, Wang Z Z, Hu Y. *J Polym Res*, 2009, 16(3): 283 ~ 294
- 10 Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, Rochery M. *Macromol Mater Eng*, 2004, 289(6): 499 ~ 511
- 11 Wang X, Hu Y, Song L, Xing W Y, Lu H D A, Lv P, Jie G X. *Polymer*, 2010, 51(11): 2435 ~ 2445
- 12 Braun U, Balabanovich AI, Schartel B, Knoll U, Artner J, Ciesielski M, Doring M, Perez R, Sandler J K W, Altstadt V, Hoffmann T, Pospiech D. *Polymer*, 2006, 47(26): 8495 ~ 8508
- 13 Levchik S V, Weil E D. *Polym Int*, 2004, 53: 1901 ~ 1929

PREPARATION OF DOUBLE SHELL MICROENCAPSULATED AMMONIUM POLYPHOSPHATE AND ITS FLAME RETARDANCY IN EPOXY COMPOSITE

Yan-kui Zhang^{1,2}, Kun Wu¹, Ka Zhang^{1,2}, Xu-rui Wei^{1,2}, Min-min Shen¹

(¹ Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Microencapsulated ammonium polyphosphate (EMFAPP) with double shell (melamine-formaldehyde resin and epoxy resin) is prepared by *in situ* polymerization, which is a typical intumescent flame retardant containing an acid source ammonium polyphosphate (APP), a blowing agent melamine formaldehyde (MF) and a carbonization agent epoxy resin (EP). Its structure is characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The flame retardancy of EMFAPP in EP is studied by limiting oxygen index (LOI) and UL 94 tests. EP/EMFAPP samples can pass V-0 in UL 94 test when the content of EMFAPP is more than 7%, and their LOI value is higher than 27.0%. After water treatment (75°C, 6 days), EP/EMFAPP maintains good flame retardancy while the flame retardancy of APP in EP decreases greatly. So after microencapsulation, the water resistance of EP/EMFAPP was improved remarkably. The thermal stability of EMFAPP and EP/EMFAPP is evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). Residue char of EP/EMFAPP (8 wt%) is as high as 16.2% at 700°C. EMFAPP can promote EP to form residue char which will play a great role in the combustion process of polymer composites. Further more, the thermal degradation behaviors of EP/EMFAPP are investigated by thermogravimetry-Fourier transform infrared spectroscopy. Based on the above results, the flame retardant mechanism is discussed. In the process of combustion, EMFAPP releases polyphosphoric acid (PPA) and NH₃ firstly. With the increase of temperature, PPA reacts rapidly with —OH group of EP resin to release H₂O which can reduce the flammability of EP in gaseous phase. Then, along with the degradation of main chain of EP, PPA may react with the oxidised products formed during the thermal degradation and stimulate the formation of a char. After heating beyond a critical temperature, the char begins to swell and then to expand to form an intumescent charred layer. The presence of the charred layer can retard the transfer of heat and prevent underlying materials from further thermal destruction.

Keywords Microencapsulation, Melamine-formaldehyde resin, Epoxy resin, Ammonium polyphosphate, Flame retardancy