

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.001

阻燃聚苯乙烯板的力学性能^{*}

王雅珍¹, 王凤超², 孟爽², 肖添远¹, 兰天宇¹, 祖立武¹

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006; 2. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:以阻燃涂料对可发性聚苯乙烯板(EPS)进行内部包覆和外部涂刷,制备阻燃 EPS 板。对涂覆涂料的阻燃 EPS 板进行抗弯压缩、高低温尺寸稳定性以及吸水率的测试结果表明,在阻燃 EPS 板极限氧指数达 34.7%、垂直燃烧达 UL94 V-0 级及水平燃烧达 HF-1 级标准时,其力学性能及其它性能均能达到国家要求的保温材料标准,由此表明,阻燃涂料在改善 EPS 板的阻燃性能的同时,也能保证阻燃 EPS 板的力学性能。

关键词:可发性聚苯乙烯;力学性能;阻燃

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0001-04

Mechanical Properties of Flame Retardant Polystyrene Board

Wang Yazhen¹, Wang Fengchao², Meng Shuang², Xiao Tianyuan¹, Lan Tianyu¹, Zu Liwu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2. College of Chemical and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract : Flame retardant expandable polystyrene (EPS) board was prepared with a flame retardant paint and EPS, and the board inside was wrapped by EAM and outside was painted by EAM. The flame retardant EPS board after coated was measured by compression test, bending test, dimensional stability at high or low temperature, and water absorption test. The results show that the boards can pass the standard of thermal insulation material of China. At the same time, the LOI of the flame retardant EPS board is 34.7%, the vertical burning test indicating is UL 94 V-0, and the horizontal burning test is HF-1. All that indicates that flame retardant paint can improve the flame retardant EPS board and do no harm to the mechanical property.

Keywords : expandable polystyrene ; mechanical property ; flame retardant

由于外墙保温板易燃,而引发火灾或加剧火情事故屡屡发生,聚苯乙烯阻燃改性在社会各界引起极大重视^[1-2]。阻燃改性后的可发性聚苯乙烯(EPS)板材,虽然阻燃性能得到了极大的改善,但不可避免地会对阻燃 EPS 板的力学性能及其它性能造成较大的影响。然而,在 EPS 板使用时,由于施工技术的限制,要求 EPS 板材具有一定的抗弯能力,保证在压力作用下不破碎^[3-5]。热胀冷缩是造成墙体开裂的主要原因,为了减少热胀冷缩对建筑外表面的破坏,需根据地区的不同选择不同的 EPS 板^[6-10]。因此,提高阻燃性的同时又最大可能性地使材料的力学性能不变,已经成为一个热点问题^[8-9]。

通过实验室自制聚苯乙烯用阻燃涂料^[10]对 EPS 板材进行包覆和刷涂。阻燃 EPS 板的极限氧指数可以达到 34.7%,并且能够符合垂直燃烧达 94 ULV-0 标准,水平燃烧 HF-1 标准。在阻燃 EPS 板满足阻燃性能标准的同时,对阻燃涂料包覆后的 EPS 板材的力学性能进行了测试与表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尿素:分析纯,天津市天力化工有限公司;

甲醛溶液:分析纯,37%~40%,沈阳市辽中县精细化工厂;

聚乙烯醇(PVA):分析纯,聚合度 500,醇解度 88%,天津市凯通化学试剂有限公司;

六次甲基四胺:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

浓盐酸:分析纯,固安县金荣化工有限公司;

吐温 60:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

EPS:H-SA 粒料,粒径 0.9~1.4 mm,盘锦龙光工程塑料有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(21376127、U1162123),国家自然科学基金青年科学基金项目(51103076),齐齐哈尔大学研究生创新项目(YJSCX2015.019X)

联系人:王雅珍,教授,研究方向为高分子材料

收稿日期:2016-12-29

聚磷酸铵 (MAPP): II 型 APP, 聚合度 1000, 济南上善精细化工有限公司;

乙二胺: 分析纯, 天津市天力化工有限公司;

乙醇: 分析纯, 天津市天力化工有限公司;

氧化石墨 (GO): 74 μm , 青岛莱西市金日来电子材料厂。

1.2 主要仪器及设备

蒸汽发生器: 128 KW-W 型, 诺贝思 (武汉) 仪器设备有限责任公司;

万能试验机: WSM-20kN 型, 长春智能仪器设备有限公司;

导热系数仪: IMKD-A 型, 英贝儿 (天津) 测控设备有限责任公司。

1.3 阻燃 EPS 板的制备

保持 pH=7~8, 取 15 份甲醛溶液和一定量 GO 的混合物, 超声后放入 500 mL 四口瓶中, 升温至 45℃, 加入 1 份 PVA, 保温 5 min; 升温至 60℃, 加入 0.5 份六次甲基四胺, 保温 5 min; 升温至 80℃, 分 3 次加入 20 份尿素, 搅拌反应 2 h, 冷却至室温; 室温下, 加入一定量 MAPP, pH=6~7, 升温至 45℃, 搅拌 1 h, 得到阻燃涂料^[9]。

向制得的阻燃涂料阻燃包覆剂中加入 1 份吐温 60, 以不同比例与 EPS 预发泡珠粒混合, 填入至自制模具型腔内, 通过蒸汽发生器对 EPS 预发泡珠粒进行二次蒸汽发泡, 10 min 后停止通入蒸汽, 保压 2 h 取出样板, 并按照相应包覆比例进行涂层, 得到阻燃 EPS 板。

具体各成分分配比如表 1 所示。

表 1 阻燃涂料各成分含量

试样 编号	甲醛	六次甲基 四胺	阻燃剂 含量	聚乙烯醇	尿素
1 [#]	58.5	1	5	0.5	35
2 [#]	58.5	1	10	0.5	30
3 [#]	58.5	1	15	0.5	25
4 [#]	58.5	1	20	0.5	20
5 [#]	58.5	1	25	0.5	15

1.4 测试与表征

(1) 抗弯强度测试。

试样尺寸为 175 mm × 18 mm × 18 mm, 每组试样 5 个, 以消除偶然误差对实验结果的影响。试样处理后, 将阻燃 EPS 板平放在方台上, 重力锤对准方台中心, 垂直向下行进, 抗弯行进速率为 20 mm/min。

材料抗弯性能通过抗弯强度表征, 按式 (1) 计

算:

$$\sigma = \frac{P \times 10^3}{a \cdot b} \quad (1)$$

式中: σ ——抗弯强度, kPa;

P ——最大负荷, N;

a ——试样跨度, mm;

b ——试样厚度, mm。

(2) 抗压性能测试。

试样尺寸 50 mm × 18 mm × 18 mm, 每组试样 5 个, 以消除偶然误差对实验结果的影响。压缩率为 50%, 压缩速率为 2 mm/min。

材料的抗压性能通过压缩强度表示, 按式 (2) 计算:

$$\sigma_1 = \frac{P_1 \times 10^3}{S} \quad (2)$$

式中: σ_1 ——压缩强度, kPa;

P_1 ——破坏载荷, N;

S ——试样受压面积, mm²。

(3) 尺寸稳定性测试。

高温尺寸稳定性测试: 用烘箱测试。试样尺寸 150 mm × 13 mm × 13 mm, 每组试样选择 5 个, 以消除偶然误差对实验结果的影响。画出相距 100 mm 两条标线。烘箱温度设置 70℃, 试样放置时间 20 h。使用游标卡尺测量两标线间的距离。

低温尺寸稳定性测试: 用导热系数仪测试, 试样尺寸为 150 mm × 13 mm × 13 mm, 每组试样选择 5 个, 以消除偶然误差对实验结果的影响。画出相距 100 mm 两条标线。超低温冰箱温度设置为 -55℃, 放置 20 h。使用游标卡尺测量两标线间的距离。

尺寸变化率按公式 (3) 计算:

$$\varepsilon_L = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ε_L ——尺寸变化率, %;

L_t ——测试后长度, mm;

L_0 ——测试前长度, mm。

(4) 吸水率测试。

试样尺寸为 175 mm × 18 mm × 18 mm。每组试样 5 个, 以消除偶然误差对实验结果的影响。精准称量每个试样质量 m_1 , 将试样放入盛有蒸馏水的玻璃缸内, 使用重物将试样压入水面以下浸泡 72 h, 去除吸干表面水珠, 再次称量试样质量 m_2 。

吸水率按式 (4) 计算:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{\rho V_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: W ——吸水率, %;

m_1 ——试样初始质量, g;

m_2 ——试样浸泡后质量, g;

ρ ——水的密度, 1 g/cm^3 ;

V_0 ——试样初始体积, cm^3 。

2 结果与讨论

2.1 抗弯性能

阻燃 EPS 板的抗弯性能如图 1 所示。

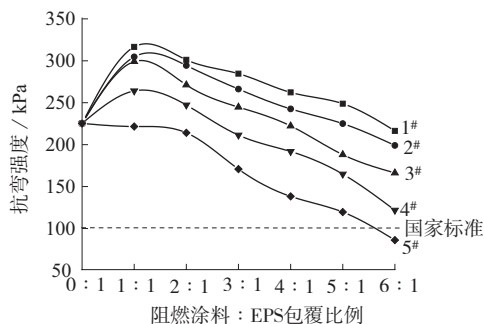


图 1 阻燃 EPS 板抗弯性能关系

由图 1 可以看出,阻燃涂料与 EPS 刷涂比例较低时,包覆阻燃涂料的阻燃 EPS 板的抗弯强度呈先升高后降低的趋势。原因是在低比例刷涂时,涂料固化后,会造成材料硬度加大,从而使阻燃 EPS 板的抗弯强度有所提高。但是,当刷涂比例过高时,固化后导致阻燃 EPS 板硬度过大,抗弯强度持续下降。

在阻燃涂料与 EPS 相同刷涂比例的情况下,随着阻燃剂含量的增加,阻燃 EPS 板的抗弯强度下降,且下降幅度和速率较大。这是由于涂料作为稳定相,夹杂在珠粒之间,其中的阻燃剂会大大降低阻燃 EPS 板抗弯强度,故随着涂料中阻燃剂含量的升高,阻燃 EPS 板的抗弯强度降低的幅度和速率加大。但上述数据表明,刷涂后的阻燃 EPS 板的压缩性能符合国家要求。

2.2 压缩性能

涂覆阻燃涂料后的阻燃 EPS 板的压缩强度如图 2 所示。

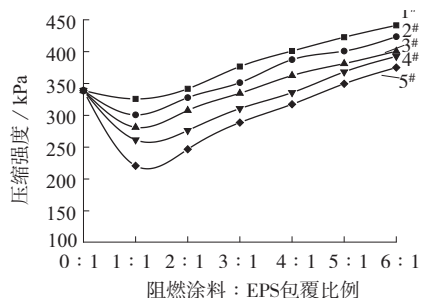


图 2 阻燃 EPS 板的压缩强度

由图 2 可见,压缩强度随阻燃涂料与 EPS 刷涂比例的增加,呈先降低后升高的趋势。阻燃 EPS 板的强度来源于珠粒相互挤压粘连。而当阻燃涂料与 EPS 刷涂比例较低时,在 EPS 珠粒外表面形成包覆层,破坏了珠粒间原有粘连强度,从而导致材料整体的压缩强度下降。

随着阻燃涂料与 EPS 刷涂比例的增大,涂料层固化后,使材料整体的框架强度增大,并且强度远高于纯 EPS 板,从而使得阻燃 EPS 板强度提高。另一方面,由于涂料中阻燃剂会破坏珠粒间的粘结强度,这对阻燃 EPS 板的压缩性能破坏更为显著。上述数据表明,刷涂后的阻燃 EPS 板的压缩性能符合国家要求 (100 MPa)。

2.3 阻燃 EPS 板的尺寸稳定性

阻燃 EPS 板的高温尺寸稳定性结果见图 3。

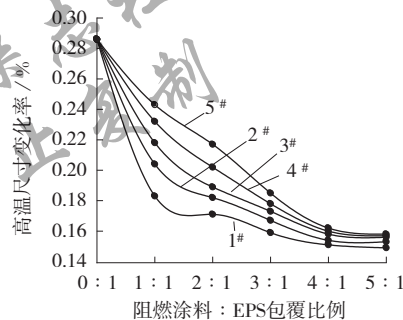


图 3 阻燃 EPS 板的高温尺寸变化率

阻燃 EPS 板的低温尺寸变化率如图 4 所示。

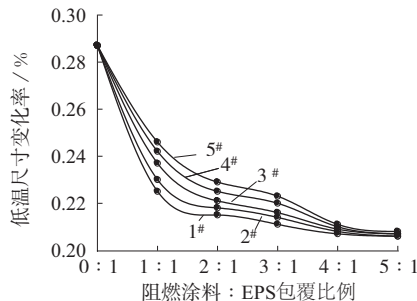


图 4 阻燃 EPS 板的低温尺寸变化率

从图 3 和图 4 可以看出,阻燃 EPS 板在高温和低温下具有相同的变化趋势,刷涂阻燃涂料后的阻燃 EPS 板尺寸稳定性大大提高。由于 EPS 的蜂窝状结构,从而导致蜂窝内气体对温度变化表现明显, EPS 珠粒易受到温度影响而变形。

刷涂后,涂料形成固化层,高温时可以防止 EPS 珠粒过度膨胀,低温时可以限制 EPS 珠粒收缩,从而稳定性增强。随着涂料用量的增加固化层增厚,框架性越强,阻燃 EPS 板稳定性越好。保温材料标准要求高低温尺寸变化率均不可超过 0.3%,结果表

明阻燃 EPS 板符合该标准。

2.4 阻燃 EPS 板的吸水率

EPS 的蜂窝状结构不仅影响其稳定性,与此同时环境中的水分随着空气进入蜂窝,从而影响阻燃 EPS 板的热导率。M.Duskov 等^[11]研究表明,将阻燃 EPS 板置于水中 9 h 时,吸水率达到最大,为体积的 10%,而在周期性干湿变化环境中,其平均最大吸水率为其体积的 4%。当阻燃 EPS 板吸水率每增加 1% 时,热导率增加 5%。因此降低阻燃 EPS 板的吸水率可以提高阻燃 EPS 板的保温性能。阻燃 EPS 板的吸水率测试如图 5 所示。

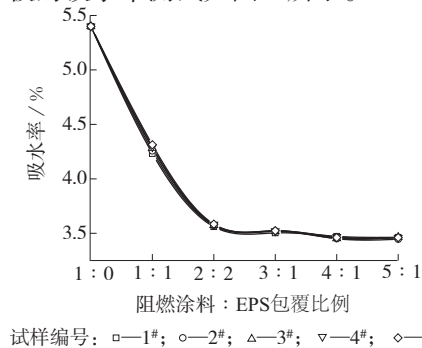


图 5 阻燃 EPS 板的吸水率

由图 5 可以看出,涂刷阻燃涂料后,阻燃 EPS 板吸水率大大降低,当阻燃涂料:EPS 的比例大于 3:1 后,材料的吸水率趋于一致。主要因为 EPS 珠粒的蜂窝状结构极易吸收水分,当在 EPS 珠粒表面覆盖涂料后,涂料的疏水性会封闭 EPS 珠粒空隙,从而降低吸水率。

当涂料用量较少时,形成的包覆层较薄,隔水能力有限,当涂料用量增大后,珠粒内部蜂窝被最大限度封闭,使得吸水率趋于一致。另外通过分析数据表明,包覆剂中阻燃剂的含量对阻燃 EPS 板的吸水率影响不大。

通过对阻燃 EPS 板进行阻燃性能测试,测试结果表明阻燃 EPS 板极限氧指数可达到 34.7%、垂直燃烧达 UL94 V-0 级标准及水平燃烧符合 HF-1 级标准。由此表明,阻燃 EPS 板在力学性能复合国家保温材料标准的同时,其阻燃性能也能够符合国家阻燃材料标准。

3 结论

经过阻燃涂料刷涂后的 EPS 板,在阻燃性能上符合阻燃材料要求的同时,其抗弯性能和压缩性能符合国内保温材料的标准;其高低温稳定性能满足不同使用环境的要求;另外阻燃涂料能最大限度封

闭珠粒蜂窝孔,从而降低其吸水率而减缓阻燃 EPS 板的热导率的增加。

参考文献

- [1] Lu Hongdian, Wilkie C A. Study on intumescent flame retarded polystyrene composites with improved flame retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12):2 388-2 395.
- [2] Faravelli T, Pincioli M, Pisano F, et al. Thermal degradation of polystyrene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 60(1):103-121.
- [3] 王紫潇, 文庆珍, 朱金华. 用于聚氨酯材料的无卤添加型阻燃剂研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2015(3):31-34.
Wang Zixiao, Wen Qingzhen, Zhu Jinhua. Research of add-halogen flame retardant for polyurethane materials[J]. Polyurethane Industry, 2015(3):31-34.
- [4] 路国忠, 赵炜璇, 闫晶. 热固性聚苯乙烯保温板的制备工艺及性能研究 [J]. 墙材革新与建筑节能, 2014, 10:50-52.
Lu Guozhong, Zhao Weixuan, Yan Jing. Preparation and properties of thermosetting polystyrene insulation board[J]. Wall Materials Innovation and Building Energy Conservation, 2014, 10:50-52.
- [5] Wang Xi. Continuous flame-retardant actions of two phosphate esters with expandable graphite in rigid polyurethane foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 130:97-102.
- [6] 李梅, 王杰昌. EPS 和 XPS 在建筑工程中的应用 [J]. 科技信息, 2010(6):338.
Li Mei, Wang Jiechang. Application of EPS and XPS in construction projects[J]. Science and Technology Information, 2010(6):338.
- [7] Qin Zhaolu. 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.
- [8] 周建红. 聚苯乙烯复合材料的制备及阻燃性能 [J]. 消防科学与技术, 2016(5):675-677, 681.
Zhou Jianhong. Preparation and flame retardant properties of polystyrene composite materials[J]. Fire Science and Technology, 2016(5):675-677, 681.
- [9] Xu Zhisheng. Synergistic flame retardant effects between aluminum hydroxide and halogen-free flame retardants in high density polyethylene composites[J]. Procedia Engineering, 2016, 135:630-635.
- [10] 王雅珍, 王凤超, 孟爽, 等. 一种新型阻燃剂在聚苯乙烯板改性中的应用研究 [J]. 化工新型材料, 2016(11):199-201.
Wang Yazhen, Wang Fengchao, Meng Shuang, et al. Phosphorus and graphite oxide retardants foam plate[J]. New Chemical Materials, 2016(11):199-201.
- [11] Duskov M. Materials research on EPS20 and EPS15 under representative conditions in pavement structures[J]. Geotextiles and Geomembranes, 1997, 15(1):147-181.