

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.008

EG 阻燃热固性聚苯乙烯泡沫保温板的性能

张淼,李迎春,孔宇飞,霍志伟,李晓

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:以可发性聚苯乙烯(EPS)为基材,利用酚醛树脂(PF)作为包覆剂,可膨胀石墨(EG)作为阻燃剂,利用包覆法,制备了一种无卤环保、阻燃性能好、力学性能优良的热固性PS外墙泡沫保温板。研究了PF与EG对EPS保温板阻燃及力学性能的影响,探究了阻燃机理。结果表明,使用PF作为包覆剂制得的EPS/PF泡沫保温板力学性能尤其是压缩强度明显提高,当PF用量为90份时,LOI值可由18%提升至27.9%;阻燃剂EG的加入,使得保温板的阻燃性能及压缩性能进一步提高,当添加4份的EG时,保温板的压缩强度最高,LOI值达到了29.4%,垂直燃烧等级达到V-0级,残炭率由纯EPS的10%提高到50%。

关键词:可发性聚苯乙烯;可膨胀石墨;酚醛树脂;包覆法;阻燃;泡沫

中图分类号:TQ328.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)06-0042-04

Performances of Thermosetting Polystyrene Foam Thermal Insulation Board Retardanted by EG

Zhang Miao, Li Yingchun, Kong Yufei, Huo Zhiwei, Li Xiao

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051, China)

Abstract : Expandable polystyrene (EPS) was used as a basic material, phenolic resin (PF) was used as the coating agent, and expandable graphite (EG) was used as the flame retardant, a kind of halogen-free, environmentally friendly thermosetting PS exterior wall foam thermal insulation board with good flame retardant and perfect mechanical properties was prepared by using coating method. The influences of PF and EG on the flame retardancy and mechanical properties of the board were studied, and the mechanism of flame retardant was explored. The results show that using PF as coating agent can effectively improve the mechanical properties of PS/PF thermal insulation board, especially the compressive strength, when the content of PF is 90 phr, the LOI is rose from 18% to 27.9%. When adding the flame retardant EG, the flame retardancy and compressive strength of the board were improved ulteriorly. When adding 4 phr EG, the compressive strength reaches the best and the LOI reaches 29.4%, the vertical burning level reaches V-0 and the carbon residue rate increases from 10% of pure EPS to 50%.

Keywords : expandable polystyrene ; expandable graphite ; phenolic resin ; coating method ; flame retardant ; foam

可发性聚苯乙烯(EPS)泡沫板具有良好的保温性能,被广泛用作外墙保温材料^[1-2]。但是普通EPS泡沫板,遇火剧烈燃烧,PS侧链上的苯环极易脱掉,导致其产生大量浓烟,有毒气体和熔滴^[3],直接使用会导致严重的安全隐患^[4]。目前市场上应用较广的阻燃PS泡沫保温板是通过在苯乙烯聚合过程中加入阻燃剂后发泡并模压成型而制得的。但由于加入的阻燃剂与苯乙烯单体的相容性等问题,该方法选择的阻燃剂十分有限,一般是卤素阻燃剂^[4-5]。2001年国际社会共同签署的《关于持久性有机物的斯德哥尔摩公约》,对这些持久性的有机污染物进行了禁止控制^[6]。因此,需要采用新的阻燃方法,使用环保型阻燃剂对EPS颗粒进行阻燃。这对我国《建筑节能与绿色建筑发展“十三五”规划》的实施有重大意义。

可膨胀石墨(EG)价格低、低烟无毒、阻燃效率高,已被广泛应用于高分子材料阻燃改性中^[7-9]。EG的阻燃效果关键取决于是否形成有效的膨胀炭层。导致EG热膨胀的原因在于插入层间的硫酸与石墨碳原子之间发生氧化还原反应^[10]:



氧化还原反应产生的大量气体导致EG体积膨胀为自身的数百倍,膨胀后在材料表面形成蠕虫状石墨炭层,发挥隔热、隔氧等作用;而且膨胀后石墨的吸收特性有效阻碍了燃烧中气相和固相之间的物质传递,即阻止了高分子材料热降解产生的可燃性气体扩散到气相,同时也使氧气很难扩散到材料本身,阻碍了高分子材料的进一步氧化降解^[14]。

联系人:李迎春,教授,主要从事废旧塑料的回收改性研究

收稿日期:2017-03-30

笔者利用包覆法制备了一种热固性 PS 泡沫保温板即 EPS/酚醛树脂 (PF)/EG 复合材料泡沫保温板。研究表明,用 PF 作为包覆剂包覆在 EPS 颗粒外层,有效提高了材料的阻燃性能和压缩强度,同时在一定程度上减少 EG 的“飞灰”现象;EG 的加入能显著提高材料的残炭率,并提高了阻燃性能和压缩强度。

1 实验部分

1.1 主要原料

EPS:发泡倍率 80 倍,东莞新长桥塑料有限公司;

EG:80 目,青岛天和达石墨有限公司;

PF:黏度 $3.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C),河南濮阳蔚林化工股份有限公司;

无机酸固化剂:酸值 491 mgKOH/g ,河南濮阳蔚林化工股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电动搅拌器:JB-90S 型,上海精密科学仪器有限公司;

鼓风干燥箱:ZK-82A 型,上海实验仪器厂有限公司;

平板硫化机:XQLB-25D 型,上海精密科学仪器有限公司;

多功能电热锅:1500 W,美的集团有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6104 型,深圳市新三思材料检验有限公司;

智能极限氧指数 (LOI) 测试仪:HC-2 型,武汉格莱莫检测设备有限公司;

水平垂直燃烧分析仪:JF-3 型,南京市江宁县分析仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM):S-530 型,日本日立公司;

热重 (TG) 分析仪:TG 209 F1 型,德国 Netzsch 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:TENSOR-27 型,德国布鲁克有限公司。

1.3 试样制备

利用电热锅,将一定量的 EPS 颗粒,置于 100°C 左右的水蒸汽中 $5 \sim 8 \text{ min}$,进行预发泡;将预发泡的 EPS 颗粒置于 50°C 鼓风干燥箱中干燥约 2 h ,取出后在室温下敞开放置 $4 \sim 8 \text{ h}$ 进行熟化备用;准确称取适量的 EG 与 PF 混合,在电动搅拌机上搅拌 $3 \sim 5 \text{ min}$,搅拌速率大于 45 r/min ,以制备阻燃包覆液备用。

将阻燃包覆液与熟化的 EPS 泡沫颗粒混合,在电动搅拌机上高速搅拌 5 min ,使阻燃包覆液均匀地涂覆在 EPS 颗粒表面,加入用量为 20 份的固化剂继续搅拌 2 min 后,取出备用;将包覆颗粒倒入模具中,将模具放置在平板硫化机中模压成型,制成 EPS/PF/EG 复合材料保温板并切割成标准试样,平板硫化机上下板温度控制在 $102 \sim 106^\circ\text{C}$,成型压力 7.5 MPa ,时间 3 min 。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 GB 9641-1988 测试,拉伸速率为 5 mm/min 。

压缩性能按 GB/T 8813-2008 测试,试样为 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的片材,活动板以恒定的速率 (5 mm/min) 对试样进行压缩,测定达到 10% 相对形变量时的压缩应力。

LOI 按 GB/T 2406-2008 测试,试样尺寸为 $125 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。

垂直燃烧等级按 GB/T 2408-2008 测试,试样尺寸为 $130 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

TG 分析:称取 $3 \sim 5 \text{ mg}$ 试样,在空气气氛下试验,升温速率设定为 10°C/min ,升温范围为 $50 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

利用 SEM 对泡沫燃烧后的残炭形貌进行观察并拍照。

FTIR 测试:用 KBr 与燃烧残炭粉末混合后压片进行 FTIR 测试,波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PF 对 EPS/PF (EPF) 材料性能的影响

为了确定 EPS 与 PF 的最佳配比,首先研究了不同 PF 用量对 EPF 材料阻燃性能和力学性能的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同 PF 用量下 EPF 的阻燃和力学性能

EPS 用量 / 份	PF 用量 / 份	LOI / %	拉伸强度 / MPa	压缩强度 / MPa
100	0	18.0	0.179	0.015
100	70	25.2	0.192	0.051
100	80	26.7	0.202	0.054
100	90	27.9	0.224	0.064

由表 1 可以看出,当 PF 的用量为 90 份时,EPF 材料的阻燃性能和力学性能均相对最好。数据表明,用 PF 包覆在 EPS 颗粒外层,不仅能提高材料的阻燃性能,而且能有效提高材料的力学性能,尤其是压缩强度。这是因为在高温下, EPS 颗粒表面的 PF 会交联固化,形成交联的网状结构,不仅增强了颗粒之间的粘接性能,使拉伸强度提高,也使整个材料压

缩强度明显提高。

2.2 EG 对 EPF/EG 复合材料性能的影响

(1) 力学性能分析。

图1显示了不同用量的EG对EPF/EG复合材料力学性能的影响。由图1可以看出,随着EG用量的增加,材料的拉伸强度有些许降低,而压缩强度呈现先降低后增加再降低的趋势,当EG用量为4份时,材料的压缩强度最高。

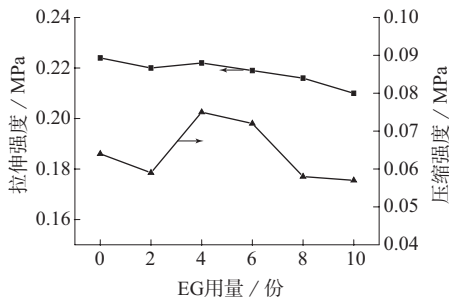


图1 不同EG用量下EPF/EG复合材料的力学性能

(2) 阻燃性能分析。

表2列出了不同用量的EG对EPF/EG复合材料阻燃性能的影响。纯EPS的LOI只有18%,且有熔融滴落;当用90份PF包覆后,LOI明显提高,达到27.9%,阻燃等级达到了V-1级,且没有融滴现象。说明用PF包覆的方法能够有效的隔绝氧气进入基体,达到有效的阻燃效果。

表2 不同EG用量下EPF/EG复合材料的阻燃性能

EPS用量 / 份	PF用量 / 份	EG用量 / 份	LOI / %	垂直燃烧等级	熔融滴落
100	90	0	27.9	V-1	无
100	90	2	29.0	V-0	无
100	90	4	29.4	V-0	无
100	90	6	29.6	V-0	无
100	90	8	29.8	V-0	无
100	90	10	30.0	V-0	无

EG的加入能够显著提高复合材料的阻燃性能,当EG用量仅为2份时,阻燃等级已达到V-0级。且材料的阻燃性能随着EG用量的增加而提高,EG用量为4份时,LOI达到了29.4%,当EG用量为10份时,复合材料的LOI达到了30%。

图2为EPF材料和EG用量为4份的EPF/EG复合材料试样在LOI测试后的照片。由图2a可以看出,材料燃烧时,由于PF在EPS颗粒表面固化交联,形成了较为致密的网状结构,使EPS颗粒得到良好的保护,其完整的细胞结构也得以保留。由图2b可以看出,加入EG后,材料基体仍然没有被破坏,且燃烧时材料表面产生一层膨胀炭层,以及“蠕虫状”的结构,这是EG受热膨胀的结果。EG的

膨胀炭层更加有效地隔绝了氧气,提高了材料的阻燃性能。同时,当EG受热膨胀时,由于分子间强大的推力作用,使“蠕虫状”结构进入PF的交联结构中,从而有效减弱了EG的“飞灰”现象,如图3所示。

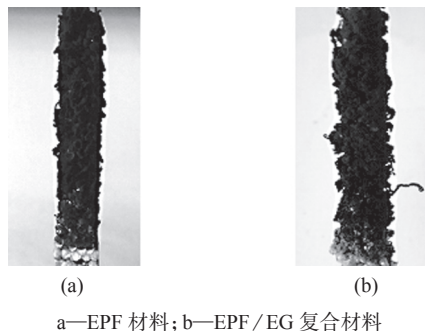


图2 EPF材料和EPF/EG复合材料试样在LOI测试后的照片

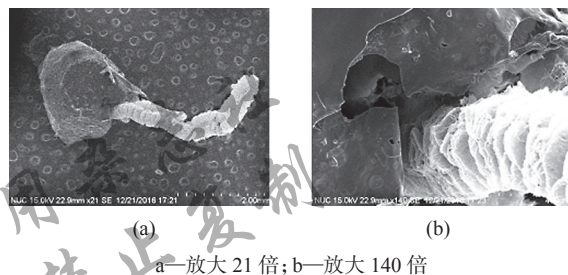


图3 EPF/EG复合材料“蠕虫状”结构及其进入基体交联结构的SEM照片

2.3 复合材料残炭的FTIR分析

为了更好地理解材料的阻燃机理以及EG与PF之间的作用,利用FTIR对EG及复合材料燃烧后的残炭进行分析。EG燃烧产生的“石墨蠕虫”结构称为样品1,EG用量为4份的EPF/EG复合材料燃烧产生的“石墨蠕虫”结构称为样品2,如图4所示。对样品1和样品2进行FTIR分析,通过观察两种样品的吸收峰变化,探究EG与PF燃烧时的相互作用及EG阻燃EPF材料的阻燃机理。

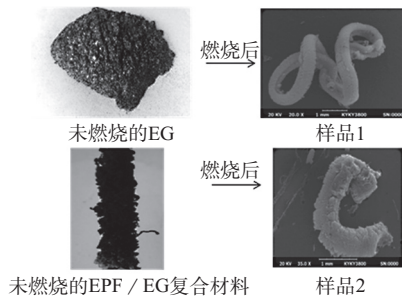


图4 EG与EGF/EG复合材料燃烧后的“石墨蠕虫”结构SEM照片

图5为样品1和样品2的FTIR谱图。由图5可以看到,3430 cm^{-1} 处是酚羟基的伸缩振动吸收峰,2923,2854 cm^{-1} 处分别是脂肪族 CH_2 的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰,1257 cm^{-1}

处是酚羟基的面内弯曲振动吸收峰, 1122 cm^{-1} 处是 SO_4^{2-} 的特征吸收峰。由图 5 可知, EG 和 EPF/EG 复合材料“石墨蠕虫”结构的基团吸收峰相同, 未出现新的特征峰, 说明 EG 与 PF, EPS 基体之间没有发生化学反应。PF 受热固化交联屏蔽氧和热的传播, EG 主要通过凝聚相阻燃, 受热膨胀后覆盖在 EPF 基体表面, 可增强 PF 的隔热性能。

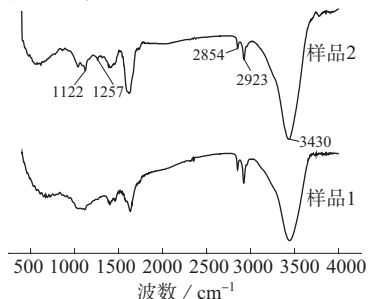


图 5 样品 1 和样品 2 的 FTIR 谱图

2.4 复合材料 TG 分析

图 6 示出 EG, 纯 EPS, EPF 和 EPF/EG 复合材料(EG 用量为 4 份)的 TG 曲线。由图 6 可知, EG 的分解分为两个阶段: 第 1 阶段发生在 $220 \sim 450^\circ\text{C}$, EG 在 220°C 时, 层间化合物吸热后迅速分解, 分解产生的气体产生强大推力使 EG 瞬间膨胀, 形成“石墨蠕虫”, 此阶段最大热失重温度为 270°C ; 第 2 阶段发生在 $450 \sim 830^\circ\text{C}$, 此阶段主要是因为高温下残炭的热氧分解。当温度为 827.8°C 时, EG 的残炭率为 80.73%。

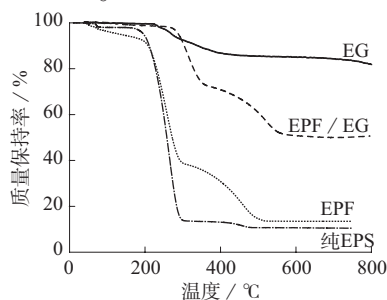


图 6 EG, 纯 EPS, EPF 和 EPF/EG 复合材料的 TG 曲线

由 6 图还可看出, 纯 EPS 是一步分解, 分解温度区间主要在 $176 \sim 296^\circ\text{C}$, 该温度段是 PS 分子链的断裂和小分子聚合物的挥发过程, 在 296°C 后基本不发生变化, 说明纯 EPS 已经完全分解。

EPF 材料的分解分为两步: 第 1 阶段位于 $209 \sim 300^\circ\text{C}$, 此阶段是部分未固化的 PF 热降解过程, 由于 PF 在外层的保护作用, 使材料的初始分解温度延后; 第 2 阶段位于 $300 \sim 516^\circ\text{C}$, 此阶段是 EPS 基体的热降解过程。当加入阻燃剂 EG 后, EPF/EG 复合材料的热降解趋势没有变化, 初始分解温

度较 EPF 材料延后到了 270°C , 说明材料受热后, EG 受热膨胀, 生成“石墨蠕虫”结构覆盖在基体材料表面, 起到隔离空气及热量, 降低质量传递及热降解速率的作用。EPF/EG 复合材料分解的第 1 阶段位于 $270 \sim 351^\circ\text{C}$, 同时伴随着 PF 的热降解过程; 第 2 阶段位于 $351 \sim 580^\circ\text{C}$, 是 EPS 基体的热降解过程, 580°C 以后分解完全。可以看出, EG 的加入明显提高了复合材料的残炭率, 使其由纯 EPS 的 10% 提高到了 50%。

3 结论

(1) 采用 PF 包覆处理 EPS 能有效提高 EPS/PF 材料的防火阻燃性能和力学性能, 当 PF 用量为 90 份时, 其可使 EPS 的 LOI 由 18% 提高到 27.9%, 显著改善了 EPS 材料受热熔融、燃烧熔滴的不良性能。

(2) 加入 EG 后, 保温板的阻燃性能和压缩性能进一步提高, 当 EG 用量为 4 份时, EPF/EG 复合材料的压缩强度最高, LOI 达到了 29.4%, 垂直燃烧等级达到 V-0 级。

(3) 由 FTIR 测试结果可知, EG 与 PF 之间没有发生化学反应, 它们共同覆盖在 EPS 颗粒表面, PF 通过交联固化隔绝了氧与热进入基体, EG 受热形成膨胀炭层, 亦起到隔氧和隔热的作用, 两者的协同作用有效提高了材料的阻燃性能。

(4) TG 测试结果表明, EG 与 PF 均能提高材料的热稳定性, EG 明显提高了复合材料的残炭率。

参考文献

- [1] 雷震, 马德军. 浅谈膨胀型聚苯乙烯泡沫 (EPS) 板外墙保温施工细部技术处理 [J]. 科技信息, 2010(20):683.
Lei Zhen, Ma Dejun. Technology details introduction for exterior wall thermal insulation construction of expandable polystyrene foam (EPS) board [J]. Science & Technology Information, 2010(20):683.
- [2] 杜骋, 杨军. 聚苯乙烯泡沫 (EPS) 的特性及应用分析 [J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2001(3):138-142.
Du Cheng, Yang Jun. Expanded polystyrene (EPS) geofoam: An analysis to characteristics and applications [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2001(3):138-142.
- [3] 杨森, 邓小波, 刘建志, 等. 外墙外保温用模塑聚苯乙烯泡沫塑料熔融滴落物燃烧特性分析 [J]. 化工新型材料, 2014(10):89-91, 96.
Yang Sen, Deng Xiaobo, Liu Jianzhi, et al. Molten droplets combustion characteristics of insulation expanded polystyrene used on external wall [J]. New Chemical Materials, 2014(10):89-91, 96.
- [4] Lu Hongdian, Wilkie C A. Study on intumescent flameretarded polystyrene composites with improved flameretardancy [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12):2388-2395.

高,可以采用快速冷却的方式提高韧性。在生产如托盘、包装箱、压力容器等具有承压、承重功能的产品时,对刚性要求较高,可以采用慢速冷却的方式来提高刚性。

3 结论

(1) 滚塑加工的冷却过程符合牛顿冷却定律,随着冷却系数的降低,即冷却速度的降低,滚塑制品的结晶度和片晶厚度升高,熔融峰向高温方向偏移。制品的密度和刚性升高,韧性下降。

(2) 在实验的冷却系数范围内,冷却系数和结晶度呈良好的线性关系。结晶度与材料的拉伸强度、弯曲和冲击性能也呈良好的线性关系。因此,通过冷却方式的调整,精确控制滚塑制品的各项力学性能成为可能。

(3) 制品的密度及断裂标称应变与结晶度均没有线性关系,但密度与断裂标称应变之间呈良好的线性关系。

参考文献

- [1] 比尔 G L. 旋转模塑——设计、材料、模具及工艺 [M]. 北京:化学工业出版社,2005.
Bill G L. Design, material, mould and techniques of rotational molding [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2005.
- [2] 金雪峰,王琪,郭岳. 冷却速率对聚乙烯管材专用料力学性能的影响 [J]. 高分子材料和科学工程,2008,24(6):83-87.
Jin Xuefeng, Wang Qi, Guo Yue. Effect of cooling rate on mechanical properties of polyethylene pipe[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2008,24(6):83-87.
- [3] 符若文,李谷,冯开才. 高分子物理 [M]. 北京:化学工业出版社,2012:51.
Fu Ruowen, Li Gu, Feng Kaicai. Polymer physics[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2012:51.
- [4] 苑东兴,刘少成,张超,等. 冷却速率对齐鲁滚塑树脂结构和性能的影响 [J]. 齐鲁石油化工,2012,40(4):282-286.
Yuan Dongxing, Liu Shaocheng, Zhang Chao, et al. The effect of cooling rate on the structure and properties of plastic resin Qilu[J]. Qilu Petrochemical Technology,2012,40(4):282-286.
- [5] Ramkumar P, Kulkarni D, Chaudhari V. Effect of cooling medium on fracture toughness of rotomoulded product[J]. Applied Mechanics & Materials,2016,852:85-90.
- [6] Pawlak A. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene[J]. Polymer,2007,48:1397-1409.
- [7] 殷敬华,莫志深. 现代高分子物理学 [M]. 北京:科学出版社,2001:528.
Yin Jinghua, Mo Zhishen. Modern polymer physics[M]. Beijing:Science Press,2001:528.
- [8] 张乾. 聚乙烯结晶度测定及结晶机理的研究 [D]. 西安:西北工业大学,2003:26.
Zhang Qian. Study on the measurement of crystallinity and crystallization mechanism for different polyethylene[D]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University,2003:26.
- [9] 刘志华,刘瑞金. 牛顿冷却定律的冷却规律研究 [J]. 山东理工大学学报,2005,19(6):23-27.
Liu Zhihua, Liu Ruijin. Cooling law of Newton's law of cooling[J]. Journal of Shandong University of Technology,2005,19(6):23-27.
- [10] 胡跃鑫,韩向艳. 辛烯共聚聚乙烯树脂非等温结晶动力学 [J]. 中国塑料,2015,29(6):34-38.
Hu Yuexin, Han Xiangyan. Nonisothermal crystallization kinetics of copolymer of polyethylene and polypropylene[J]. China Plastics,2015,29(6):34-38.
- [11] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer,1971,12:150-158.
- [8] Wang Na, Xu Gang, Wu Yuhu, et al. The influence of expandable graphite on double-layered microcapsules in intumescent flame-retardant natural rubber composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2016,123(2):1239-1251.
- [9] Shih Y F, Wang Y T, Jeng R J, et al. Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy[J]. Polymer degradation and stability,2004,86(2):339-348.
- [10] Pang Xiuyan, Tian Yu, Zhai Zhixiao, et al. Preparation of expandable graphite intercalated by sulfuric acid and sodium silicate and its flame retardancy application for ethylene vinyl acetate copolymer[J]. Asian Journal of Chemistry,2014,26(14):4297-4302.

(上接第45页)

- [5] 张永胜,祖立武,兰天宇,等. 阻燃可发性聚苯乙烯研究进展 [J]. 广东化工,2014(9):87-88.
Zhang Yongsheng, Zu Liwu, Lan Tianyu, et al. The research progress of flame retardant polystyrene[J]. Guangdong Chemical Industry,2014(9):87-88.
- [6] Sekisui Plastics Co. Ltd.. Expandable polystyrene resin particles and process for producing same:WO,2010/113874A1[P]. 2010-10-07.
- [7] Mochane M J, Luyt A S. The effect of expanded graphite on the flammability and thermal conductivity properties of phase change material based on PP/wax blends[J]. Polymer Bulletin,2015,72(9):2263-2283.