

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.001

MG-PF 包覆 EPS 泡沫阻燃及力学性能研究 *

王雅珍,张永胜,祖立武,兰天宇,陈国力

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院,黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:采用强酸氧化法对石墨进行改性,得到与酚醛树脂(PF)有良好相容性的改性石墨(MG),然后在 MG 上合成 PF,制得可发性聚苯乙烯(EPS)用包覆阻燃剂(MG-PF),将 MG-PF 涂覆到已预发泡的 EPS 珠粒上,经二次发泡成型制得 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料。研究了石墨的改性效果,以及 MG-PF 用量与 MG-PF 中 MG 含量对材料阻燃性能和力学性能的影响。结果表明,石墨经过改性后,所制得的 MG-PF 具有较好的稳定性,从而进一步提高了阻燃材料的性能;MG-PF 中 MG 的含量越高,材料的极限氧指数(LOI)随 MG-PF 用量增加而提高的幅度越大,水平和垂直燃烧等级达到 HF-1 和 V-0 级时所需的 MG-PF 用量越低,但力学性能随 MG-PF 用量增加而下降的幅度越大。当 MG-PF 中 MG 质量分数为 30%,EPS 与 MG-PF 质量比为 1:4 时,材料的压缩强度为 219 kPa,拉伸强度为 299 kPa,满足工程应用要求,且 LOI 达到 25.8%、水平和垂直燃烧等级分别为 HF-1 和 V-0 级,具有较好的综合性能。

关键词:可发性聚苯乙烯;包覆;阻燃;力学性能

中图分类号:TQ328.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)07-0001-05

Flame Retardancy and Mechanical Properties of EPS Foam Coated with MG-PF

Wang Yazhen, Zhang Yongsheng, Zu Liwu, Lan Tianyu, Chen Guoli

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract : The graphite was modified by concentrated acid oxidation method to obtain modified graphite (MG) which has good compatibility with phenolic resin (PF), then the synthesis of PF was done in the MG in order to prepare coating flame retardant (MG-PF) for coating expandable polystyrene (EPS). The MG-PF was applied to coat the pre-foamed EPS, and the flame retardant EPS materials coated with MG-PF were prepared by the secondary foaming method. The modification effects of the graphite were investigated and the effects of MG-PF content and MG content in MG-PF on the flame retardancy and mechanical properties of the materials were studied. The results show that after modifying the graphite, the prepared MG-PF has good stability which improves the flame retardancy and mechanical properties of the materials further. The higher MG content in MG-PF is, the more dramatically the limited oxygen index (LOI) increases with MG-PF content increasing, the lower MG-PF content which makes the horizontal and vertical burning grade of the materials reach HF-1 and V-0 is, but more greatly the mechanical properties decrease with MG-PF content increasing. When the mass fraction of MG in MG-PF is 30% and the mass ratio of EPS and MG-PF is 1:4, the materials have best comprehensive properties, the compression strength is 219 kPa, the tensile strength is 299 kPa, which meet the requirement of engineering application, and the LOI reaches 25.8%, the horizontal and vertical burning grade is HF-1 and V-0 respectively.

Keywords : expandable polystyrene ; coating ; flame retardant ; mechanical property

可发性聚苯乙烯(EPS)具有良好的保温隔热效果,广泛应用于房屋保温材料。但是由于普通 EPS 的极限氧指数(LOI)低、燃烧热释放量高,属于极易燃材料,若直接使用会存在严重的安全隐患。研究发现 EPS 燃烧时分子链发生解聚,生成苯乙烯单体、二聚体、三聚体等小分子碳氢化合物,它们燃烧后很难形成固定炭层,无法起到自熄灭作用^[1-2]。

添加阻燃剂可以促使 EPS 形成固定炭层从而起到阻燃效果。添加方法大致分为两大类。第一类

是在苯乙烯聚合过程中加入阻燃剂,制备出具有阻燃性的 EPS 珠粒。这种方法通常使用含卤阻燃剂,如西博拉公司采用了溴化苯乙烯^[3],日本积水化公司采用了四溴环辛烷^[4],上海容志公司采用了六溴环十二烷^[5]。含卤阻燃剂效率高、价格低廉,与 EPS

* 国家自然科学基金项目(21376127),精细化工黑龙江省高校重点实验室开放基金项目(JX201201)

联系人:王雅珍,教授,主要研究方向为高分子材料

收稿日期:2014-05-12

相容性好,但是,含卤阻燃剂燃烧产生有毒物质,其使用已经受到限制,而其它阻燃剂由于存在与苯乙烯相容性等问题,对 EPS 材料的发泡性能、保温性能、力学性能都有严重的影响,因此该方法可选阻燃剂的种类非常有限。第二类是采用具有较好成膜性的物质加入阻燃剂制成包覆阻燃剂,包覆在 EPS 珠粒表面,如李玲玉等^[6]采用三聚氰胺-甲醛树脂为成膜载体、聚磷酸铵为阻燃剂制成包覆阻燃剂,高岩^[7]采用水性含氟丙烯酸酯为成膜载体、无机膨胀材料为阻燃剂制成包覆阻燃剂,赵毅等^[8]采用环氧树脂的预聚体作为成膜载体。包覆法使阻燃剂的选择不受限制,同时每一个 EPS 珠粒成为一个独立的阻燃结构单元,具有更好的阻燃效果。

石墨在燃烧时不产生有毒物质,可以最大限度地提高 EPS 的成炭能力,是最为理想的阻燃剂。但是,石墨本身既不亲水也不亲油,若将其直接添加到 EPS 中,即使经过改性,也无法在 EPS 中形成稳定的阻燃体系,从而限制了它的使用范围。而酚醛树脂(PF)具有良好的成膜性,燃烧时烟雾量少、无滴落,是很好的成膜载体。笔者首先对石墨进行强酸氧化改性处理,制得改性石墨(MG),以提高石墨与成膜载体 PF 的相容性,然后在 MG 上合成 PF 制备了包覆阻燃剂 MG-PF,该阻燃剂具有较好的稳定性,更好地提高了 EPS 的阻燃性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

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

石墨:200 目,青岛莱西市金日来电子材料厂;

浓硫酸:分析纯,浓度 98%,固安县金荣化工有限公司;

硝酸钠:分析纯,天津市天达净化材料精细化工厂;

高锰酸钾:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

氯化钾、氢氧化钠、对甲苯磺酸:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

苯酚:分析纯,天津市元立化工有限公司;

甲醛溶液:分析纯,浓度 37%~40%,沈阳市辽中县精细化工厂;

聚乙二醇:分析纯,天津天泰精细化学品有限公司;

吐温-60:分析纯,天津市科密欧化学试剂有

限公司。

1.2 主要仪器及设备

发泡模具:自制;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum One 型,美国 PE 公司;

水平垂直燃烧测定仪:M607 型,青岛山纺仪器有限公司;

氧指数测定仪:JF-3 型,承德市大加仪器有限公司;

万能试验机:WSM-20kN 型,长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) MG 的制备。

将石墨、硝酸钠、浓硫酸加入到四颈瓶中并放入冰浴中搅拌,加入高锰酸钾,反应 2 h;然后移入 35℃的恒温水浴锅中反应 30 min;再次置于冰浴中缓慢加入去离子水,在 98℃的恒温油浴锅中反应 20 min,待体系颜色由棕褐色变为亮黄色时,用 5%的氯化钾稀溶液洗涤抽滤,直到无硫酸根离子和 pH 接近中性为止,由此得到 MG;最后在 60℃恒温下真空干燥 72 h,研磨待用。

(2) MG-PF 的制备。

将 MG 放入甲醛溶液中,使用超声将其分散均匀;在四口瓶中加入苯酚,放入 85℃恒温水浴锅中,溶化后加入甲醛-MG 溶液,搅拌均匀后加入氢氧化钠,在 85℃下反应 5 h,得粘稠状液体,即为 MG-PF。

(3) 包覆阻燃 EPS 材料的制备。

包覆阻燃 EPS 板材采用两步成型法:第一步为预发泡过程,该过程决定材料的密度与强度,包括预发泡和熟化两部分,通过实验确定最佳的预发泡工艺为预发泡时间 3 min、熟化时间 4 h;第二步为二次发泡成型过程,将 MG-PF、聚乙二醇、吐温-60 混合均匀后加入对甲苯磺酸,高速搅拌加入已预发泡的 EPS 珠粒,使混合液均匀地包覆在 EPS 表面。将混合体系放入模具中,通入蒸汽使其相互粘结固化,然后放入 50℃烘箱中干燥,开模可得 MG-PF 包覆阻燃 EPS 阻燃板材,最后裁切成标准试样。

1.4 性能测试与表征

使用 FTIR 测试 MG 中所含官能团;

LOI 按 GB/T 2406-2009 测试,气流速率为 10 L/min,试样尺寸 120 mm×13 mm×13 mm;

水平燃烧性能按 GB/T 8332-2008 测试,试样

尺寸 150 mm × 13 mm × 13 mm ;

垂直燃烧性能按 GB/T 2408-2008 测试,试样尺寸 150 mm × 13 mm × 13 mm ;

压缩强度按 GB/T 6669-2008 测试,压缩率为 50%,压缩速度 20 mm/min,试样尺寸 50 mm × 13 mm × 13 mm ;

拉伸强度按 GB/T 9641-1988 测试,试样尺寸 175 mm × 13 mm × 13 mm。

2 结果与讨论

2.1 石墨改性前后的 FTIR 分析

图 1 为石墨改性前后的 FTIR 谱图。由图 1 可知, MG 在 1716, 1385, 1056 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 分别归属于 C=O, C—O—C 和 C—OH 基团, 这些带氧基团的存在使 MG 可以很好地分散在甲醛溶液中, 合成 PF 时可以在石墨片层间进行原位插层聚合, 从而使 MG 与 PF 形成稳定体系。

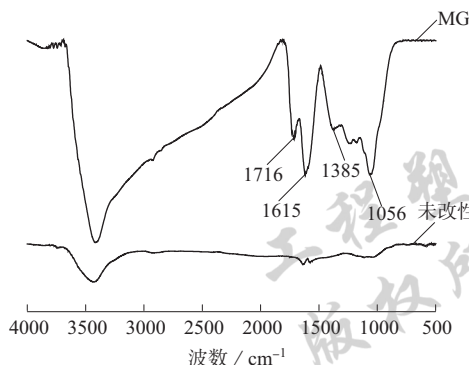


图 1 石墨改性前后的 FTIR 谱图

2.2 石墨改性对包覆阻燃剂稳定性的影响

在制备 MG-PF 的同时, 采用相同的工艺, 制备了未改性石墨-PF, 然后将其与 MG-PF 分别倒入玻璃瓶中, 共同放置 72 h 后观察两者的稳定性, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 放置 72 h 后, 未改性石墨-PF 中的石墨已经发生了沉淀, 而 MG-PF 仍为均一稳定体系, 这进一步证明了 MG 与 PF 的相容性明显优于未改性石墨。

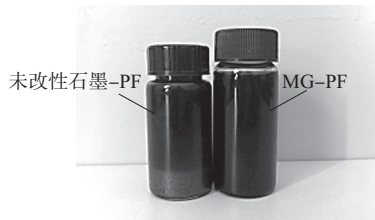


图 2 未改性石墨-PF 与 MG-PF 放置 72 h 后的稳定性

2.3 石墨改性对 EPS 阻燃及力学性能的影响

表 1 为 EPS, EPS/ 未改性石墨-PF 及 EPS/ MG-PF 材料的阻燃和力学性能, 其中, EPS 与未改

性石墨-PF 及 MG-PF 的质量比均为 1:2, 未改性石墨-PF 及 MG-PF 中的未改性石墨及 MG 的质量分数均为 30%。

表 1 EPS, EPS/ 未改性石墨-PF 及 EPS/ MG-PF

材料	材料的阻燃和力学性能			
	LOI/%	水平线性燃烧速率 / ($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$)	压缩强度 / kPa	拉伸强度 / kPa
EPS	16.2	371.40	277	834
EPS/ 未改性石墨-PF	22.3	53.65	186	208
EPS/ MG-PF	22.8	24.87	269	443

由表 1 可以看出, 加入未改性石墨-PF 或 MG-PF 后材料的阻燃性能均得到大幅度提升。这是因为石墨或 MG 在材料燃烧时会生产大量炭层。另外, EPS/ 未改性石墨-PF 的水平线性燃烧速率比 EPS/ MG-PF 的高, 压缩强度和拉伸强度则均较低, 这是由于未改性石墨与成膜载体 PF 的相容性差, 易出现局部团聚现象, 燃烧时阻燃剂少的部分迅速燃烧并导致火焰扩散, 而且由于局部团聚现象, 使得材料整体抗外力性能不均衡, 最终导致其压缩强度和拉伸强度较 EPS/ MG-PF 的差。

2.4 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料的阻燃性能

(1) LOI。

图 3 为 MG-PF 用量及 MG-PF 中 MG 含量对 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料 LOI 的影响。

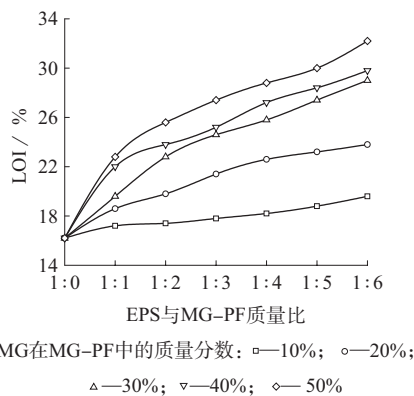


图 3 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料的 LOI

由图 3 可以看出, 当 MG-PF 用量一定时, 随 MG-PF 中 MG 含量增加, 材料的 LOI 增加, 这是因为 MG 在 MG-PF 中的含量越高, 材料的燃烧成炭能力越高; 同时当 MG-PF 中 MG 含量一定时, 随 MG-PF 用量的增加, 材料的 LOI 也增加, 这是因为随 MG-PF 用量增加, 每个 EPS 珠粒表面所包覆的 MG-PF 量增多, 所形成的阻燃层较为均匀, 阻燃效果得到提高。由图 3 还可看出, MG-PF 中 MG 含量越高, LOI 随 MG-PF 用量增加而提高的幅度越大, 当 MG-PF 中 MG 含量较高时, 只需加入少量的

MG-PF 就能大幅提高材料的 LOI。

(2) 水平及垂直燃烧性能。

表 2、表 3 为 MG-PF 用量及 MG-PF 中 MG 含量对 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料水平及垂直燃烧性能的影响。由表 2 可以看出,相对于纯 EPS,当 MG-PF 用量一定时,随 MG-PF 中 MG 含量增加,包覆阻燃 EPS 材料的水平线性燃烧速率逐渐降低;当 MG-PF 中 MG 含量一定时,随 MG-PF 用量的增加,材料的水平线性燃烧速率也逐渐降低。同时可以发现, MG-PF 中 MG 含量较高时,较低的 MG-PF 用量即可使材料的水平燃烧等级达到 HF-1 级;而 MG-PF 中 MG 含量较低时,需要较高的 MG-PF 用量才能使材料的水平燃烧等级达到 HF-1 级。表 3 的垂直燃烧等级测试也出现了类似情况。结合 LOI 测试可以得出以下结论:增加 MG-PF 用量或 MG-PF 中 MG 的含量均可以提高包覆阻燃 EPS 材料的阻燃性能,且当 MG-PF 中 MG 含量较高时,只需加入少量的 MG-PF 就能提高材料的阻燃性能。

表 2 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料的水平线性燃烧速率 mm/min

EPS/MG-PF 质量比	MG 在 MG-PF 中的质量分数/%				
	10	20	30	40	50
1:1	290.22	92.77	55.77	35.43	25.90
1:2	170.72	53.38	24.87	(HF-1)	(HF-1)
1:3	150.12	39.03	(HF-1)	(HF-1)	(HF-1)
1:4	110.20	27.15	(HF-1)	(HF-1)	(HF-1)
1:5	85.57	(HF-1)	(HF-1)	(HF-1)	(HF-1)
1:6	56.18	(HF-1)	(HF-1)	(HF-1)	(HF-1)

注:表中括号内的 HF-1 为 GB/T 8332-2008 的水平燃烧等级分级标准,达到该等级的材料离焰即熄灭无线性燃烧,水平线性燃烧速率已不适用。

表 3 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料的垂直燃烧等级

EPS/MG-PF 质量比	MG 在 MG-PF 中的质量分数/%				
	10	20	30	40	50
1:1					
1:2				V-1	V-0
1:3			V-1	V-0	V-0
1:4		V-1	V-0	V-0	V-0
1:5		V-1	V-0	V-0	V-0
1:6		V-1	V-0	V-0	V-0

2.5 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料的力学性能

图 4 为 MG-PF 用量及 MG-PF 中 MG 含量对 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料压缩及拉伸强度的影响。由图 4 可以看出,当 MG-PF 中 MG 质量分数为 10% 和 20% 时,材料的压缩强度随 MG-PF 用量的增加先略有增大而后降低,这是因为 PF 固化后具有一定硬度,使材料压缩强度有一定的提高,但是当 MG-PF 用量过大后,材料的脆性增大,压缩

强度下降。当 MG-PF 中 MG 质量分数超过 20% 后,材料的压缩强度随 MG-PF 用量的增加而下降,并且 MG-PF 中 MG 含量越高,下降幅度越大;另外, MG-PF 中 MG 含量不变时,材料的拉伸强度随 MG-PF 用量的增加均逐渐下降,并且 MG-PF 中 MG 含量越高,下降幅度越大。这主要是因为 MG-PF 中 MG 含量较高时,其在 EPS 中的分散性变差,导致材料的拉伸强度降低。综合来看,当 MG-PF 中 MG 含量较高时,即使在较低的 MG-PF 用量下,材料的力学性能也大幅下降。

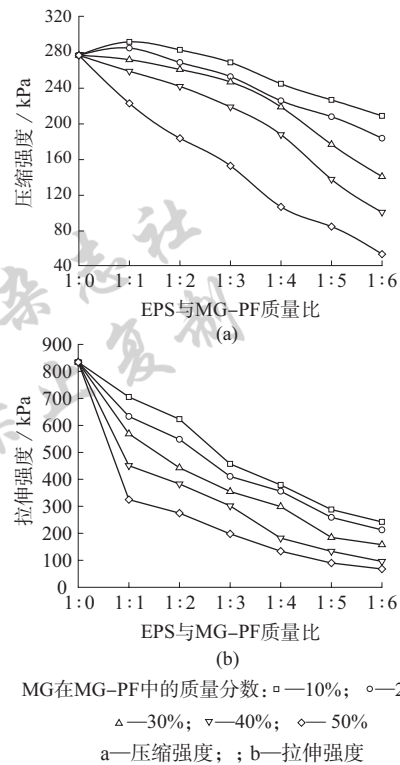


图 4 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料的压缩强度和拉伸强度

在工程应用中要求 EPS 板材的压缩强度 ≥ 200 kPa、拉伸强度 ≥ 100 kPa,在满足力学性能要求的条件下,材料的阻燃性能越高越好。结合阻燃和力学性能测试结果,可以发现,当 MG-PF 中 MG 质量分数为 30%, EPS 与 MG-PF 质量比为 1:4 或 MG-PF 中 MG 质量分数为 40%, EPS 与 MG-PF 质量比为 1:3 时,材料的水平燃烧等级和垂直燃烧等级均达到 HF-1 和 V-0 级,压缩强度和拉伸强度相差不大,满足工程要求,进一步对比 LOI 测试结果发现,在 MG-PF 中 MG 质量分数为 30%, EPS 与 MG-PF 质量比为 1:4 的条件下,材料的 LOI 较高。因此可以确定 MG-PF 包覆阻燃 EPS 材料的最佳配方为 MG-PF 中 MG 质量分数为 30%, EPS

与 MG-PF 质量比为 1:4,此时材料的压缩强度为 219 kPa,拉伸强度为 299 kPa,氧指数为 25.8%、水平燃烧等级为 HF-1 级、垂直燃烧等级为 V-0 级,综合性能最好。

3 结论

(1) 与未改性石墨相比, MG 与 PF 的相容性得到提高,由此制得的包覆阻燃剂 MG-PF 具有较好的稳定性,从而进一步提高了包覆阻燃 EPS 材料的阻燃性能和力学性能。

(2) 当 MG-PF 中 MG 含量较高时,加入较少的 MG-PF 可大幅提高材料的阻燃性能,但也会大幅降低材料的力学性能。

(3) 当 MG-PF 中 MG 质量分数为 30%, EPS 与 MG-PF 质量比为 1:4 时,材料的压缩强度为 219 kPa,拉伸强度为 299 kPa,满足工程要求, LOI 为 25.8%、水平燃烧等级为 HF-1 级、垂直燃烧等级为 V-0 级,综合性能最好。

参考文献

- [1] Lu Hongdian, Wilkie Charles A. Study on intumescent flame retarded polystyrene composites with improved flame retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12):2388-2395.
- [2] Faravelli T, Pincirol M, Pisano F, et al. Thermal degradation of polystyrene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 60(1):103-121.
- [3] 西博拉技术有限公司. 颗粒状可发性聚苯乙烯及其制备方法: 中国, 102459435A[P]. 2012-05-16.
Xi Bola Technology Co., Ltd.. Granulated expandable polystyrene and its preparation method:CN, 102459435A[P]. 2012-05-16.
- [4] Sekisui Plastics Co., Ltd.. Expandable polystyrene resin particles and process for producing same:WO, 2010 / 113874A1[P]. 2010-10-07.
- [5] 上海容志材料科技有限公司. 一种可发性聚苯乙烯颗粒的制备方法及其应用: 中国, 102140182A[P]. 2011-08-03.
Shanghai Rongzhi Material Technology Co., Ltd.. One can be made of polystyrene particles preparation method and its application:CN, 102140182A[P]. 2011-08-03.
- [6] 李玉玲, 谷晓昱, 张胜, 等. 树脂包覆法阻燃 EPS 泡沫塑料的制备及其燃烧性能的表征 [J]. 中国塑料, 2013, 27(1):67-73.
Li Yuling, Gu Xiaoyu, Zhang Sheng, et al. Preparation and characterization of flame retardant EPS foams coated with melamine-formaldehyde resin[J]. China Plastics, 2013, 27 (1):67-73.
- [7] 高岩. 难燃型可发性聚苯乙烯保温材料的制备 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
Gao Yan. Preparation of neat insulating of flame-retarding expandable polystyrene[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [8] 赵毅, 贺光庆. 一种聚苯乙烯 / 热固性树脂复合泡沫塑料及其制备方法: 中国, 102863706A[P]. 2012-08-28.
Zhao Yi, He Guangqing. A polystyrene / thermosetting resin composite foam plastic and its preparation method:CN, 102863706A[P]. 2012-08-28.

欧洲 PVC 回收率提高英国功不可没

据欧洲聚氯乙烯 (PVC) 行业的可持续发展计划 VinylPlus 数据显示, 2013 年欧洲 PVC 回收总量为 435 083 t, 较此前大幅提高。

在 VinylPlus 计划参与的欧洲 16 国中, 英国 2013 年废弃 PVC 回收量为 88 648 t, 占总回收量的 20.4%, 为整个欧洲 PVC 回收利用率的提高作出了巨大贡献。

对于在 PVC 废弃物回收方面取得的战绩, VinylPlus 英国分支机构 Axion Consulting 的负责人 Jane Gardner 说道: “各行各业对可再生事业的支持以及政府对可持续性基础设施建设的资金投入共同铸就了今天英国 PVC 的高回收利用率。”

据 Gardner 介绍, 英国回收的废弃 PVC 主要包括 PVC 管道、电线电缆、PVC 硬质及软性薄膜。其中, 2013 年该国回收的硬聚 PVC 型材总量为 50 421 t。

Axion Consulting 方面表示, 除以上废弃物外, 今年他们还会将非传染性医用 PVC “垃圾”, 如 IV 输液瓶、氧气袋等纳入回收范围之内。

据悉, 医用 PVC 废弃物是 VinylPlus 与英国塑料联合会共同开发的一个新项目的关注焦点。 (中塑在线)

塑料等价格上涨将致汽车原材料成本上扬 10%

IRN 咨询公司近日对 82 家汽车生产商的调查显示, 近半车企预计, 明年汽车原材料成本将上涨 10%, 其中钢铁和塑料的价格上涨可能性最大。

在 6 月 16 日公布的这份调查结果中, 64% 受访对象预计, 塑料的价格将上扬, 而只有 4% 的受访对象预计塑料的价格将会有所回落。

IRN 在报告中指出, 汽车产量上升是原材料价格上涨的主要原因。有趣的是, 43% 受访者预测, 本田和福特将能对冲掉原材料涨价因素, 而所有受访者均认为现代汽车无法有效对冲, 仅有 4% 受访者认为大众汽车能对冲原料涨价。

在 A 股上市公司方面, 涉及塑料概念公司主要有金发科技和普利特。

金发科技将有 80 万 t 汽车改性塑料募投项目投产, 公司车用改性塑料销量将持续高速增长, 成为公司改性塑料整体销量增长的主要动力之一。

普利特是国内主要的车用改性塑料生产企业, 公司终端客户为上海大众、上海通用、一汽大众等国内整车企业, 直接客户为华域汽车、宁波华翔等国内主要汽车零部件供应商。 (阿思达克)