

高分子材料防火性能研究 I 酚醛泡沫树脂的阻燃性及其增韧改性

胡子恒 (广州市公安局天河区分局防火科)

摘要:本文综述了酚醛泡沫树脂优良的阻燃性能及其增韧改性的方法。通过采用热塑性树脂如聚乙烯醇、聚砜、聚醚、聚酰胺等作为外加增韧体系,可以改善酚醛泡沫树脂的脆性,提高其韧性和抗压性能。改性酚醛泡沫树脂具有良好的阻燃性以及韧性,在消防领域具有良好的应用前景。

关键词:酚醛泡沫 阻燃性 增韧

目前在市场上占主导地位的有机泡沫阻燃材料,如聚苯乙烯泡沫、聚氯乙烯泡沫、聚氨酯泡沫等,其耐热温度低,燃烧后放出大量热量,产生大量烟毒气,既造成环境污染,也成为火灾中造成人员伤亡的主要因素之一。而酚醛泡沫树脂燃烧时,由于其自熄、低烟、无滴落物、不产生毒气体且质轻价廉等优良性能^[1]使其越来越受到人们的青睐,并逐渐成为优良的阻燃材料。本文主要介绍酚醛泡沫塑料的阻燃性能及对其的增韧改性。

1 酚醛泡沫树脂的性能

1.1 低烟低毒

酚醛分子中只有碳、氢和氧原子,高温分解是也只能产生由碳、氢和氧构成的产物,除少量 CO 外,没有其他毒气体。而材料燃烧时的发烟量是判断防火材料使用特性的重要指标,以下表 1 是几种泡沫塑料最大烟密度与烟密度等级表^[2]。从表中可以看出,与聚氨酯和聚苯乙烯泡沫塑料相比,酚醛泡沫的发烟量最小。

1.2 阻燃

表 1 几种泡沫塑料最大烟密度与烟密度等级

材料	最大烟密度(%)	烟密度等级
酚醛泡沫	5.7	4.1
聚氨酯泡沫	99.0	84.9
聚苯乙烯泡沫	99.3	69.1

酚醛泡沫树脂分子主链上含有大量的芳基,热解剩余量(CR)高,燃烧时炭化层迅速覆盖在燃烧着的聚合物表面,从而使火焰熄灭^[3]。材料的阻燃性还可以用临界氧指数及燃烧结果来表征^[4]。酚醛泡沫与其他有机泡沫相比,其临界氧指数高,使用的温度范围广,故有“不燃烧的泡沫塑料”之称。以下表 2 是几种常用的有机材料的使用温度、氧指数比较表^[5]。

表 2 几种常用的有机材料的使用温度、氧指数比较

材料	使用温度范围 /℃	极限情况	氧指数
聚苯乙烯泡沫	-80~75	70℃开始收缩	<30
聚氨酯泡沫	-110~130	140℃软化	≥32
聚乙烯泡沫	-80~65	80℃收缩	≥32
发泡橡塑	-40~105	65℃开始软化	≥35
酚醛泡沫	-196~130	220℃变色	≥42

1.3 导热系数

由于酚醛泡沫树脂具有均匀微细的闭孔结构,所以其导热系数低,仅 0.022~0.040W/(m·K)^[6],其绝热性能与聚氨酯泡沫相当,优于聚苯乙烯泡沫(见表 3^[2])。这样,酚醛泡沫塑料一旦局部产生火焰,由于其低导热系数,其他地方的温度也不会升得较高而使火焰扩散。

表 3 几种常用的有机材料的导热系数比较

材料	λ [W/(m·K)]	材料	λ [W/(m·K)]
聚氨酯泡沫	0.023~0.030	膨胀蛭石	0.050~0.089
聚苯乙烯泡沫	0.041	膨胀珍珠岩	0.047~0.074
酚醛泡沫	0.022~0.045	岩棉	0.044~0.048

2 酚醛泡沫树脂的增韧改性

酚醛泡沫树脂的致命缺点是脆性大,这大大限制了酚醛泡沫树脂的应用范围。因此,对酚醛泡沫树脂的增韧改性是十分必要的。改善酚醛泡沫树脂的韧性,可以通过外加增韧剂来实现。这一改性方法要求树脂和增韧体系具有一定的混溶性,才能改善其脆性,提高韧性和抗压性能^[7]。常用的外加增韧体系为热塑性树脂,包括聚乙烯醇、聚砜、聚醚、聚酰胺等。

2.1 聚乙烯醇改性酚醛泡沫树脂

聚乙烯醇改性酚醛泡沫树脂是在酚醛树脂合成初期阶段加入聚乙烯醇,使其所含羟基与酚醛初期缩聚物中的羟甲基发生化学反应,形成接枝共聚物^[8],结果表

明 聚乙烯醇增韧剂的加入,可以提高树脂的粘接力,改善酚醛泡沫树脂的脆性,降低固化速率,从而降低成型压力,对酚醛泡沫树脂起到增韧的效果^[9]。

2.2 聚砜改性酚醛泡沫树脂

聚砜是一种耐高温、高强度的热塑性塑料,具有良好的综合性能,如电绝缘性能优良、耐热性能好、力学强度高、刚性好,有良好的尺寸稳定性和自熄性等^[8]。研究发现^[10],聚砜改性酚醛树脂玻纤增强模塑料的电性能优于未改性酚醛树脂玻纤增强模塑料,而且耐热性也得到了一定的提高,这是因为聚砜结构中异丙基上两个无极性的甲基使得异丙基极性较小。聚砜结构中的砜基与相邻的两个苯环组成高度共轭的二苯砜结构,形成了一个十分稳固、刚硬、一体化的坚强体系,使得改性树脂能吸收大量热能和辐射能而不至于主链断裂,热稳定性提高。

2.3 聚醚改性酚醛泡沫树脂

葛东彪^[11]等人用一系列不同分子量聚乙二醇(PEG)和活性聚醚来改性酚醛树脂。对于分子量相同的PEG和活性聚醚,活性聚醚改性的拉伸强度和断裂伸长率均比对应的PEG改性的效果好;此外,活性聚醚增韧改性的效果也优于羧端基丁腈橡胶。这主要是因为活性聚醚中的-NCO基更容易与树脂中羧基反应,在酚醛树脂网络体系中引入柔性的醚链,从而起到增韧的效果。

2.4 聚酰胺改性酚醛泡沫树脂

这种改性剂须在酚醛树脂发泡配方中加入,在发泡过程中,其活泼的异腈酸酯基很容易与酚醛树脂分子结构上的羟甲基进行化学反应,形成共同的交联网络结构(高分子合金),从而改善了酚醛泡沫树脂的冲击韧性和粘结性,并改善了树脂的流动性,但材料改性后仍然保持酚醛泡沫树脂的优点^[8]。这种方法制造的泡沫塑料不仅韧性好,而且强度高,泡沫结构紧密^[12]。

事实上,对酚醛泡沫树脂的增韧改性还可以通过其他的途径实现,如在泡沫体系中,甲阶酚醛树脂与增韧剂进行化学反应,形成韧性结构,达到体系增韧改性的目的;或者用带有韧性链的物质改性苯酚合成树脂;另外也可以采用纯物理技术,即复合增强材料或填加增强物质等,如成型的泡沫板材表面复合纸、无纺布等^[5]。

3 结语

酚醛泡沫树脂作为新型的阻燃材料,由于具有其由自熄、低烟、无滴落物、不产生毒气体且质轻价廉等优

良性能而受到人们的关注,但其缺点是韧性差。通过外加增韧剂等方法可以改善其脆性,提高韧性和抗压性能,有利于拓宽其应用领域。可以预言,随着对酚醛泡沫树脂增韧改性研究的不断深入,高性能的改性酚醛泡沫树脂将在更宽的领域,特别是在消防领域上发挥更大的作用。●

【参考文献】

- [1] 黄发荣,焦杨声.酚醛树脂及应用[M].北京:化学工业出版社,2003
- [2] 杨树存,贾伟华.酚醛泡沫复合轻质耐火墙体的研究[J].新型建筑材料,1997,7
- [3] 刘兴之.隔热用酚醛泡沫塑料[J].中国塑料,1992,6
- [4] 毛津淑,常津,陈贻瑞,方洞浦.酚醛泡沫塑料综述[J].化学工业与工程,1998,15(3)
- [5] 贾伟华,姚萍.酚醛泡沫塑料的增韧改性对阻燃性的影响[J].消防科学与技术,2006,25(3)
- [6] 何洪青.酚醛泡沫塑料的生产及应用,新建筑材料,1999,9:36-37
- [7] 李少堂,葛东彪,王书忠,胡福增.酚醛泡沫的增韧改性研究,玻璃钢/复合材料,2004,7(4):39-42
- [8] 赵小玲,齐暑华,杨辉,张剑,杨贵忠.高性能化改性酚醛树脂的研究进展[J].工程塑料应用,2003,31(11):63-66
- [9] 蒋德堂,刘凡,张赋.HF-1型改性酚醛树脂研究及性能评价[J].河南科学,2002,29(1):47-50
- [10] 董瑞玲.高绝缘高韧性耐热型酚醛塑料的研制,西北工业大学,2001
- [11] 葛东彪,王书忠,胡福增.聚醚增韧酚醛树脂及其泡沫的研究,玻璃钢/复合材料,2003,11(6):22-26
- [12] 梁明莉,金关泰,祝军.聚氨酯改性酚醛泡沫塑料.北京化工大学学报,2002,29(1):47-50