

文章编号: 1674-2869(2016)06-0544-05

季戊四醇磷酸酯/玻纤复合改性酚醛泡沫的燃烧行为

许莉莉, 黄普林, 万梦秋, 殷 祥, 吴 梦, 邱匡雨

绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

摘 要:以季戊四醇磷酸酯(pentaerythritol phosphate, PEPA)和玻纤为改性剂,制备了季戊四醇磷酸酯/玻纤改性酚醛泡沫.利用热重分析、极限氧指数、锥形量热仪对泡沫材料燃烧行为进行了分析.测试结果表明:加入3%的PEPA,改性酚醛泡沫氧指数值增加了38%;加入3%PEPA和1%的玻纤后,改性酚醛泡沫氧指数值增加了26%;PEPA的加入能明显提高改性酚醛泡沫的初始分解温度和残炭量.与未改性酚醛泡沫相比,PEPA改性和复合改性酚醛泡沫的最初燃烧的热释放速率分别下降47%和36%,热释放总量降低约50%,能有效降低改性酚醛泡沫引起火灾的可能性和火灾危险中的燃烧程度.同时,PEPA改性和玻纤复合改性能显著降低酚醛泡沫质量损失速率、有效燃烧热量和烟释放速率,从而有效抑制酚醛泡沫燃烧时烟气的产生,降低其火灾危险性.

关键词:季戊四醇磷酸酯;玻纤;酚醛泡沫;改性;燃烧行为

中图分类号:TQ328 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.06.006

Combustion Behavior of Phenolic Foam Modified by PEPA/Glass Fiber

XU Lili, HUANG Pulin, WAN Mengqiu, YIN Xiang, WU Meng, QIU Kuangyu

Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China

Abstract: Flame-retarded phenolic foams (PF) were prepared by adding pentaerythritol phosphate (PEPA) and glass fiber as modifiers. The combustion behaviors of the phenolic foams were investigated by thermogravimetric analyzer (TGA), limiting oxygen index (LOI), and cone calorimeter. The results of LOI and TGA showed that flame retardancy of the phenolic foams significantly increased. The LOI of modified phenolic foams increased by 38% after adding mass fraction of 3 % PEPA, while that increased by 26% after adding mass fraction of 3% PEPA and 1% glass fiber. The initial decomposition temperature and carbon residue quantity of modified phenolic foams also increased. The heat release rate of modified with PEPA and PEPA-glass fiber composites foams significantly reduced by 47% and 36%, and the total heat release reduced by 50%. The mass loss rate, degree of combustion, effective heat of combustion, smoke release rate and possibility of fire risk of PEPA modified phenolic foams and PEPA-glass fiber composite modified phenolic foams significantly reduced. At the same time, PEPA and glass fiber modification can significantly reduce the mass loss rate of the phenolic foams. Moreover, the decrease of effective combustion heat and the smoke release rate can effectively suppress the generation of flue gas, and reduce the risk of fire.

Keywords: pentaerythritol phosphate; glass fiber; phenolic resin composite foams; modification; combustion behavior

1 引 言

传统的建筑保温材料如聚氨酯泡沫、聚苯乙

烯泡沫等遇火易燃烧,并且会产生大量的有毒有害气体,对环境和人类造成进一步的损害.为避免这些弊端,寻求替代这些传统的建筑保温材料,酚

收稿日期:2016-11-06

作者简介:许莉莉,硕士,副教授. E-mail: xulily00@163.com

醛泡沫材料得到广泛研究与应用. 酚醛泡沫是由酚醛树脂通过发泡而得到的一种泡沫塑料,具有耐热温度高、残碳率高、低烟、低毒的特点,是一种保温材料^[1-5]. 但由于酚醛泡沫脆性大、开孔率高、易粉化等缺陷使其应用受到很大限制,因此酚醛泡沫的增强增韧改性研究受到广泛关注.

酚醛泡沫的增强改性的材料有玻纤、碳纳米管、纤维素、聚合物等^[6-10]. 在提高酚醛泡沫机械强度的同时,研究者更注重对其增韧改性^[11-14]. 本课题组曾报道了季戊四醇磷酸酯和尿素增韧改性酚醛泡沫的力学性能^[15],现对其燃烧过程中热释放速率、质量损失速率、有效燃烧热量和烟释放速率等进行详细的探讨.

2 实验部分

2.1 主要原料

苯酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醛,分析纯,西陇化工股份有限公司;尿素,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;季戊四醇磷酸酯(PEPA),实验室自制;短切玻纤,工业级,重庆国际复合材料有限公司;对甲苯磺酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

2.2 仪器与设备

集热式恒温加热磁力搅拌器 DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司;电热鼓风干燥箱 JC101 型,上海精宏实验设备有限公司;循环水式真空泵 SHZ-D III,巩义市予华仪器有限责任公司;热重分析仪 SDTQ600,美国 TA 仪器公司;氧指数仪 HC-2,南京市江宁分析仪器厂;锥形量热仪 FTT0030,英国 FTT 公司.

2.3 酚醛泡沫的制备

在三口烧瓶中加入化学计量的苯酚和甲醛,控制反应温度,反应一段时间后加入尿素,继续反应,加入 PEPA,继续反应 30 分钟,减压蒸馏后加入短切玻纤、表面活性剂、发泡剂、固化剂,并快速搅拌均匀,倒入模具中恒温固化成型. 本实验制备了 PF(纯酚醛泡沫)、改性 PF-1(添加 3%PEPA 的改性酚醛泡沫)和改性 PF-2(添加 3%PEPA 和 1%短切玻纤的复合改性酚醛泡沫)三种泡沫材料样品.

2.4 测试与表征

极限氧指数是利用氧指数仪,依据国标 GB/T2406.2-2009 测定. 热重分析是采用热重分析仪进行测试. 锥形量热仪的测试是根据 GB/T16172-2007 的标准进行的. 本文采用辐照功率为 50 kW/m^2 (约 800°C) 的锥形量热仪,测试了 PF、

PF-1、PF-2 燃烧性能的各项指标.

3 结果与讨论

3.1 LOI(Limiting Oxygen Index)

LOI 是表征材料燃烧行为的指数,氧指数越高代表材料越不容易燃烧,规定 LOI 值大于 27 属于难燃材料. 从图 1 中可以看出,改性酚醛和纯酚醛泡沫都属于难燃材料,但改性后的酚醛泡沫氧指数值明显增大. 添加 3% 的 PEPA 后,酚醛泡沫 PF-1 的氧指数值增加量超过 38%;而再添加 1% 的玻纤后,PF-2 氧指数值比 PF-1 略有降低,氧指数值比 PF 高 26%. 这是由于酚醛泡沫在燃烧时,PEPA 中的磷元素会产生磷酸覆盖在泡沫体表面阻止进一步燃烧,因而增加了其阻燃性能.

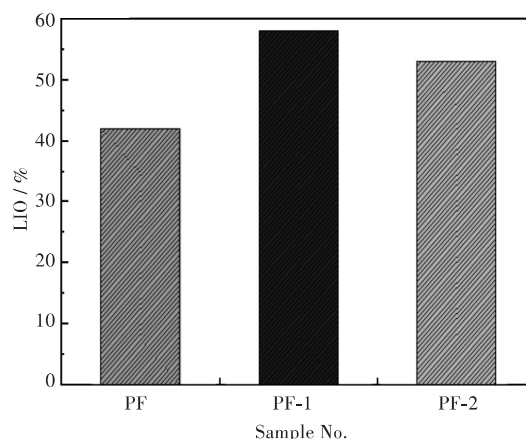


图1 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的氧指数曲线

Fig.1 LOI curves of PF and modified PFs

3.2 TGA(Thermogravimetric Analyzer)分析

图2是纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的热失重曲线图. 从图2可以看出,纯酚醛泡沫和改性酚醛泡沫在 80°C 以前都有明显的失重,这主要归因于水分和挥发物的影响. 在 $80^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$, 由于泡沫中游离的酚和醛、羟甲基脲、尿素小分子等物质的脱除而失重;在 $320^\circ\text{C} \sim 480^\circ\text{C}$, PEPA 发生热分解,同时酚醛泡沫也开始部分分解,但这并不是主要的分解阶段;在 600°C 左右,PEPA 改性酚醛泡沫(PF-1)具有最高残留量,说明材料的阻燃性能较好,与 LOI 测试结果一致. 在 $480^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$, 酚醛树脂发生断链,完全分解成小分子. 相比于纯酚醛泡沫,改性酚醛泡沫的初始分解温度以及残炭量明显提高,PEPA 和玻纤复合改性酚醛泡沫的残炭量最高,表明复合改性能有效提高酚醛泡沫其炭化的程度.

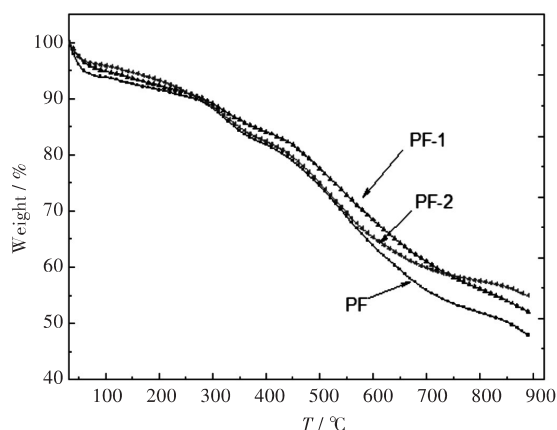


图2 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的热失重曲线

Fig.2 TGA curves of PF and modified PFs

3.3 燃烧行为分析

1) HRR (Heat Release rate) 和 THR (Total Heat Release)

HRR是指在预置的入射热流强度下,材料被点燃后,单位面积的热量释放速率. HRR大小表征了材料燃烧时的最大热释放程度,其值越大,表明燃烧反馈给材料表面的热量就越多,结果造成材料热解速度加快和挥发性可燃物生成量的增多,从而加速了火焰的传播. 图3是酚醛泡沫的HRR曲线图. 从图中分析可得,纯酚醛泡沫的HRR的峰值高达 96.33 kW/m^2 ,而加入 3% PEPA 后,峰值降到 50.86 kW/m^2 ;而加入 3% PEPA 和玻纤后, HRR 峰值降为 60.71 kW/m^2 . PEPA 改性和复合改性显著降低热释放速率,提高了复合改性酚醛泡沫的阻燃性.

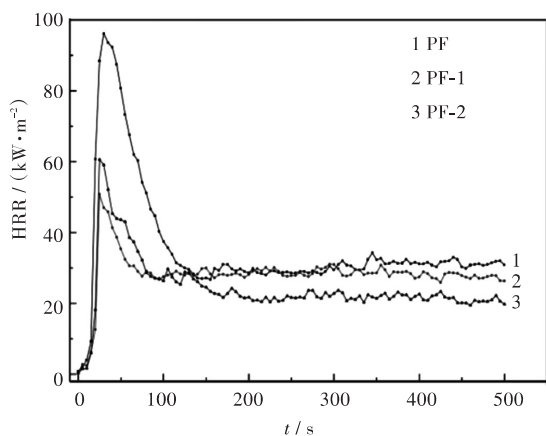


图3 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的热释放速率曲线

Fig.3 HRR curves of PF and modified PFs

THR是指在预置的入射热流强度下,材料从点燃到火焰熄灭所释放热量的总和. 其值越大,表明材料的燃烧越剧烈,发生火灾的危险性也越

大. 图4是酚醛泡沫的热释放总量曲线. 从图中可以看出,纯酚醛泡沫的热释放总量较大,而加入 PEPA 和玻纤后,酚醛泡沫的热释放总量显著降低,主要是因为 PEPA 作为一种阻燃剂,拥有良好的成炭效果,燃烧过程中形成的炭化层阻碍着热量的释放. 因此, PEPA 与玻纤复合改性酚醛泡沫显著降低其火灾危险性,从而提高了复合改性酚醛泡沫的阻燃性能.

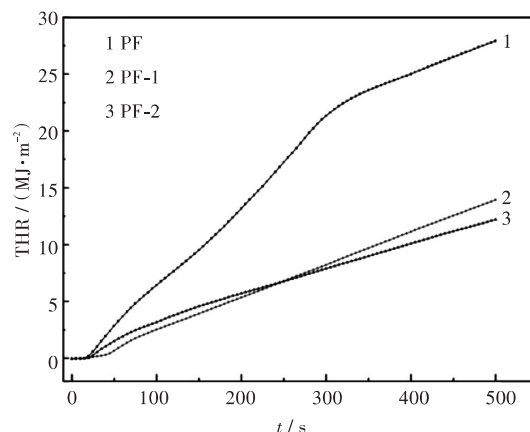


图4 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的热释放总量曲线

Fig.4 THR curves of PF and modified PFs

2) 有效燃烧热 (英文全称 Effective Heat of Combustion, EHC)

EHC是单位质量的材料热分解产生的挥发性可燃物燃烧所释放的热量,可以用来评估材料中挥发性可燃物的含量. 其值越大,表明挥发性可燃物燃烧的越彻底. 图5是酚醛泡沫的有效燃烧热量曲线. 从图中可以看出,相比于纯酚醛泡沫,加入阻燃剂的酚醛泡沫的有效燃烧热量显著降低,说明改性酚醛泡沫中的挥发性可燃物燃烧不充分,这样也降低了引起火灾的可能性.

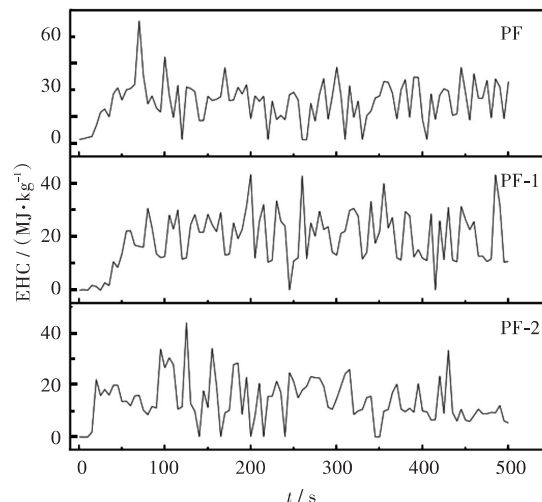


图5 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的有效燃烧热量曲线

Fig.5 EHC curves of PF and modified PFs

3) 质量损失速率(英文全称, Mass Loss Rate, MLR)

酚醛泡沫的质量损失速率曲线如图6所示. 从图中可以看出, 燃烧时间在300 s之前纯酚醛泡沫的质量损失比改性酚醛泡沫大, 而300 s之后三者的质量损失速率相近, 并且都趋于平缓, 表明PEPA改性和复合改性酚醛泡沫能降低其火灾危险中的燃烧程度, 从而提高了复合改性酚醛泡沫的阻燃性能.

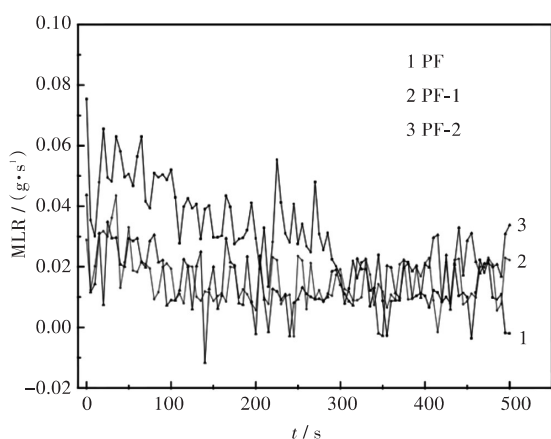


图6 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的质量损失速率曲线

Fig. 6 MLR curves of PF and modified PFs

4) 比消光面积(英文全称 Specific Extinction Area, SEA)

材料的不完全燃烧产生的烟气是火灾中造成人员伤亡的主要原因. SEA是单位质量的试样燃烧所产生的烟气体积. 图7是酚醛泡沫的比消光面积曲线. 从图中可以看出, 纯酚醛泡沫的SEA的峰值达600多, 要明显高于PEPA改性和复合改性酚醛泡沫的SEA, 表明PEPA改性和复合改性能有效抑制酚醛泡沫燃烧时烟气的产生.

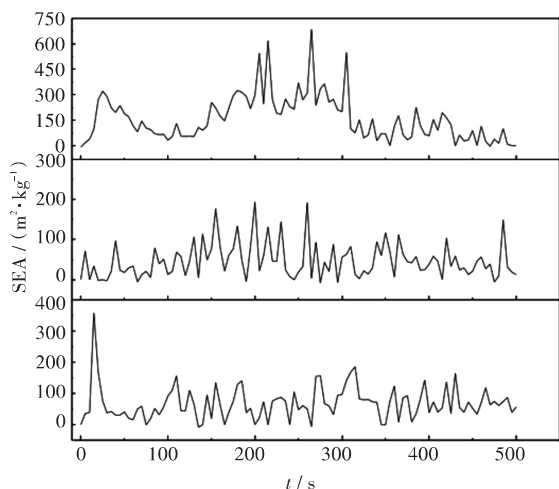


图7 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的比消光面积曲线

Fig. 7 SEA curves of PF and modified PFs

5) 烟释放速率(英文全称 Smoke Release Rate, RSR)

图8是酚醛泡沫在燃烧过程中的烟释放速率和烟释放总量的曲线. 从图8可以看出, 纯酚醛泡沫的RSR的峰值明显高于改性的酚醛泡沫, 表明纯酚醛泡沫在前期燃烧更为迅速. 100s之后三者的RSR都趋于平缓, 这是酚醛泡沫燃烧时低烟的特性所决定的.

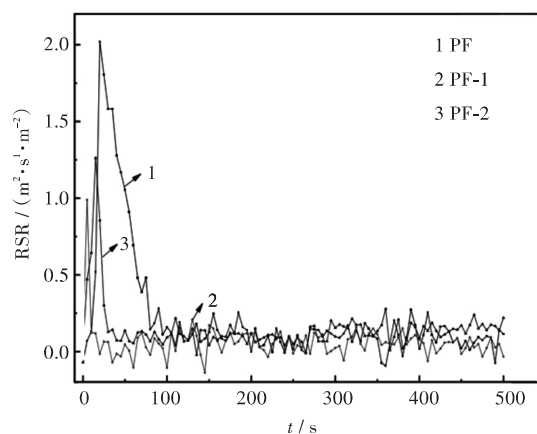


图8 酚醛泡沫和改性酚醛泡沫的烟释放速率曲线

Fig. 8 RSR curves of PF and modified PFs

4 结 语

LOI、热重分析和锥形量热仪测试结果表明PEPA改性酚醛泡沫, 以及玻纤和PEPA复合改性酚醛泡沫的阻燃性能得到显著提高. 加入质量分数3%PEPA改性酚醛泡沫的氧指数值增加了38%;加入质量分数3%PEPA和质量分数1%玻纤后, 其氧指数值增加了26%. PEPA的加入能明显提高改性酚醛泡沫的初始分解温度和残炭量. 锥形量热仪测试结果表明, PEPA改性和复合改性能显著降低酚醛泡沫热释放速率、质量损失速率, 有效降低了引起火灾的可能性和火灾危险中的燃烧程度;能明显降低其有效燃烧热量和烟释放速率, 从而有效抑制酚醛泡沫燃烧时烟气的产生, 降低其火灾危险性.

参考文献:

- [1] YANG H Y, WANG X, YUAN H X, et al. Fire performance and mechanical properties of phenolic foams modified by phosphorus-containing polyethers [J]. Journal of polymer research, 2012, 19 (3) : 140-149.
- [2] 徐金藩, 袁树杰. 新型矿用酚醛泡沫材料研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2015, 35(3) :

- 63–66.
- XU J X, YUAN S J. Research on a new mine phenolic foam material [J]. Journal of Anhui university of science and technology (natural science), 2015, 35 (3): 63–66.
- [3] MA Y F, WANG J F, XU Y Z, et al. Preparation and characterization of phenolic foams with eco-friendly halogen-free flame retardant [J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2013, 114(3): 1143–1151.
- [4] GAO M, WU W H, WANG Y H, et al. Phenolic foam modified with dicyandiamide as toughening agent [J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2016, 124 (1): 189–195.
- [5] LIANG B C, LI X Y, HU L H, et al. Foaming resin modified with polyhydroxylated cardanol and its application to phenolic foams [J]. Industrial crops and products, 2016, 80: 194–196.
- [6] 袁莉莉, 顾轶卓, 李敏, 等. 羧基碳纳米管增强酚醛泡沫的压缩性能及热性能 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(5): 14–20.
- YUAN L L, GU Y Z, LI M, et al. Compressive property and thermal performances of phenolic foam reinforced with carboxyl carbon nanotubes [J]. Acta materiae compositae sinica, 2013, 30(5): 14–20.
- [7] 张英杰, 李晓峰, 安燕, 等. 聚酰亚胺改性酚醛泡沫 [J]. 高分子学报, 2013(8): 1072–1079.
- ZHANG Y J, LI X F, AN Y, et al. Polyimide modified phenolic foam [J]. Acta polymerica sinica, 2013(8): 1072–1079.
- [8] ZHOU J T, YAO Z J, CHEN Y X, et al. Thermomechanical analyses of phenolic foam reinforced with glass fiber mat [J]. Materials and design. 2013, 51 (5): 131–135.
- [9] Song S A, Chung Y S, Kim S S. The mechanical and thermal characteristics of phenolic foams reinforced with carbon nanoparticles [J]. Composites science and technology, 2014, 103: 85–93.
- [10] SAZ-OROZCO B D, ALONSO M V, OLIVET M. Mechanical, thermal and morphological characterization of cellulose fiber-reinforced phenolic foams [J]. Composites part B engineering, 2015, 75: 367–372.
- [11] SUI X Y, WANG Z Z. Flame-retardant and mechanical properties of phenolic foams toughened with polyethylene glycol phosphates [J]. Polymers for advanced technologies, 2013, 24(6): 593–599.
- [12] YANG H Y, WANG X, YU B, et al. A novel polyurethane prepolymer as toughening agent: preparation, characterization, and its influence on mechanical and flame retardant properties of phenolic foam [J]. Journal of applied polymer science, 2013, 128(5): 2720–2728.
- [13] DING H Y, WANG J F, LIU J, et al. Preparation and properties of a novel flame retardant polyurethane quasi-prepolymer for toughening phenolic foam [J]. Journal of applied polymer science, 2015, 132(35): 42424.
- [14] LIU L, FU M T. Synthesis and characterization of a flame-retardant toughening agent containing boron for phenolic foams [J]. Journal of building materials, 2016, 19(3): 510–515.
- [15] 黄普林, 吴梦, 张鹏, 等. 季戊四醇磷酸酯/尿素改性酚醛泡沫的性能研究 [J]. 武汉工程大学学报, 2016, 38(2): 120–124.
- HUANG P L, WU M, ZHANG P, et al. Properties of phenolic foam modified by pentaerythritol phosphate/urea [J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2016, 38(2): 120–124.

本文编辑: 张 瑞