

聚苯乙烯泡沫塑料的阻燃研究進展及發展趨勢¹

李建華*

摘要：聚苯乙烯泡沫塑料正在快速發展，對阻燃性能的要求越來越高。茲介紹聚苯乙烯泡沫的阻燃方法，阻燃劑種類及應用情況。最後，詳細地總結近年來阻燃聚苯乙烯泡沫塑料在國內外的研究進展，並對其發展趨勢做了展望。

關鍵詞：聚苯乙烯泡沫 阻燃 研究進展 發展趨勢

聚苯乙烯泡沫塑料是以聚苯乙烯樹脂為主體，加入發泡劑等添加劑製成。聚苯乙烯泡沫具有質輕，相對密度小，吸水性低，熱導率低，能夠吸收振動、介電性能優良等優點，因而被廣泛應用於減震包裝材料和建築保溫材料等領域^{2、3、4}。根據生產工藝的不同，聚苯乙烯泡沫可分為擠塑聚苯乙烯泡沫塑料(XPS)和模塑聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)。XPS是以聚苯乙烯樹脂或其共聚物為主要成分，添加少量添加劑，通過加熱擠塑而製得的具有閉孔結構的硬質泡沫塑料。EPS是由可發性聚苯乙烯珠粒經加熱預發泡後在模具中加熱成型而製得的具有閉孔結構的聚苯乙烯泡沫塑料板材。

對於EPS和XPS兩種泡沫材料，均具有閉孔結構，這種結構使得材料具有優良的隔熱、抗水、抗壓和耐老化性。在相同厚度下，EPS的導熱係數低於XPS，因而具有更好的隔熱保溫效果。聚苯乙烯泡沫板的強度和容重具有直接關係，容重越大，強度越高；通常XPS的容重略高於EPS，因而XPS具有更高的強度。由於聚苯乙烯泡沫廣泛應用於建築物外牆保溫，耐候性是影響其使用性能的一個重要指標。由於EPS板與XPS相比有較高的吸水性，所以它的耐候性的不如XPS^{5、6}。

由於聚苯乙烯是一種有機碳氫化合物，泡沫材料的多孔結構使其具有較大的比表面積，因此聚苯乙烯泡沫塑料是一類極易燃燒的材料，其極限氧指數只有18.0%，即使移走火源仍然能持續燃燒；同時，側鏈上苯環的存在，使得在燃燒過程中伴隨着濃煙並出現明顯的帶有明火的熔融滴落。

近年來，由聚苯乙烯泡沫材料引起的火災事故頻發⁷。2006年，南京青少年活動中心屋頂的XPS板在施工過程中被飛濺的電焊火花引燃，造成整個屋頂全部燒毀；2009年，在建的中央電視台電視文化中心（又稱央視新址北配樓）發生大火災，即是由元宵節期間燃放煙花爆竹引燃建築物保溫材料導致；

* 李建華，中國人民警察大學警務裝備技術學院副教授。

1. 基金項目：中國博士後科學基金“高性能陶瓷化硅橡膠複合材料阻燃機理與應用研究”，項目編號：2016M591050。

2. Wang S, Chen H, Liu N. Ignition of expandable polystyrene foam by a hot particle: an experimental and numerical study[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 283: 536-543.

3. 王勇、崔正、董明哲等：〈聚苯乙烯泡沫塑料阻燃技術研究進展〉，《中國塑料》，2011年，第9期，第6-10頁。

4. 楊溢鎔、粟宇豪、辛菲等：〈聚苯乙烯泡沫阻燃研究〉，《中國塑料》，2015年，第4期，第1-8頁。

5. 胡勝利、卓萍、馬六甲：〈擠出聚苯乙烯泡沫塑料的阻燃性研究〉，中國阻燃學術年會，2007年。

6. 楊中文、劉西文：〈建築外牆聚苯乙烯泡沫塑料保溫材料阻燃技術的研究進展〉，《上海塑料》，2016年，第2期。

7. 張永勝、祖立武、蘭天宇等：〈阻燃可發性聚苯乙烯研究進展〉，《廣東化工》，2014年，第41卷第9期，第87-88頁。

2010 年，上海余姚路一棟高層教師公寓起火，事故導致 58 人遇難，其原因也是由於外牆保溫材料被電焊火花引燃；2015 年河南省魯山縣一個老年康復中心發生火災，事故原因是由於電器線路發熱，高溫引燃聚苯乙烯泡沫等易燃材料引起的。因此，聚苯乙烯泡沫塑料製品在使用時，往往需要對其進行阻燃處理。

本文主要介紹阻燃聚苯乙烯材料的研究現狀和發展趨勢。

一、聚苯乙烯泡沫阻燃方法

通過向聚合物中添加合適的阻燃劑，使製備阻燃聚合物材料最簡單有效的方法。根據聚苯乙烯泡沫塑料的生產過程，可以通過添加阻燃劑階段的不同，將聚苯乙烯泡沫塑料的阻燃方法分為如下幾種⁸：

（一）聚合共混法

聚合共混法阻燃就是在苯乙烯的懸浮聚合階段將阻燃劑加入到體系中，阻燃劑溶解於單體，最終能夠均勻分布在聚合物內部，從而提高了阻燃效果和其他性能。添加方式均是以阻燃劑為分散相，聚苯乙烯為基體形成微觀多相體系。

（二）聚合共聚法

採用具有參與聚合反應基團的反應型阻燃劑，跟聚合物單體發生聚合反應或者作為交聯劑參與一系列化學反應。通過這種方式獲得的聚苯乙烯材料，阻燃元素在大分子鏈上均勻分布，從而提高了阻燃效果，且具有優異的耐久性。

（三）共混添加法

該方法即將阻燃劑作為聚苯乙烯樹脂的一種填料，通過熔融共混的方法，直接添加到樹脂中，之後再經發泡工藝，製得阻燃聚苯乙烯泡沫。這種方法主要用於 XPS 的生產，同時要求阻燃劑的加入不影響聚苯乙烯基體加工性能，特別是可發性；與樹脂基體的分散性或相容性好，對泡沫強度影響小；在擠出過程中具有良好的流動性，不腐蝕設備；阻燃劑效率高，添加量低等⁹。

（四）包覆法

包覆法阻燃是通過粘接劑的粘接作用將阻燃劑包覆到可發性聚苯乙烯珠粒表面，粘接劑通過物理或化學的包覆作用使阻燃劑及協同劑微粒能夠牢固地包覆。包覆法克服了共混添加法阻燃劑和聚苯乙烯基體相容性差所導致的泡沫製品物理力學性能下降的缺點，也防止了阻燃劑的揮發、分解或失效。根據包覆物質的不同，又可分為樹脂包覆阻燃工藝和硅酸鹽包覆阻燃工藝兩大類。該方法主要用於 EPS 的生產，具體的包覆過程如圖 1 所示^{10、11}：

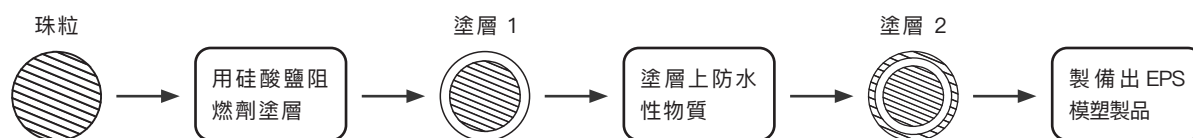


圖1 包覆工藝流程圖

8. 張勝、李玉玲、谷曉昱等：〈聚苯乙烯泡沫塑料阻燃方法的研究進展〉，《塑料》，2013 年，第 42 卷，第 4 期，第 37-41 頁。

9. 郭長洋、胡勝利：〈擠出型聚苯乙烯泡沫塑料阻燃技術的探討〉，《消防科學與技術》，2008 年，第 27 卷，第 9 期，第 675-677 頁。

10. 何小兵：〈可發性阻燃聚苯乙烯生產工藝研究〉，《阻燃材料與技術》，2003 年，第 6 期，第 19-20 頁。

11. 何小兵、王庭慰：〈可發性聚苯乙烯阻燃技術研究〉，《中國塑料》，2002 年，第 1 期，第 15-18 頁。

（五）浸漬法

浸漬法阻燃主要用於兩步法的生產工藝。在這種阻燃工藝中，阻燃劑在浸漬階段隨發泡劑一起加入到聚苯乙烯的水懸浮液中，以發泡劑為載體在高溫高壓下滲入聚苯乙烯基體中，具有阻燃效率高，阻燃劑利用率高，對製品的密度、拉伸強度、耐熱性和其他物理力學性能影響小等優點。但該方法阻燃劑可選擇範圍窄，限制了其工業化應用。

（六）後處理法

後處理法主要是對已經成型的 EPS 或 XPS 泡沫材料進行後處理阻燃，最簡單有效的後處理方法是在聚苯乙烯泡沫塑料表面塗覆具有阻燃性能的塗層或包覆不燃性板材，如塗覆硅酸鹽水泥灰、膨脹型防火塗料或包覆石膏板等。

二、聚苯乙烯泡沫用阻燃劑

如上所述，實現聚苯乙烯泡沫塑料阻燃的方式有多種，而選擇合適的阻燃劑是關鍵。常用的阻燃劑包括鹵系阻燃劑、磷氮系阻燃劑、無機阻燃劑以及膨脹型阻燃劑。

（一）鹵系阻燃劑

鹵系阻燃劑是聚苯乙烯泡沫中應用最為廣泛，也最為成熟的阻燃劑，常用的鹵系阻燃劑包括氯化石蠟、1,2,5,6,9,10-六溴環十二烷（HBCD）、十溴聯苯醚、四溴雙酚 A、1,1,2,3,4,4-六溴-2-丁烯、2,4,6-三溴苯基烯丙基醚等。鹵系阻燃劑可用於聚苯乙烯泡沫製備過程的各個環節，特別是在共聚、共混等阻燃方法中，因其高效性而具有顯著的優勢。

在所有可用於聚苯乙烯泡沫塑料的鹵系阻燃劑中，六溴環十二烷與聚苯乙烯樹脂具有更好的相容性，而且阻燃效率也較其他含鹵阻燃劑高，在低添加量下（<6%），即可取得優異的阻燃性能，同時對聚苯乙烯泡沫的其他性能影響較小，因而在鹵系阻燃劑中應用最為廣泛。據統計，HBCD 占聚苯乙烯泡沫塑料用阻燃劑的百分之八十¹²。特別是在阻燃 XPS 領域，目前尚未有更合適的替代品能夠完全取代 HBCD 的使用。

鑑於溴化物的高效性，可用於共聚法的反應型阻燃劑大多為有機溴化物，包括脂肪族的溴化物和飽和溴化芳香族化合物，例如十溴聯苯醚、四鹵鄰苯二甲酸酯、三溴新戊基硼酸鹽、苯乙烯與三溴新戊基丙烯酸酯的共聚物等。另外一種是含雙鍵的阻燃單體，如雙（2,3-二溴丙基）反丁烯二酸酯（FR-2）、溴化苯乙烯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯和丙烯酸五溴苄酯等。

在包覆法中，溴系阻燃劑同樣適用。李玉玲¹³研究了用熱固性三聚氰胺甲醛樹脂為包覆樹脂，用於包覆鹵系阻燃劑。結果表明：包覆阻燃可以明顯提高聚苯乙烯泡沫塑料的阻燃性能，極限氧指數由 18.0% 提高到 22.6%，殘炭量提高了 85.0%，遇火收縮的現象得到顯著改善，燃燒速度可減小 51.7%。硼酸鋅的加入可以進一步提高成炭量和炭層的強度，從而進一步提高阻燃性能。

12. Becher G. The stereochemistry of 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane and its graphic representation[J]. Chemosphere, 2005, 58(7):989-91.

13. 李玉玲、谷曉昱、劉喜山等：〈樹脂包覆法阻燃 EPS 泡沫塑料的製備及其燃燒性能的表徵〉，《中國塑料》，2013 年，第 1 期，第 67-73 頁。

由於六溴環十二烷是一種具持久性、生物積累性及毒性的阻燃劑，隨着全球範圍內對六溴環十二烷的逐步禁用，尋找合適的替代品已迫在眉睫。謝芳寧¹⁴等人研究了雙（2，3-二溴丙基）反丁烯二酸酯作為苯乙烯的反應型阻燃劑，懸浮聚合後合成了具有一定阻燃功效的聚苯乙烯，得出了最佳聚合配方。通過正交實驗研究得出：當添加 9% 雙（2，3-二溴丙基）反丁烯二酸酯、3% 三氧化二銻和 5% 過氧化二異丙苯時，阻燃聚苯乙烯的阻燃效果達到最佳。另外，隨着雙（2，3-二溴丙基）反丁烯二酸酯的含量不斷增加，材料的極限氧指數逐漸增加，最終趨於定值 26.0%。

（二）磷氮系阻燃劑

與鹵系阻燃劑有毒，燃燒產生毒性更大的二惡英化合物不同，磷氮系阻燃劑相對安全、環保，已受到越來越多的關注，並在聚苯乙烯泡沫阻燃中有所應用。

Price D 等人¹⁵利用合成的反應型阻燃含磷單體，與聚苯乙烯進行共聚反應，成功製得了阻燃聚苯乙烯。研究結果表明：在保留聚苯乙烯機械性能保持不變的基礎上，當磷元素的添加量達到 3.5% 時，聚合物的極限氧指數可以到達 22.0%，阻燃效果明顯提高。

台啟龍¹⁶通過合成新型磷氮反應型阻燃劑丙烯酸羥乙基-苯氧基-二乙基磷醯胺，與苯乙烯單體進行原位共聚，製得了阻燃聚苯乙烯。研究結果表明：含有新型磷氮阻燃劑的聚苯乙烯有着較高的熱穩定性，當阻燃劑的添加量達到 10% 時，該阻燃聚苯乙烯的阻燃性達到最佳。

Chen 等人¹⁷合成了一種磷氮型大分子阻燃劑 CPIFR，與可膨脹石墨複配使用，通過包覆法改善聚苯乙烯泡沫的阻燃性能，取得了良好的效果。當阻燃劑添加量為 30% 時，氧指數最高可達 33.9%，垂直燃燒測試能夠通過 V-0 等級，且燃燒過程中無熔滴現象。

由於磷氮系阻燃劑的阻燃效率不如鹵系高，所需阻燃劑的添加量也遠高於含鹵（溴）阻燃劑，因此採用聚合法、直接共混法等改善聚苯乙烯阻燃性能時，尚未找到合適的阻燃劑。

（三）無機阻燃劑

可用於聚苯乙烯阻燃的無機阻燃劑，以可膨脹石墨為代表。德國 BASF 公司的專利中曾報導，採用石墨可製備性能優異的 EPS 產品，此方法得到的 EPS 密度低於 35Kg/m³，材料能夠離火自熄，滿足德國 DIN4102 燃燒測試 B2 級的要求¹⁸。

14. 謝芳寧、袁惠根、潘仁雲等：〈阻燃聚苯乙烯的合成〉，《合成樹脂及塑料》，1995 年，第 2 期，第 16-19 頁。

15. Price D, Cunliffe L K, Bullett K J, et al. Thermal behaviour of covalently bonded phosphate and phosphonate flame retardant polystyrene systems[J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(6):1101-1114.

16. 台啟龍：〈新型磷氮化合物的合成及其阻燃聚苯乙烯的研究〉，中國科學技術大學，2012 年。

17. Chen X, Liu Y, Bai S, et al. Macromolecular Nitrogen-Phosphorous Compound/Expandable Graphite Synchronous Expansion Flame Retardant Polystyrene Foam[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014, 53(13): 1402-1407.

18. 同註 3。

王雅珍等人¹⁹採用強酸氧化法對石墨進行改性，得到與熱固性酚醛樹脂有良好相容性的改性石墨，然後在已改性的石墨上合成酚醛樹脂，通過包覆法製得可發性聚苯乙烯泡沫。研究結果表明，當改性石墨—酚醛樹脂中改性石墨質量分數為30%，聚苯乙烯顆粒與改性石墨—酚醛樹脂質量比為1:4時，材料的壓縮強度219KPa，拉伸強度為299 KPa，滿足工程應用要求，且極限氧指數可以達到25.8 %、水平和垂直燃燒等級分別為FH-1和V-0級，具有較好的綜合性能。

曾尤等人²⁰採用預先共混法將十溴聯苯醚、三氧化二銻和可膨脹石墨加入到包覆物質水性膠黏劑中並混合均勻，然後包覆在預發泡聚苯乙烯顆粒表面，通過蒸氣熱壓成型聚苯乙烯泡沫保溫板材。研究結果表明可膨脹石墨可以縮短材料的自熄時間，提高力學性能，但對保溫性能並沒有明顯的改善。

(四) 膨脹型阻燃劑

與無機阻燃劑類似，膨脹型阻燃劑也可用於聚苯乙烯泡沫的包覆阻燃。劉行等研究了熱固性酚醛樹脂/高聚磷酸銨作為混合包覆溶劑對預發好的聚苯乙烯顆粒進行包覆阻燃，並且研究了酚醛樹脂—阻燃劑混合液中熱固性酚醛樹脂/高聚磷酸銨含量比對聚苯乙烯泡沫材料的阻燃性能、保溫性能和機械強度的影響。研究結果表明：當高聚磷酸銨的質量份數達到20時，極限氧指數可由18.0%提高到34.1%，此時其水準燃燒達到FH-1級別，產品燃燒速度減緩，煙霧量低、熱收縮現象得以改善。

黃健等人²¹以水玻璃為包覆物質，加入聚磷酸銨、三聚氰胺和季戊四醇組成的三元氮磷膨脹阻燃劑對聚苯乙烯泡沫板材進行阻燃改性。氮磷膨脹阻燃劑可以延緩泡沫板材的燃燒，可有效縮短自熄時間，減少黑煙的生成。當阻燃劑的添加量為30%，其中聚磷酸銨、三聚氰胺和季戊四醇的比例為3:1:1時，聚苯乙烯泡沫保溫板材的氧指數提高到27.8%，垂直燃燒等級達到V-0等級。

Cao等人²²通過合成一種新型的三聚氰胺改性脲醛樹脂(MUF)，用於聚苯乙烯泡沫的包覆阻燃，通過將MUF與聚磷酸銨、季戊四醇和三聚氰胺(3:1:1)混合制得包覆材料，經二次釜壓發泡製備出性能優異的阻燃聚苯乙烯泡沫。氧指數最高可達36.3%，垂直燃燒V-0等級，熱釋放速率由406kW/m²降至49kW/m²。

三、結語與展望

阻燃聚苯乙烯泡沫材料在經歷了較長時間的發展後，已初顯成熟，但是隨着各項環保法規對溴系阻燃劑的限制，阻燃聚苯乙烯泡沫的生產出現了新的挑戰。尋找合適的溴系阻燃劑替代品將是未來研究的重點，而反應型阻燃、包覆阻燃、後處理阻燃等先進的技術將逐漸在工業上進行推廣應用。未來的阻燃阻燃聚苯乙烯泡沫將向着高阻燃、低成本、環境友好並且性能兼顧的方向發展。

19. 王雅珍、張永勝、陳國力等：〈氧化石墨—酚醛樹脂包覆阻燃可發性聚苯乙烯〉，中國塑料，2014年，第8期，第31-35頁。

20. 曾尤、甄影、鄭雅軒等：〈可發性聚苯乙烯複合保溫材料的阻燃性能〉，《瀋陽建築大學學報》(自然科學版)，2012年，第28卷，第5期，第878-883頁。

21. 黃健、田峻源、馬保國等：〈氮—磷膨脹阻燃劑對聚苯乙烯泡沫的阻燃改性〉，《武漢理工大學學報》，2013年，第35卷，第9期，第30-35頁。

22. Cao B, Gu X, Song X, et al. The flammability of expandable polystyrene foams coated with melamine modified urea formaldehyde resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016.DOI: 10.1002/app.44423.