

可发性聚苯乙烯/SiO₂ 气凝胶核壳复合颗粒 绝热保温性能研究

李 凯¹ 高文明¹ 杜 莹² 耿刚强³

(1.西安石油大学材料科学与工程学院,西安 710065;2.66389 部队,西安 710061;

3.长安大学材料科学与工程学院,西安 710064)

摘 要 可发性聚苯乙烯(EPS)是一种常用的建筑外墙保温材料,具有容重小、机械强度高、抗腐蚀和易成型切割等优点。为了进一步提高 EPS 板保温性和阻燃性,采用悬浮聚合工艺制备以 SiO₂ 气凝胶为“核”,聚苯乙烯为“壳”的有机-无机复合颗粒,应用高压浸渍在复合颗粒中加入发泡剂,通过蒸汽发泡制备有机-无机复合保温板。结果表明:在聚苯乙烯中加入 SiO₂ 气凝胶,可以有效地降低聚苯乙烯/SiO₂ 气凝胶核壳复合颗粒的玻璃化温度;随着 SiO₂ 气凝胶掺杂量的增加,复合颗粒的发泡倍率逐渐降低;SiO₂ 气凝胶质量含量为 1.6%,复合保温板的导热系数为 0.0281W/(m·K),抗压强度为 0.21MPa。

关键词 可发性聚苯乙烯/SiO₂ 气凝胶复合颗粒,导热系数,保温材料

中图分类号 TQ328.4

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0081-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.019

Study on the thermal insulation performance of EPS/SiO₂ aerogel core-shell composite particle

Li Kai¹ Gao Wenming¹ Du Ying² Geng Gangqiang³

(1.School of Materials Science and Engineering,Xi'an Shiyou University,Xi'an 710065;

2.Army unit 66389,Xi'an 710061;3.School of Materials Science and Engineering,

Chang'an University,Xi'an 710064)

Abstract Expandable polystyrene(EPS) boards are commonly used for thermal insulation materials in exterior wall of buildings,which had excellent mechanical strength,corrosion resistance and easy forming-cutting.For further enhancing the insulation and flame-retardant performance of EPS boards,suspension polymerization process was used to prepare organic-inorganic composite particles with SiO₂ aerogel as the “core” and polystyrene(PS) as the “shell”. High pressure impregnation process was used to add foaming agent into the particles to prepare organic-inorganic composite insulation boards by steam foaming.The experimental results showed that,adding SiO₂ aerogel to PS effectively reduced the glass transition temperature of PS/SiO₂ particles.The foaming ratio of particles decreased gradually by the increasing of SiO₂ content.The board with 1.6wt% of SiO₂ aerogel demonstrated a thermal conductivity of 0.0281W/(m·K) and a compressive strength of 0.21MPa.

Key words EPS/SiO₂ aerogel core-shell composite particle,thermal conductivity,thermal insulation material

随着世界范围内能源的紧缺,建筑绝热保温材料的发展备受亲睐,在我国对于保温材料的研究起步比较晚,建筑外墙保温材料的品种单一,且导热系数居高不下,对于保温材料需求较大的中国,高效绝热、绿色环保的新型复合绝热保温材料是非常必要的^[1-3]。

聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)因其质量轻、保温性能好的特点,在外墙保温体系中得到了广泛的应用。EPS作为保温材料,其导热系数为 0.041W/(m·K),为了满足不断攀升的保温性能要求,只能增加 EPS 板的厚度。EPS 板厚度的增加给建筑带来了很大风险,也为以后施工带来很多麻烦。

基金项目:科技部国际科技合作合作项目(2008DFA51460);陕西省教育厅专项科研项目(17JK0598)

作者简介:李凯(1985-),男,博士,讲师,主要研究方向为新型复合材料。

SiO₂ 气凝胶是一种由纳米胶体颗粒组成的轻质多孔无机材料,孔隙率高达 80%~99.8%,孔隙典型尺寸约 50nm,比表面积高达 200~1000m²/g,密度为 3~500kg/m³,因此, SiO₂ 气凝胶具有超轻、超低导热系数和可设计性强的特性^[4-5]。SiO₂ 气凝胶的导热系数一般小于 0.020W/(m·K),比普通无机绝热材料的固态导热系数低 2~3 个数量级。另外, SiO₂ 气凝胶耐高温,一般在 800℃ 下结构、性能无明显变化。因此, SiO₂ 气凝胶在作为隔热材料方面具有无与伦比的优越性^[6]。

为了降低 EPS 的导热系数,同时提高阻燃性能,本研究采用传统悬浮聚合工艺制备一种以 SiO₂ 气凝胶为“核”,以聚苯乙烯为“壳”的可发性核壳复合颗粒,主要分析 SiO₂ 气凝胶对聚苯乙烯颗粒形貌、热稳定性和导热系数的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

可发性聚苯乙烯/SiO₂ (EPS/SiO₂) 气凝胶核壳复合颗粒采用“两步法”合成工艺。首先利用悬浮聚合工艺制备聚苯乙烯/SiO₂ 气凝胶核壳复合颗粒,再采用热浸渍法在复合颗粒中加入环戊烷发泡剂^[7]。

在 500mL 三口烧瓶中加入 200mL 去离子水,随后加入 3% (wt, 质量分数,下同) 磷酸三钙作为分散剂,加入 5mL 聚乙烯醇溶液(5%),在油浴锅中加热至 60℃,搅拌 30min,配制成水相溶液。溶液 pH 控制在 7~8。在 100mL 苯乙烯中加入 1% 过氧化苯甲酰、3% 磷酸三丁酯和疏水改性的 SiO₂ 气凝胶(0%、0.8%、1.6%、2.4%),超声分散 15min,配制成油相溶液。通过滴管将油相溶液滴加到水相溶液中。调节高压反应温度至 90℃,保温 3h,直至三口烧瓶中出现小珠粒,停止加热和搅拌,降温至 35℃,倒出小珠粒。

将 400mL 去离子水与聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒一起加入高压反应釜内,同时加入一定量的环戊烷、磷酸三钙和十二烷基苯磺酸钠,充入氮气,升温至 90℃,搅拌转速调节为 400r/min,保温 9h,得到 EPS/SiO₂ 核壳复合颗粒。

1.2 测试与表征

分别取 SiO₂ 气凝胶添加量为 0.8%、1.6%、2.4% 的复合颗粒用光学显微镜观察,放大倍率为 100 倍,并对其拍照,观察复合微粒的宏观形貌,采用画格计算方法,对复合粒子的照片进行处理,分析

核与壳之间的比例关系。

利用场发射扫描电镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)对发泡后颗粒形貌进行分析;采用德国示差扫描量热仪(TG-DSC, NETZSCH NSC-200PC 型,德国)对聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒的玻璃化温度进行分析,氮气保护,升温速率为 5℃/min;利用导热系数测定仪(DRY-300F 系列,天津市弗瑞德工贸有限公司)测量成型 EPS 板的导热系数。

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒形貌表征

图 1 为采用悬浮聚合工艺制备的聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒在光镜下放大 100 倍的宏观图片。由图可见,聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒为直径约 0.8mm 的球,复合颗粒中心“核”为 SiO₂ 气凝胶颗粒,外围透明“壳”为聚苯乙烯。通过对“核”和 SiO₂ 面积进行统计,掺杂 0.8%、1.6%、2.4% SiO₂ 气凝胶的复合颗粒核壳比($S_{核}:S_{壳}$)分别为 10:285、48:362、37:360。结果表明,随着 SiO₂ 气凝胶含量的增加,复合颗粒中的 SiO₂ “核”逐渐增大。在聚合反应过程中,大量 SiO₂ 气凝胶颗粒在油相液滴中随着聚苯乙烯分子链的增长逐渐团聚长大, SiO₂ 气凝胶颗粒越多,“核”的直径越大。

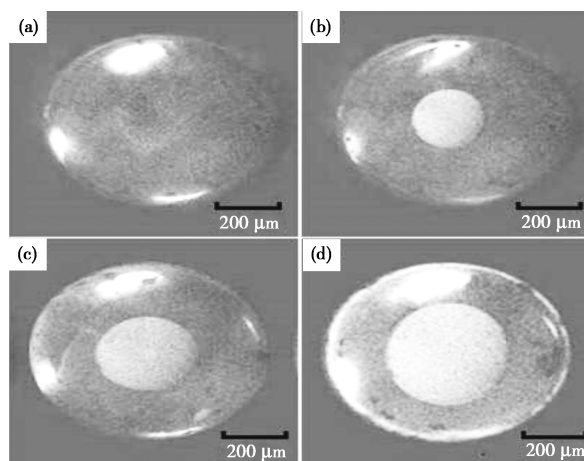


图 1 聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒的宏观形貌图

[(a)0%; (b)0.8%; (c)1.6%; (d)2.4%]

2.2 聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒的热性能分析

聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒 TG-DSC 曲线见图 2。由图可见,在 100~230℃ 之间,聚苯乙烯/SiO₂ 复合颗粒质量有小幅减小,主要是因为复合颗粒表面吸附的水分子,以及低分子的聚苯乙烯和杂质挥发或者分解。聚苯乙烯/SiO₂ 核壳复合颗粒

主要失重区在 400~500℃,对应 DSC 曲线在 450℃ 左右有明显的放热峰,主要是聚苯乙烯颗粒的分解造成的。当温度超过 500℃,复合颗粒的质量没有明显变化,表明样品中的聚苯乙烯已经完全分解。

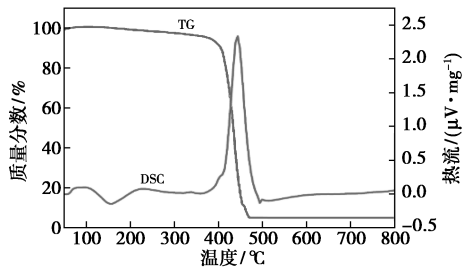


图2 聚苯乙烯/SiO₂气凝胶复合颗粒的TG-DSC曲线图

SiO₂气凝胶含量对聚苯乙烯/SiO₂核壳复合颗粒玻璃化温度(T_g)的影响见图3。由图可见,玻璃化温度测量曲线有4个特殊点:A比热容变化起

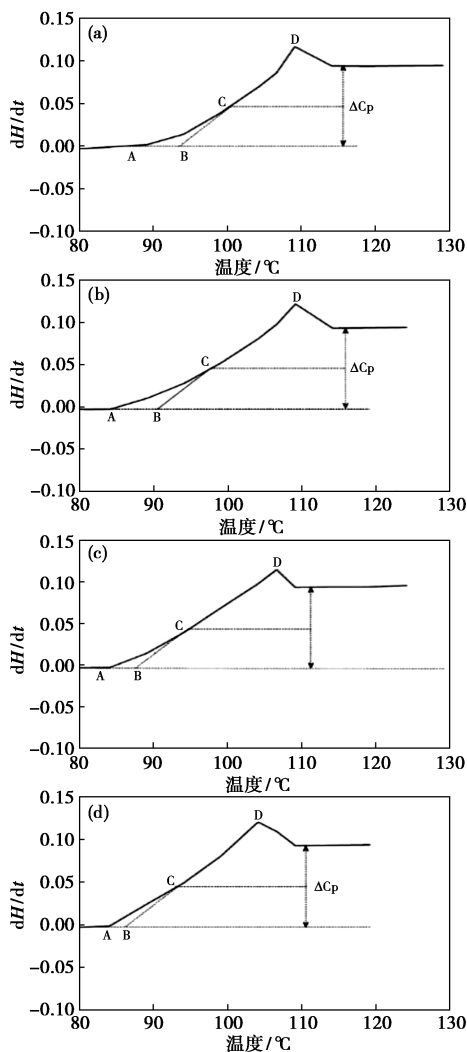


图3 SiO₂气凝胶含量对聚苯乙烯/SiO₂核壳复合颗粒玻璃化温度的影响

[(a)0%;(b)0.8%;(c)1.6%;(d)2.4%]

始点,B点为外推起始点,C点为比热容变化一半的点,D为比热容变化峰顶点。本实验选用比热容变化一半所对应的温度为玻璃化温度,即图中C点所对应的温度。0%、0.8%、1.6%、2.4% SiO₂气凝胶掺杂量下复合颗粒的玻璃化温度分别为 100.1℃、97.6℃、94.6℃和 93.0℃。随着 SiO₂气凝胶掺杂量的增加,复合颗粒的玻璃化温度逐渐降低。主要是因为 SiO₂气凝胶的加入使聚苯乙烯高分子链中的自由端体积增大^[7]。因此,在较低温度下复合颗粒就可以有较高的自由体积数。

2.3 SiO₂气凝胶含量对复合颗粒发泡性能的影响

SiO₂气凝胶含量对复合颗粒发泡性能的影响见图4。由图可见,在 0.4MPa 下,纯聚苯乙烯颗粒 45s 就可以达到最大发泡率(约 35 倍),发泡时间到 50s 时,发泡倍率有所下降,主要因为颗粒发泡超过 40 倍就会破裂,造成聚苯乙烯颗粒结块。另外,可以看出随着 SiO₂气凝胶含量的增加,复合颗粒的发泡倍率逐渐减低,其中,0.8%和 1.6% SiO₂气凝胶含量的复合颗粒的最大发泡率超过 25%,而 2.4% SiO₂气凝胶含量的复合颗粒的最大发泡倍率约为 20 倍,不能作为模塑发泡的原料。

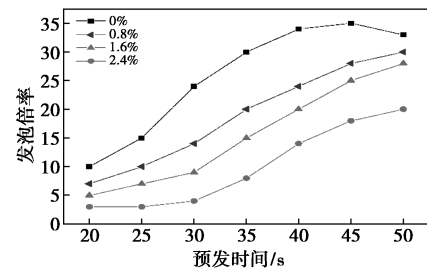


图4 SiO₂气凝胶含量对复合颗粒发泡性能的影响

SiO₂气凝胶含量对复合颗粒发泡后泡孔微观形貌的影响见图5。由图可见,随着 SiO₂气凝胶含量的增加,泡孔直径逐渐减小。纯聚苯乙烯颗粒的泡孔粗大,且分布不均匀。气泡是由气泡核膨胀形成的,纯聚苯乙烯颗粒发泡依靠分子间的自由空间作为气泡成核点,聚苯乙烯在合成过程中分子量大小不同,造成形核点分布不均匀^[8]。随着 SiO₂气凝胶的加入,聚苯乙烯中均匀分散了大量的形核质点,发泡剂可以利用 SiO₂气凝胶颗粒与聚苯乙烯之间的低势能界面产生气泡核, SiO₂气凝胶掺杂越多,形成的气泡核越多,因此复合颗粒的气泡细小均匀。

SiO₂气凝胶含量对复合颗粒发泡成型复合板导热系数和抗压强度的影响见图6。由图可见,

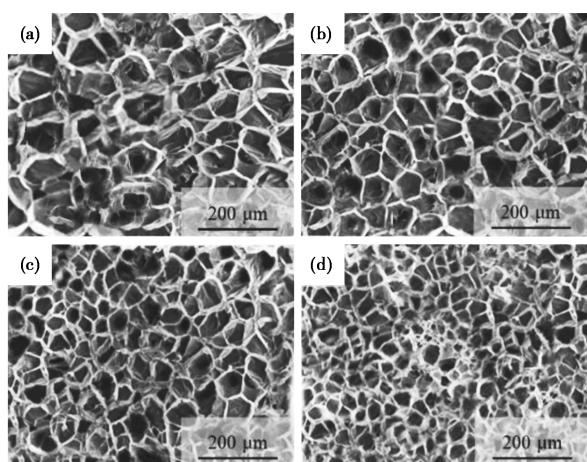


图 5 SiO_2 气凝胶含量对复合颗粒发泡后泡孔微观形貌的影响

[(a)0;(b)0.8%;(c)1.6%;(d)2.4%]

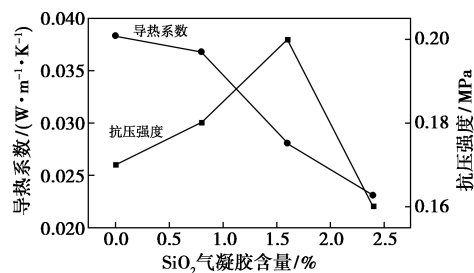


图 6 SiO_2 气凝胶含量对复合颗粒发泡成型复合板导热系数和抗压强度的影响

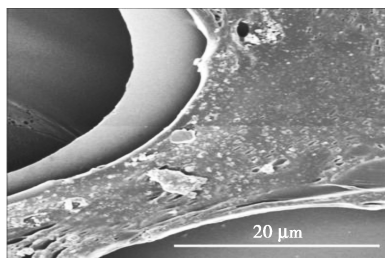


图 7 复合板泡孔壁的微观形貌图

复合板的导热系数随着 SiO_2 气凝胶含量的增加逐渐降低, SiO_2 气凝胶含量为 2.4% 时, 复合板导热系数达到最低值。复合板的抗压强度随 SiO_2 气凝胶含量的增加, 呈现先增大后减小的趋势, SiO_2 气凝胶含量为 1.6% 时, 抗压强度达到最大值 0.21MPa, 导热系数为 0.0281W/(m·K)。复合板导热系数降低一方面是因为复合颗粒发泡后, 内部细小均匀的泡孔结构(如图 5 所示); 另一方面, SiO_2 气凝胶自身具有较低的导热系数, 掺杂在聚苯乙烯中, 对热流

传导起到阻隔效应。然而, 当 SiO_2 气凝胶含量超过 1.6% 后, 复合板的抗压强度急剧降低, 主要因为过量的 SiO_2 气凝胶在聚苯乙烯骨架上留下大量的孔隙(如图 7 所示), 导致复合板抗压强度降低。

3 结论

通过悬浮聚合工艺制备 EPS/ SiO_2 气凝胶核壳复合颗粒, 分析了 SiO_2 气凝胶对复合颗粒宏观形貌、玻璃化温度和复合板导热系数的影响规律, 主要得出以下结论。

(1) 通过悬浮聚合工艺制备出以 SiO_2 气凝胶为“核”, 聚苯乙烯为“壳”的有机-无机复合颗粒, 随 SiO_2 气凝胶含量的增加, SiO_2 “核”逐渐增大。

(2) 热分析表明, 聚苯乙烯/ SiO_2 核壳复合颗粒的分解温度约为 450℃, 随着 SiO_2 气凝胶含量的增加, 复合颗粒的玻璃化温度逐渐降低。

(3) 聚苯乙烯/ SiO_2 核壳复合颗粒的泡孔细小均匀, 当 SiO_2 气凝胶含量为 1.6%, 复合板的抗压强度达到最大值, 其导热系数为 0.0281W/(m·K)。

参考文献

- [1] 王恩洪, 李迎春, 张森. 无卤阻燃聚苯乙烯泡沫保温板[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 28-34.
- [2] 刘秀枝. 建筑节能与绿色建筑发展“十三五”规划[J]. 建筑监督检测与造价, 2017, 10(1): 1-9.
- [3] 曾尤, 甄影, 郑雅轩, 等. 可发性聚苯乙烯复合保温材料的阻燃性能[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2012, 28(5): 878-883.
- [4] 刘润清, 李瑶, 刘军, 等. 气凝胶材料及其在建筑节能领域的应用[J]. 辽宁化工, 2019, 48(9): 891-894.
- [5] 李承东, 陈照峰, 姚伯龙, 等. 硅基气凝胶绝热复合材料的研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(4): 04007-04015.
- [6] 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, 31(3): 138-142.
- [7] 何继敏. 聚合物发泡材料及技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 23-504.
- [8] Jonsson M, Nordin O, Malmström M, et al. Suspension polymerization of thermally expandable core/shell particles[J]. Polymer, 2006, 47(10): 3315-3324.

收稿日期: 2019-12-03

修回日期: 2020-02-25