

膨胀型防火阻燃涂料的制备及阻燃机理分析

殷岩勤¹, 房艳丽², 周波³

(1.上海裕屏消防工程技术有限公司, 上海 201900; 2.洪杉新材料(上海)有限公司, 上海 200120;

3.江苏金陵特种涂料有限公司, 江苏 扬州 225000)

摘要: 主要采用环氧树脂/聚酯树脂复合树脂作为基体, 添加聚磷酸铵(APP)-季戊四醇(PER)-三聚氰胺(Mel)三组分复合阻燃剂, 并在阻燃体系中加入协同剂膨胀石墨和填充剂纳米二氧化钛($n\text{TiO}_2$), 再加入一定比例的溶剂和助剂, 得到了一种新型膨胀阻燃涂料。结果表明: 当涂层厚度达到 2.0 mm 时, 其耐火极限可达 210 min。应用先进的热分析手段(TGA 和 DSC)对此阻燃涂料体系中各成分的热特性、分解过程以及各成分间的相互作用关系进行了系统研究。此外, 还利用 SEM 和 XRD 检测技术研究了其微观形态结构, 利用 FTIR 探究了含磷阻燃剂对燃烧后形成炭化层的贡献情况, 从而确定了该阻燃剂在树脂基体中的膨胀阻燃机理。

关键词: 膨胀阻燃涂料; 分解特性; 阻燃机理

中图分类号: TQ637

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2024)02-0018-04

Preparation and Flame Retardant Mechanism Analysis of Intumescent Flame Retardant Coatings

YIN Yan-qin¹, FANG Yan-li², ZHOU Bo³

(1. Shanghai Yuping Fire Engineering Technology Co., Ltd., Shanghai 201900, China; 2. Hongshan New Materials (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200120, China; 3. Jiangsu Jinling Special Coating Co., Ltd., Yangzhou 225000, Jiangsu, China)

Abstract: The title focuses on the development of a new type of intumescent using epoxy resin/polyester resin composite as the matrix material. The flame retardant system consists of ammonium polyphosphate (APP), pentaerythritol (PER), and melamine (Mel). Additionally, synergistic expanded graphite and nano titanium dioxide ($n\text{TiO}_2$) fillers are incorporated into the flame retardant system. Solvents and additives are also added in specific proportions to achieve desired properties. The results demonstrate that when the coating thickness reaches 2.0 mm, it exhibits a fire resistance rating to 210 minutes. In this study, Advanced thermal analysis techniques such as TGA and DSC were employed to investigate the thermal characteristics and decomposition process of each component in the intumescent system as well as their interactions. Furthermore, SEM and XRD detection technologies were utilized to examine its microstructure, while FTIR was used to explore how phosphorus-containing flame retardants contribute to the formation of carbonization layer after combustion. These analyses help determine the mechanism by which swelling flame retardants function within the resin matrix.

Key words: intumescent flame retardant coatings; decomposition characteristics; flame retardant mechanism

收稿日期: 2023-06-19

作者简介: 殷岩勤(1969—), 男, 本科, 工程师、一级注册消防工程师, 主要从事防火涂料研发、防火涂层检测、智慧消防、消防评估等工作。E-mail: 2466889331@qq.com。

0 引言

材料防火已成为建筑业的一个重要问题。涂装膨胀型防火涂料是一种最简单、最经济、最有效的防火方法, 且便于加工, 在建材、装饰材料或线缆上涂上该涂料能够有效地阻止火焰蔓延, 起到隔热阻燃的作用; 与

无机阻燃剂相比,膨胀型阻燃剂能够有效地减少因为添加阻燃剂而对基体材料的力学特性的负面影响,应用前景广泛。

阻燃剂的作用可以发生在气相和固相之间,起到阻断燃烧的作用。在本研究中,我们选择环氧树脂/聚酯树脂复合树脂为基体,在三组分复合阻燃剂中,聚磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)和三聚氰胺(Mel)分别代表了阻燃剂的酸源、炭源和发泡成分来源,并在阻燃体系之中,还加入了协同剂膨胀石墨和填充剂纳米二氧化钛($nTiO_2$)以及溶剂和助剂成分,通过共混的方式,制备了含有膨胀型阻燃剂的涂料。通过DSC和TGA研究了阻燃涂层体系的热性能、分解过程和相互作用。利用SEM和XRD检测技术研究了其微观形态结构,利用FTIR探究了含磷阻燃剂对燃烧后形成炭化层的贡献情况,从而确定了该阻燃剂在树脂基体中的膨胀阻燃机理。

1 试验部分

1.1 试验原材料

武汉天龙化工有限公司提供的不饱和聚酯树脂;西安环氧树脂厂提供的环氧树脂E-51;上海麦克林化工有限公司生产的聚磷酸铵;山东昶盛阻燃新材料有限公司提供的季戊四醇;江苏宏利化工有限公司提供的三聚氰胺;山东硕钛化工有限公司提供的二氧化钛。

1.2 制备过程

膨胀阻燃涂料的制备过程见图1所示。

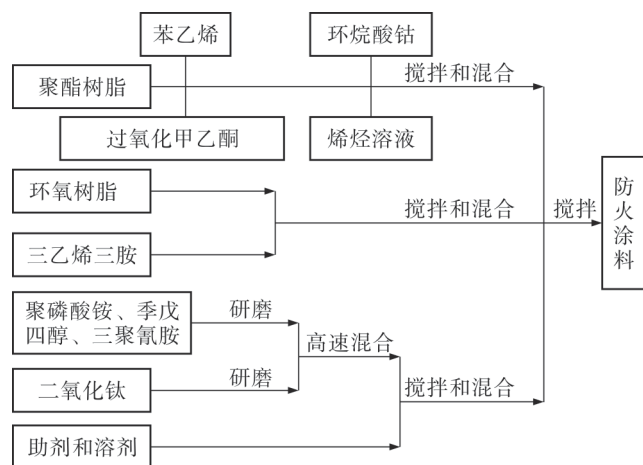


图1 膨胀阻燃涂料的制备过程

1.3 分析与表征

1.3.1 热重分析(TGA)

准备样品约10 mg进行热重分析,在整个温度范围(50~800 °C)内(TGA Q50)以10 °C/min的速度在N₂下进行,并用TA通用分析软件处理TGA曲线。

1.3.2 差示扫描量热法(DSC)

采用TA-2910-DSC对样品(约5 mg)进行10 °C/min N₂下的DSC分析。

1.3.3 扫描电镜(SEM)

采用日本岛津公司的DX-2000扫描电镜观察和分析材料炭化后形态结构。

1.3.4 X射线衍射分析(XRD)

采用日本岛津公司生产的XRD-6100设备,以铜为靶材,工作压力/电流为40 kV/35 mA,对炭化层白质材料进行微观结构分析和化学成分分析。

1.3.5 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)

用KBr法将烧成粉末状的炭化层打磨成试样,用FTIR分析了体系中各组分的变化,采用4 cm⁻¹的分辨率,扫描次数为8次。

2 结果与讨论

2.1 涂料的阻燃性能

以环氧树脂/聚酯树脂复合树脂为基体,以聚磷酸铵、季戊四醇和三聚氰胺为三组分协同阻燃剂,加入二氧化钛、溶剂、助剂等,经过正交试验优选出阻燃涂料的配方,如表1所列。

表1 阻燃涂料配方

组成成分	质量/g	组成成分	质量/g
不饱和聚酯	25.00	环烷酸钴	0.04
苯乙烯	0.50	三乙炔四胺	0.80
烯烴溶液	0.25	聚磷酸铵	28.00
环氧树脂	6.25	三聚氰胺	17.50
过氧化甲乙酮	0.50	季戊四醇	10.50
溶剂	2.66	无机填料	8.00

依照GB 12441—1998《饰面型防火涂料通用技术条件》规定的试验方法测试涂层材料的耐火性能。将样板置于通风干燥处保持10 d,至涂层彻底固化后,置于模拟烧板装置上进行防火性能测试。表2为模拟烧板法测量所得到的结果,测量结果显示施加2 mm涂层的木板耐火时间最短为216 min,最长为230 min,表明采用表1所列的优化配方制得的膨胀型防火涂料具有十分优异的防火性能。

表2 模拟烧板法试验测量结果

涂层厚度/mm	耐火时间/min
2.02	225
2.00	230
1.98	220
2.01	228
1.99	216

2.2 热重分析(TGA)

阻燃涂层的 TGA 曲线如图 2 所示, 可以看到: 当温度在 290 °C 以下, APP 几乎不发生失重, 在 290~500 °C 范围内, 由于 APP 发生热分解, 进而释放出 H₂O 与 NH₃ 气体, 500 °C 时, 其失重约为 17%, 当温度在 500~700 °C 范围内, 其失重约为 82%, 这可能是由于随着 APP 的进一步分解, 磷酸从聚磷酸和多聚磷酸中被分解释放, 同时聚偏磷酸被蒸发。当温度进一步升高到 790 °C 时, APP 热失重率为 88%; PER 在 277 °C 以上开始缓慢分解、失重, 到 550 °C 左右时分解速率大幅度加快, 650 °C 左右 PER 的热失重率便已经突破 80%, PER 在上述温度范围内所表现的热分解过程主要是源于分子内或分子间脱水, 以及后续的脱氢、炭化和化学键的裂解。Mel 在 220 °C 即开始分解, 到 370 °C 时, Mel 已经分解完全, 其热失重率超过 99%。这主要是源于 Mel 自身受热易分解释放出 NH₃, NH₃ 可以稀释周围空气中的氧气含量, 同时释放的气体在炭化层中弥散, 进而形成膨胀的微孔泡沫炭化层。

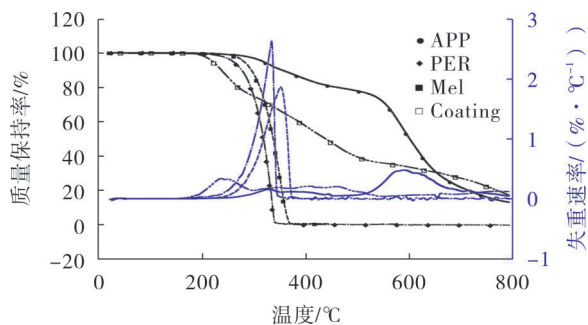


图 2 APP、PER、Mel 和涂层的 TGA 曲线

从图 2 还可以看出, 刚开始升温时, 质量损失率在 2% 以内, 主要是由残留溶剂和易挥发物分解引起。试验中期(230~510 °C)是涂层开始大量分解的关键失重区, 失重率达到 54% 左右。涂层熔化, APP 分解释放 NH₃、H₂O 和磷酸。同时, 发泡剂氨在 296 °C 以上开始释放氨气, 氨气吹动炭化层, 形成致密、牢固、黑色的炭化层。在试验后期, 涂层的失重率约为 18%, 炭化层中的碳被氧气氧化成二氧化碳, 炭化层在气体膨胀作用下剥落, 最后留下了一些无机物框架。

通过试验研究发现, 对于三组分复合阻燃剂的 Mel、APP 和 PER 成分进行合理的分解温度匹配至关重要, 这有助于形成理想的炭化层。具体来说, 如果 Mel 在 APP 的分解温度之前就开始分解, 气体在炭化层形成之前就逸出, 那么它在膨胀状态下将不能发挥重要作用。另一方面, 如果 PER 在 APP 开始热分解的温度之前就完全分解, 那么这将对形成有效的泡沫层

结构产生不利影响。从上述组分的热稳定性分析可知, PER 与 APP 具有连续的分解温度, 这是出现膨胀现象的前提。结果表明, 3 种阻燃助剂在膨胀阻燃反应中具有最佳的配比。

2.3 差示扫描量热(DSC)分析

通过对 APP-PER-Mel 体系和涂层的 DSC 分析, 讨论了复合溶胀现象中物理化学性质的变化 (见图 3)。PER 晶体类型转变的两个吸热峰如图 4 所示, 在相同条件下, 前者(图 3)的热焓值(105.4 J/g)大于后者(图 4)(52.32 J/g)。结果表明, 吸热效果和阻燃效果均较好。

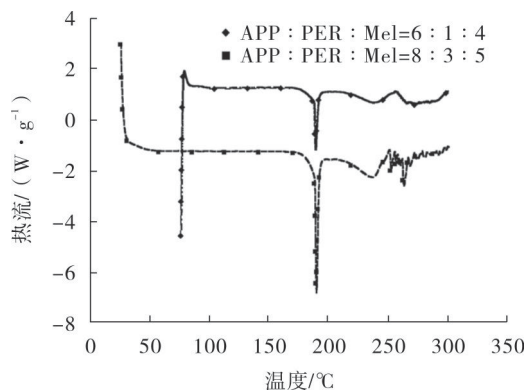


图 3 膨胀阻燃体系的 DSC 曲线

阻燃体系和涂层 DSC 比较曲线如图 4 所示。图 4 中显示了两个清晰的吸热峰, 与阻燃体系的曲线不同, 涂层的后半部曲线在形状和趋势上发生了很大的变化。结果表明: 基体树脂对涂料的阻燃性能影响很大, 阻燃体系起着决定性的作用。基体树脂能很好地控制气体的分散, 有利于炭化层的形成和结构的形成。因此, 该涂料具有很强的燃烧性, 在火灾或高温下具有良好的膨胀效果。

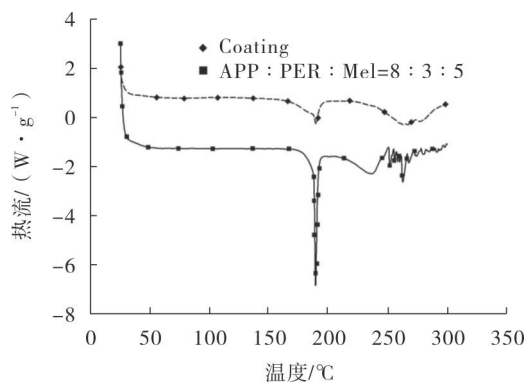


图 4 阻燃体系及涂层的 DSC 曲线

2.4 扫描电镜(SEM)分析

炭化层结构如图 5 所示, 图 5a 有大量的封闭蜂窝

状气孔,这种气孔结构形成足够的温度保护墙,对下面的材料基体起到阻隔作用。图 5b 显示的结构由于存在大量贯通的通道,气体和熔融物可以溢出进入火焰区,因此隔热效果较差。

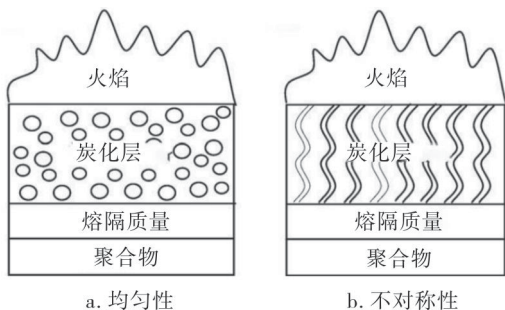


图 5 炭化层结构

炭化层的物理结构对阻燃剂的性能起着非常重要的作用。用扫描电镜研究最终炭化层的形成及其形态结构,炭化层的 SEM 图像如图 6 所示。

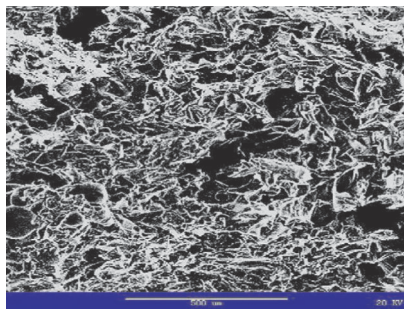


图 6 炭化层的 SEM 图像

由图 6 可知,当 APP、PER、Mel 的质量比为 8:3:5 时,炭化层的结构趋于致密、均匀,炭化层的强度大大提高,阻燃效果较好。从图 6 可以看出,炭化层中有许多不规则的海绵状泡沫微孔结构,说明 PER 的脱水炭化和 Mel 的起泡是在较适宜的温度范围内进行的。而且,膨胀层致密、海绵状,具有隔热效果。气体空腔形成过程中不同孔径的表面张力导致脓肿的不对称性,表面张力依赖于涂层的黏性和对称性。具有许多微孔的膨胀炭化层起到阻燃、隔热和保护内基体材料的作用。

2.5 X 射线衍射(XRD)分析

在炭化层的表面除了燃烧过程中形成的非晶炭外,还形成了另一种白色物质。白色材料增强炭化层的强度,使炭化层难以下沉,起到阻燃作用。涂料的用量越多,材料越均匀,其耐火时间越长,阻燃性能越好。白色材料的 XRD 分析如图 7 所示。

结果表明:该白色材料的主要成分为锐钛矿型 TiO₂,金红石型 TiO₂ 较为稀缺。在查阅相关文献的基础上,通过对真实白色材料的观察和 XRD 图谱的分析,

得出白色材料主要由 TiO₂ 和 TiP₂O₇ 组成。事实上,图 7 中对应的强峰是衍射峰堆积 TiP₂O₇ 和锐钛矿型 TiO₂ 的结果。该阶段的主要反应如下:

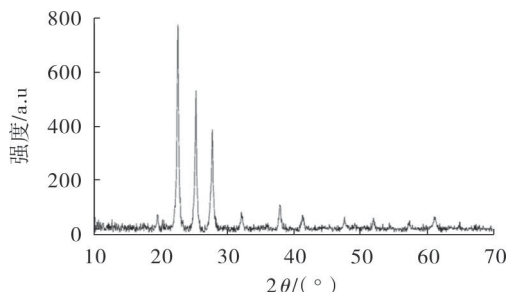
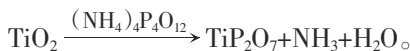


图 7 无机层 X 射线衍射图

利用 XRD、SEM 和 NMR 对脱水催化剂 JLS-APP 进行研究表明:JLS-APP 具有低水溶性、良好的分散性和优异的热稳定性。添加 JLS-APP 增强了阻燃涂料的附着力,在火焰作用下形成稳定的膨胀炭化层,防止涂层脱落,保证阻燃性能。

2.6 红外光谱(FTIR)分析

为了进一步研究涂层的阻燃活性和机理,用图 8 中的 FTIR 光谱监测涂层的燃烧残留物,显示残留物中含有少量的无机单体物质。3 400 cm⁻¹(—N—H—)处的弱特征振动峰意味着大多数有机材料已完全消失,只剩下大量无机炭化层和少量磷酸盐、酰胺类化合物。1 105 cm⁻¹附近的谱带可归属于 PO₄³⁻的特征振动峰。磷化物在固相热降解过程中通过桥接反应,使某些有机物剧烈不规则降解,还原可燃气体,使高炭化合物脱水、成炭,形成致密的炭化层结构。P—O—C 波段的拉伸振动峰值从 1 000 cm⁻¹到 1 100 cm⁻¹和 P=O 波段从 1 200 cm⁻¹到 1 250 cm⁻¹可以继续急剧地向低频移动。这一趋势表明,磷材料随着燃烧而急剧减少。

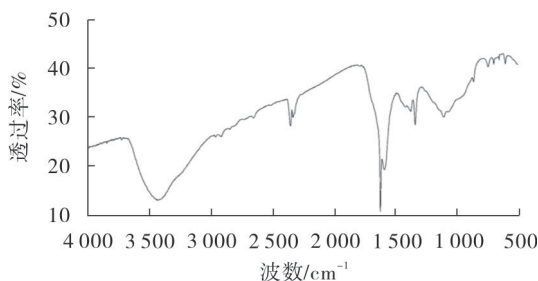


图 8 涂料烧渣的红外光谱

3 结语

1)以环氧树脂/聚酯树脂复合树脂为基体,聚磷酸铵、季戊四醇和三聚氰胺为协同阻燃(下转第 43 页)