

阻燃剂对膨胀型防火涂料热衰减性能的影响

赵 薇¹ 过立雄² 王华进¹ 李志士¹ 姜清淮¹ 王明强¹ 王瑞华^{1*}

(1.海洋化工研究院,青岛 266071;2.中国船舶重工第 704 研究所,上海 200031)

摘 要 研究了几种阻燃剂对膨胀型防火涂料的热衰减性能的影响,并利用红外光谱和热失重分析仪分析了几种阻燃剂对防火涂层热衰减性能的影响机理,研究结果表明,氯化石蜡和三聚氰胺是防火涂层防火性能衰减的重要因素。

关键词 防火,涂层,热老化

中图分类号 TQ630.4

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2021)05-0142-04

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.032

Influence of the flame retardant on thermal aging of intumescent fire-retardant coating

Zhao Wei¹ Guo Lixiong² Wang Huajin¹ Li Zhishi¹ Jiang Qinghuai¹

Wang Mingqiang¹ Wang Ruihua¹

(1.Marine Chemical Research Institute,Qingdao 266071;

2.China Shipbuilding 704 Research Institute,Shanghai 200031)

Abstract The effect of the flame retardants on thermal aging of intumescent fire-retardant coatings was studied.Compared the properties of flame retardants before and after thermal aging process, the mechanism was analyzed by the IR and thermal gravimetric analysis.The results showed that melamine and chloridized paraffine were key factors of thermal Aging of intumescent fire-retardant coatings.

Key words fire-retardant property,coating,thermal aging

膨胀型防火涂料作为一种新型防火材料,以其涂层厚度小,防火效率高的特点受到国内外建筑业的青睐,特别是在钢结构建筑的防火保护中使用更为广泛^[1-3]。膨胀型防火涂料在常温环境下与普通装饰涂料无明显差别,具有一定的防腐蚀和装饰作用,但在火灾来临时,涂层会迅速响应,膨胀形成原涂层几十至几百倍的隔热碳层,可以为基材提供几个小时的防火保护^[4-7]。目前研究人员主要将注意力集中在如何提高防火性能、降低涂层厚度等方面,却忽视了膨胀型防火涂料由于成分特殊,在一定温度、湿度等环境下防火性能的衰减及使用寿命等问题,只有部分学者进行了一定的研究^[8]。

本实验主要针对长期在高温环境下使用时膨胀型防火涂料防火性能出现衰减的现象,分析了膨胀

型防火涂料中几种主要的阻燃剂在高温环境下的性质变化,及其对膨胀型防火涂料热衰减性能的影响,并通过红外光谱分析其影响机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

氯化石蜡(工业级)、季戊四醇(PTH,工业级)、三聚氰胺(MEL,工业级)、填料(滑石粉、钛白粉,工业级),三木化工有限公司;聚磷酸铵(APP,工业级),山东世安化工有限公司;丙烯酸树脂(工业级),上海众取化工有限公司。

赋予柔韧性测定仪(QTB 型),天津市材料试验机厂;微机控制电子万能试验机(WDW-20 型),上海华龙测试仪器有限公司;汽油喷灯(QD30-1 型),

收稿日期:2020-01-24;修回日期:2021-03-01

作者简介:赵薇(1983-),女,硕士,高级工程师,研究方向为功能涂料。

通讯作者:王瑞华(1994-),硕士,工程师,研究方向为功能涂料,E-mail:huazi94@163.com。

吴县市鑫鹤五金制品有限公司;红外光谱仪(FT-IR,IRPrestige 21 型),日本岛津公司;热重分析仪(TG209F1 Libra 型),德国耐驰公司;电热鼓风干燥箱(101A-2E 型),上海实验仪器厂有限公司,高速搅拌机(YYFS-0.55),上海永延纳米科技有限公司。

1.2 样品的制备

将填料加入树脂中,使用高速搅拌机将其分散均匀,转速 1000r/min,混合 5min,制备相同四份;然后分别加入氯化石蜡、聚磷酸铵、季戊四醇和三聚氰胺四种阻燃剂,使用高速搅拌机分散均匀,转速 1000r/min,混合 10min;然后按照防火涂料施工工艺涂刷在两块 150mm×75mm×1mm 铝板上,涂层厚度为 800μm,室温干燥 7d,分别记为样板 1[#] 和样板 2[#]。

将样板 1[#] 放置在 140℃ 烘箱内连续加温 100h 后,与样板 2[#] 进行耐火性能测试。

分别将 20g 氯化石蜡、聚磷酸铵、季戊四醇、三聚氰胺放置在 140℃、160℃ 烘箱内加热 100h,热衰减后称重,计算失重率。

2 结果与讨论

2.1 热衰减后理化性能对比分析

样板 1[#] 放置在 140℃ 烘箱内连续加温 100h 后,出现略微变色,表面无鼓泡、开裂等漆膜损失现象,且外观与颜色、柔韧性、附着力、耐水性等理化性能指标无明显下降。具体测试结果如表 1 所示。

表 1 热衰减样板与标准样板理化性能测试结果

性能	1 [#]	2 [#]	测试标准
外观与颜色	略微变色	白色	实测
柔韧性/mm	50	50	GB/T 1748
附着力/MPa	25	25	GB 14907
耐水性/h	24	24	GB 14907

2.2 热衰减后防火性能对比分析

分别采用实验室垂直燃烧法对样板 1[#] 和标准样板 2[#] 进行耐火性能测试,升温曲线参照 GB14907 中的标准升温曲线并记录背温升温曲线、膨胀高度、炭层强度等。将样板 1[#] 和标准样板 2[#] 放置于 300℃ 马弗炉内进行烧蚀实验,测试成炭量。

图 1 记录了样板 1[#] 和样板 2[#] 四只热电偶 60min 内的升温曲线,由图可见,在前 40min 内两块样板温升基本相同,40min 后样板 1[#] 背温出现明显

上升。60min 耐火性能测试后,样板 1[#] 最高温升温度 379℃,较标准样板升高了 47%。

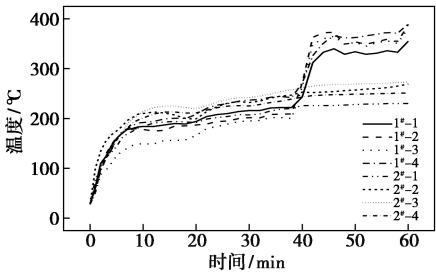


图 1 两块样板的升温曲线

60min 的耐火性能实验结果表明,经过 140℃ 条件下加热 100h 后的样板 1[#] 膨胀层高度较标准实验板下降 50%(图 2)。与标准样板 2[#] 的炭层结构比较,热衰减后样板 1[#] 形成的膨胀炭质层结构仍比较均匀,呈蜂窝状,但孔隙直径有明显增加,基本为 2~5mm(图 3),炭层致密程度和强度略有下降。由于孔隙增大,炭层整体强度下降,热衰减后样板形成的膨胀炭质层整体强度有所下降。通过马弗炉烧蚀



图 2 热衰减样板与标准样板膨胀炭层对比

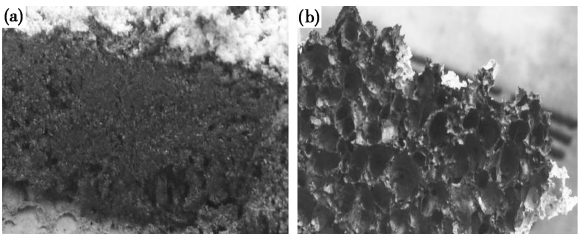


图 3 标准样板与热衰减后样板膨胀炭层结构比较
[(a)2[#]; (b)1[#]]

表 2 热衰减样板与标准样板防火性能测试结果

样品	1 [#]	2 [#]
膨胀高度/cm	2	4
炭层致密性	均匀,孔隙直径 2~5mm,呈蜂窝状	均匀致密
炭层强度	较强	强
60min 背板最高温度/℃	379	257
成炭量/%	62.5	70.5

测量成炭量,热衰减后样品成炭量比初始样板下降 8%(见表 2)。可见,防火涂料样板在 140℃ 条件下加热 100h 后,耐火性能出现了明显下降。

2.3 阻燃剂 100h 热衰减前后性能对比分析

2.3.1 失重率分析

氯化石蜡、聚磷酸铵、季戊四醇和三聚氰胺四种阻燃剂分别在 140℃、160℃ 烘箱内加热 100h 后的失重率测试结果如表 3 所示。

表 3 四种阻燃剂的热衰减后失重率 %

阻燃剂	140℃	160℃
氯化石蜡	1.04	1.79
三聚氰胺	6.94	7.74
聚磷酸铵	0.55	0.63
季戊四醇	1.40	6.05

由表 3 可见,140℃ 高温下 100h 后,氯化石蜡的失重率为 1.04%、三聚氰胺为 6.94%、季戊四醇为 1.40%,聚磷酸铵的重量变化较小,仅减少了 0.55%。160℃ 高温下 100h 后,氯化石蜡的失重率为 1.79%、三聚氰胺为 7.74%、季戊四醇为 6.05%,聚磷酸铵的重量减少 0.63%,仅有轻微减少。

2.3.2 FT-IR 分析

通过对四种阻燃剂加热前后 FT-IR 谱图(图 4)的比对可见,季戊四醇和聚磷酸铵的红外谱图基本无变化,说明这两种阻燃剂热衰减前后对膨胀型防火涂料的性能影响不大。其中聚磷酸铵的重量略减推断是由于其中的水分挥发所致。

由图 4(c)可见,与未加热的氯化石蜡相比,140℃ 热衰减后的氯化石蜡在 600~800cm⁻¹ 出现的

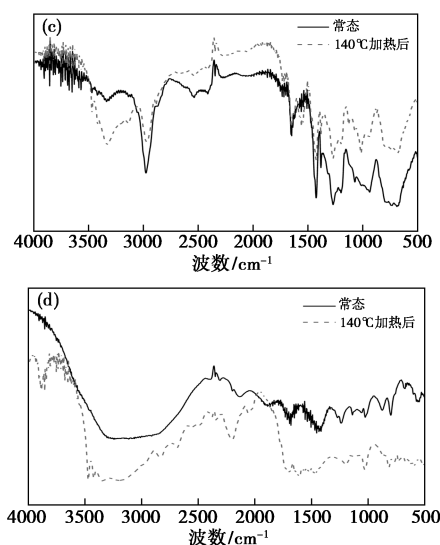


图 4 四种阻燃剂加热前后的 FT-IR 谱图

[(a) 聚磷酸铵; (b) 季戊四醇; (c) 氯化石蜡; (d) 三聚氰胺]

C—Cl 吸收峰明显减弱,并在 1550.77cm⁻¹ 出现新的 C=C 的吸收峰,根据氯化石蜡结构推断,C=C 是由于—Cl 以 HCl 气体的形式释放而形成的。根据氯化石蜡的阻燃机理,在燃烧过程中由于 Cl· 对燃烧链式反应的抑制作用,会提高树脂及其他可燃物的成炭率,热衰减后的氯化石蜡中—Cl 以 HCl 气体的形式放出,活性 Cl· 的减少导致其终止燃烧链式反应的能力下降,炭化层质量减少^[9-10]。

2.3.3 热失重分析

由表 3 可知,140℃ 加热 100h 后,四种阻燃剂中三聚氰胺的失重最大。但从三聚氰胺 140℃ 加热 100h 前后的 FT-IR 谱图[图 4(d)]中无法看出明显变化。图 5 为三聚氰胺的热失重曲线,从中可以看出,微商热重法(DTG)曲线在 130~200℃ 和 240~350℃ 有 2 个吸热峰(吸热反应),对照热失重(TG)曲线在 130~200℃ 失重 11.6%。因此,从失重量和 FT-IR 谱图结果推断,在 140℃ 有部分作为气源的三聚氰胺提前分解。

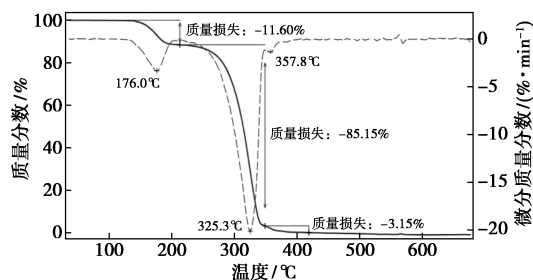
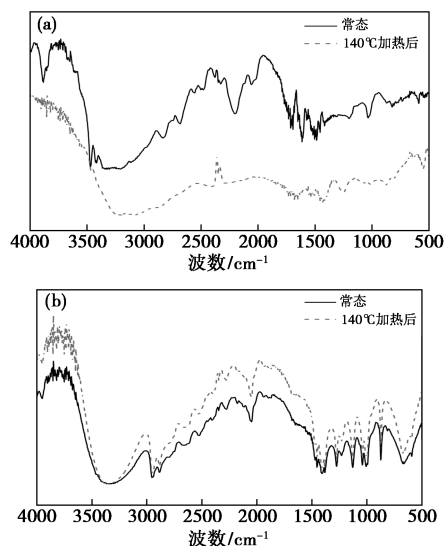


图 5 三聚氰胺的热失重曲线

2.3.4 机理分析

设防火涂料的膨胀炭层厚度为 b , 温度只沿垂



直于基材的 x 轴方向变化, 带入热传导公式[式(1)]可得到式(2)。

$$Q = -\lambda A \cdot dt/dn \quad (1)$$

$$Q = \lambda A(t_1 - t_2)/b \quad (2)$$

式中, Q 为导热速率, W ; A 为导热面积, m^2 ; dt/dn 为温度梯度, K/m ; λ 为导热系数, $W/m \cdot K$; t_1, t_2 分别为表面、基材的温度, $^{\circ}C$; b 为膨胀炭层厚度, m 。

在热量和导热面积固定的情况下, 防火涂料膨胀炭层的导热系数和传热距离就成为了关键影响因素。在 $140^{\circ}C$ 加热后, 作为气源的三聚氰胺和氯化石蜡提前分解, 气量的减少降低了膨胀炭层发泡的高度, 缩短了传热距离。同时, 由于活性 $Cl\cdot$ 的减少使其终止燃烧链式反应的能力下降, 炭化层质量减少; 炭质泡沫层的基础取决于成炭量, 成炭量的减少降低了炭层的强度和致密性, 导致炭层的隔热能力下降。

综上所述, 推断膨胀型防火涂料长期在高温环境下使用防火性能出现下降的主要原因有两个: 第一是由于作为发泡剂的三聚氰胺在长期高温环境下结构发生改变, 导致不燃气源的量减少, 最终影响了炭层的发泡高度; 第二是阻燃剂氯化石蜡结构的改变导致了炭层的成炭量减少, 以及不燃气源减少。根据热传导公式, 炭层厚度的减小和炭层隔热性能的减弱, 导致了防火性能的下降, 同时根据气相阻燃机理, 不燃气体释放量减少影响了防火阻燃效果。

3 结论

通过对膨胀型防火涂料几种阻燃剂加热老化性

能的研究, 发现促使防火涂料涂层在长期高温环境下防火性能下降的主要原因是氯化石蜡和三聚氰胺两种阻燃剂在长期高温化境下结构和性质发生改变所致。膨胀型防火涂料作为最高效的防火阻燃材料应用日趋广泛, 建议研究人员在追求其防火的高性能外, 也应该注意作为涂料产品其在耐环境老化方面的性能, 特别是在高热、高湿环境下使用时的防火性能下降问题, 以保证防火设计的可靠性。

参考文献

- [1] 李刚, 李芬. 钢结构膨胀型防火涂层厚度设计研究[J]. 涂料工业, 2019, 49(4): 49-51.
- [2] 赵潘宇, 范金福, 刘猛, 等. 膨胀型防火涂料研制及阻燃机理研究进展[J]. 涂层与防护, 2018, 39(10): 44-48.
- [3] 胡胜利, 谢浩, 林贵德. 膨胀型防火涂料应用性能研究[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(1): 71-74.
- [4] 李博, 卢明超. 防火涂料阻燃/抑烟技术的研究现状及进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 227-229.
- [5] 李昭. 膨胀型防火涂料的防火机理研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(11): 8-11.
- [6] 张军. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社.
- [7] 黄演, 王国建. 一体化膨胀型防火涂料的热解机理研究[J]. 材料科学与工艺, 2014, 22(3): 74-79.
- [8] 杨守生, 王学宝, 陈振邦, 等. PMS 室外膨胀型钢结构防火涂料老化与使用寿命预测研究[J]. 武警学院学报, 2018, 34(12): 5-9.
- [9] 沙金, 师华, 陆峰. 氯化石蜡-70 的热老化对膨胀型防火涂料性能的影响[J]. 中国涂料, 2012, 27(1): 34-37.
- [10] 李一元. 氯化石蜡-70 阻燃剂生产及对阻燃机理的探讨[J]. 辽宁化工, 1991(1): 11-14.
- [10] 刘昌伟, 张红霞, 郝德昆, 等. 氢氧化镁复配水滑石阻燃硅橡胶的制备及性能[J]. 广州化工, 2018, 46(21): 38-40.
- [11] 欧育湘, 赵毅, 韩廷解, 等. 环境友好型阻燃剂——三聚氰胺及其盐类[J]. 塑料, 2009, 38(2): 35-37, 74.
- [12] 唐培, 邓清田. 三聚氰胺-磷酸-氢氧化铝复合盐与氢氧化镁复配物对 EVA 的阻燃效果及力学性能影响研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(10): 95, 125-128.
- [13] 张红霞, 史旭灿, 郁宇, 等. 氢氧化镁/硼酸锌复配阻燃剂对 107 胶性能的影响研究[J]. 唐山师范学院学报, 2018, 40(3): 26-28, 80.
- [14] 刘赞, 陈占勋. POE/EPDM 热塑性弹性体的阻燃改性研究[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(5): 17-22.
- [15] 夏明慧, 冷静, 赵士伍, 等. 无卤阻燃电痕化绝缘 EPDM 自粘胶粘带的研制[J]. 橡胶工业, 2018, 65(10): 1142-1145.
- [16] 李昭. 膨胀型防火涂料的防火机理研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(11): 8-11.

(上接第 141 页)

- [5] 赵思伟, 钱家盛, 苗继斌, 等. 氢氧化铝阻燃剂的改性及其对乙丙橡胶/苯基硅橡胶共混胶性能影响研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(8): 123-126, 132.
- [6] 李又兵, 史文, 盛旭敏, 等. 密胺树脂包覆氢氧化镁及其阻燃硅橡胶的研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 181-183, 186.
- [7] Liu Y, Wang Z Y, Wang Q. Effects of magnesium hydroxide and its synergistic systems on the flame retardance of poly-formaldehyde[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125: 968-974.
- [8] Basu D, Das A, Stöckelhuber K W, et al. Advances in layered double hydroxide(LDH)-based elastomer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(3): 594-626.
- [9] Qiu L, Chen W, Qu B. Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites[J]. Polymer, 2006, 47(3): 922-930.