

防火涂料阻燃/抑烟技术的研究现状及进展

李 博 卢明超*

(公安部天津消防研究所,天津 300382)

摘 要 对防火涂料阻燃/抑烟技术的研究进展进行探讨。介绍了防火涂料的应用领域及其分类方法,分别论述了非膨胀型防火涂料及膨胀型防火涂料的组成、作用及其阻燃/抑烟机理,并对最新的阻燃/抑烟技术和方法进行了总结。防火涂料的阻燃抑烟剂根据体系结构的不同也有所改变,较为常用的主要为钼系化合物、二茂铁、氧化锌和硼酸锌等。

关键词 防火涂料,应用领域,阻燃/抑烟机理,研究进展

Research status and progress of fire retardant/smoke suppression technology in coating

Li Bo Lu Mingchao

(Tianjin Fire Research Institute of MPS, Tianjin 300382)

Abstract The research progress of fire retardant property/smoke suppression technology of coatings was studied. The application and classification of fire retardant coatings were introduced, and discussed the composition, function and the mechanism of flame retardant and smoke suppression of non-intumescent fire retardant coating and intumescent fire retardant coating. The latest flame retardant/smoke suppression technology and methods were summarized. According to the different structure, coating smoke suppression agent also changed, commonly used such as molybdenum-based compounds, ferrocene, zinc oxide, zinc borate.

Key words fire resistant coating, application area, flame retardant/smoke suppression mechanism, research progress

近年来火灾事故频发,造成了严重的人员伤亡和财产损失。鉴于此,国家相关部门号召在施工过程中采用不易燃烧的材料,并且要达到国家要求的防火等级,比如建筑物的保温层必须要达到相应的防火等级,这样才能达到更好的防火效果。如今市场上所使用的建筑类材料,大多数具有易燃性,并且在火灾发生时没有有效的防火措施,安全意识薄弱,因而成为事故的高发地段。

据调查机构研究发现,在各大火灾现场,火灾事故现场人员的死亡率大概在十万分之一,而这其中七成以上的死亡原因是由于火灾现场弥漫的有毒烟尘使人产生中毒甚至是窒息现象,从而导致悲剧的发生。大部分高分子材料^[1]在高温情况下不但会发生分解,产生有毒性气体,同时未分解的固体残余物会形成烟尘,弥漫在空气中,阻碍人们逃生,给人们的生命安全造成极大的危害。面对这些安全隐患,如今比较有效且应用广泛的防火措施是防火涂料的使用,此类材料的广泛使用可以有效抑制火灾的产生及蔓延,对降低火灾现场人员的伤亡,提高相关场所

的防火安全等级,具有极为重要的现实意义^[2]。

目前为止,所记载的文献当中,防火涂料的研究领域主要集中在抑制火势的蔓延,而抑烟方面的研究少之又少,原因可能在于国家目前对防火涂料领域的烟雾危害没有产生足够的重视,但是相信在不久的将来,防火涂料抑烟的研究将会成为一大热点。笔者重点介绍了防火涂料的应用领域及分类,并对防火涂料的阻燃/抑烟性能进行机理研究,探讨阻燃/抑烟方面的发展趋势,为防火涂料在阻燃/抑烟方面更进一步的发展提供了相应的理论基础。

1 防火涂料概述

1.1 防火涂料的应用领域

防火涂料是指均匀涂覆在基材表面,能有效降低基材材料表面的燃烧性能,从而阻止火势进一步蔓延,在一定时间内能阻止燃烧,控制火势的发展,或涂布在建筑构件之上,提高构件的耐火极限,推迟结构的破坏时间,为救援工作争取时间的特种涂料。

鉴于其高效、简便、成本低和适用性广等优点,

防火涂料在不同领域都有广泛的应用,譬如建筑结构^[3]、电缆^[4]和铁道等,例如,随着我国城市规模的发展,钢结构在我国建筑业的应用愈加广泛^[5]。由于钢结构具有自身不燃的特性,因而其存在的防火隔热问题被人们所忽视,但是经检验显示,钢材的机械强度随表面温度的升高而呈逐渐降低趋势,并且钢材的力学性能,诸如抗压强度、抗折强度以及荷载能力等均下降迅速,在温度达到 600℃ 左右时,其抗压强度甚至下降到其原有强度的 30%,使得结构体很快失去支撑能力,导致建筑物的垮塌,因而对承重钢结构进行防火性能改善势在必行^[6]。一般而言,通过将防火涂料均匀涂覆在钢结构表面起防火隔热作用,防止钢材在火灾中迅速升温,强度降低而失去支撑能力,导致结构体倒塌^[7]。

1.2 防火涂料的分类

防火涂料的类型可用不同的方法来定义:按其所用基料种类可分为有机、无机及复合 3 种防火涂料;按其所用的分散体不同可分为溶剂型和水溶型两大类;按其使用范围分为饰面装饰防火涂料、钢结构防火涂料、电缆防火涂料、混凝土防火涂料和透明防火涂料;按其防火机理则可以分为非膨胀型防火涂料及膨胀型防火涂料。

2 防火涂料的阻燃/抑烟机理

燃烧反应作为一种化学反应,它的发生必须具备 3 个条件:可燃物、氧气及热源。只有这 3 个条件同时成立并相互接触,燃烧反应才能发生,否则,燃烧便不能发生^[8]。因此,要使燃烧不能进行,只需解决燃烧三要素中的任何一个。因而,一般采用难燃的涂料将可燃物表面与外部隔绝开来,避免其与空气接触,隔绝氧气来源,阻止材料继续燃烧,防火涂料就是利用这一原理并结合其具体的使用性能而设计制备的。按其防火机理可以分为两类:非膨胀型防火涂料和膨胀型防火涂料。

2.1 非膨胀型防火涂料的阻燃/抑烟机理

非膨胀型防火涂料,主要由不燃性基料、无机填料和阻燃剂等组分组成,其中多为无机盐体系^[9]。这种涂料遇火时涂层基本上无明显体积变化,基料在高温情况下会发生一系列的物化反应从而吸收大量的热,且分解产生的气体为难燃性气体,会对空气中的可燃性气体产生稀释,同时材料熔融后会在表面形成无机釉状保护层,隔绝空气,使氧气不能与被保护基材接触,从而起到抑制燃烧的作用,并且由于发生的化学反应较少,没有大量的烟尘产生^[10]。然而,这类涂料在材料表面所形成的釉状物质,具有相

对较大的热导率,难以实现较好的隔热效果。同时,为了达到有效的防火性能,其厚度一般相对较大,但是即使这样,在一定条件下其防火效果依然很不理想。

2.2 膨胀型防火涂料的阻燃/抑烟机理

膨胀型防火涂料一般由碳源材料、酸源材料、发泡剂、阻燃剂及其他难燃性填料等组分配制而成,通过阻燃剂的固相阻燃作用来阻隔材料与自由空间的热量传递及可燃物的进入。在材料受热过程中,防火涂料中的各种成分通过物理化学反应生成一层较厚的蜂窝炭层,该炭层不但具有一定的隔热效果,并且可以有效抑制可燃物及氧气的进出,从而有效发挥材料的阻燃/抑烟作用^[11]。

膨胀型防火涂料在热源的热辐射作用下,内部结构会发生一系列的物理化学作用^[12]。当材料表面温度逐渐达到 150℃ 左右时,防火涂料表面将会产生熔融现象,并且材料中的酸源物质开始分解产生酸性物质。当材料温度进一步升高,防火涂料中的气源物质缓慢发生热解反应,产生一些难燃性气体,冲淡燃烧反应中可燃性气体的浓度,阻碍火势的进一步蔓延。材料中的碳源物质、酸源物质的分解物在一定条件下会发生一定程度上的酯化反应,并最终形成残炭物^[13]。在气源分解产生的难燃气体的作用下,残炭物将会发生发泡现象,形成具有保护性能的蜂窝炭层。因而,防火涂料在外部热源热辐射的作用下经过多种化学反应生成残炭物,之后通过难燃性气体的发泡作用,最终生成一层可以有效阻燃、抑烟的蜂窝炭层。

膨胀炭层的形成对膨胀型防火涂料在阻燃方面有以下几个方面的作用:首先,膨胀炭层本身属于难燃物质,炭层在基体材料表面形成了一道隔热保护层,有效延缓了底层材料的反应;其次,膨胀炭层充当屏障以此来阻碍材料热解产生的烟尘逸散,同时也有效阻碍外部氧气的进入,从而使炭层内部的燃烧因缺氧而中断;最后,膨胀型防火涂料在成炭的过程中会产生一定的水分,水分在挥发过程会带走热量,从而有效降低体系的温度。

3 防火涂料阻燃/抑烟技术的研究进展

燃烧反应是一个极其复杂的化学过程,涉及到防火涂料中各组成之间的相互作用。为实现防火涂料的阻燃抑烟性能,性能优异的阻燃剂及抑烟剂的选择则是其中的重中之重。我国抑烟剂的起步较晚,实际应用中较广泛的仍然是一些传统的抑烟剂,譬如三氧化二锑、氢氧化铝及氢氧化镁等,伴随着科

技的不断革新,我国也开始借鉴国外的先进经验,探索一些高性能的新型抑烟剂。一般来说,减少材料生烟量的有效途径一般有两种:一是添加先进抑烟剂来降低材料的生烟量;二是采用自身生烟较少的材料。

铝系化合物作为一种现今广泛应用的抑烟剂,其主要包括氧化铝、铝酸铵及铝酸钙等。铝系化合物一般采用与其他阻燃/抑烟剂复配,如硼酸锌,三氧化二锑,从而起到较好的协同作用。在聚氯乙烯的阻燃/抑烟性能上,铝系化合物主要是通过通过在一定程度上促进分子之间的相互交联作用,从而使得多孔炭层快速形成,减少可燃物质的产生以此达到抑烟的目的。目前,铝系化合物的具体抑烟机理尚有待于进一步研究,但是它对聚合物的阻燃/抑烟性能的改善是非常有效的。相关研究表明,氧化铝的抑烟效果不受燃烧时材料内部氧化介质的影响,当采用铝系化合物作为抑烟剂时,其化合物中的铝元素大部分都会遗留在蜂窝炭层中^[14]。

二茂铁作为最新研制的一种抑烟剂,其抑烟效果相当明显。在实际应用中,二茂铁不但可以实现气相中抑烟,同时在固相中也能发挥一定的抑烟作用,这主要取决于涂料中是否含卤族元素。二茂铁能将聚合物中的分解产物转化为CO,从而抑制烟雾的生成。在固相反应中的抑烟作用主要是通过促进聚合物发生交联反应,从而加剧炭层的形成以达到抑烟的目的。

硼酸锌是一种应用较为普遍的阻燃/抑烟剂,在很多行业发挥着巨大的作用,如涂料、塑料和电缆等高分子行业^[15]。硼酸锌的阻燃抑烟作用主要表现在以下3个方面:首先,当将其加入到树脂类体系中时,阻燃效果较为显著,尤其是与其他相适应性抑烟剂复配使用,效果愈加明显;其次,硼酸锌在燃烧过程中会发生脱水反应,降低材料自身温度,若在膨胀型防火涂料中,则会与酸性物质发生酯化反应,一定程度上有利于多孔蜂窝状炭层的快速生成^[16];最后,当将硼酸锌掺杂到聚合物中时,会明显改善材料自身的熔滴现象,有效防止二次火灾的发生。

氧化锌在阻燃/抑烟中的应用相对较少。在燃烧时形成的还原气氛,含锌颗粒在相对较低温度下被还原,使得材料的阻燃抑烟性能有所降低。因而,通常与难还原性阻燃/抑烟剂进行配合使用,二者的相互协同效应可明显改善涂料的阻燃抑烟性能。

此外,选用生烟量较少的聚合物也是降低涂料生烟性能的重要途径。如硼酚醛防火涂料的产烟量极少,同时CO释放量及烟气毒性均处于相对较低

水平^[17],同时在有机树脂中掺杂硅组分,则对材料自身的热稳定性有一定的改善作用。

4 结语

随着人们安全意识的逐渐提高及社会法制的不断健全,具有阻燃/抑烟性能的防火涂料的研发也越来越受到重视。目前防火涂料的阻燃抑烟机理及新型阻燃抑烟剂的开发还有待于进一步深入研究,同时为了得到更优化的阻燃抑烟性能,必须对防火涂料结构体系中各组分之间的相互作用深入探讨,并逐步完善产品的测试方法,使防火涂料在工程应用中发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] 徐晓楠,周政懋.防火涂料[M].北京:化学工业出版社,2004,231-235.
- [2] 王农,李静萍,施琪.防火涂料的研究现状及其发展[J].兰州铁道学院学报(自然科学版),2002,21(6):106-108.
- [3] 田成.钢结构防火涂料的应用与研究[J].消防技术与产品信息,2016,12(6):43-45.
- [4] 卢明超,李博,王伯涛.浅谈电缆防火涂料[J].广东化工,2015,42(19):103-104.
- [5] 熊家锦,肖利鹏,陈晓,等.超薄型钢结构防火涂料在不同钢材上的防火性能研究[J].消防技术与产品信息,2004,3(11):16-21.
- [6] Wyman P, Crook V L, Hunt B J, et al. Improved synthesis of phosphorus-containing styrenic monomers[J]. Designed Monomers and Polymers, 2004, 7(3): 301-309.
- [7] 梁红林,时虎.膨胀型防火涂料的改性研究[J].消防技术与产品信息,2013,14(3):37-39.
- [8] 薛恩钰,曾敏修.阻燃科学及其应用[M].北京:国防工业出版社,1988,130-134.
- [9] 徐峰,邹侯招.国内外无机防火涂料的应用与发展[J].化学建材,2002,12(1):15-17.
- [10] 王建国,高堂玲.不同防火助剂体系对水性防火涂料性能的影响[J].广东化工,2007,34(16):15-18.
- [11] 楼新荣,郑海宇.防火涂料的发展和膨胀型防火涂料阻燃机理的探讨[J].消防科学与技术,2000,11(2):56-58.
- [12] 许乾慰,陆彬,王国建,等.聚丙烯酸酯结构对防火涂料防火性能的影响[J].涂料工业,2009,39(6):1-5.
- [13] 肖新颜,徐伟萍,杨卓如,等.膨胀型防火涂料的阻燃机理研究[J].华南理工大学学报(自然科学版),1998,15(12):77-81.
- [14] 王威,张辉.铝系阻燃抑烟剂的应用与发展前景[J].武警学院学报,2007,21(8):5-7.
- [15] 林晓丹,贾德民,陈广强,等.硼酸锌在膨胀型阻燃聚丙烯中的协同阻燃机理研究[J].塑料工业,2002,18(2):41-42.
- [16] Ning Y, Guo S Y. Flame-retardant acid smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(13): 3119-3127.
- [17] 顾军渭,张广成,董善来,等.防火助剂对防火涂料性能的影响[J].中国涂料,2006,21(2):26-28.