

研究与开发

发泡剂对膨胀型聚氨酯防火涂料 阻燃性能的影响

林巧佳,黄晓东,刘景宏,杨桂娣

(福建农林大学材料工程学院,福州 350002)

摘要: 本研究采用美国 ATLAS 公司制造的 HRR_3 热释放率系统,按照美国航空标准 (FAA) 要求,测定了加入尿素、双氰胺、尿素-双氰胺三种发泡剂的膨胀型聚氨酯防火涂料涂覆的胶合板试件的燃烧热释放率 (HRR),并比较了其阻燃性能。结果表明,同时加入尿素和双氰胺的复合膨胀型聚氨酯防火涂料的阻燃效果最好。

关键词: 发泡剂;膨胀型聚氨酯;防火涂料;阻燃性能

中图分类号: S781.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2005)01-0016-03

Effect of Several Foaming Agents on Flame Retardancy of Intumescent Polyurethane Flame-retardant Coating

LIN Qiao-jia, HUANG Xiao-dong, LIU Jing-hong, YANG Gui-di

(Institute of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: An intumescent polyurethane flame-retardant coating, blended respectively with carbamide, dicyandiamide or a compound of carbamide and dicyandiamide as a foaming agent, was applied to plywood. Heat release rates for combustion of the coated plywood samples were tested according to FAA standards. Compared with plywood control specimens, the coated samples showed better flame retardancy. Among the three foaming agents, the compound of carbamide and dicyandiamide revealed the most effective results in retarding plywood combustion.

Key words: Foaming agent; Intumescent polyurethane; Flame-retardant coating; Flame retardancy

随着人们对居住环境舒适、安全等要求越来越高,木材及其人造板以其特有的环境友好特性和较高的强重比等优良性能,被广泛地应用于建筑、家具及室内装饰装修等行业,但其最大的缺憾是具有易燃性^[1,2]。据统计,世界各国火灾事故中,建筑物火灾占首位,而其中多数与使用木质材料有关^[3~5],因此,改进木质材料的阻燃性能越来越重要。使用防火涂料是防火的一种重要手段,其施用方便,阻燃效率较高,适应性强,特别是膨胀型防火涂料成为当前国内外研究和发展的重点^[6]。

膨胀型防火涂料的阻燃机理是当涂层受热后,

涂料中的基料发生软化和熔融,使涂层呈塑化状态,达到分解温度的发泡剂释放出不燃性气体(如 NH_3 、 CO_2 、 H_2O 等),发生膨胀形成一定体积的泡沫层,产生凝固和炭化,形成多孔性海绵状炭化层结构,从而起到阻燃的作用^[7]。可见,发泡剂是膨胀型防火涂料的重要组成部分。本试验着重探讨了不同种类的发泡剂对膨胀型聚氨酯防火涂料阻燃性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

胶合板 树种为马尾松 (*Pinus massoniana*), 5 层,规格 1 220 mm × 2 240 mm × 9 mm,由福建腾达木业有限公司提供,产品质量符合胶合板国家标准 GB 9846.1 ~ 12-88 的要求,加工成 150 mm × 150 mm × 9

收稿时间 2004-05-31

基金项目 福建省林业厅科学基金资助项目 (L-99-28)。

作者简介 林巧佳 (1954—),女,福建农林大学材料工程学院副教授。

mm 的试件。

聚氨酯树脂 双组分,由长沙市福邦化工涂料有限公司出品 防火涂料配方见表 1。

表 1 膨胀型聚氨酯防火涂料配方

Tab. 1 Formulas for the intumescent polyurethane flame-retardant coating			
原料名称	组成/质量份	原料名称	组成/质量份
聚氨酯树脂	167	聚氨酯固化剂	167
季戊四醇	27	三聚氰胺	10
磷酸氢二胺	72	硼酸	25

发泡剂 ①尿素,CO(NH₂)₂,分解温度 130 ℃ ; ②双氰胺,C₂H₄N₂,分解温度 210 ℃ ;③复合发泡剂,由尿素和双氰胺按 1: 1 质量比组成。

1.2 仪器设备

HRR₃ 热释放率系统,美国 ATLAS 公司制造。

1.3 试验方法

为比较不同发泡剂对涂料阻燃效果的影响,试验设定 4 种方案:A 未涂刷膨胀型聚氨酯防火涂料的素板(对照板) ;B 涂料中加入尿素 ;C 涂料中加入双氰胺 ;D 加入复合发泡剂。根据前期的发泡剂用量优选正交试验结果,确定本试验发泡剂用量均为 40 份。

将加入发泡剂后的膨胀型聚氨酯防火涂料涂布于胶合板试件上,涂刷量 250 g/m² (单面),置于室内自然干燥。将素板及涂刷防火涂料后的试件放置到

温度(21±3)℃、相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中处理 24 h 后取出放平,在试件的一面包裹一层厚 0. 025 mm 的铝箔,然后装入试件架备用^[8,9]。

根据美国航空标准 FAA 8130-3 及美国国家标准 E 906-83,测试条件为 :压缩空气的压力 26. 67 kPa、温度 21 ~ 24 ℃、流量 0. 04 m³/s、热通量校准器内冷却水流量 1 L/min、辐射热通量(3. 5 ± 0. 05) W/cm²、甲烷气纯度 99%、甲烷气瓶输出压力 0. 103 ~ 0. 138 MPa (15 ~ 20 psi)、标准测试时间 5 min^[10,11]。(美国航空局授权 :定购 ATLAS 公司 HRR₃ 热释放系统的用户,只要按照上述 2 项美国标准进行相关测试,且标准偏差 < 5%,则测定结果可被认可)^[11]。

2 试验结果

A、B、C、D 四种方案胶合板试件的燃烧热释放率见表 2,燃烧曲线见图 1。

表 2 四种方案的胶合板试件燃烧热释放率

Tab. 2 Burning heat release rate of the plywood samples in four projects					
试验方案	着火时间/s	达到最高热释放率		总热释放量/(kW·min·m ⁻²)	
		时间/s	峰值/(kW·m ⁻²)	2 min	5 min
A	17	300	147. 11	177. 57	476. 40
B	20	300	125. 61	51. 68	293. 40
C	65	165	81. 79	29. 12	201. 45
D	68	152	80. 37	22. 47	227. 67

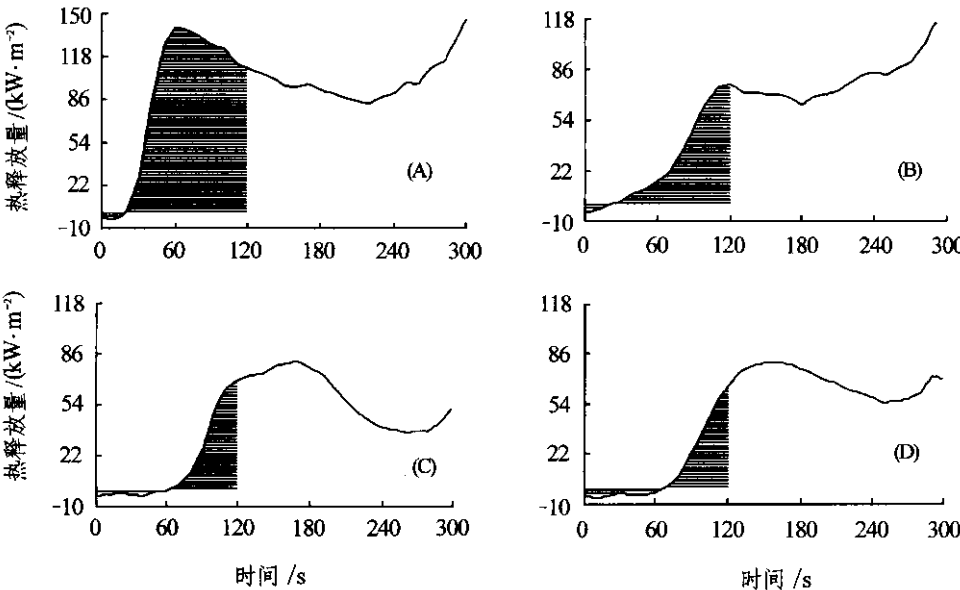


图 1 四种方案的胶合板试件燃烧热释放率曲线

Fig. 1 Heat release rate curves of the plywood samples

3 分析与讨论

从表 2 及图 1A 可知,在 HRR₃ 热释放率系统测试中,胶合板素板在开始 17 s 处于吸热升温阶段,17 万方数据

s 后开始燃烧并放出热量,热释放率随时间的延长快速上升,第一个峰值出现在 59 s 处,热释放率达到 143. 65 kW/m²,在 120 s 内总的热释放量为 177. 57

$\text{kW} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 。整个热释放率曲线呈“V”字,主要原因是试件未经任何阻燃处理,燃烧着火时间短,在初始阶段热释放率上升迅速。在 59 s 处达到第一个峰值后,燃烧试件表面形成一层炭化层,阻碍了火焰向板的心层扩展,同时也影响了心层受热产生的可燃性气体向表层的扩散,热释放率曲线呈现下降趋势。随着时间的延长,炭化层出现裂缝并不断扩大,使火焰逐渐向心层扩展,燃烧热释放率曲线又明显上升,在最后 300 s 处达到最大值($147.11 \text{ kW}/\text{m}^2$)。

表 2 及图 1(B) 显示,以尿素作为单一发泡剂的膨胀型聚氨酯防火涂料涂覆的试件,在试验开始 20 s 内处于吸热升温阶段,20 s 后试件开始燃烧并放出热量,随着时间的延长,热释放率逐渐增高,在 300 s 时达到最高值 $125.61 \text{ kW}/\text{m}^2$,在 120 s 内总热释放量为 $51.68 \text{ kW} \cdot \text{min}/\text{m}^2$,明显低于素板,可见发泡剂尿素的作用。尿素的分解温度为 130°C ,在 HRR_3 热释放率系统燃烧室内的高温作用下快速分解,产生泡沫层,阻碍了火焰的快速燃烧和蔓延。2 min 之后随着燃烧的继续进行,涂层无法持续产生不燃性气体来稀释胶合板受热产生的可燃性气体,由泡沫层形成的炭化层随即开裂和破坏,试件的燃烧无法得到控制,因此燃烧放热曲线呈明显上升趋势。

表 2 及图 1(C) 所示,由双氰胺作为单一发泡剂的膨胀型聚氨酯防火涂料涂覆的试件,在试验开始 65 s 内处于吸热升温阶段,65 s 后试件开始燃烧并放出热量,热释放率随着时间的延长增高,在 165 s 时出现最高值,达到 $81.79 \text{ kW}/\text{m}^2$,在 120 s 内总热释放量为 $29.12 \text{ kW} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 。在 HRR_3 热释放率系统燃烧室内,试件必须逐步受热,着火时间相对延迟。防火涂料中发泡剂双氰胺的分解温度是 210°C ,当涂层内的发泡剂达到分解温度后释放出大量的不燃性气体,如 NH_3 、 CO_2 、 H_2O 等,稀释了胶合板本身受热产生的可燃性气体,并在胶合板涂层表面形成致密的炭化层,阻止了试件的进一步燃烧,所以热释放率在 165 s 处达到最高值后逐步下降。但由于双氰胺的分解温度高,在试验中可观察到涂层产生的泡沫被顶起或吹塌,因此 270 s 后热释放率又略有回升。

从表 2 及图 1D 可见,复合型发泡剂膨胀型聚氨酯防火涂料涂覆的试件,在试验开始的 68 s 内处于吸热升温阶段,68 s 之后开始燃烧放热,在 152 s 处时热释放率出现最高值 $80.37 \text{ kW}/\text{m}^2$,随后逐步下降,在 120 s 内总热释放量为 $22.47 \text{ kW} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 。因复合型发泡剂含有尿素和双氰胺双重组分,尿素发泡剂可以在低温环境中分解并产生不燃性气体,

而双氰胺发泡剂则在试件受热升温到高温过程中,不断地产生大量的不燃性气体,不仅可延长试件着火燃烧时间,即使试件着火后,可在其表面迅速产生更加致密的炭化层,阻止试件的进一步燃烧。可见,复合型发泡剂涂料涂覆的试件在 120 s 内总热释放量最低,其燃烧热释放率曲线在 152 s 处达到峰值后就逐步下降,阻燃效果较好。

4 结论

1) 涂覆膨胀型聚氨酯防火涂料的胶合板比素板的阻燃效果明显提高。

2) 不同发泡剂对膨胀型聚氨酯防火涂料阻燃效果有不同程度的影响,要注意发泡剂的分解温度。发泡剂分解温度过低,燃烧时迅速分解气化,形成的泡沫状结构随即被高温破坏,材料在短时间内起火燃烧;反之,若发泡剂分解温度过高,虽可使着火燃烧的时间推迟,但后期高温下泡沫层易被破坏,阻燃效果亦降低。

3) 由尿素-双氰胺组成的复合型发泡剂阻燃效果比用单一发泡剂(尿素或双氰胺)更佳,在 HRR_3 热释放率系统 300 s 的检测时间内,试件着火燃烧时间(即吸热阶段)最长(68 s),120 s 内总热释放量最低($22.47 \text{ kW} \cdot \text{min}/\text{m}^2$),达到最高热释放率的时间最短(152 s),具有更加优良的阻燃性能。

4) 本试验的测定结果仍未达到美国 FAA 航空标准中热释放率 $\text{HRR} \leq 65 \text{ kW}/\text{m}^2$ 的要求。因此,还应进一步探讨尿素与双氰胺之间的最佳质量比。

参考文献:

- [1] 刘燕吉. 木质材料阻燃处理[J]. 木材工业,1997,11(1):41-42.
- [2] 李玉栋. 木质材料阻燃技术[J]. 森林工业文摘,1998,(3):1-8.
- [3] 李玉栋. 阻燃材料应具备的产品性能[J]. 木材工业,1999,13(1):26-28.
- [4] 刘燕吉. 木质材料系列阻燃技术的研究[J]. 木材工业,1995,9(6):12-16.
- [5] 刘燕吉. 木质材料燃烧性能检测方法及有关法规—木质材料的燃烧与阻燃系列讲座之四[J]. 木材工业,1997,11(3):33-36.
- [6] GB/J 45-82. 高层民用建筑设计防火规范[S].
- [7] 骆介禹,骆希明. 纤维素基材料阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:217-230.
- [8] 黄晓东. 南方几种常见树种燃烧热释放率研究[J]. 福建林学院学报,2000,20(2):136-139.
- [9] 肖忠平,陆继圣,刘雁. 阻燃木材的燃烧热释放率研究[J]. 福建林学院学报,2002,22(4):325-328.
- [10] 黄晓东,刘雁,刘武. 樟树、米槎、木荷板材燃烧热释放率研究[J]. 林产工业,2001,28(1):17-19.
- [11] 黄晓东,刘雁. 福建市场常见装饰板材燃烧热释放率研究[J]. 西北林学院学报,2002,17(2):79-82.