

研究与开发

复合发泡剂对纳米防火涂料 阻燃性能的影响

黄晓东

(国际竹藤网络中心, 北京 100102)

摘要: 采用 HC-2 氧指数测定仪、HRR₃ 热释放率系统等仪器,测定表面涂覆不同配比发泡剂的纳米聚氨酯防火涂料的马尾松胶合板试件的燃烧热释放率(HRR)和氧指数值,并比较纳米 SiO₂ 的用量对试件阻燃性能的影响。结果表明:1)复合发泡剂的较佳配比尿素与双氰胺为 1:3;2)随着纳米 SiO₂ 在基料中加入量的增加,试件的氧指数值显著增大,最高热释放率、2 min 总热释放量显著降低,但加入量>3%以后,其各项指标变化不大,且成本显著增加。

关键词: 纳米 SiO₂; 聚氨酯防火涂料; 阻燃性能

中图分类号:S782.39

文献标识码:A

文章编号:1001-8654(2007)03-0018-03

Effect of Compound Foaming Agent on Flame Retardancy of Nano-SiO₂ Polyurethane Coating

HUANG Xiao-dong

(Research Institute of International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract: Several polyurethane flame-retardant coatings, blended with different foaming agents, were applied to *Pinus massoniana* plywood. To evaluate the effect of the different foaming agents and the addition of nano-SiO₂, the flame retarding properties of the treated plywood were tested with respect to an oxygen index value and heat release rate, respectively, by HC-2 oxygen index equipment and an HRR₃ heat release rate system. The results showed that: 1) the most effective foaming agent was the compound of carbamide and dicyandiamide (blended as the most effective ratio at 1:3), and 2) When the addition of nano-SiO₂ was increased, the oxygen index of plywood increased while the highest heat release and the total heat release amount in 2 minutes decreased. However, all indexes changed little when the addition of nano-SiO₂ exceeded 3%, except a dramatic increase in the cost.

Key words: nano-SiO₂; polyurethane flame-retardant coating; flame retarding properties

纳米膨胀型防火涂料是当今世界防火涂料的发展方向,而发泡剂又是纳米膨胀型防火涂料重要组成部分。发泡剂遇火受热后发生热分解,产生如 CO₂、H₂O、NH₃ 等不燃性气体,使涂层膨胀发泡形成泡沫状结构^[1]。为了延长涂层的耐火时间,目前国际上多采用由低温和高温 2 种发泡剂构成的组合发泡剂,以

期解决涂料后期的耐火问题。笔者通过先期的对比试验得出:采用 $m(\text{低温发泡剂}) : m(\text{高温发泡剂}) = 1 : 1$ 的配比,取得了较好的防火效果^[2]。在此基础上,本研究选择尿素为低温发泡剂,分解温度 130 °C,产生 NH₃、CO₂、H₂O 等气体;选择双氰胺为高温发泡剂,分解温度 210 °C,分解产生 NH₃、CO₂、H₂O 等气体^[3]。通过比较 2 种发泡剂的不同配比,以期解决防火涂料在整个燃烧过程中的耐火平衡问题;同时通过添加不同质量浓度的纳米 SiO₂,以确定纳米膨胀

收稿日期:2006-06-23; 修改稿:2007-04-12

基金项目:福建省林业厅科学基金(L-99-28)。

作者简介:黄晓东(1966—),男,福建农林大学材料工程学院实验师,国际竹藤网络中心博士研究生。

型聚氨酯防火涂料的最佳性价比。

1 研究方法

1.1 试验材料

胶合板 马尾松(*Pinus massoniana*)5 层单板组成,合板厚 9 mm,由福建省尤溪县腾达木业有限公司提供,产品质量符合 GB 9846.1~9846.8-2004;加工成 150 mm×150 mm×9 mm 的热释放率试件和 300 mm×150 mm×9 mm 的防火涂料小室试件备用。

纳米防火涂料 主成分为聚氨酯树脂,双组分;其他成分包括:磷酸氢二铵、季戊四醇、阻燃添加剂等,以及 3% 的纳米 SiO₂。

发泡剂 尿素(CH₄N₂O),分解温度 130 ℃;双氰胺(C₂H₄N₄),分解温度 210 ℃;由尿素和双氰胺按不同质量浓度组成复合发泡剂。

1.2 试验仪器

采用美国阿特拉斯公司生产的 HRR₃ 热释放率系统。

1.3 试验方法

为比较不同发泡剂对防火涂料阻燃效果的影响,试验设定 7 种方案(见表 1)。

表 1 试验方案的设定

Tab. 1 Formulation of foaming agents

试验方案	发泡剂添加量
A	未涂纳米防火涂料的素板(对照板)
B	尿素 40%(单一低温发泡剂)
C	尿素 30%、双氰胺 10%混均加入
D	尿素 20%、双氰胺 20%混均加入
E	尿素 10%、双氰胺 30%混均加入
F	双氰胺 40%(单一高温发泡剂)
G	未加入发泡剂(三聚氰胺作阻燃添加剂使用)

注:尿素和双氰胺的添加量均为基料的质量比。

将加入发泡剂后的纳米防火涂料涂布于马尾松胶合板试件上,置于室内自然干燥后,将素板及涂刷防火涂料的试样放置在温度(21±3)℃、相对湿度为 50% 的恒温恒湿箱中处理 24 h 后取出,包裹铝箔后备用^[4]。

按照美国 FAA from 8130-3 及美国 ASTM E906-83 要求进行相关测试,标准偏差必须小于 5%,则测定结果可被美国航空局认可^[5]。

按膨胀型聚氨酯防火涂料的配比(扣除纳米 SiO₂ 的量)配制基料,并按基料质量分别加入质量浓度为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5% 的纳米 SiO₂,混匀后按 250 g/cm²(单面)涂刷量,分别均匀地涂刷于 300 mm×150 mm×9

mm 规格的防火涂料小室法试件上,每组 5 个,待涂料干燥后,按 GB/T 15442.4-1995《饰面型防火涂料防火性能分级及试验方法 小室燃烧法》要求对试件进行预处理^[6]。

试件称重后送入燃烧室内成 45° 的试样架上,试样下方放置一个黄铜制的燃烧杯,精确地加入 5 mL 无水乙醇,点燃乙醇直至乙醇燃完,取出试件冷却后,测定失重及炭化体积,并求出每组的平均值。

2 结果分析

7 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,氧指数实测对比见表 3。

表 2 7 种试验方案试件的燃烧热释放率

Tab. 2 Burning heat release rate of plywood samples treated with different foaming agents

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	38	300	70.72	27.14	242.28
D	68	152	80.37	22.47	227.67
E	69	131	53.45	24.17	208.47
F	65	165	81.79	29.12	201.45

A、B、D、F 的试验结果在文献^[2]中已有论述,因此,图 1 只分析增加的研究部分。

C 方案处理的试件,38 s 后开始燃烧并放出热量,热释放率随着时间的延续而升高,最高值出现在 300 s 处,热释放率达到 70.72 kW/m²,由于双氰胺的分解温度是 210 ℃,在燃烧室内的高温条件下逐步分解,产生不燃气体,稀释了胶合板受热产生的可燃

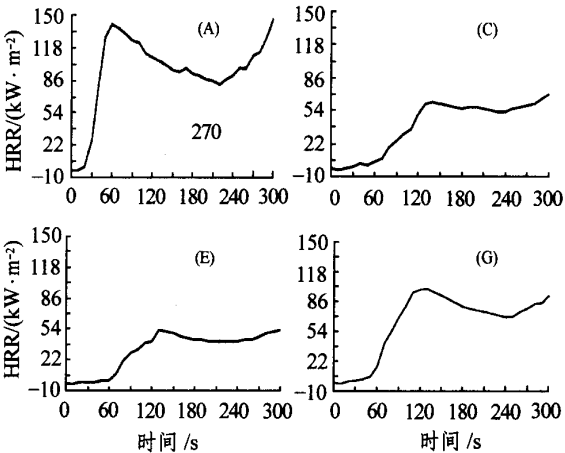


图 1 4 种试验方案试件的燃烧热释放率曲线

Fig. 1 Heat release rate curves of plywood samples treated by different coatings

性气体,故热释放率达到的最高值和 2 min 内、5 min 内总热释放量指标均大大降低。由于高温发泡剂双氰胺数量较少,不能维持整个燃烧过程,故燃烧后半段放热曲线呈上升趋势(见图 1C);

E 方案处理的试件,69 s 后开始燃烧并放出热量,热释放率最高值出现在 131 s 处,达到 53.45 kW/m²,由于加入了质量浓度为 30% 的高温发泡剂双氰胺,在燃烧室内的高温条件下因添加的量较大,能够维持整个燃烧过程,故燃烧后半段产生的放热曲线呈逐渐下降趋势(见图 1E);

G 方案处理的试件,在 19 s 后开始燃烧并放出热量,最高值出现在 131 s 处,达到 99.36 kW/m²,随后由于炭化层的形成及阻燃添加剂(三聚氰胺在 < 300 ℃ 以上开始分解)的作用下,热释放率逐渐平稳下降,燃烧末段由于炭化层的破坏,试件的燃烧放热曲线又逐渐上升(见图 1G)。

表 3 7 种试验方案试件的氧指数实测对比表
Tab. 3 Oxygen index of plywood samples treated by different coatings

试验方案	A	B	C	D	E	F	G
氧指数实测值	23	46	49	52	55	53	42
规定值	≥45	≥45	≥45	≥45	≥45	≥45	≥45
判定	不合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格

注:按照 GB/T 2406-93 标准准备并加工、检测试件。

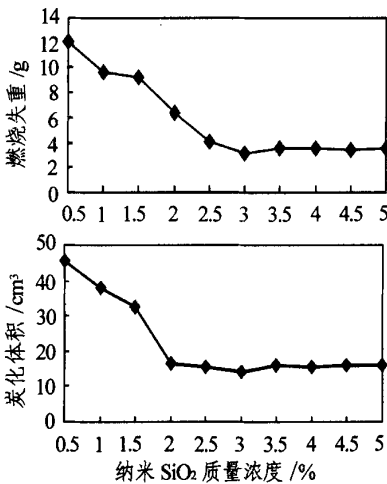


图 2 纳米 SiO₂ 加入基料后燃烧失重曲线和炭化体积曲线
Fig. 2 Burning weight loss and burning volume of residual char vs. addition of nano-SiO₂

试件的失重和炭化体积变化见图 2,由图 2 可知,聚氨酯基料中随着纳米 SiO₂ 的质量浓度增加,试件的燃烧失重和炭化体积发生明显下降。当纳米 SiO₂ 按质量浓度 2.5% 加入时,试件的燃烧失重降至

4.1 g,达到了国家标准防火涂料一等品要求的失重 ≤5 g 的指标;试件的燃烧炭化体积降至 15.3 cm³,达到了防火涂料一等品要求的炭化体积 ≤25 cm³ 的国家标准;按质量浓度 3% 加入时,试件的燃烧失重达到最低值 3.1 g,试件的燃烧炭化体积下降至 14.1 cm³。考虑到成本原因及燃烧失重因素,选择纳米 SiO₂ 按质量浓度 3% 加入,即能够达到较佳的防火效果和最优的成本。

3 结论

- 1) 涂覆纳米聚氨酯防火涂料的马尾松胶合板,比对照的素板的阻燃效果、氧指数值明显提高。
- 2) 不同的发泡剂对纳米聚氨酯防火涂料的阻燃效果有不同程度的影响。
- 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)阻燃效果更佳;由本试验研制的复合型发泡剂阻燃效果较优,在 HRR₃ 热释放率系统 300 s 的检测时间内,试件着火燃烧的时间(即吸热阶段)最长(69 s),120 s 内总热释放量较低(24.17 kW·min/m²),达到最高热释放率的时间最短(131 s),具有更加优良的阻燃性能。
- 4) 本试验内测定的结果达到了美国 FAA 航空标准中规定的热释放率 HRR ≤65 kW/m² 的要求。
- 5) 纳米 SiO₂ 按质量浓度 3% 加入,防火涂料的成本为 16 791 元/t 时,按涂刷量为 250 g/m² (单面)计,1 220 mm×2 440 mm×9 mm 幅面的胶合板表面涂刷防火涂料后增加成本 12.50 元/张,销售价则可提高 40~60 元/张,经济效益明显。

参考文献:

[1] 骆介禹. 木材阻燃的概况[J]. 林产工业,2000,27(2):7-9.
[2] 林巧佳,黄晓东,刘景宏,等. 发泡剂对膨胀型聚氨酯防火涂料阻燃性能影响[J]. 木材工业,2005,19(1):16-18.
[3] 武利民. 涂料技术基础[M]. 北京:化学工业出版社,1999:215-264.
[4] 黄晓东,林巧佳. 聚氨酯防火涂料阻燃性能的研究[J]. 西北林学院学报,2005,20(2):179-182.
[5] 黄晓东,刘雁. 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.
[6] 黄晓东,刘雁. 福建市场常见装饰装修板材燃烧热释放率研究[J]. 西北林学院学报,2002,17(2):79-82.
[7] 杨桂娣,林巧佳,黄晓东. 涂覆 UF/纳米 SiO₂ 的胶合板阻燃性能的研究[J]. 福建林学院学报,2004,24(3):197-201.
[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.

(责任编辑 鲍加芬)