

金属氧化物对膨胀阻燃涂层耐火及成炭性能的影响

周 友, 刘 秀, 王 芳, 郝建薇, 杜建新

(北京理工大学 国家阻燃材料工程技术研究中心, 北京 100081)

摘 要: 金属氧化物(MO)可显著影响膨胀阻燃体系的热解成炭过程, 进而改善膨胀阻燃涂层的耐火性能。将 Fe_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 分别添加到双环笼状磷酸酯膨胀阻燃环氧涂层中, 研究了 MO 对涂层耐火及成炭性能的影响规律。燃烧背温测试结果表明, MO 可产生显著的协效耐火作用, 三种 MO 对耐火性能的增效能力为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2$ 。热失重(TGA), 激光拉曼光谱(LRS)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析表明, MO 促进了残炭的耐高温氧化性能及类石墨化程度的提高, 增加了涂层的高温残炭量, 三种 MO 提升涂层成炭性能的能力为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2$ 。

关 键 词: 金属氧化物; 双环笼状磷酸酯; 膨胀阻燃; 环氧涂层

中图分类号: TQ132 文献标识码: A

Effect of Metal Oxides on Fire Resistance and Char Formation of Intumescent Flame Retardant Coating

ZHOU You, LIU Xiu, WANG Fang, HAO Jian-Wei, DU Jian-Xin

(National Engineering Technology Research Center of Flame Retardant Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Metal oxides (MO) can remarkably affect the char formation of intumescent flame retardants (IFR) during thermal decomposition, thereby improving the fire resistance property of IFR coatings. In present work, Fe_2O_3 , ZnO and TiO_2 were separately incorporated with caged bicyclic phosphates based IFR in epoxy coating, and their effects on fire resistance and char formation of the IFR coating were investigated. Back temperature test results showed that MO worked synergistically on improving fire resistance of the coating and their effectiveness of improvement followed the trend of $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2$. Thermogravimetric analysis (TGA), laser Raman spectroscopy (LRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results revealed that MO promoted the formation of pseudo-graphic char with improved thermal stability which still survived at high temperature, and their effectiveness of promotion also followed the trend of $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2$.

Key words: metal oxides; caged bicyclic phosphates; intumescent flame retardancy; epoxy coating

膨胀阻燃涂层通常由成膜树脂和以酸源、炭源、气源为主要成分的膨胀阻燃剂组成。当燃烧受热时, 酸源受热分解生成粘稠的多磷酸, 覆盖在涂层表面, 并与炭源反应, 脱水成酯、交联, 形成粘

稠的碳质炭(carbonaceous char); 气源分解释放气体, 使粘稠的碳质炭膨胀, 在热分解过程中形成多孔炭层, 该多孔炭层具有隔热进而延缓基材温度上升的防火作用^[1-2]。与非膨胀型阻燃涂层相比, 膨

收稿日期: 2013-12-30; 收到修改稿日期: 2014-02-16

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAE03B05-2)

National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2006BAE03B05-2)

作者简介: 周 友(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: ydzhouyou@126.com

通讯作者: 郝建薇, 教授. E-mail: hjw@bit.edu.cn

胀阻燃涂层因防火效率高而被广泛应用于建筑、舰船及石化平台钢结构的安全防护^[3-5]。传统阻燃涂层的膨胀阻燃剂多以聚磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)及三聚氰胺(MEL)为主,由于该类涂层耐火及耐候性能不足^[6-7],限制了其在舰船、石化领域中的应用。

近年来,新型膨胀阻燃剂的研发及无机纳米填料协效耐火作用的研究为克服传统膨胀阻燃涂层的上述问题奠定了基础。密胺树脂^[8-9]、有机/无机杂化聚硅氧烷^[10]包覆 APP、多羟基三嗪成炭发泡剂(CFA)^[11-12]及双环笼状磷酸酯(trimer)^[13-14]均具有良好的疏水性、热稳定性及成炭率高的特性。无机纳米填料双羟基水滑石^[15]、分子筛^[16]、硼酸锌^[17]及金属氧化物(MO)^[18-19]等作为协效剂能够有效改善膨胀阻燃体系的耐火性能。

改善涂层的成炭性能是实现其优异耐火性能的关键。涂层的成炭性能除可以用膨胀炭层的孔结构、隔热性能及化学组成表征外^[20-21],还可从高温残炭量、炭层的类石墨化程度及耐高温热氧化性能等方面予以体现。在各种协效剂中,MO能够显著提高膨胀阻燃体系的成炭性能,表现了突出的协效耐火作用^[22-24]。前期研究指出,MO可催化APP热解脱除NH₃和H₂O,并通过形成金属磷酸盐而提高体系高温残炭量^[25]。在此基础上,本工作将Fe₂O₃、ZnO、TiO₂分别用于trimer复配的新型膨胀阻燃环氧涂层,在研究MO协效耐火作用的基础上,对MO与涂层组分相互作用的高温残炭量、炭层的类石墨化程度及耐高温氧化性能进行了表征,并分析了MO的协效耐火作用机理,为新型膨胀阻燃剂在阻燃涂层中的应用提供理论参考。

1 实验方法

1.1 试剂

Fe₂O₃, 分析纯,天津市福晨化学试剂厂; ZnO, 分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司; TiO₂, 分析纯,安徽科纳新材料有限公司; 双环笼状磷酸酯(trimer, 三(1-氧代-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷-4-亚甲基)磷酸酯),江苏雅克化工有限公司; trimer复配膨胀型阻燃剂(T-IFR, 磷含量23.5wt%)、改性环氧乳液及胺固化体系(EP),由本实验室自制。

1.2 阻燃涂层的制备

采用球磨机在分散剂作用下将T-IFR、MO、固化剂充分研磨分散后,按比例与EP乳液混合,制得固含量为50wt%的膨胀型阻燃涂料。采用刮涂法,将涂料多次刮涂在100 mm×100 mm×0.9 mm的钢板一侧,室温固化干燥养护7 d后,制成厚度为(0.50±0.01) mm的

阻燃涂层试样(EP/T-IFR/xMO, x为MO添加量)。

1.3 测试与表征

耐火性能测试:采用自制燃烧背温测试仪,以碳氢火焰(约1000℃)测试涂层的耐火性能^[14]。将三个热电偶置于试样背面,记录试样背温随时间的变化曲线。定义涂层初期背温升至300℃和400℃的速度 $V_{300℃}$ 、 $V_{400℃}$ 为背温速率,并用该背温速率 V 评价涂层的耐火性能。

热失重分析(TGA):使用德国耐驰 TG 209 F1 Iris®, 气体流速为 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 试样重量 3~4 mg。为了解 MO 对涂层热分解行为的影响,计算了 EP/T-IFR/XMO 的 TG 理论曲线。理论曲线计算方法如下式所示^[26]:

$$W_{\text{cal}}(T) = \sum_{i=1}^n y_i W_i(T)$$

其中 y_i 为 EP/T-IFR/xMO 混合物中组分 i 的质量百分数, W_i 为组分 i 的 TG 实验曲线随 T (温度)变化的质量值。

激光拉曼光谱分析(LRS):采用法国JY公司 LABRAM-HR激光拉曼光谱仪分析涂层在空气气氛下,以20 °C/min由室温加热至650℃并保温3 min,冷却至室温所得残炭的类石墨化结构,激发源为514.5 nm的氩离子激光,采用Origin7.5/Peak Fitting Module进行数据处理。

X射线光电子能谱分析(XPS):使用PHI QUAN TERA-II SXM 能谱仪采集涂层残炭(样品制备方法同LRS试样)的C1s图谱,光源Al K_α (1486.6 eV),以284.8 eV为污染碳C1s定标标准,扣除荷电效应,通过Multipak软件完成数据处理。

2 结果与讨论

2.1 耐火性能

MO 对 EP/T-IFR 涂层耐火性能的影响如图 1 和表 1 所示,从中可见,在测试火焰下,EP/T-IFR 涂层的背温迅速上升,背温速率 $V_{300℃}$ 、 $V_{400℃}$ 分别达到 1.50℃/s 和 0.38℃/s。添加一定量的 MO 后,涂层耐火性能显著改善。首先,涂层初期背温升至 300℃ 的速度有所降低, $V_{300℃}$ 由小到大的顺序为 EP/T-IFR/ZnO < EP/T-IFR/Fe₂O₃ < EP/T-IFR/TiO₂, 即 ZnO 降低前期升温速率的作用最强。其次,涂层后期背温达到 400℃ 的升温速率也显著降低, $V_{400℃}$ 由小到大的顺序为 EP/T-IFR/Fe₂O₃ < EP/T-IFR/ZnO < EP/T-IFR/TiO₂, 这意味着 Fe₂O₃ 增加涂层后期耐火性能最为显著。以上结果表明,三种 MO 改善涂层耐火性能的协效作用存在显著差异。

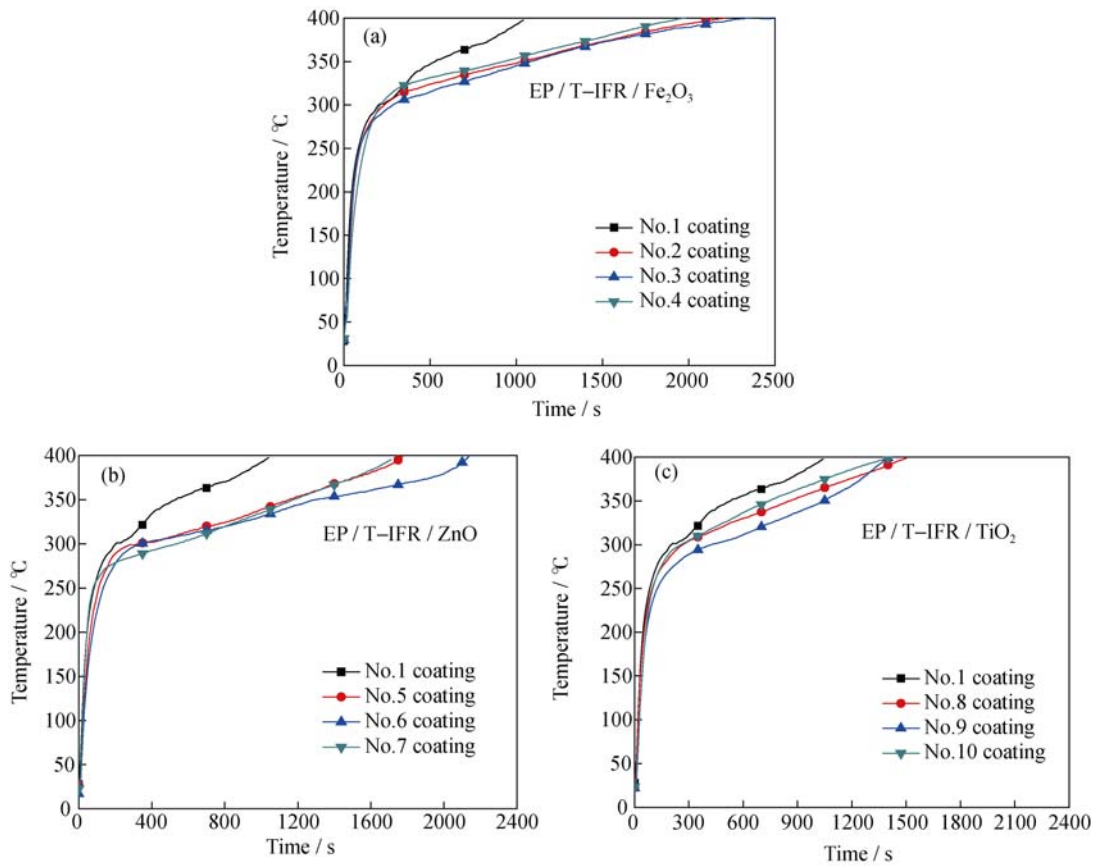


图 1 EP/T-IFR/MO 涂层的耐火曲线
Fig. 1 Fire resistance curves of EP/T-IFR/MO

表 1 MO 在不同添加量下对涂层耐火性能的影响
Table 1 Effect of MO contents on the fire resistance properties of coatings

No.	Sample	Fire resistance time/s		$V_{300^{\circ}\text{C}}^{\text{a}}/(\text{}^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_{400^{\circ}\text{C}}/(\text{}^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1})$
		$t_{300^{\circ}\text{C}}$	$t_{400^{\circ}\text{C}}$		
1	EP/T-IFR	200	1040	1.50	0.38
2	EP/T-IFR/2.3wt% Fe ₂ O ₃	230	2200	1.30	0.18
3	EP/T-IFR/3.5wt% Fe ₂ O ₃	280	2360	1.07	0.17
4	EP/T-IFR/4.5wt% Fe ₂ O ₃	220	2010	1.36	0.20
5	EP/T-IFR/2.3wt% ZnO	320	1780	0.94	0.22
6	EP/T-IFR/3.5wt% ZnO	340	2140	0.88	0.19
7	EP/T-IFR/4.5wt% ZnO	530	1710	0.57	0.23
8	EP/T-IFR/2.3wt% TiO ₂	220	1440	1.36	0.28
9	EP/T-IFR/3.5wt% TiO ₂	260	1520	1.15	0.26
10	EP/T-IFR/4.5wt% TiO ₂	240	1380	1.25	0.29

^a Temperature increasing rate below 300°C

2.2 成炭性能

2.2.1 涂层热失重分析

涂层的成炭性能是影响涂层耐火性能的重要因素之一，而涂层的热失重分析(TGA)可用于表征涂层的成炭性能。图 2 和表 2 给出了 EP/T-FIR/3.5wt% MO 涂层在空气气氛中的 TGA 结果，从中可知，MO 提高了涂层的初始分解温度(T_i)，以及 300°C 和

700°C 的残炭量(CR)，增加涂层热稳定性及 700°C 残炭量的能力为 Fe₂O₃>ZnO>TiO₂。700°C 下实验残炭量(Exp.)高于计算残炭量(Calcd.)的结果说明，MO 与涂层组分间存在的相互作用有助于形成耐高温的残炭并改善涂层的耐火性能。

为了分析 MO 与涂层组分相互作用对成炭性能的影响，图 3 和表 3，图 4 和表 4 分别给出了 EP、

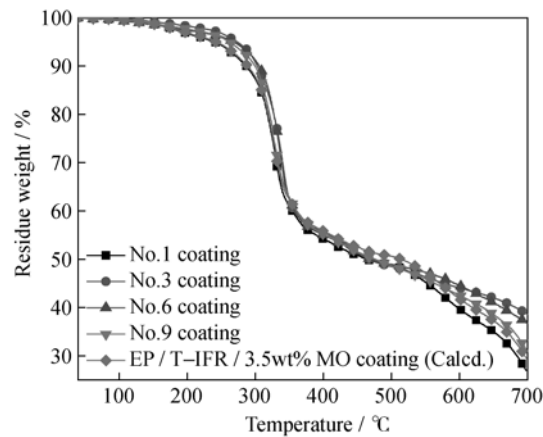


图2 EP/T-IFR 与 EP/T-IFR/3.5wt% MO 涂层在空气气氛中的 TG 曲线
Fig. 2 TG curves of EP/T-IFR and EP/T-IFR/3.5wt% MO coatings in air

EP/5wt% MO、T-IFR 和 T-IFR/MO(质量比=9:1)在氮气气氛中的 TGA 结果。由图 3 和表 3 可知,MO 明显影响了 EP 的热解过程。首先提高了 T_i ; 第二,350℃左右,促进 EP 二级醇基发生脱水反应形成不饱和结构,进而加速多环芳香结构的形成^[27];最终由于 MO 的催化交联作用,增加了 700℃的残炭量。三种 MO 提高 T_i 和增加残炭量的能力依次为 $\text{ZnO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$ 。而从图 4 和表 4 可以看出,MO 对膨胀阻燃剂(T-IFR)的热解、酯化和脱水炭化反应有着强量。对于 T-IFR,三种 MO 降低其 T_i 的幅度依次为 $\text{ZnO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$,增加其残炭量的顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2$ 。由此推测, ZnO 提高涂层前期耐火性能可能与其显著降低 T-IFR 的 T_i 及提高 EP 的残炭量有关;而 Fe_2O_3 提高涂层后期耐火性能或许是与同 T-IFR 间的相互作用更强,导致 700℃残炭量显著提高有关。

2.2.2 残炭拉曼光谱分析

膨胀炭层的类石墨化程度可以从微观结构反映炭层质量的优劣。图 5 为 EP/T-IFR 和 EP/T-IFR/3.5wt% MO 涂层在 650℃空气气氛中热解残炭的拉曼光谱。可以看出,所有炭层均在 1365/cm(D 峰,由石墨的无序结构和缺陷所引起)和 1596/cm(G 峰,属

于石墨晶格面内稠环结构的 sp^2 型 C-C 键的伸缩振动)附近存在两个吸收峰,这表明涂层经热解后形成了具有类石墨结构的炭。通常,可用 D 峰与 G 峰的相对面积比(A_D/A_G)表征材料的类石墨化程度,即 A_D/A_G 值越小,材料的类石墨化程度越高,热稳定性越好^[28]。从图 5 可以看出, A_D/A_G 由小到大的顺序为: $\text{EP/T-IFR/3.5wt\%Fe}_2\text{O}_3(2.04) < \text{EP/T-IFR/3.5wt\%ZnO}(2.36) < \text{EP/T-IFR/3.5wt\%TiO}_2(2.48) < \text{EP/T-IFR}(2.81)$,这表明三种 MO 能显著提高涂层热解残炭的类石墨化程度,改善涂层的成炭性能,其中 Fe_2O_3 的作用最为明显。

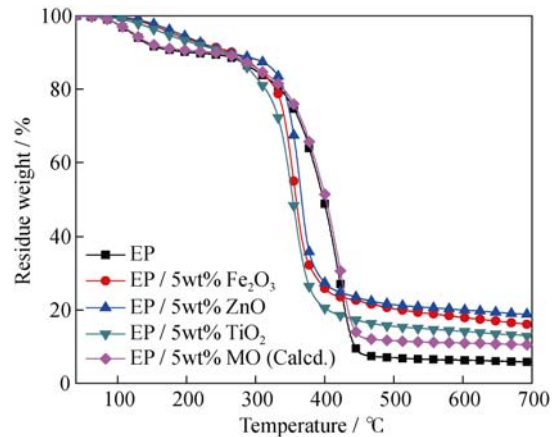


图3 EP 和 EP/5wt% MO 复合物在氮气气氛中的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of EP and EP/5wt% MO composites in N₂

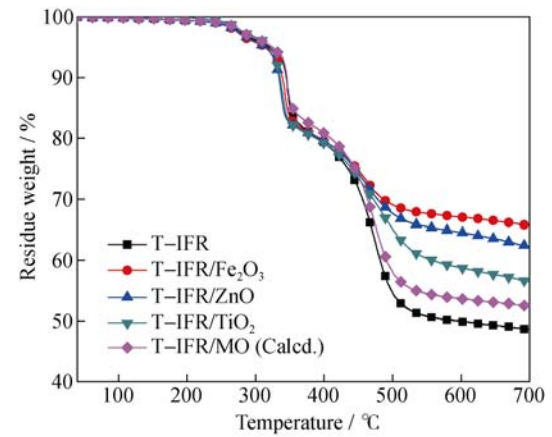


图4 T-IFR 和 T-IFR/MO 复合物在氮气气氛中的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of T-IFR and T-IFR/MO composites in N₂

表 2 EP/T-IFR 与 EP/T-IFR/3.5wt% MO 涂层在空气气氛中的 TG 数据
Table 2 TG data of EP/T-IFR and EP/T-IFR/3.5wt% MO coatings in air

Sample	T_i / °C	ΔT_i	$CR_{300^\circ\text{C}}$ / %	$\Delta CR_{300^\circ\text{C}}^b$ / %	$CR_{700^\circ\text{C}}$ / %	$\Delta CR_{700^\circ\text{C}}$ / %
	Calcd./Exp.	/ °C	Calcd./Exp.		Calcd./Exp.	
EP/T-IFR	-/238	-	-/86	-	-/27	-
EP/T-IFR/3.5wt% Fe_2O_3	242/271	29	87/91	4	29/39	10
EP/T-IFR/3.5wt% ZnO	242/270	28	87/93	6	29/36	7
EP/T-IFR/3.5wt% TiO_2	242/268	26	87/89	2	29/32	3

T_i : initial decomposition temperature based upon 5% weight loss; ^b: difference between experimental and calculated; Calcd.-calculated value; Exp.: experimental value

表 3 EP 和 EP/5wt% MO 复合物在氮气气氛中的 TG 数据
Table 3 TG data of EP and EP/5wt% MO composites in N₂

Sample	T_i /°C	ΔT_i /	$CR_{700^\circ\text{C}}$ /%	$\Delta CR_{700^\circ\text{C}}$
	Calcd./Exp.	°C	Calcd./Exp.	%
EP	-123	-	-5.7	-
EP/5wt%Fe ₂ O ₃	125/183	58	10.4/15.9	5.5
EP/5wt%ZnO	125/186	61	10.4/18.7	8.3
EP/5wt%TiO ₂	125/172	47	10.4/12.6	2.2

表 4 T-IFR 和 T-IFR/MO 复合物在氮气气氛中的 TG 数据
Table 4 TG data of T-IFR and T-IFR / MO composites in N₂

Sample	T_i /°C	ΔT_i /	$CR_{700^\circ\text{C}}$ /%	$\Delta CR_{700^\circ\text{C}}$
	Calcd./Exp.	°C	Calcd./Exp.	%
T-IFR	-320	-	-49	-
T-IFR/Fe ₂ O ₃	326/315	-11	53/66	13
T-IFR/ZnO	326/312	-14	53/62	9
T-IFR/TiO ₂	326/318	-8	53/57	4

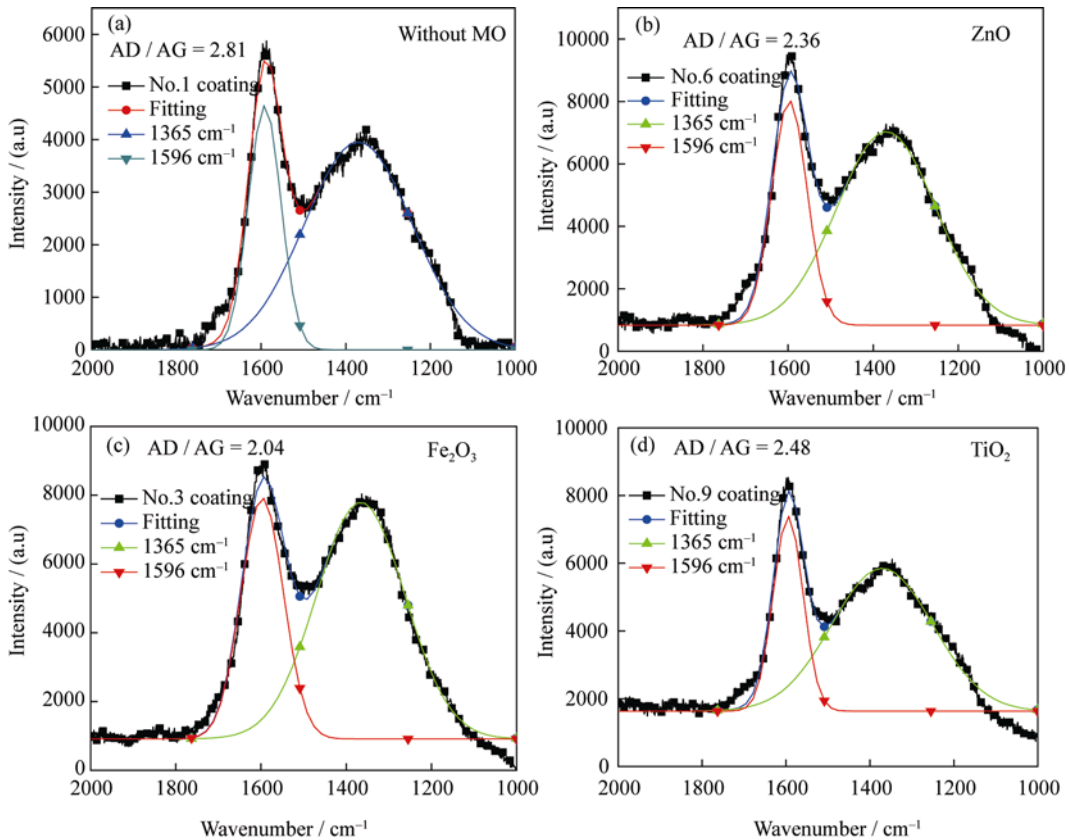


图 5 不同涂层 650℃残炭的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of the char residues obtained from different coatings at 650℃

2.2.3 残炭耐高温氧化性能

膨胀炭层耐高温氧化性能可以从元素微观化学结合状态反映炭层质量的优劣。为进一步揭示 MO

对涂层成炭性能影响的差异, 利用 X 射线光电子能谱(XPS)采集了 EP/T-IFR 和 EP/T-IFR/3.5wt% MO 涂层在 650℃空气气氛中热解残炭的 C1s 图谱, 表 5

表 5 EP/T-IFR 和 EP/T-IFR/3.5wt% MO 涂层 650℃残炭的 C1s 图谱拟合数据
Table 5 Fitting results for the C1s spectra of char residues obtained from EP/T-IFR and EP/T-IFR/3.5wt% MO coatings at 650℃

Sample	BE/eV	C_a /%	BE/eV	C_{ox} /%	BE/eV	C_{ox} /%	BE/eV	C_{ox} /%	C_{ox}/C_a
EP/T-IFR	284.8	C-C,C-H /53.18	285.8	C-O,C-O-P, C-N/32.83	287.6	-COO- /7.07	289.7	-COOH /6.92	0.88
EP/T-IFR/3.5wt% Fe ₂ O ₃	284.8	C-C,C-H /71.13	286.1	C-O,C-O-P, C-N/20.37	287.7	-COO- /3.82	289.2	-COOH /4.68	0.41
EP/T-IFR/3.5wt% ZnO	284.8	C-C,C-H /67.10	285.9	C-O,C-O-P, C-N/17.37	287.6	-COO- /5.53	289.7	-COOH /10.00	0.49
EP/T-IFR/3.5wt% TiO ₂	284.8	C-C,C-H /63.81	285.9	C-O,C-O-P, C-N/31.05	287.7	-COO- /1.43	289.3	-COOH /3.72	0.62

给出了 C1s 的结合能(BE)、氧化类碳(C_{ox} , 含 C-O, C-O-P, C-N, -COO-, -COOH 等基团)与非氧化类(脂肪与芳香类)碳(C_a)的指认^[29]、含量及比值分析结果。从中可见,添加 MO 后,涂层热解残炭中 C_a 含量有所增加, C_{ox}/C_a 比值明显降低,这意味着热解残炭中非氧化类碳的含量增加,炭层的耐高温氧化性能得到改善。以上结果表明,MO 可抑制膨胀炭层高温氧化过程的进行,三种 MO 提高炭层耐高温氧化的能力依次为 $Fe_2O_3 > ZnO > TiO_2$, 这与上述 TGA 研究结果相一致。其原因与 MO 同 trimer 热解产生的多磷酸^[30]作用形成的金属磷酸盐对提高残炭耐高温热氧化性能贡献有关^[25]。

2.3 MO 协同机理分析

根据上述热失重分析、炭层微观物理结构及化学结构分析可知,MO 提高了涂层的高温残炭量,促进了涂层类石墨化转变,改善了炭层的耐高温热氧化性能,进而产生了显著的协同耐火作用。 ZnO 提高涂层前期耐火性能的能力更强,而 Fe_2O_3 改善涂层后期耐火性能的作用更优。显然,这些差异与 MO 的协同机理相关联(图 6)。与其它两种 MO 相比, ZnO 的碱性最高($ZnO > Fe_2O_3 > TiO_2$ ^[31]),因而能够快速催化环氧树脂热解成炭,并与 T-IFR 热解产物多磷酸作用形成金属磷酸盐,从而显著提高涂层燃烧前期的成炭量,如图 6(A1)与图 6(B1) 所示。此外,三种 MO 中金属原子 Fe 的电负性最大,且原子半径最小^[32],因此,更易于同多磷酸形成稳定的 M-O-P 交联网络结构^[25]。同时, Fe_2O_3 及其磷酸盐类化合物具有一定磁性,可捕捉涂层及其残炭热解产生的自由基^[33],故而有利于提高涂层燃烧后期炭层的高温残炭量、类石墨化程度及耐高温热氧化性能(见图 6(A2)与图 6(B2))。

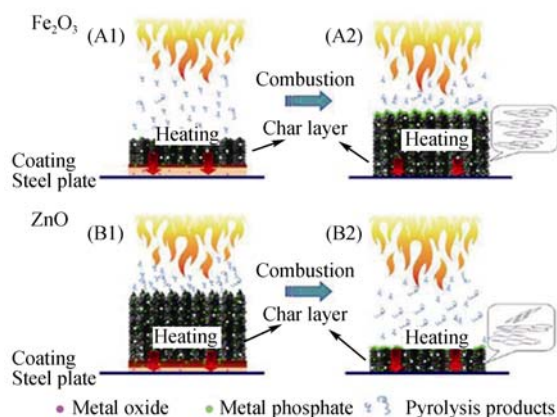


图 6 MO 对膨胀涂层的协同机理示意图

Fig. 6 Schematic drawing for the synergistic mechanism between MO and intumescent coating

The initial combustion stage: A1 and B1; the end of combustion stage: A2 and B2

3 结论

MO 对双环笼状磷酸脂膨胀阻燃环氧涂层耐火与成炭性能的影响研究表明,三种 MO 均在掺入 3.5wt% 时达到最佳协同耐火及成炭作用,协同作用顺序为 $Fe_2O_3 > ZnO > TiO_2$ 。TGA、LRS 及 XPS 研究结果显示,MO 促进了涂层高温残炭量的提高及炭层的类石墨化转变,降低了氧化类碳与非氧化类碳的比值,提高了涂层残炭的耐高温氧化性能。研究结果显示,通过 MO 的选择可以调控膨胀阻燃涂层的高温残炭量、炭层的类石墨化程度及耐高温热氧化性能,由此达到改善膨胀阻燃涂层耐火性能的目的。

参考文献:

- [1] CAMINO G, COSTA L, MARTINASSO G. Intumescent fire-retardant systems. *Polym. Degrad. Stab.*, 1989, **23**(4): 359-376.
- [2] 杨荣杰, 王建祺. 聚合物纳米复合物加工、热行为与阻燃性能. 北京: 科学出版社, 2010: 200-201.
- [3] DAI X H, WANG Y C, BAILEY C G. Effects of partial fire protection on temperature developments in steel joints protected by intumescent coating. *Fire Saf. J.*, 2009, **44**(3): 376-386.
- [4] ROBERT J A, BRIAN L, CHRIS M, et al. Thermo-physical performance of a fire protective coating for naval ship structures. *Composites Part A*, 2009, **40**(1): 11-18.
- [5] STAGGS J E J, CREWE R J, BUTLER R. A theoretical and experimental investigation of intumescent behaviour in protective coatings for structural steel. *Chem. Eng. Sci.*, 2012, **71**: 239-251.
- [6] WANG G J, YANG J Y. Influences of glass flakes on fire protection and water resistance of waterborne intumescent fire resistive coating for steel structure. *Prog. Org. Coat.*, 2011, **70**(2/3): 150-156.
- [7] YEW M C, SULONG N H R. Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel. *Mater. Des.*, 2012, **34**: 719-724.
- [8] WU K, ZHANG Y K, ZHANG K, et al. Effect of microencapsulation on thermal properties and flammability performance of epoxy composite. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2012, **94**: 196-201.
- [9] SUN L S, QU Y T, LI S X. Co-microencapsulate of ammonium polyphosphate and pentaerythritol in intumescent flame-retardant coatings. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, **111**(2): 1099-1106.
- [10] 屈红强. 聚硅氧烷对聚磷酸铵的表面包覆改性及其在环氧树脂中的阻燃应用研究. 北京: 北京理工大学博士论文, 2013.
- [11] LI B, XU M J. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant

- polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, **91**(6): 1380–1386.
- [12] LI Y T, LI B, DAI J F, *et al.* Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system. *Polym. Degrad. Stab.*, 2008, **93**(1): 9–16.
- [13] HAO JIAN-WEI, CHEN SU, DU JIAN-XIN, *et al.* An investigation on caged bicyclic phosphate applied to intumescent flame retardant coating. *J. Beijing. Inst. Technol.*, 2007, **27**(11): 1027–1031.
- [14] HAO JIAN-WEI, WEN HAI-XU, DU JIAN-XIN, *et al.* Studies on fire resistance mechanism of intumescent flame retarded epoxy coating containing zinc borate as a synergistic agent. *J. Beijing. Inst. Technol.*, 2012, **32**(10): 1091–1100.
- [15] WANG Z Y, HAN E H, KE W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating. *Prog. Org. Coat.*, 2005, **53**(1): 29–37.
- [16] XIA LIAO-YUAN, WU YI-QIANG, HU YUN-CHU. Study on smoke catalytic conversion by Sn-substituted mesoporous silica composite in wood fire retardance. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 532–536.
- [17] HU YUN-CHU, WU ZHI-PING, SUN HAN-ZHOU, *et al.* Synthesis of nano zinc borate fire retardant by solid state reaction. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(4): 815–820.
- [18] WANG Z Y, HAN E H, KE W. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**(20/21): 5706–5716.
- [19] ZOU MIN, WANG QI-LIN. Improvement of performance of steel structural fireproofing dope with ZnO whisker and nanometer TiO₂. *Nano Technol. Precis. Eng.*, 2009, **7**(1): 25–30.
- [20] CAMINO G, MARTINASSO G, COSTA L. Thermal degradation of pentaerythritol diphosphate, model compound for fire retardant intumescent systems: Part I—Overall thermal degradation. *Polym. Degrad. Stab.*, 1990, **27**(3): 285–296.
- [21] CAMINO G, MARTINASSO G, COSTA L, *et al.* Thermal degradation of pentaerythritol diphosphate, model compound for fire retardant intumescent systems: Part II—Intumescence step. *Polym. Degrad. Stab.*, 1990, **28**(1): 17–38.
- [22] MENACHEM L, ENDO M. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds. *Polym. Adv. Technol.*, 2003, **14**(1): 3–11.
- [23] LIU GUO-SHENG, ZHOU YOU, HAO JIAN-WEI. Thermal degradation mechanism of Bi₂O₃ synergistic intumescent flame retardant polypropylene. *Chin. Synth. Res. Plast.*, 2013, **30**(5): 15–19.
- [24] LI GUO-XIN, HE YAN-SHU, NAN FENG, *et al.* Influence of MoO₃, MoSi₂ and Fe₂O₃ on residual chars of intumescent fire-retardant coating. *J. Build. Mater.*, 2012, **15**(3): 349–355.
- [25] ZHOU YOU, HAO JIAN-WEI, LIU GUO-SHENG, *et al.* Influencing mechanism of transition metal oxide on thermal decomposition of ammonium polyphosphate. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2013, **29**(6): 1115–1122.
- [26] JIMENEZ M, DUQUESNE S, BOURBIGOT S. Intumescent fire protective coating: toward a better understanding of their mechanism of action. *Thermochim. Acta*, 2006, **449**(1/2): 16–26.
- [27] 胡源, 宋磊. 阻燃聚合物纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2008: 156–157.
- [28] BAI Z M, WANG X, TANG G, *et al.* Structure-property relationships of synthetic organophosphorus flame retardant oligomers by thermal analysis. *Thermochim. Acta*, 2013, **565**(10): 17–26.
- [29] BOURBIGOT S, BRAS M L, GENGEMBRE L, *et al.* XPS study of an intumescent coating application to the ammonium polyphosphate/pentaerythritol fire-retardant system. *Appl. Surf. Sci.*, 1994, **81**(3): 299–307.
- [30] JIANG W Z, HAO J W, HAN Z D. Study on the thermal degradation of mixtures of ammonium polyphosphate and a novel caged bicyclic phosphate and their flame retardant effect in polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, **97**(4): 632–637.
- [31] 韩维屏. 催化化学导论. 北京: 科学出版社, 2003: 392–393.
- [32] 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学, 2 版. 北京: 北京大学出版社, 2001: 47–49.
- [33] ZHU J, UHL F M, MORGAN A B, *et al.* Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(12): 4649–4654.