

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.003

聚多巴胺包覆焦磷酸哌嗪对乙烯-乙酸乙烯酯涂层阻燃性能的影响

肖雄, 叶文, 李晓雷, 吴高胜, 高志敏, 刘思浩, 李平阳, 林倬仕

(聚烯烃催化技术与高性能材料全国重点实验室, 中西先进材料技术联合实验室, 上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

摘要: 针对乙烯-乙酸乙烯酯(VAE)乳液水性阻燃涂料体系, 通过简单的一步反应, 在焦磷酸哌嗪(PAPP)表面自聚合聚多巴胺(PDA)壳层, 成功制备了PAPP@PDA核-壳结构阻燃剂。该方法有效改善了PAPP在水性体系中的相容性, 解决了其在实际应用中的关键瓶颈。并采用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜、热重分析等手段对PAPP@PDA阻燃剂的结构和性能进行了表征。将其应用到VAE乳液中, 探究PAPP@PDA核-壳结构阻燃剂单独和复配三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)对乳液性能的影响规律。阻燃性能测试显示, 相比于未包覆的PAPP, 在相同添加量下, 添加PAPP@PDA 20份和MPP10份的VAE[VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10]涂层的极限氧指数上升5.3%, 垂直燃烧达到UL94 V-0级(1.0 mm), 总热释放降低5.1%, 热释放速率峰值降低6.0%。热重分析结果显示, 在高温区, VAE/(PAPP@PDA)涂层相比于VAE/PAPP涂层, 表现出更加突出的高温热稳定性。扫描电子显微镜测试结果说明, VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10涂层燃烧后炭层的致密程度显著上升, 可以有效抑制热量和氧气的传输, 发挥凝聚相阻燃作用。能谱分析显示, VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10涂层燃烧后炭层具有更高的碳含量, 这主要归因于高碳含量的PDA优异的成炭性。

关键词: 焦磷酸哌嗪; 多巴胺; 核-壳; 阻燃机理; 炭层

中图分类号: TQ637.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)01-0021-08

Effect of polydopamine-coated piperazine pyrophosphate on flame retardancy of ethylene-vinyl acetate coating

XIAO Xiong, YE Wen, LI Xiaolei, WU Gaosheng, GAO Zhimin, LIU Sihao, LI Pingyang, LIN Zhuoshi

(State Key Laboratory of Polyolefins Catalyst and Sino-Spanish International Joint Research Center for Advanced Materials Technology, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract: For ethylene-vinyl acetate (VAE) water-based flame-retardant coating system, through a simple one-step reaction, by the self-aggregation of polydopamine (PDA) shell on piperazine pyrophosphate (PAPP) surface, a core-shell structure flame retardant PAPP@PDA was successfully synthesized. This method effectively improves the compatibility of PAPP in aqueous systems, addressing its key bottleneck in practical application. The structure and properties of the PAPP@PDA flame retardant were characterised by using Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis. PAPP@PDA was incorporated into VAE coating to investigate the influence regularity of the core-shell flame retardant PAPP@PDA alone or combination with melamine polyphosphate(MPP). Flame retardancy testing reveal that compared to unmodified PAPP, at equivalent loading levels, VAE coating with 20 parts of PAPP@PDA and 10 parts of MPP added [VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10] exhibits 5.3% increase in limiting oxygen index, achieves UL 94 V-0 rating (1.0 mm) in vertical burning tests, and demonstrates 5.1% reduction in total heat release alongside 6.0% decrease in peak heat release rate. The results of the thermogravimetric analysis reveal that in the high-temperature zone, VAE/(PAPP@PDA) coating exhibits significantly superior thermal stability compared to VAE/PAPP coating. Scanning electron microscopy results indicate that the char layer formed after combustion of VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10 coating exhibits significantly enhanced density, which effectively inhibits heat and oxygen transfer, thereby exerting a condensed-phase flame retardant effect. Energy dispersive spectroscopy analysis reveals that the char layer of VAE/(PAPP@PDA) 20/MPP10 coating possesses a higher carbon content post-combustion, primarily attributable to the superior charring properties of high-carbon PDA.

Keywords: piperazine pyrophosphate; dopamine; core-shell; flame retardant mechanism; char layer

通信作者: 肖雄, 高级工程师, 主要从事功能阻燃材料及制品的研发

收稿日期: 2025-11-05

引用格式: 肖雄, 叶文, 李晓雷, 等. 聚多巴胺包覆焦磷酸哌嗪对乙烯-乙酸乙烯酯涂层阻燃性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 21-28.

XIAO Xiong, YE Wen, LI Xiaolei, et al. Effect of polydopamine-coated piperazine pyrophosphate on flame retardancy of ethylene-vinyl acetate coating[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 21-28.

火灾事故频发对生命财产安全构成严重威胁,据相关统计,每年因火灾造成的经济损失高达数十亿美元,且导致大量人员伤亡^[1]。阻燃涂层材料作为防火措施核心,可在维持基材性能的同时构筑高效防火屏障,显著抑制火灾风险。近年来,随着各行业防火安全标准的升级,高效、多功能、稳定且经济的阻燃涂料的开发已成为满足多样化应用需求的关键课题^[2-4]。

目前,阻燃涂层主要分为非膨胀型和膨胀型两条路径^[5-6]。其中,膨胀型涂层在各类建筑钢结构防火中应用广泛,其具备适配复杂结构、可自动化等核心优势,已成为钢结构防火的主流技术路径^[7-9]。膨胀型防火涂料遇火受热时,在碳源、酸源、发泡剂等的共同作用下会形成多孔且致密的膨胀炭层,其能降低热量的传导效率,从而延长基材的耐火时间,以此达到防火目的^[10-11]。然而,此类涂层大多基于聚磷酸铵为主的磷催化膨胀防火机制,存在高体积膨胀(≥ 15 倍)、厚度大(≥ 2 mm)和耐火温度低(≤ 800 °C)等核心缺陷,在特殊应用领域(如电池内部的有限空间)使用困难^[12-14]。

焦磷酸哌嗪(PAPP)作为新型的三源一体阻燃剂,具有典型的P—N大分子结构,同时分子结构中还含有环状结构,具有典型的成炭效应,在聚烯烃、尼龙等材料中已有大量研究。乙烯-乙酸乙烯酯(VAE)乳液作为一种环境友好、无毒无味的水性高分子材料,因其优异的成膜性、黏接性、柔韧性以及对多种基材(如木材、混凝土、织物、纸张)的良好附着力,被广泛应用于建筑涂料、纺织整理剂、纸张涂层及包装黏合剂等领域。然而,作为刚性粒子,PAPP与水性乳液之间具有较大的极性差,在水性乳液中难以分散,影响涂层稳定性和阻燃性能^[15-17]。

2007年,Lee等^[18]将多巴胺溶于pH值为8.5的10 mmol/L三羟甲基氨基甲烷-盐酸缓冲液,并将多种不同性质的基底材料(包括金属、金属氧化物、陶瓷及聚合物等)浸没于该溶液中。在氧气参与条件下,多巴胺发生氧化自聚合反应,生成聚多巴胺(PDA),从而能够在不同组成与形状的材料表面实现均匀涂覆。此外,PDA还表现出优良的成炭性能与较低的生物毒性,为其在多个领域的应用提供了可能。

本文通过简单的一锅反应,在常温和酸性条件

下,利用多巴胺自聚合特性,在PAPP表面沉积PDA壳层,制备PAPP@PDA核-壳结构阻燃剂,并基于PAPP@PDA阻燃剂和VAE乳液,制备了具有良好阻燃和防火效果的阻燃涂层,系统研究涂层的阻燃性能、热释放性能、力学性能等的变化规律,分析其阻燃机制,以提升该涂层在不同领域防火中的应用潜能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

VAE乳液:VINNAPAS®EZ3066,固含量50% $\pm 1\%$,黏度(5 000 ± 500) mPa·s,瓦克化学(中国)有限公司;

PAPP:P含量10.5%,上海化工研究院有限公司;

多巴胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

高碘酸钠:CAS号7790-28-5,分子量213.9,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

柠檬酸:CAS号77-92-9,分子量192.1,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

磷酸氢二钠:CAS号7558-79-4,分子量141.9,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

三聚氰胺聚磷酸盐(MPP):CAS号15541-60-3,江苏苏利化工有限公司;

聚丙烯酰胺:BYK-170,工业级,毕克助剂(上海)有限公司;

有机硅:BYK-077,工业级,毕克助剂(上海)有限公司;

有机硅改性丙烯酸酯:BYK-3550,工业级,毕克助剂(上海)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700,美国Thermo Nicolet公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH TG209 F3,德国Netzsch公司;

水平垂直燃烧测试仪:CFZ-2,南京江宁分析仪器有限公司;

氧指数(LOI)测试仪:HC-2,南京江宁分析仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):XL30E,荷兰Phenom公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC Q800,美国Taber

公司;

微型燃烧量热(MCC)仪:IL60050 MCC-2,美国Govmark公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PAPP@PDA核-壳结构阻燃剂制备

(1)称取2.15 g柠檬酸,3.35 g磷酸氢二钠,加入到1 L的烧瓶中,加入适量去离子水,搅拌至完全溶解,再次用去离子水定容至1 L,制得酸性缓冲液;

(2)在三口烧瓶中加入400 mL的酸性缓冲液,通入氮气,持续搅拌,随后称取20 g PAPP加入反应体系中,持续搅拌至分散均匀;

(3)待PAPP分散均匀后,称取1 g多巴胺,加入至反应体系;

(4)将1.4 g高碘酸钠溶于40 mL去离子水中,缓慢滴加至上述体系,滴加完毕后,反应1 h,离心、烘干、粉碎至所需粒径后,制得PAPP@PDA核-壳结构阻燃剂,反应过程见图1。

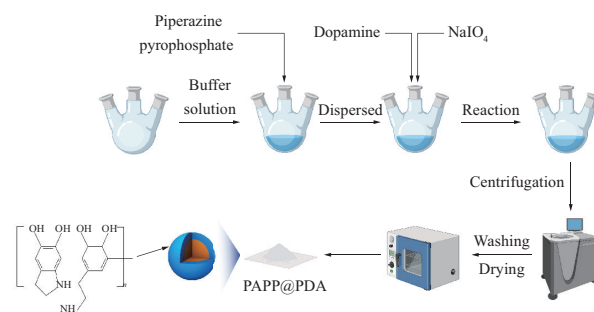


图1 PAPP@PDA合成过程

Fig. 1 Synthesis process of PAPP@PDA

1.3.2 阻燃涂料制备

表1为阻燃VAE涂层配方。按照表1,分别将PAPP、PAPP@PDA、MPP、分散剂聚丙烯酰胺、流平剂有机硅改性丙烯酸酯、去离子水等缓慢加入至分散机中进行分散,分散时间2 h。随后按照表1(质量份),加入VAE乳液,并再次分散2 h,随后转移至砂磨机中处理20~60 min,过滤后得到细度低于50 μm 的涂料。

表1 VAE及阻燃VAE涂层配方

Tab. 1 Compositions of VAE and flame-retarded VAE coatings

Samples	Components				
	VAE	PAPP	PAPP@PDA	MPP	Other additives
VAE	100				0.5
VAE/PAPP10	90	10			0.5
VAE/PAPP20	80	20			0.5
VAE/PAPP30	70	30			0.5
VAE/(PAPP@PDA)10	90		10		0.5
VAE/(PAPP@PDA)20	80		20		0.5
VAE/(PAPP@PDA)30	70		30		0.5
VAE/PAPP20/MPP10	70	20		10	0.5
VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10	70		20	10	0.5

1.3.3 阻燃涂层制备

采用刮涂法,在聚四氟乙烯表面刮涂阻燃涂料,控制涂层厚度均匀一致,固化工艺为80 $^{\circ}\text{C}$ 固化2 h,120 $^{\circ}\text{C}$ 固化1 h,制得阻燃涂层。最后按照测试需要制备成标准样条,测试结果取5次测试结果的平均值。

1.4 测试与表征

(1) FTIR分析:采用FTIR仪对样品进行分析。待测样品经与溴化钾混合研磨并压片后,在分辨率为4 cm^{-1} 的条件下累计扫描32次,获取500~4 000 cm^{-1} 范围内的红外光谱。

(2) SEM测试:采用SEM观察垂直燃烧后残余炭层的表面形貌,样品测试前均进行喷金处理。

(3) TG分析:样品热降解试验在TG分析仪上进

行,温度区间为50~900 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,气氛为 N_2 和空气气氛,流速均为20 mL/min。

(4) UL 94垂直燃烧测试:按照ASTM D3801-19标准,采用水平垂直燃烧测试仪测试,样品尺寸为125 mm $\times$ 13.0 mm $\times$ 1.0 mm。

(5) LOI测试:按照ASTM D 2863-23标准,采用LOI测试仪进行测试,样品尺寸为120 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 1.0 mm。

(6) DSC测试:采用DSC仪,取5~10 mg样品在50 mL/min的氮气氛围下加热至400 $^{\circ}\text{C}$,以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温进行测试。

(7)能谱(EDS)分析:为探究阻燃剂在燃烧前后的表面元素变化,将1 mg的原始阻燃剂样品及其燃烧残余物分别置于SEM下进行EDS分析,设定的加

速电压为10 kV。

(8) MCC测试:为评估样品的热释放特性,进行了MCC测试。取约2 mg的样品在80 °C/min的氮气气氛中,以1 °C/s的升温程序被加热至900 °C,产生的裂解气体与20 cc/min的氧气一起通入900 °C的燃烧室中燃烧,从而测得样品燃烧的热释放速率(HRR)、峰值热释放速率(PHRR)和总热释放(THR)等数据。

2 结果与讨论

2.1 PAPP@PDA的结构表征

图2为PAPP以及PAPP@PDA的FTIR曲线,951 cm^{-1} 处为P—O键的伸缩振动吸收峰,1 206 cm^{-1} 处的峰主要为哌嗪环上C—C键的吸收峰,1 637、2 813 cm^{-1} 处的吸收峰归因于N—H和C—N—H基团,C—H键的弯曲振动峰出现在3 000 cm^{-1} 。相比于PAPP, PAPP@PDA的红外曲线中,1 635 cm^{-1} 处为酰胺的弯曲振动特征峰,证明PDA成功包覆于PAPP表面。

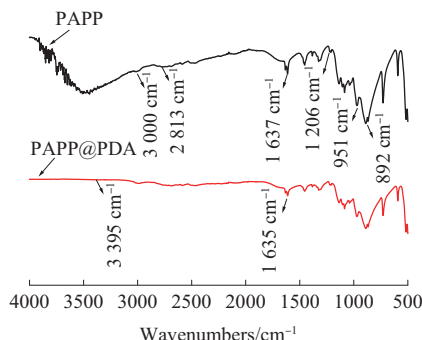


图2 PAPP和PAPP@PDA的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PAPP and PAPP@PDA

图3为PAPP以及PAPP@PDA在不同放大倍率下的SEM图以及元素分布图,从图3可以看到,未包覆的PAPP表面光滑,且粒径分布均匀。经过PDA包覆后的PAPP,表面的粗糙度显著增加,且明显观察到表面沉积了颗粒状PDA层,说明PDA被成功包覆于PAPP的表面。同时,纯PAPP的元素主要包括C、O、P等元素,这主要由PAPP的分子结构决定,且PAPP的理论元素C、O、P含量分别为18.18%、30.97%、23.48%,与元素分布测试结果基本一致;相比于PAPP, PAPP@PDA的元素含量出现了一定变化,其中C含量升至21.3%, P含量降至22.0%,这主要是由于PDA化学结构中的C含量较高,以及无P元素等造成,元素含量的变化证实了PAPP@PDA被成功合成。

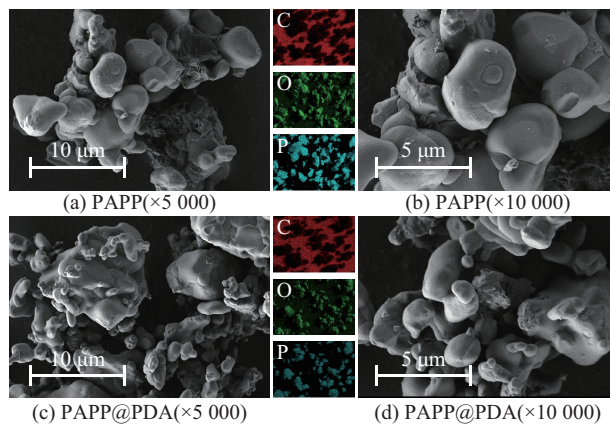


图3 PAPP和PAPP@PDA的SEM照片和元素分布图

Fig. 3 SEM photographs and elements distribution mapping of PAPP and PAPP@PDA

图4为PAPP以及PAPP@PDA在氮气氛围下的TG和DTG曲线,在25~300 °C范围内,由于PAPP中含有的少量结合水释放, PAPP有微量的热降解。TG和DTG分析结果表明, PAPP的起始分解温度($T_{5\%}$)为318 °C,其热分解可以分为两个阶段。第一阶段为305~550 °C,当升温到318 °C后, PAPP迅速失重,在400 °C左右达到第一阶段热失重峰值,峰值热失重速率为3.1%/°C。第二阶段为550~800 °C, PAPP的热失重较为明显,最大热失重速率(MMLR, 6.4%/°C)出现在622 °C左右,这是由于第一阶段形成的磷酸或偏磷酸进一步促使PAPP中的哌嗪结构

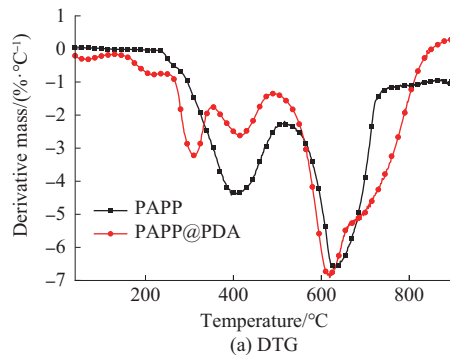
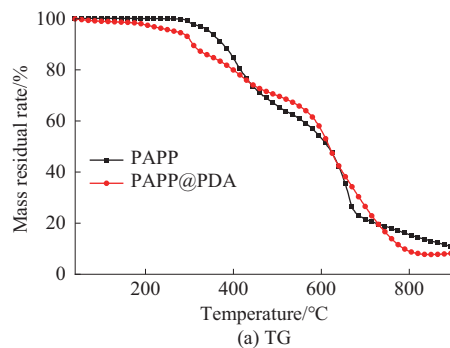


图4 PAPP和PAPP@PDA的TG和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of PAPP and PAPP@PDA

降解成炭,形成了大量磷氧化物。

相比于 PAPP, PAPP@PDA 的 $T_{5\%}$ 降低至 301 °C,这是由于 PDA 的分解温度低于 PAPP 的分解温度所致,在 290~350 °C 温度段, PDA 发生降解并被 PAPP 初步分解出的磷酸类催化成炭,提高了这一温度区间热稳定性,使得 PAPP 的第一分解段

的热失重明显减缓。PAPP@PDA 在 900 °C 残炭率相比于 PAPP,提高了 13.9%,这是由于 PDA 具有较高的碳含量,在 PAPP 降解过程中,持续被降解形成的磷酸或偏磷酸催化成炭,增加了残炭率,从而提高了高温区的热稳定性。

PAPP 和 PAPP@PDA 的热降解数据列于表 2。

表 2 PAPP 和 PAPP@PDA 的热降解数据

Tab. 2 Data of thermal degradation of PAPP and PAPP@PDA

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 3}/^{\circ}\text{C}$	MMLR/($\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Char residue at 900 °C/%
PAPP	318	/	401	622	-6.4	10.8
PAPP@PDA	301	326	414	574	-7.6	12.3

Notes: $T_{5\%}$ is temperature of 5% mass loss; $T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$, $T_{\max 3}$ are the temperature at first, second and third maximum mass loss rate respectively; MMLR is mast mass loss rate.

2.2 阻燃涂层的阻燃性能

表 3 为 PAPP、PAPP@PDA 以及复合阻燃剂在不同的添加量下阻燃 VAE 涂层阻燃性能的测试结果。纯 VAE 涂层的 LOI 值仅为 18.0%,并且垂直燃烧测试中表现出无等级结果,意味着涂层在空气中一旦遭遇引火源,会在短时间内燃烧。作为“三源一体”结构阻燃剂, PAPP 引入到 VAE 乳液中后, VAE/PAPP 涂层的 LOI 值随着 PAPP 引入量增加而持续上升,且引入 20 质量份的 PAPP 后,涂层的垂直燃烧等级可以达到 V-1 级,表现出良好的自熄效应。引入 PAPP@PDA 后,涂层的 LOI 值随着 PAPP@PDA 的引入量增加而持续上升,同时,相比于 PAPP,在相同添加量下, VAE/(PAPP@PDA) 涂层

的 LOI 值相比于 VAE/PAPP 涂层分别提高 1.4%、4.6%、8.5%,说明 PDA 包覆后的 PAPP 可以进一步提升材料的阻燃效果。然而, VAE/(PAPP@PDA) 涂层的垂直燃烧等级仍然维持在 V-1 级,没有进一步的提升。为进一步提升涂层的阻燃效果,将 PAPP 与 MPP 进行复配使用(商业化配方),从测试结果看,在相同添加量下, PAPP 与 MPP 复配后,可以进一步提升材料的 LOI 值,但阻燃等级仍然仅为 V-1 级。 VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10 涂层在此基础上, LOI 值和垂直燃烧均有进一步提升,其 LOI 值比 VAE/PAPP20/MPP10 材料提升 5.3%,且垂直燃烧等级达到 V-0 级,表现出良好的阻燃效果。

2.3 阻燃涂层的热稳定性能

材料的热降解特性是评判阻燃性能的核心指标,对于揭示其内在的阻燃机制具有关键意义。 VAE 涂层和阻燃 VAE 涂层的热降解数据总结于表 4,图 5 是涂层在 N_2 条件下的 TG 和 DTG 曲线。从表 4 可以看出, VAE 涂层的 $T_{5\%}$ 为 320.1 °C, VAE 材料由于无法自成炭,因而在较短的温度范围内,呈现出快速降解现象,峰值降解速率出现在 434 °C,随后降解速度逐渐减缓。当温度接近于 500 °C 时, VAE 涂层几乎已经完全分解,无残留物产生。相比于 VAE 涂层,引入 30 质量份 PAPP 后, VAE/PAPP30 的初始

表 3 VAE 及阻燃 VAE 涂层的阻燃性能测试结果

Tab. 3 Flame retardancy test results of VAE and flame retardant VAE coating

Samples	LOI/%	UL 94	Dripping
VAE	18.0	No rating	Yes
VAE/PAPP10	21.3	No rating	Yes
VAE/PAPP20	26.3	V-1	No
VAE/PAPP30	29.5	V-1	No
VAE/(PAPP@PDA)10	21.6	No rating	No
VAE/(PAPP@PDA)20	27.5	V-1	No
VAE/(PAPP@PDA)30	32.0	V-1	No
VAE/PAPP20/MPP10	31.9	V-1	No
VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10	33.6	V-0	No

表 4 VAE 及阻燃 VAE 涂层的热降解数据

Tab. 4 Data of thermal degradation of VAE and flame retardant VAE coatings

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	MMLR/($\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Char residue at 900 °C/%
VAE	320.1	434	-15.7	0.94
VAE/PAPP30	301.3	443	-10.3	2.3
VAE/(PAPP@PDA)30	303.6	449	-11.6	3.5
VAE/PAPP20/MPP10	305.2	453	-11.0	7.6
VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10	303.5	466	-11.3	12.2

Notes: $T_{\max}$ is temperature at the maximum thermal weight loss rate.

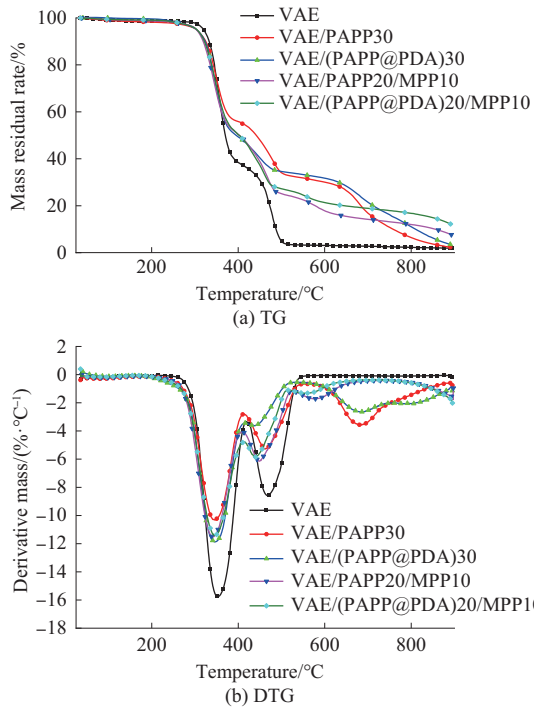


图5 VAE及阻燃VAE涂层的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of VAE and flame retarding VAE coatings

分解温度降低至 301.3 °C,这可能是由于在这一阶段,PAPP开始逐步分解产生磷酸及偏磷酸,使得降解温度提前,并开始催化形成炭层,降解速率被显著延缓,同时 900 °C的残炭率为 2.3%。当引入 30 份 PAPP@PDA 后,材料的初始分解温度相比于 VAE/PAPP,有少量提高,这可能是由于 PDA 在这一温度开始被磷酸及偏磷酸催化成炭,使得材料在这一温度段热稳定性提高。

从表 4 还可知,当 PAPP 与 MPP 复合体系引入后,阻燃 VAE 涂层的最大热降解速率进一步下降,且在 900 °C 获得相比于单独引入 PAPP 更高的残炭率,在高温区表现出更好的热稳定性。当 PAPP@PDA 与 MPP 复合使用时,VAE 涂层的最大热降解速率相比于纯 VAE 下降了 28%,且在高温区表现出更加稳定的炭层结构,同时 900 °C 残炭率相比于纯 VAE 提高至 12.2%,这是由于 PDA 包覆 PAPP 后,在降解过程中,高碳含量的 PDA 被磷酸和偏磷酸持续催化成炭,进而形成连续、高强度的膨胀炭层,抑制材料持续燃烧。

图 6 为 VAE 以及阻燃 VAE 涂层在升温过程中的 DSC 曲线,其相关数据总结于表 5。从表 5 可以看出,已固化的纯 VAE 涂层的熔融焓(ΔH_m)为 -942.7 J/g。引入 PAPP 后,可以明显观察到 ΔH_m 下降,这可能是由于外部引入刚性组分后,降低了

VAE 涂层的交联密度。同样地,引入 PAPP@PDA、MPP 等阻燃组分后, ΔH_m 均有一定程度降低,但值得注意的是,PAPP@PDA 引入相比于 PAPP 单独引入,对 ΔH_m 影响更小。另一方面,引入 PAPP 和 PAPP@PDA 后,阻燃涂层的 ΔH_m 均有显著的下降,说明 VAE/PAPP30 和 VAE/(PAPP@PDA)30 的耐热性相比于 VAE 涂层更低,值得注意的是 VAE/(PAPP@PDA)30 涂层的 ΔH_m 下降率仅为 13.1%,明显低于 VAE/PAPP30,表明在同样引入阻燃剂情况下,优异成炭性的核-壳结构具有更低的热稳定影响,这与 TG 测试中 VAE/(PAPP@PDA)30 的热稳定性优于 VAE/PAPP30 的测试结果是一致的。

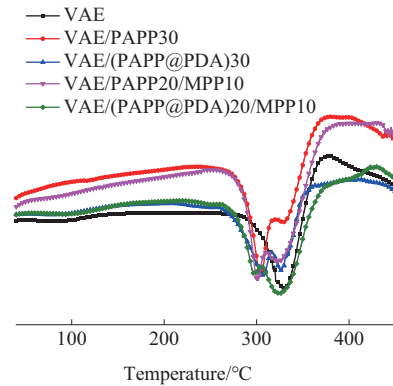


图6 VAE及阻燃VAE涂层的DSC曲线

Fig. 6 DSC curves of VAE and flame retarding VAE coatings

表 5 VAE 及阻燃 VAE 涂层的 DSC 数据

Tab. 5 DSC data of VAE and flame retarding VAE coatings

Samples	$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$
VAE	-942.7
VAE/PAPP30	-329.0
VAE/(PAPP@PDA)30	-819.0
VAE/PAPP20/MPP10	-556.5
VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10	-765.3

Notes: T_g is glass transition temperature; ΔH_m is melt enthalpy.

2.4 阻燃涂层的热释放性能研究

MCC 可以有效预测材料在真实火灾情况中的燃烧行为。MCC 测试结果包括 HRR、PHRR 和 THR,可以用来评估火焰的发展、传播和强度。VAE 涂层和阻燃 VAE 涂层的 HRR 随温度的变化曲线见图 7,相应的数据总结于表 6。

从图 7 和表 6 可知,纯 VAE 涂层在升温过程中,热释放显著,呈现两个热释放峰,这与 TG 曲线对应。第二个热释放峰的峰型更尖锐,并且此时的 PHRR 为 211.3 kW/m²,THR 为 22.8 kJ/g。相比于 VAE 涂层,引入 PAPP 后,PHRR 和 THR 分别下降 6.4% 和 32.0%,并且是两个热释放峰,其中第二个大

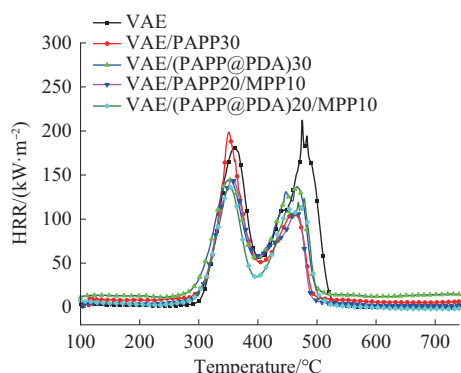


图7 VAE及阻燃VAE涂层的HRR曲线

Fig. 7 HRR curves of VAE and VAE flame retarding coatings

表6 VAE及阻燃VAE涂层的MCC数据

Tab. 6 MCC data of VAE and flame retarding VAE coatings

Samples	PHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (kJ·g ⁻¹)	T _c /°C	HRC/ (J·g ⁻¹)
VAE	211.3	22.8	361.4	212
VAE/PAPP30	197.7	15.5	351.9	191
VAE/(PAPP@PDA)30	144.8	15.1	350.8	163
VAE/PAPP20/MPP10	143.9	15.6	360.2	152
VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10	135.2	14.8	357.2	140

Notes: PHRR is peak heat release rate; THR is total heat release; T_c is the maximum heat release temperature; HRC is heat release capacity.

峰由两个小峰组成,这与TG中第二阶段和第三阶段的降解对应,PHRR和THR的显著下降表明PAPP的引入使得VAE涂层在热冲击过程中可以形成稳定的保护层,从而有效降低热灾害。PAPP@PDA引入后,涂层的PHRR和THR的下降率分别为31.5%和33.8%,相比于使用PAPP下降得更加明显。VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10的THR和PHRR比VAE/PAPP20/MPP10材料分别降低5.1%和6.0%。这可能是由于PAPP被PDA包覆后,在高温区具有更高的成炭性能,从而更有效地阻滞了热量的释放。

另外,从表6可以得知,PAPP@PDA与MPP复合引入后,阻燃涂层的PHRR和THR呈现进一步的下降趋势,下降率分别为36.0%和35.1%,热值释放的显著下降表明更低的火灾风险。值得注意的是,纯VAE材料的两个热释放峰,为前低后高,说明在高温区的热灾害风险更大;而引入阻燃剂体系后,阻燃涂层的两个热释放峰的峰值不仅均有下降,同时趋势为前高后低。一方面,总体第一热释放峰峰值的降低表明材料的热灾害性显著下降;另一方面,两个热释放峰呈现出前高后低的现象,这是由于阻燃体系引入后,良好的成炭性显著地提高了高温区的热稳定性,持续地保护基材,并抑制热量的

持续释放和可燃气体的释放。

2.5 阻燃涂层燃烧后炭层形貌分析

阻燃材料燃烧后炭层的致密程度、厚度以及其他形貌对研究阻燃剂的阻燃机理具有重要的参考价值。由于纯VAE材料燃烧以后,几乎没有炭层形成,因此只对VAE/PAPP30、VAE/(PAPP@PDA)30、VAE/PAPP20/MPP10、VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10这4个阻燃VAE涂层在垂直燃烧测试以后的炭层进行SEM测试。图8是4种阻燃涂层燃烧后炭层的SEM照片(放大500倍)。

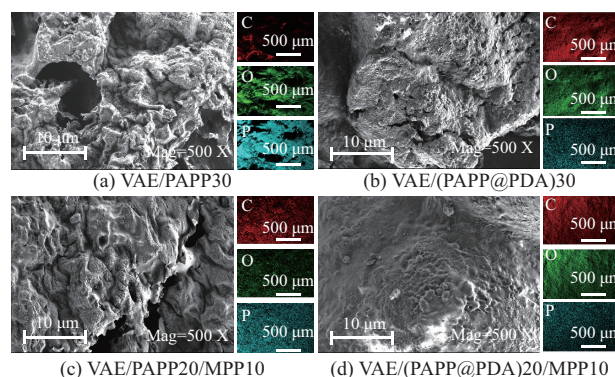


图8 阻燃涂层UL94测试后残炭的SEM照片(×500)

Fig. 8 SEM photos of residual carbon of flame retardant coating after UL94 testing (×500)

纯VAE乳液因燃烧过于剧烈且无法成炭,故无法获得有效的炭层SEM照片。从图8可知,添加30份PAPP后,VAE/PAPP30复合涂层燃烧后虽能形成炭层,但结构疏松、呈片状,且因内部气体逸出而存在大量孔洞,强度较差。相比之下,VAE/(PAPP@PDA)30样品的残炭率显著增加,炭层更为致密,仅存在少量孔洞和裂纹,整体强度明显优于VAE/PAPP30。这也与氧指数测试中,其LOI值进一步提高相对应。

当PAPP和MPP复合体系使用时,炭层的致密程度相比于单独使用PAPP,有了一定的提高,但仍然存在少量的炭层破裂。而VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10燃烧后,炭层表面连续、致密、无显著的孔洞,并且几乎没有断裂部分出现。这表明燃烧形成的致密炭层能有效阻隔热氧传递,从而显著提升了材料的阻燃性能。这一结论与氧指数和垂直燃烧测试的结果相吻合。

2.6 阻燃涂层燃烧后炭层的EDS分析

为深入探究PAPP@PDA在VAE中的阻燃机理,对残炭进行了EDS元素分析,数据见表7。由于纯VAE燃烧后无炭层残留,故未对其进行分析。实

验结果表明,VAE/PAPP30炭层的C、O、P元素质量分数分别为33.2%、21.3%和45.5%,但未检测到N元素。这说明PAPP分子中哌嗪环的N在燃烧时已全部挥发至气相,从而发挥了气相阻燃作用。同时,VAE材料本身不含P元素,炭层中的P元素完全来源于PAPP(其理论P含量为23.48%)。VAE/(PAPP@PDA)30涂层的残炭中出现了N元素,说明PDA中的部分N元素进入凝聚相中,且C元素含量提升,说明更多的C元素被固定在凝聚相,因而残炭率升高,提高了阻燃效果。VAE/PAPP20/MPP10涂层由于引入了高N含量MPP,因而炭层中保留了更多的N元素,同时进一步提升了气相的阻燃效应。VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10涂层相比于VAE/PAPP20/MPP10涂层,其C含量进一步上升,说明PDA包覆PAPP后,因PDA本身的高碳含量,在降解过程中被催化成炭,使得残炭率提高,并形成形貌规整、结构稳定的炭层,有效抑制持续燃烧。

表7 阻燃涂层垂直燃烧后炭层的EDS分析结果(质量分数)

Tab. 7 EDS results of residue of flame retarding coatings after vertical combustion(mass fraction)

Samples	C	N	O	P
VAE/PAPP30	33.2	—	21.3	45.5
VAE/(PAPP@PDA)30	43.1	4.2	18.9	33.8
VAE/PAPP20/MPP10	30.2	18.9	14.9	36.0
VAE/(PAPP@PDA)20/MPP10	38.6	20.3	15.2	25.9

3 结论

(1)通过简单的一步反应,成功合成了PAPP@PDA核-壳结构阻燃剂。基于PDA高碳含量结构,PAPP@PDA核-壳结构阻燃剂具有更高的高温残炭率。

(2)PAPP@PDA引入后,可以显著提高VAE涂层的LOI值和垂直燃烧等级,进一步引入MPP后,阻燃涂层可以达到(1.0 mm) V-0级,并呈现出高达12.2%的残炭率(900℃)。

(3)热释放性能显示,阻燃VAE涂层的PHRR值均有明显下降,并且由于高温区良好的成炭性能,使得第二热释放峰下降趋势更为显著。

(4)PAPP@PDA和MPP引入涂层后,阻燃材料燃烧后形成了稳定且均匀的膨胀炭层,抑制氧气和热量传输,同时炭层中C元素含量更高,说明作为壳

层的PDA增加了炭层的石墨化程度,形成有序的石墨化炭层,提升阻燃效果。

参考文献

- [1] 卓萍,张网,张良,等. 新能源火灾防控技术研究进展[J]. 消防科学与技术,2024,43(5):578-589.
ZHUO Ping, ZHANG Wang, ZHANG Liang, et al. New energy fire prevention and control technology research progress[J]. Fire Science and Technology, 2024, 43(5):578-589.
- [2] CUI Y Y, ZHANG M Y, LI X, et al. A novel flame-retardant polyurethane coating with self-healing function by photothermal conversion[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 240. DOI: 10.1016/j.polyimdegadstab.2025.111499.
- [3] LIAN X Y, JIANG J, HAN J, et al. Comprehensive frontier in bio-based flame-retardant coatings for wood protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2025, 209. DOI: 10.1016/J. PORGCOAT. 2025.109554.
- [4] 王玉婷,邵煜然,杜春贵,等. 水性丙烯酸阻燃涂料的研究进展[J]. 化工新型材料,2024,52(7):30-34,40.
WANG Yuting, SHAO Yuran, DU Chungui, et al. Research progress of waterborne acrylic flame retardant coatings[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(7):30-34, 40.
- [5] LIANG S Y, NEISIUS N M, GAAN S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11):1 642-1 665.
- [6] 陈永明,付振平,郭必泛,等. 防火涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2024, 54(3):54-58, 65.
CHEN Yongming, FU Zhenping, GUO Bifan, et al. Research progress of fire retardant coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2024, 54(3):54-58, 65.
- [7] ZENG Y, WEINELL C E, DAM-JOHANSEN K, et al. Exposure of hydrocarbon intumescent coatings to the UL1709 heating curve and furnace rheology: Effects of zinc borate on char properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135:321-330.
- [8] DU W Z, WANG Y X, WANG L Y, et al. Preparation and performance analysis of an intumescent fire-retardant coating with strong water resistance[J]. Applied Surface Science, 2025, 706. DOI: 10.1016/J. APSUSC.2025.163596.
- [9] YAN L, XU Z S, DENG N. Synthesis of organophosphate-functionalized graphene oxide for enhancing the flame retardancy and smoke suppression properties of transparent fire-retardant coatings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 172. DOI: 10.1016/j.polyimdegadstab.2019.109064.
- [10] MA T T, LI L P, LIU Z Z, et al. A facile strategy to construct vegetable oil-based, fire-retardant, transparent and mussel adhesive intumescent coating for wood substrates[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 154. DOI:10.1016/j.indcrop.2020.112628.

(下转第50页)