维普资讯 http://www.cqvip.com

不同防火助剂体系对水性防火涂料性能的影响

王国建，高堂铃

（同济大学 材料科学与工程学院，上海 200092）

[摘 要]研究了采用含氟乳液作水性防火涂料的成膜物质时，防火助剂体系种类及比例对水性防火涂料性能的影响。实验结果表明采用 MEL-CP 复合发泡体系时，两者比例为 2∶1 时碳质层防火性能最好。聚磷酸铵(APP)-三聚氰胺(MEL)-季戊四醇(PER)和APP-MEL-三聚氰胺磷酸盐(MPP)-PER 两不同防火助剂体系的组分比例分别为1.6∶1∶2和3.2∶1∶1∶4时碳质层的综合性能最好。

[关键词]水性防火涂料；含氟乳液；氯化石蜡；三聚氰胺磷酸盐

Influence of Different Fire Retarding Agent Systems on the Properties of Fire Retardant Coatings

Wang Guojian, Gao Tangling

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this work, fluoride emulsion was used as film forming material. The influence of the proportion of two different fire retarding agent systems(ammonium polyphosphate(APP)-melamine (MEL)-pentaerythritol (PER)and APP-MEL-MPP-PER)on the properties of water-based fire retardant coatings was investigated. The results showed that when MEL and chloroparaffin(CP) were used as compound foaming agent,the optimum ratio was 2∶1. Meanwhile, when the proportion of the two fire retarding agent systems was 1.6∶1∶2 and 3.2∶1∶1∶4 respectively, the coatings perform priority properties.

Keywords: water-based fire retardant coating; fluoride emulsion; chloroparaffin; pentaerythritol phosphate

碳质层的高度与防火性能密切相关，膨胀度高，防火性能好，但要保证碳质层的强度。而强度与碳质层中气孔的疏密有很大关系，所以防火助剂的种类、配比对碳质层的最终结构（包括厚度、致密度、泡孔的大小、均匀程度等）及其整体强度和抗燃气冲击的能力都有着显著的影响。在防火涂料的配方设计过程中，防火助剂种类的选择以及各组分比例的确定是最为关键的问题[1]。本文研究重点集中在复合发泡剂体系及不同防火体系中助剂的配比对涂料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

聚四氟乙烯乳液 FR301B、FR303A：工业级，上海有机氟材料研究所；296D-S 苯丙乳液：工业级，上海巴斯夫分散体有限公司。聚磷酸铵（DP＞1000）：工业级；三聚氰胺磷酸盐：工业级，以上均为山东寿光卫东化工有限公司；三聚氰胺：工业级，山东鲁明化工有限公司；季戊四醇：工业级，湖北宜化化工有限公司；氯烃 70：工业级，上海东明化工有限公司。钛白粉：R-930，产地台湾；高岭土：CKT-1，内蒙古三保高岭土有限公司；硅酸铝纤维：浙江德清国泰耐火保温材料厂。水性分散剂：EFKA-4560，荷兰 EFKA 化学有限公司；水性消泡剂：BYK-019，BYK-032，工业品，德国毕克化学有限公司。

1.2 涂料及其样板的制备

按配方称得防火助剂和填料，初步混合后加入到由分散剂和消泡剂 1 组成的混合溶液当中，经过分散砂磨、三辊机研磨二道工序之后，加入乳液和消泡剂 2，分散砂磨后制得涂料。

[收稿日期] 2006-12-05

[作者简介] 王国建（1953-），博士、教授、博士生导师，副院长；同济大学高分子材料研究所所长，从事水性防火涂料的研究工作。

维普资讯 http://www.cqvip.com

将制得的涂料样品涂刷于钢板（150 mm×70 mm×1 mm）表面。样板置于架子上以 45 度角倾斜晾干，表干后，重新涂刷，至涂层厚度达到 1.5 至 2 mm。。

1.3 耐火性能测试

将样板置于煤气喷灯上方 10 cm 处进行灼烧实验。用热电偶测量钢板背温。用游标卡尺测受火点厚度即碳质层膨胀厚度。

2 结果与讨论

本实验采用基本涂料配方见表 1。

2.1 三聚氰胺-氯化石蜡复合发泡剂体系

实验采用三聚氰胺(不含氯发泡剂)和氯化石蜡(含氯发泡剂)组成复合发泡剂。MEL 分解温度高，作为主发泡剂，氯化石蜡分解温度低，作为辅助发泡剂。MEL 在 250℃之前基本无失重，而氯化石蜡在温度达到 170℃时就开始微量降解反应，生成烯烃等物质，氯化石蜡产生的 HCl 气体密度大于空气，沉积在燃烧物表面，与高能量的 HO·结合生成能量较低的 Cl·与 H_2O（公式 1），将 HO·自由基的链式反应切断（公式 2）[2]，稀释隔绝了新鲜空气，延缓了燃烧速度，减少了可燃性气体的产生。

$$HCl + HO\cdot \rightarrow Cl\cdot + H_2O \quad (1)$$

$$Cl\cdot + RH \rightarrow HCl + R\cdot \quad (2)$$

表 1　防火涂料配方组分　（%）

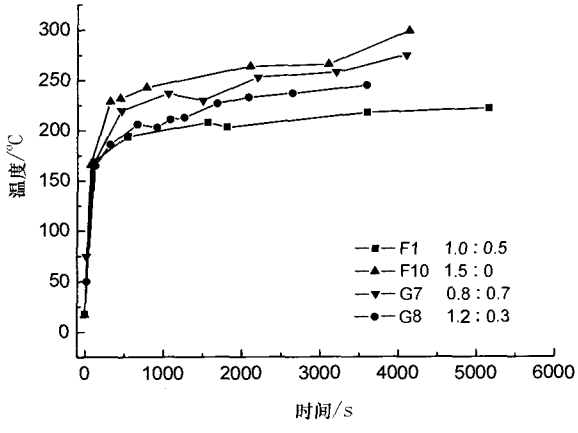
成分	乳液	防火助剂	填料	其他助剂
用量	15～25	35～60	10～26	0.5～5



（a）　（b）　（c）　（d）

（a-F10；b-G7；c-G8；d-F1）

图 1　防火助剂的比例不同对涂料碳层的影响



（三聚氰胺：氯化石蜡）

图 2　复合发泡剂比例对涂料防火性能的影响

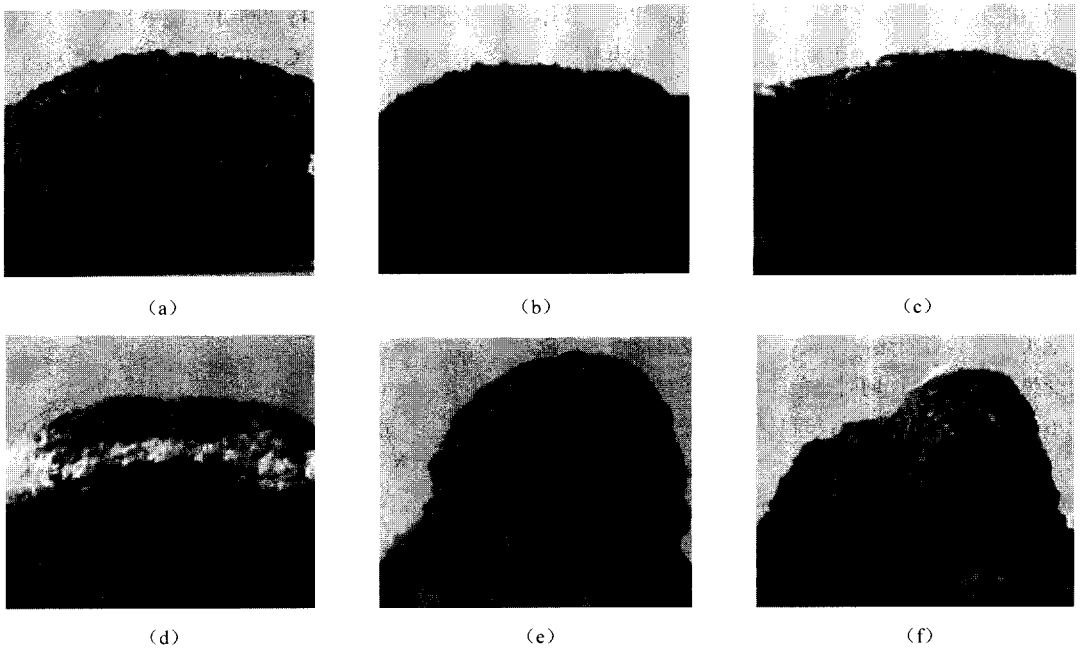
实验结果得知：图 1 中 G8 的碳质层硬度大于 G7 碳质层的硬度，G7 的膨胀倍率却高于 G8，这是由于 G7 的初期发泡剂含量较 G8 高，能够迅速膨胀，导致碳质层疏松，易脱离（图 1b 框内为碳质层断截面），造成 G7 平衡温度反而高于 G8 的结果（图 2）。在耐火性能测试中，不加氯化石蜡的配方 F10，涂层在受热时要花相当长的时间才能开始膨胀，有大量气体从涂层中逸出，造成碳质层上明显的孔洞(见图 1a)。而其他加氯化石蜡的配方，涂层在加热时氯化石蜡分解放出的气体，使已经软化熔融的涂层迅速熔融膨胀，接着脱水成碳催化剂分解释放出游离酸，催化成碳剂脱水碳化，只有少量气体逸出，大部分气体参与了碳质层的膨胀发泡。此时 MEL 分解放出气体，促使膨胀碳质层的最终形成，涂层的逐次发泡功能，对基材提供了更好的保护。也直接增加了涂层的发泡倍率。其耐热平衡温度（约 180～210℃）也大大低于 F10（250～280℃）。膨胀初级阶段，高温下形成的熔体的粘度较大，其粘弹性决定泡孔的结构，此时氯化石蜡的含量要适中，才有利于形成孔径均一、致密的碳质层。膨胀后期，气体的扩散速度对于膨胀程度起到决定性的作用，此时 MEL 的含量要适中，否则产生的气体过多容易吹开已经形成的膨胀碳质层，过少则膨胀不完全。综上所述，结合图 2 看出复合发泡剂的比例为 2∶1 时，涂料碳质层的隔热效果最佳，其次是 G8，两者的平衡温度都较其它比例的配方低。

2.2 APP-MEL-PER 防火体系

在采用复合发泡剂的前提下，实验采用了不同的防火体系，第一种体系是 APP-MEL-PER 体系，并对不同比例配方的性能进行了平行比较。Riva 等对其防火机理进行了深入研究[3,4]。APP

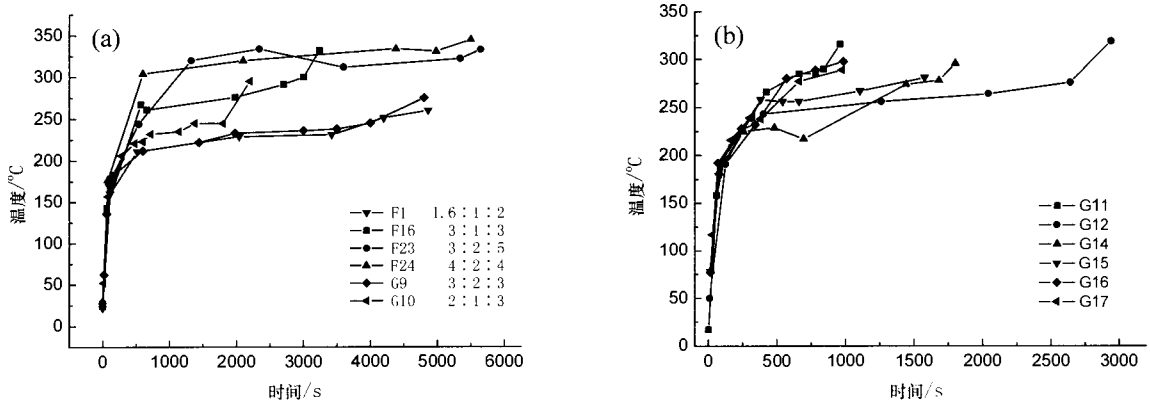
维普资讯 http://www.cqvip.com

首先分解释放出氨气和水并逐步交联形成网络状聚磷酸，同时伴随着部分 APP 链段的降解，生成熔融态的磷酸。此过程中产生的磷的氧化物及磷酸覆盖在基材连同生成的氨气，隔绝稀释空气中的氧，进而起到阻燃作用。在质子催化作用下 PER 发生分子间或分子内的脱水反应，在高温下进一步发生脱氢、碳化、化学键断裂等复杂化学反应，形成不易燃的三维空间结构碳质层的骨架，MEL 分解释放大量的氨气、水蒸气、二氧化碳的释放。此外，在聚磷酸铵质子催化作用下 PER 会和 APP 发生酯化脱水，交联成网络状。随着温度的升高，热分解及脱水脱氢不断进行，体系交联度逐渐提高，在最终形成的碳质层结构中，APP 分解生成的 P-O-P 与 P-N-P 链段充当成碳剂以及成膜物质等体系的交联点。



(a-F1；b-F16；c-F23；d-F24；e-G9；f-G10)

图 3　防火助剂的比例不同对涂料碳质层的影响



(a：APP-MEL-PER；b：APP-MEL-MPP-PER)

图 4　防火助剂比例不同对防火性能的影响

实验结果显示采用 1.6∶1∶2 的比例时膨胀倍率最大，其次为 3∶2∶5 的比例，由此可得这两个配方的防火助剂的比例有效促进了相互间的协调工作。比例为 3∶1∶3 的 F16 配方，由于发泡剂的含量过少，不能使碳质层充分发泡，膨胀倍数不高，但是碳质层硬度很大。结合图 4a 所示 F16 的平衡温度（250℃）高于膨胀倍数最高的 F1（200℃），却低于膨胀倍数高于自身的 F23、F24（300℃）两个配方，这时碳质层的致密程度占主导，使膨胀度不高的 F16 仍能对钢结构起到一定的保护作用。由图 3 比较得 a、b、c 的碳质层较致密，d、e、f 的碳质层较疏松。如图 4a 所示，F1 和 G9 的温度曲线在升温开始后的前 4250 秒时间段内几乎重叠，应该是由于这两个配方的 APP 与 MEL 的比例相近（分别是 1.6 和 1.5）的原因造成的。但是

维普资讯 http://www.cqvip.com

升温后期G9的升温速度要快于F1，这是由于F1的成碳剂多，在同等条件下，能够形成充分得厚度的碳质层骨架。因此在该膨胀体系中APP与MEL的比例对于碳质层结构的影响占主导，决定其最初的隔热状况，当膨胀趋于稳定时，PER的含量起了主导作用。综合来讲，采用APP-MEL-PER防火体系的时候，三者比例为1.6∶1∶2时碳质层的综合性能最好。

2.3 APP-MEL-MPP-PER防火体系

本实验采用的另外一个防火体系是APP-MEL-MPP-PER体系，由于成碳剂的用量不能少，否则形成碳质层骨架物不够。因此，通过改变APP、MEL、MPP三者的比例，来找寻该体系的最佳的比例（见表2）。三聚氰胺磷酸盐（MPP）具有较高的熔点，其分子同时含有三聚氰胺组份与聚磷酸成份，结构式如图5所示[5]。MPP在受热时，因磷酸与三聚氰胺分子中三嗪环的相互作用，在膨胀涂料中起着催化剂和发泡剂的双重作用，经脱水、脱氨而缩合成热稳定性很高的(PNO)x，类似交联型无机聚合物，这类物质具有隔热、隔氧、不易燃烧的特点，可以减轻基材遭受热和氧的作用，同时也能降低材料的热裂解速度，减轻可燃性小分子的挥发，对基材起到保护作用[6]。

图6所示G14的碳质层硬度小于G12与G11，而G12与G11的碳质层硬度相近。利用涂-4粘度计测量发现（见表2），MPP在三者中的比例为最大时（如G13、G17）涂料的粘度非常大，这是由于MPP在水中的溶解度极低造成的，可通过再次加入一定量的分散剂降低它的粘度（如G17）。G13的碳质层膨胀度低，表面凹凸不平（见图6c），膨胀状况不良。结合图4b，观察到受热后的前250秒内，几种配方的升温状况基本一样，接下来的升温状况有不同程度的变化。G14温度可降至210℃，但是其温度变化的起伏较大，后期的升温速率变得很高，不利于防火保护。G12相对比较稳定，平衡温度约250℃，且在这个温度大约能保持2000秒，能够长期充分发挥对基材的保护作用。G11、G15、G17升温至大概1100秒时即出现出较高的升温趋势（其中G11、G17不含有APP或MEL），这表明，虽然MPP同时含有MEL与APP的成份，但是并不能完全取代MEL或APP而起到同样的作用。综上所述，当该防火体系中助剂得比例为G12配方所采用的1.6∶0.5∶0.5∶2时，碳质层的综合性能最好。

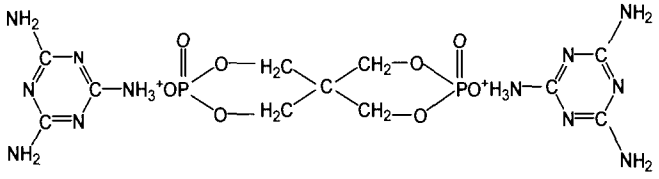
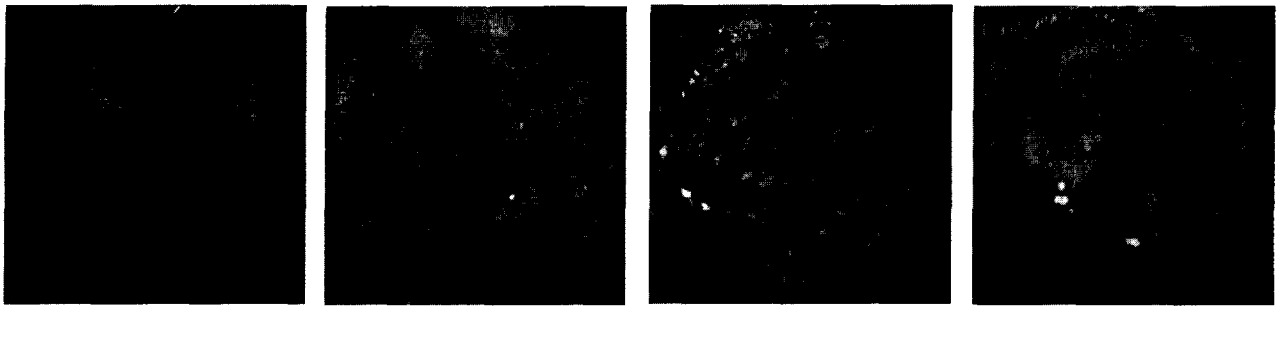


图5 MPP结构式



G11 G12 G13 G14

(a-G11；b-G12；c-G13；d-G14)

图6 不同比例防火助剂对防火性能的影响

表2 防火助剂比例不同对涂料性能的影响

涂料类型	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17
APP	1.6	1.6	0	0.8	1	0.6	1
MEL	0	0.5	1	1	1	1	0
MPP	1	0.5	1.6	0.8	0.6	1	1.6
PER	2	2	2	2	2	2	2
粘度/(Pa·s)	61	60	>300	35	48	53	23

（下转第92页）

维普资讯 http://www.cqvip.com

始出现蒸馏现象。菜油分解产生粗油、水和气体。粗油色深褐，侧视之具有荧光色彩，与矿物油类似，极易燃烧。将粗油进行漂洗(除去不纯物质)后，进行分级蒸馏分别制成精制汽油、灯油和柴油等。从菜油中提炼之精制汽油无色，气味与汽油相若，比重（0.790）较普通汽油略大（当时的亚细亚火油公司生产的壳牌汽油之比重为0.754），虽然其燃烧热量较之从石油中炼制的汽油热量略低，但足以代替普通汽油使用。从菜油中提炼之精制汽油含有较多易挥发物，若继续对其进行分级蒸馏，提炼出一部分溶剂汽油，则余下之汽油成分与从石油中提炼出来的汽油类似，可供内燃机使用。

综上所述，顾毓珍先生是我国生物燃料研究领域的开创者之一，同时也是我国化工实业开发研究的早期研究人员，为我国油脂化学和化学工程学的创立和发展作出了不可磨灭的贡献。1988年为纪念我国化工先驱顾毓珍教授，顾先生的学生、亲友和有关社会团体在清华大学设立了“顾毓珍奖学金”。

参考文献

[1]黄泽全．有利环保可再生，生物燃料异军突起[N]．人民日报，2004年12月16日，第七版．

[2]顾毓珍．液体燃料[M]．正中书局，1936．

[3]顾毓珍．中国十年来之油脂工业[J]．化学，1943．

[4]顾毓珍．非常时期之汽油问题[J]．东方杂志，1938，35（9）：23-28．

[5]中国第二历史档案馆液体燃料管理委员会档案，全宗号829，案卷号242．

[6]J.H. Perry．Chemical Engineers Handbook (3rd. Edition)[M]．McGraWhill Book Comp．Inc.，1950．

[7]顾毓珍．化学工程丛书.湍流传热导论[M]．上海：上海科学技术出版社，1964．

[8]中国第二历史档案馆液体燃料管理委员会档案，全宗号829，案卷号1700．

[9]顾毓珍、郑粟铭．菜子油制造汽油试验第一次报告[J]．工业中心月刊，1935，4(1)：64-69．

[10]吴志华．抗战时期国民政府汽油问题及其解决[J]．甘肃社会科学，2003，3：135-138．

[11]顾毓珍．植物油的压榨[J]．化学工程，1937，4：15-20；1938，5:47-52，69-73；1940，7:1-4，23-25；1941，8：1-4．

[12]顾毓珍，郑粟铭．菜子油制造汽油之研究[J]．化学工程，1936，3:348-353．

（本文文献格式：侯怡敏．留美化工专家顾毓珍教授与生物燃料研究[J]．广东化工，2007，34(2)：90-92）

（上接第18页）

3 结论

(1)采用APP-MEL-PER防火体系时，最初APP与MEL的比例对于碳质层结构的影响占主导，决定其最初的隔热状况，当膨胀趋于稳定时，PER的含量起了主导作用。三者比例采用1.6:1:2时涂料膨胀倍率最大，碳质层的综合性能较好。

(2)采用APP-MEL-MPP-PER防火体系时，因为MPP的加入，涂料的粘度因其含量的增多而变大，而且涂层的表面变得十分光滑、致密，当组分比例为3.2∶1∶1∶4时，碳质层平衡温度约250℃，持续大约2000秒，碳质层的综合性能较好。

(3)采用复合发泡剂体系时，膨胀初级阶段，高温下形成的熔体的粘弹性决定泡孔的结构，此时适量的CP有利于形成致密的碳质层。膨胀后期，MEL分解产生的气体的扩散速度对于膨胀程度起到决定作用，产生的气体过多容易吹毁已经形成的膨胀碳质层，过少则膨胀不完全。MEL与CP的比例为2∶1时，涂料碳质层的综合性能较好。

参考文献

[1]王国建，刘琳．建筑涂料与涂装[M]．北京：中国轻工业出版社，2002，333-342．

[2]洪啸吟，冯汉保．涂料化学[M]．北京：科学出版社．1997，274-278．

[2]Liu Yuan，Wang Qi．Catalytic action of phospho-tungstic acid in the synthesis of melamine salts of pentaerythritol phosphate and their synergistic effects in flame retarded polypropylene[J]．polymer degradation and stability，2006，91(10)：2513-2519．

[3]Riva A，Camino G，Fomperie L. Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions [J] .Polymer Degradation and Stability，2003，82：341-346.

[4]Baljinder K Kandola，Richard Horrocks A.Complex char formation in flame-retarded fiber-intumescent combinations- Ⅱ Thermal analytical studies[J].Polymer Degradation and Stability，1996，54：289-303.

[5]Liu Yuan，Wang Qi.Catalytic action of phospho-tungstic acid in the synthesis of melamine salts of pentaerythritol phosphate and their synergistic effects in flame retarded polypropylene [J] .Polymer Degradation and Stability，2006，91(10)：2513-2519.

[6]莫羡忠，廖正福，甘春芳．三聚氰胺磷酸盐的制备及其在膨胀型防火涂层中的应用[J]．功能材料，2004，35（1）：1725-1727

（本文文献格式：王国建，高堂铃．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(2)：15-18．）

欢迎投稿、欢迎刊登广告

《广东化工》杂志网在线投稿：http://www.gdchem.com，电子邮箱：gdcic200@163.com