

# 膨胀型防火涂料研究进展

宋晚晖 刘新予 李阳 左勋港 黄晓平 戴孝宗

## 一、前言

火灾是当今世界上常发性灾害中发生频率较高的一种灾害,随着经济和城市建设的发展,火灾的危害性更显著。在世界各国的火灾事故中,建筑物火灾居于首位;为减少人们在火灾中的危险,建筑业中最简便且最有效的一项安全措施就是采用功能型涂料——防火涂料;防火涂料除具备普通涂料装饰、防腐作用外,还具有使被保护基材着火难,遇火后蔓延慢,产烟率低等功能,从而为扑救初始火灾和人员的撤离赢得时间。

### 1、防火涂料的发展历史

世界上第一种防火涂料问世于1924年,这是一类以石棉、氟化钠、立德粉和高岭土等为主要原料的非膨胀型防火涂料。随着阻燃技术的发展和防火、安全性能要求的提高,防火涂料从非膨胀型发展到膨胀型,1937年, Tramm 等第一次提出以磷酸二铵为催化剂,二氰二铵为膨胀发泡剂,甲醛为碳化剂的膨胀型防火涂料;1948年, Jones、Juda 和 Soll 提出了由多聚甲醛、磷酸铵、尿素、淀粉为主要成份的典型膨胀型防火涂料;此后 Nielson 对其作了改进,用难溶性的聚磷酸胺代替了可溶的磷酸一铵或磷酸二铵,提高其耐水性;1953年, Jones、Juda 和 Altman 发现了磷酸蜜胺盐在高温时(750℃)的碳化阻燃特性,提出含磷酸蜜胺的膨胀型防火涂料;1965年美国 Monsanto 公司和 Vandersall 实验室将聚磷酸胺(APP)引入防火涂料配方当中,形成了磷酸一铵、二铵,磷酸蜜胺和聚磷酸胺三大膨胀型防火涂料体系。目前膨胀型防火涂料的防火性能及理化性能都有了很大的提高,防火助剂的品种、性能也日益加强,还研制出了自膨胀化合物,如硝基苯胺硫酸盐和磺胺等。

我国的防火涂料研究起步较晚,但发展速度很快,随着国家建设部对建筑涂料使用规范的建立,为具有节能、低污染、高性能防火涂料的发展提供了契机。

### 2、防火涂料的分类

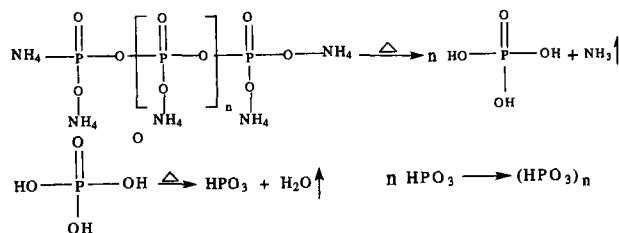
防火涂料品种繁多,依其防火机理的不同可分为非膨胀型与膨胀型两类;依其涂层厚度可分为厚型、薄型以及超薄型三类。

非膨胀型防火涂料由难燃性树脂、阻燃剂、防火填料等配制而成;可用无机盐类制成粘合剂,配合云母、硼化物之类的无机盐,也可用含卤素的热塑性树脂掺入卤化物和锑白粉等加工而成。这种涂料靠其本身的难燃性或不燃性来达到阻燃目的,燃烧时形成的保护层比较薄,隔热较差,只能抗瞬时的高温 and 火焰;且涂层较厚。

膨胀型防火涂料是以高分子聚合物为基料,添加发泡剂、脱水成炭催化剂、炭化剂等防火组分,涂层在火焰和高温下可膨胀炭化形成均匀而致密的蜂窝状或海绵状炭质泡沫层,该泡沫层是原来涂膜厚度的几十倍甚至上百倍,能很好地隔绝氧气和热的传导;而且涂层一般较薄,有利于满足装饰要求。从阻燃效果、装饰效果及经济成本角度考虑,膨胀型防火涂料应用得更为广泛。

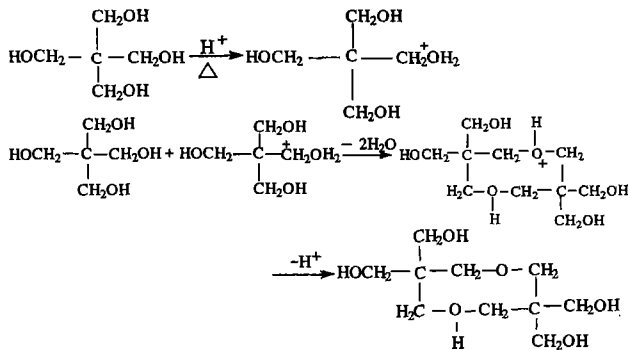
## 二、膨胀型防火涂料防火机理

膨胀型防火涂料平常保持普通涂膜状态,遇火时,涂层发生软化熔融,膨胀形成海绵状或蜂窝状炭化层。膨胀型防火涂料是由成炭剂、脱水剂以及发泡剂组成的磷-氮-碳的防火膨胀体系,该膨胀阻燃体系形成泡沫炭化层的主要反应机理如下:

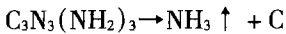


1、脱水成炭催化剂(以聚磷酸铵为例)受热分解生成酸

2、多羟基的炭化剂(以季戊四醇为例)在酸的催化下脱水分解成炭



3、基料中的树脂受热熔融并在发泡剂(以三聚氰胺为例)的作用下膨胀发泡,同时进一步形成炭化层



三聚氰胺(MEL)放出的氨气将碳质层吹起,形成膨胀多微孔泡沫碳层,如图1。

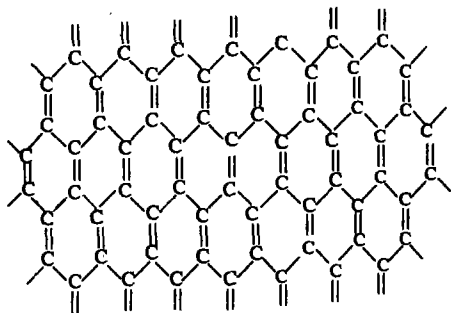


图1 膨胀多微孔泡沫碳层

涂层膨胀后形成的多孔泡沫炭层的厚度  $\tau$  要比膨胀前的厚度大几十倍至一百多倍,有时甚至达 200 倍;此外,一般涂层的导热系数  $\lambda$  值约为  $1.163 \times 10^{-4} \sim 8.14 \times 10^{-4} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ,而泡沫炭化层的  $\lambda$  值却小得多,接近气体  $\lambda$  值  $2.326 \times 10^{-5} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ;从热传导公式:  $Q = A * \lambda * \Delta t / \tau$  ( $A$ : 传热面积,  $\lambda$ : 传热介质的导热系数,  $\tau$ : 传热距离,即涂层厚度,  $Q$ : 传热的热量)可知膨胀炭层  $Q$  值要减小几十倍至上百倍从而有效的阻止了外部热源向被保护基材的传递;另外涂层在膨胀发泡时,发生吸热反应,消耗大量热量,降低了体系的温度;生成的不燃性气体,使可燃性气体的浓度降低,并有效地隔绝氧气,从而最大限度使被保护基材受到防火隔热阻燃的保护。

### 三、膨胀型防火涂料原料的选择

在建筑业中,膨胀型防火涂料必须具备足够的装饰功能,同时还必须在遇火达到一定温度时

迅速膨胀形成多孔性海绵状炭化层以保护底层基质。通常成炭剂、脱水成炭催化剂、发泡剂构成为膨胀型防火涂料的主要成份——防火助剂,其含量要足够大,才能形成一定厚度的发泡炭质层,为了具有好的防火效果,防火助剂的用量占总量的 60% ~ 70%,脱水成炭催化剂、成炭剂、发泡剂之间的比例应适当。

#### 1、防火助剂的选择

##### (1)成炭剂

成炭剂是涂层在高温下形成不易燃三维空间结构的发泡炭化层的物质基础,对发泡炭化层起着骨架作用。成炭剂结构通常为多官能醇,其有效性取决于它的羟基数以及含碳量:羟基含量决定它的脱水速度和发泡速度,含碳量决定了它的炭化速度。一般选择含碳量高的多官能醇作为成炭剂,如:淀粉、糊精、甘露醇、山梨醇、季戊四醇和它的二聚物、三聚物等。多官能醇在加热条件下与特定的无机酸反应生成磷酸酯,这一反应过程是吸热过程,并且无易燃性物质的生成,同时产生的可燃性气体量减小,控制了火焰的燃烧;另外,形成泡沫炭化层骨架的成炭剂必须比成炭催化剂具备更高的热稳定性能。

##### (2)脱水成炭催化剂

脱水成炭催化剂的主要作用是控制涂层的热分解进程,使涂层有机物脱水,形成不燃性炭质三维空间结构,减少热分解时可燃性焦油、醛、酮的产生;促进产生不燃性气体反应的发生,同时阻止放热量大的炭氧化反应。常用的脱水成炭催化剂有磷酸二

氢胺、磷酸氢二铵、磷酸聚氰胺、多聚磷酸铵等。催化剂必须有较高的含磷量，并且脱水成炭催化剂必须在低于成炭剂分解温度时分解生成磷酸。

### (3) 发泡剂

发泡剂遇火达一定温度时分解并释放出可燃性气体如氨气、水、二氧化碳、卤化氢等，使涂层在达到软化点的条件下发泡膨胀形成海绵状炭质层。发泡剂的分解温度决定了它适用的场所，如果发泡剂的分解温度比脱水成炭催化剂低得多，分解产生的气体就会在涂层成炭之前逸出，不能起到膨胀发泡作用；如果发泡剂的分解温度比脱水成炭催化剂高得多，则分解产生的气体会将已形成的炭化层顶起吹掉，也不能形成良好的泡沫炭化层。因此，对不同的脱水成炭催化剂和成炭剂要采用与之相适应的发泡剂。常用的发泡剂有尿素、三聚氰胺、亚胺脲、双氰胺、碳酸铵、磷酸铵盐等。

为了在较大温度范围内释放出可燃性气体和延长释放气体时间，达到满意的发泡效果，可采用两种或多种发泡剂组合使用，如采用含氯与含磷化合物混配，可以从固相到气相广泛抑制燃烧的进程，而且由于氯、磷两元素产生协同效应，燃烧时生成密度大于空气的气体化合物  $PCl_3$ 、 $POCl_3$  等，在基质的表面形成较均匀的覆盖层使空气与可燃物隔离，抑制或阻止燃烧的进程；如三聚氰胺（分解温度  $250^\circ\text{C}$ ）和氯化石蜡（分解温度为  $190^\circ\text{C}$ ）配合使用。

### 2、基体树脂的选择

基体树脂应具备以下几方面性质：(1) 基料的软化温度和分解温度低于膨胀体系（成炭剂、脱水成炭催化剂、发泡剂）的活化温度；(2) 热活化状态下，对膨胀泡沫层的稳定存在有贡献；(3) 遇火时，自身不燃烧且能自熄；(4) 具有良好的理化性能，能将涂料中的各种组分粘合在一起，并与被保护基体产生优良的粘接性。

常用的膨胀型防火涂料基料有：丙烯酸树脂、氯化橡胶、高氯化聚乙烯(HCPE)树脂、改

性 HCPE 树脂、醇酸树脂等。以丙烯酸树脂为基料的防火涂料炭化层坚固致密，防火性能最好；以不易燃的氯化石蜡作为增韧剂获得的改性 HCPE 作为基料改善了 HCPE 涂层的脆性，理化性能良好；氯化橡胶涂膜在  $130^\circ\text{C}$  热分解，在  $200^\circ\text{C}$  即完全炭化，并且氯化橡胶也可以作为发泡剂和成炭剂，防火效果较好；涂料行业中由于氨基树脂本身耐候性差、抗老化性不理想，且硬度大、较脆，不能直接作为基料树脂，可用异丙醇对其进行改性，使氨基树脂部分醚化，增加它在水中的溶解度以易于调节树脂溶液的粘度，改善漆膜的流平性和外观；也可在氨基树脂中添加乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)，改善涂层的耐水性、炭层致密性及硬度。

### 四、新型防火涂料

随着高分子材料科学的发展，防火涂料在合成技术、基料选择等方面也获得了新的契机。采用 UV 固化树脂作为基料是目前膨胀型防火涂料研究的新热点，具有高固化速度、节能、环保等一系列优点；但 UV 固化树脂一般易燃，因此需有合适的阻燃剂来获得阻燃性。由 HEMA、 $N_3P_3Cl_6$  及丙醇反应而得带有活性基团的 HPCP，该化合物在  $207 \sim 216\text{nm}$  间有吸收，能被 UV 辐射固化，且在遇火燃烧过程中发生膨胀，具有良好的阻燃防火性能。

微胶囊技术应用于防火涂料，即在基料树脂形成的胶囊中包入膨胀型防火助剂，可以有效地改善涂层的耐水性等物理性能，并提高其防火阻燃性能；尤其是防火助剂中选择水溶性较大的原料时，效果极其明显。

“特种涂料实验室”已研制出多种防火涂料并成功实现产业化；经过与国内外多家企业的竞标，产品已在厦门太古飞机维修中心、柯达工程二期、厦门麦德隆、漳州灿坤生产基地等大型大跨度钢结构建筑中使用，其主要性能指标均达到国内同类产品的领先水平。

(作者单位：厦门大学化学化工学院、厦门太平公司特种涂料联合实验室)

