

XXKB 85-3

防火涂料 信息工艺资料汇编

北京航空材料研究所

新材料 新工艺 信息快报编辑部
新技术 新产品

一九八五年八月

说



0431484

明

为了配合“防火涂料”的研制，编写了“防火涂料信息工艺资料汇编”。在编写过程和内容中参考和引用了部分国内外刊物和作者发表的资料，由于篇幅所限，未一一列出，仅向有关单位和作者表示感谢。水平有限，错误难免，欢迎指正。

1
TQ630

编者

1985.6.19.

一 前言	1
二 可燃物的燃烧和防火机理	2
三 防火涂料的分类及概述	6
(一)膨胀型防火涂料	6
(二)非膨胀型防火涂料	9
四 发展中的新型防火涂料	12
(一)聚偏氯乙烯共聚物乳液为基的膨胀型防火涂料	12
(二)改性氨基膨胀型防火涂料	15
(三)丙烯酸乳胶膨胀型防火涂料	23
(四)水性耐热涂料	26
(五)氮化物为基的无机耐火涂料	30
(六)HD无机防火涂料	33
五 国内防火涂料的防火性能	38
六 防火涂料的性能评价和防火性能的试验方法	42
七 几点看法	54
八 防火涂料文摘	55

防火涂料信息工艺资料汇编

杨大灼

一 前言

防火涂料又称阻燃或延燃涂料，涂覆在可燃性材料的表面和普通油漆一样，具有装饰作用。当火灾发生时，它能提高材料的耐火能力，能减缓火焰蔓延传播速度，控制火势发展，赢得消防人员救灾和人们安全疏散的时间，有助于保护生命和财产。好的防火涂料，具有一定的抗烧性，对基材起到保护的效果。

国外防火涂料的专门研究，开始于第二次世界大战，六十年代以来，美、英、西德、日本等工业发达的国家都广泛的研究与应用在公用建筑、高层建筑和火灾危险大的厂房仓库，涂刷防火涂料已成为一项重要防火措施，并且日趋发展为电力电缆防火的一个重要手段，到七十年代有突飞猛进的发展，目前，品种很多，应用的范围也较广泛，当前抛售于市场上有能耐 1200°C 以上高温且兼具有防火、防油、防盐水、防锈耐酸、碱等性能的无机涂料。日本还研制出耐 4000°C 树脂，美国报导了一种三聚氰胺和五个无机物所生成的聚合物，能耐 7000°C ，用作宇宙飞船外用涂料。为了防止铁加热到 538°C 以上失去它的结构特点，最近AVCO公司发明了两罐装的无溶剂环氧树脂作为基料的膨胀型防火涂料（难燃剂中含有胺的固化剂），称之为CHARTEX — 59。解

决了铁的热恶化问题，该涂料的耐候性、耐久性很好，作为石油厂等工业用防火涂料，有可能进入涂料市场。

我国自五十年代末，也开始了这方面的研究工作，至六十年代也生产过几种防火涂料，但防火性能差，不能达到防火的要求。七十年代我国的耐热防火涂料也有较快的发展，先后研制出耐 1200°C 一小时的202[#]耐高温涂料，和短期耐温达 3000°C 的HD无机防火涂料。八十年代初，已开展了以电缆防火为主的防火涂料的研究，取得了较好的成绩。防火涂料已引起了有关部门的关注，并迫切要求研究出防火效能高，有较好的理化机械性能的新型防火涂料，以满足“四化”建设的要求。

本文将对防火涂料的防火机理、防火涂料的分类，特别是对膨胀型防火涂料的配方、性能、应用情况分别进行论述；对无机防火涂料的发展情况和防火涂料的性能评价有关试验方法也作了介绍；并推荐了有关防火涂料的专利文摘。

三 可燃物的燃烧和防火机理

可燃物的燃烧，是碰到火源，使可燃性底材热分解。开始是产生分解气体，然后该分解气体与分解残留物进行氧化反应，分别进行有焰燃烧和无焰燃烧。燃烧产生的热又进一步使与底材的热分解有关的燃烧渐渐地扩展下去。可燃物的燃烧形式如图1所示。要防止燃烧，只要与之相反地切断这些循环。即切断供热和切断供氧。

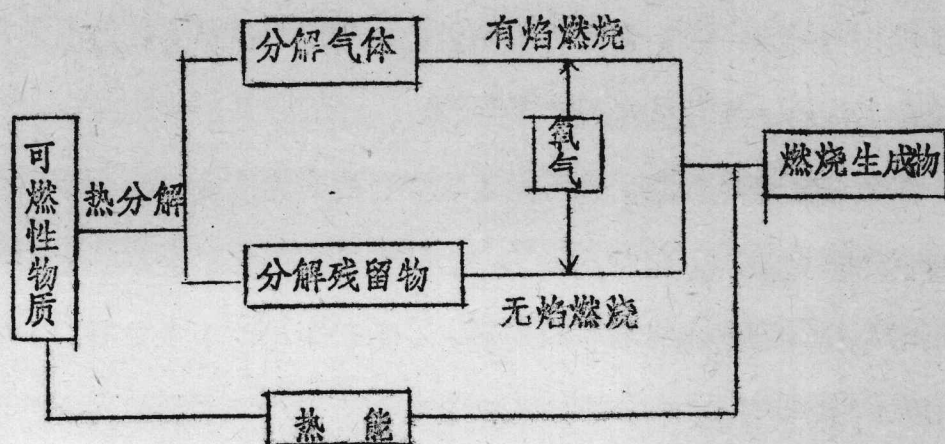


图1 可燃物质的燃烧形式

因此，防火涂料的功能就是底材与火源之间形成一层具有防燃性漆膜。

防火机理的基本作用如下：

1. 隔热漆膜的形成：（防止热向底材的移动）

热的传导用下式表示：

$$Q = A \cdot \lambda \cdot \Delta t / L$$

式中：Q—移动的热量；

A—传热面积；

λ —传热介质的导热系数；

Δt —传热介质两侧的温差；

L—传热距离（漆膜厚度）。

发泡型防火涂料，其漆膜发泡至100~150倍，因此L值大，移到底材表面的热量，只有通常漆膜的 $\frac{1}{100} \sim \frac{1}{150}$ 。而且发泡漆

膜含有不燃性气体的许多气泡的集合体上升，使它的 λ 值差不多与气体相等，即 0.02 千卡/克分子·小时· $^{\circ}\text{C}$ 。一般漆膜的 λ 值为 $0.1 \sim 0.7$ 千卡/克分子·小时· $^{\circ}\text{C}$ 。因此，与一般漆膜比较，发泡漆膜的 Q 值变得更小，隔热效果就显著提高，就能抑制底材表面温度的上升。发泡涂料的作用就是使热量向底材移动要化时间，非常有效地推迟底材的着火，使火源变小，在短时间内消失，而制止了火灾。

2. 有焰燃烧的防止

(1) 用不燃性气体稀释可燃性气体

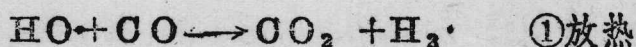
这是用不燃性气体把底材的热分解产生的可燃气体稀释到燃烧浓度以下的防火方法。产生的不燃性气体有水蒸汽、二氧化碳、氨、氯化氢、溴化氢和氯气等。还有含有以下防焰剂物质，如氯化铵、磷酸铵、碳酸铵和有机卤素化合物等。

(2) 利用吸热反应

这方法是将氢氧化铵加热而脱水分解，此时发生强烈的吸热反应，而抑制了温度的上升。氢氧化铵含有 35% 左右的结晶水，在 200°C 以下时，该结晶水是稳定的，但在 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间，就激烈地脱水分解，放出水分。此时由于蒸发潜热而使温度下降，放出的水蒸汽稀释了可燃性气体，起到了防火效果。

(3) 阻止发火反应的链锁反应

因为分解气体的燃烧反应是游离基反应，用卤素来阻止链锁反应是防火的一种方法。用溴来阻止链锁反应的机理如下。



在反应①中，发生了氢，被用于反应②，在反应②形成HO·又在反应①中起作用。要抑制这反应，必须降低H和HO·的浓度。在此，溴起作用，特别是与反应性能高的HO·游离基起反应，防止了燃烧反应。



在此，HO·消除了，产生了不活泼的Br·和R·，使链锁反应停止了。把由于热分解而生成卤化氢，用作为难燃剂。而通常用氯化物和溴化物。卤素的难燃效果的顺序是HBr > HCl > HF。这是由于C—X的解离能的差别的结果。卤素中的F和I与碳的结合强度F比I强，难燃性的能力都少，难燃剂中的卤素原子的位置效应顺序是3级 > 2级 > 1级。

3. 底材表面的熔融覆盖

这是在发火点以下的温度时，底材熔融了，由于覆盖了底材表面，防止放出可燃性气体的一种方法。通常用硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，硼砂十硼酸 (H_3BO_3)，硼酸锌，硼酸十磷酸氢铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)。

4. 热分解阶段的化学反应的改变

在可燃物的热分解反应中，CO、CO₂等是难以生成的，碳容易生成，产生了碳膜遮盖并断开了氧气，减少了可燃气体的放出，防止了

燃烧。作为难燃剂的有尿素、胍盐、磷酸一铵、磷酸二铵等。磷的难燃机理可用纤维素的难燃性来解释：



反应中纤维素发生脱水反应，形成碳化层，防止产生CO和CO₂，的碳化层物理地遮断了氧气，发挥了难燃效果。磷的作用是用来形成发泡性防火涂料的碳化层。

5. 形成隔离层

热分解生成的碳化物，加热到600℃，进行无焰燃烧。要防止无焰燃烧，就要把碳化层表面与氧遮断。通常用磷酸铵、磷酸二铵、硼酸等。

三 防火涂料的分类及概述

防火涂料按漆膜在火灾时，由于受热的变化情况，可分为膨胀型（又称发泡型）和非膨胀型（又称非发泡型）两大类。前者通常是难燃性的，后者分为难燃性涂料（有机）和不燃性涂料（无机）。

（一）膨胀型防火涂料

膨胀型防火涂料在平时与普通漆膜一样，但在火灾时，由于受热，在涂面周围的漆膜，发泡成几十倍（有时达100倍以上）在被涂面和火源之间，形成海绵状的碳化层，防止了对底材的热传导。同时，产生了不燃性气体，能显著推迟可燃性底材的燃烧。因此，防火性能取决于发泡层的隔热效果的大小。形成发泡层的机理为：

- (1)由于火源的热，漆膜表面变成熔融膜；
- (2)发泡剂热分解而产生不燃性气体，使漆膜膨胀；
- (3)含磷酸的催化剂分解温度比碳化剂更低，其分解时产生磷酸，由于磷酸使碳化剂脱水碳化。

用于膨胀型防火涂料的材料，从功能上大致可分为三种组分：

碳化剂

它能在涂层热分解时变成碳源，使发泡碳化层均匀。一般包括碳氢化合物（如碳粉、糊精、砂糖），多元醇（如季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇），树脂状物质（如尿醛树脂、三聚氰胺树脂、三聚氰胺甲醛树脂、醋酸乙烯、聚氨酯树脂、环氧树脂等）。

发泡剂

它是使泡沫扩张的气体来源，可使碳在所需温度下膨胀，不应在太低温度下分解，否则在形成碳前生成挥发物质逸出。倘若发泡剂分解温度太高，碳会在基体面上搓起来，或被吹去，一般发泡剂包括磷酸铵，聚磷酸铵，双氰胺、尿素、三聚氰胺，氯化石蜡（70%）。几种常用发泡剂的性能见表1。发泡剂的化合作用，决定于多元醇与催化剂。

催化剂

它的功能是分解，放出酸而使泡沫脱水，最后生成一层泡沫状碳。这种泡沫必须有很好的附着力，不会被发生火灾时形成的应力及气流所带走。其分解温度应比碳化物低，一般磷酸、磷酸铵、磷酸三聚氰胺都可使用。

- (1) 由于火源的热，漆膜表面变成熔融膜；
- (2) 发泡剂热分解而产生不燃性气体，使漆膜膨胀；
- (3) 含磷酸的催化剂分解温度比碳化剂更低，其分解时产生磷酸，由于磷酸使碳化剂脱水碳化。

用于膨胀型防火涂料的材料，从功能上大致可分为三种组分：

碳化剂

它能在涂层热分解时变成碳源，使发泡碳化层均匀。一般包括碳氢化合物（如碳粉、糊精、砂糖），多元醇（如季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇），树脂状物质（如尿醛树脂、三聚氰胺树脂、三聚氰胺甲醛树脂、醋酸乙烯、聚氨酯树脂、环氧树脂等）。

发泡剂

它是使泡沫扩张的气体来源，可使碳在所需温度下膨胀，不应在太低温度下分解，否则在形成碳前生成挥发物质逸出。倘若发泡剂分解温度太高，碳会在基体面上搓起来，或被吹去，一般发泡剂包括磷酸铵，聚磷酸铵，双氰胺、尿素、三聚氰胺，氯化石蜡（70%）。几种常用发泡剂的性能见表1。发泡剂的化合作用，决定于多元醇与催化剂。

催化剂

它的功能是分解，放出酸而使泡沫脱水，最后生成一层泡沫状碳。这种泡沫必须有很好的附着力，不会被发生火灾时形成的应力及气流所带走。其分解温度应比碳化物低，一般磷酸、磷酸铵、磷酸三聚氰胺都可使用。

色品种，因膨胀涂料可以罩上正常装饰面漆，而对防火性能的影响并不显著。

(二) 非膨胀型防火涂料

1. 难燃性防火涂料——漆膜本身是难燃性，具有自消火性。

(1) 乳胶涂料——在醋酸乙烯乳液、氯乙烯乳液、丙烯酸乳液等难燃性基料中加入较多的无机颜料的涂料（内墙和建筑物外用），本身就是具有难燃性的。

(2) 含难燃剂的防火涂料——最常用的防火涂料，大多是用卤素使其基料难燃化，再加难燃助剂。

下面列举几种基料：

① 干性油+氯化石蜡、氯化橡胶；

② 氯化橡胶；

③ 氯化醇酸树脂；

④ 氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂；

⑤ 醇酸树脂的多氯化物（氯化石蜡、氯化萘）；

⑥ 含溴树脂（四溴苯酐的醇酸树脂，用含溴增塑剂的乙烯树脂，五溴苯酚的酚醛树脂）。

难燃助剂与磷酸难燃剂和卤素系难燃剂并用可提高难燃效果。主要使用无机物。用于涂料的助剂有如下几种：

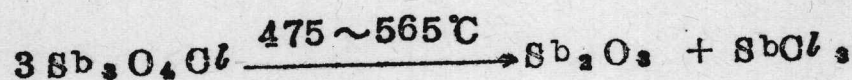
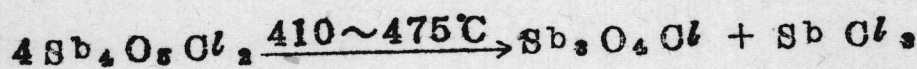
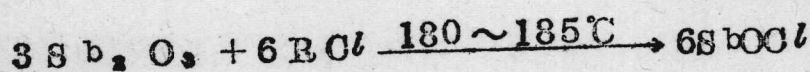
① 锑系：三氧化锑；

② 硼系：硼砂、硼酸锌、偏硼酸钡；

③铝系：氢氧化铝；

④锑系：氧化锑。

三氧化锑——卤化物在加热时反应如下：



SbCl_3 和 SbBr_3 有挥发性和反应性，在固相中促进了卤素的移动和碳化物的生成。在气相中，由于捕捉游离基，所以表现出消焰效果。

由于三氧化锑不活泼，单独用没有难燃效果，与卤素并用起了显著地提高难燃化的作用，因此，三氧化锑的存在不降低其防火性，而能减少卤素的用量。

以环氧树脂为例： Br (50%) + Sb_2O_3 (3%) 与单用 Br (13~15%) 的效果一样。

硼酸锌在低于 480°F 时，结晶水能保留，在聚酯树脂中，用卤素作难燃剂，它作为氧化锑的代用物，是有效的。最近，在三氧化锑代用方面，正在研究用磷酸钛 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)。在不饱和聚酯涂料中，要引入卤素，是用四溴苯酐代替苯酐。在环氧树脂中要引入卤素，是用四溴双酚代替双酚A。

这些难燃性涂料的防火性能，因其发泡性不好，可燃物的难燃化也难。但它的耐水性、耐药品性等漆膜性能方面都是好的。

2. 不燃性无机涂料

在无机基料中，加入无机颜料是完全不燃性涂料。最近研究的这种涂料，除有涂料各种性质外，它与有机涂料比较具有如下优点：

- ①完全不燃，没有烟和分解气体产生；
- ②耐热性好；
- ③表面硬度高；
- ④耐候性突出。

但是，操作有些复杂，施工困难，与底漆附着性、漆膜的柔韧性也有些问题。这些新型无机涂料的工业化问题是无机基料的固化方法。关于固化时需要的特殊添加剂、固化条件、加热条件等的研究工作正在进行。无机涂料的分类如表2所示：

无机涂料	把纯无机聚合物作为粘结剂	碱金属硅系无机涂料
		硅胶无机涂料
	把主链是碳以外的无机聚合物作为粘结剂	酸性金属磷酸盐系无机涂料
		硅系无机涂料
	把介于无机有机之间的聚合物作为粘结剂	钛酸盐系无机涂料
		现在能用于涂料的 还没有研制的

表2 无机涂料的分类

四、发展中的新型防火涂料

(一) 聚偏氯乙烯共聚物乳液为基的膨胀型防火涂料

英国 Bader 公司研制的一种以聚偏氯乙烯共聚物乳液为基料的新型防火涂料，它能以较低的涂层重量阻止火焰的蔓延，同时在配方中不含可燃性溶剂，在制造和储存过程中可避免引起火灾。原材料成本比氧化锑涂料低得多。漆膜具有优良的耐水和擦洗性能，施工方便，擦洗容易以及快干等优点。涂料的配方列于表 3。按干漆膜重量计的数量为：

碳化剂	1 5.0 %
发泡剂	2 2.5 %
催化剂	3 7.5 %

配方中所选催化剂为 Phaschek P/30 (多磷酸铵)，它既能起催化作用，又具固有的水不溶性。碳化剂为细粉级的季戊四醇。

Polidene 33-061 是 Scott Bader 公司生产的聚偏氯乙烯乳液，在配方中它既能起基料的作用，又能起发泡剂作用，加热时能放出氯气。Omga BLP 2 (碳酸钙) 作为辅助的发泡剂，它能在稀酸存在下提供 CO_2 的来源。

所有不作成膜材料的固体份均计入表 3 中的临界颜料体积浓度内。多磷酸铵在此配方中不计入任何颜料值。Polidene 基料 (1.612) 及 Phoschek P/30 (1.484) 的折光指数可作为依据。

膨胀型涂料的效果随临界颜料体积浓度的增加而提高。在配方中保

持75%的水平认为是适宜的。

上述配方的性能见表4。从所得结果表明，此配方是完全稳定的，但在配方中加入合适的防霉剂，如Nuodex 321E (Durham Raw Materials 公司生产)，可有效地预防贮存期间的粘度下降。

表3 聚偏氯乙烯共聚物乳液为基的膨胀型

防火涂料配方(磅)

水	227.1
Orotan 731(10%溶液)(Lenning chemicals)	5.6
Calgon S(10%溶液)(Albright & Wilson)	5.6
Natrosol 250 HHR (2%溶液)(Hercules Powder)	78.1
Foamaster 44 (Nopco Hess)	1.0
Omya BLP 2 (Croxtan & Garry)	30.2
季戊四醇(细粉级)(ICI Nobel Division)	39.4
Phoschek P/30 (Monsanto chemicals)	223.6
Kronos RA 61 (Kronos Titanium Pigments)	135.0
研磨到海氏刮板细度为5~6级，再加入Polidene 33-061 (Scott Bader)	187.5
丁基卡必醇醋酸酯(Union Carbide)	15.1
0.880 氨	1.8
	1000.0
固体份	60%
临界颜料体积浓度	75%
颜基比	4.6:1
每加仑重量	13.3磅

粘度

Ferranti -- shirley 剪切速率, 69.9 秒^{-1}	610 厘泊
Ferranti -- shirley 剪切速率, 55.1 秒^{-1}	205 厘泊
PH	8.85
耐擦洗性	>2750 次
试验方法:	漆膜涂于玻璃板上, 厚0.010 吋, 试验前于 20℃干燥24小时。
试验条件:	水洗, 300克负荷
遮盖力	优良, 干燥涂层重量380克/米 ²
流动性	优

试 验 结 果

试验按英国标准 476, 第一部分, 1953, 第2段进行(材料火焰试验的表面速度)。

按上配方制得的涂料已用于Cellotex 纤维板,干膜重量380克/米²,按规范进行了试验,涂料为一级,即表面火焰蔓延极慢。六块样板的试验结果完全一致,其实际值示于表5。

获得的平均最高膨胀值为0.10吋。