

# 复合氢氧化铝-季戊四醇的制备及其应用研究

刘婷婷, 乔建江\*

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

**摘要:**通过异丙醇铝水解制备了高耐水性、高阻燃性的复合氢氧化铝-季戊四醇(ATH-PER),考察了水解温度、反应时间对复合产物溶解度和高温残重率的影响,利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和综合热分析仪(TG)对样品的微观形貌、表面元素组成以及热分解行为的变化情况进行探究,并对复合ATH-PER在膨胀型防火涂料中的应用进行了研究。结果表明,制备复合ATH-PER的最佳水解温度为70℃,反应时间为2 h。ATH-PER在20℃下溶解度为1.946 g/(100 mL水),较无包覆PER降低74.8%;高温残重率提升至44.69%。复合后ATH-PER表面粗糙,出现质量分数为5.52%的Al元素,C、O元素质量分数降低。将ATH-PER应用于膨胀型防火涂料中,浸水24 h后涂料炭层膨胀倍率为7.88,为改性前的368.2%,具有更加优异的耐水及耐火性能。

**关键词:**季戊四醇(PER);氢氧化铝(ATH);复合改性;疏水;膨胀型防火涂料

中图分类号:TQ637.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0155-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.035

## Study on preparation and application of compound aluminum hydroxide-pentaerythritol

LIU Ting-ting, QIAO Jian-jiang\*

(School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Through the hydrolysis of aluminum isopropoxide, compound aluminum hydroxide-pentaerythritol (ATH-PER) with high water resistance and high flame retardancy is prepared. The effects of hydrolysis temperature and reaction time on the solubility and high temperature residual weight of compound products are studied. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and thermal gravimetric analyzer (TG) are used to explore the changes of microstructure, surface element composition and thermal decomposition behavior of samples. And the application of compound ATH-PER in the intumescent fire-retardant coatings are also studied. The results show that the optimum hydrolysis temperature and reaction time are 70℃ and 2 h, respectively for the prepared compound ATH-PER. The solubility of ATH-PER is 1.946 g/100 mL water at 20℃, which is 74.8% lower than that of uncoated PER, and the rate of high temperature residual weight is raised to 44.69%. After compounding, ATH-PER exhibits a rough surface on which 5.52 wt% Al element appears and the concentrations of carbon and oxygen drop. As ATH-PER is applied into intumescent fire-retardant coatings, the expansion ratio of carbon layer in coatings after soaking for 24 h is 7.88, which is 368.2% higher than before compounding, showing excellent water resistance and fire resistance.

**Key words:** pentaerythritol; aluminum hydroxide; compound modification; hydrophobic; intumescent fire-retardant coatings

季戊四醇(PER)作为一种性能优异且价格低廉的高效成炭剂,广泛应用于膨胀型防火涂料中,是其核心成分之一<sup>[1-2]</sup>。PER在高温下能与膨胀阻燃体系中的酸源反应,酯化脱水成炭,并与气源协同作用,形成具有一定强度和隔热能力的膨胀炭层,发挥阻燃作用<sup>[3-5]</sup>,是该领域的研究热点之一。目前,PER的应用中所面临的主要问题是其耐水性较差<sup>[6]</sup>,严重影响了膨胀阻燃体系的阻燃持久性。

近年来,改善膨胀型阻燃体系的耐水性逐渐成

为增强膨体系阻燃持久性研究的重要思路。Wang等<sup>[7]</sup>选用可膨胀石墨,Oliwa等<sup>[8]</sup>选用双季戊四醇代替PER,提高了材料的耐水性。Dzulkaflı等<sup>[9]</sup>将10%的滑石粉添加至膨胀阻燃体系中,体系呈现出较高的耐水性。Yew等<sup>[10]</sup>选用鸡蛋壳作生物填料以改善体系耐水性。Wang等<sup>[11]</sup>将同时含有PER和三嗪结构的新型成炭剂(PEPAPC)加入到阻燃聚丙烯中,产品炭层质量和耐水性得到提高。尽管上述方法改善了体系耐水性,但替代产品价格昂贵或

收稿日期:2018-01-23;修回日期:2018-07-03

作者简介:刘婷婷(1993-),女,硕士研究生,主要从事化工、阻燃剂及防火涂料的研究,tina46\_lt@126.com;乔建江(1966-),男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事化工、防火防爆等研究,通讯联系人,jjqiao@ecust.edu.cn。

制备工艺复杂。作为应用最广泛的成炭剂之一<sup>[12]</sup>, 探究经济高效的 PER 表面改性方法具有重要的实际意义和应用价值。

无机阻燃添加剂氢氧化铝(ATH)具有优异的耐水性能,广泛应用于各类阻燃材料中<sup>[13-14]</sup>,可通过异丙醇铝水解制得,其水解过程具有作用条件温和、工艺要求简便以及环境友好等显著优势。

笔者通过水解异丙醇铝,使得 ATH-PER 复合一体化,提高 PER 的耐水性能。研究了水解温度和反应时间对改性效果的影响,并对复合产物在膨胀型防火涂料中的应用进行了进一步的探究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与药品

季戊四醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产;异丙醇铝,试剂级,上海阿达玛斯试剂有限公司生产;乙醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产;聚磷酸铵,聚合度 $\geq 1\ 000$ ,上海笛柏生物科技有限公司生产;三聚氰胺,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;二氧化钛,化学纯,上海润捷化学试剂有限公司生产;苯丙乳液,固含量 40%~50%,亿丰化工有限公司生产。

### 1.2 仪器与设备

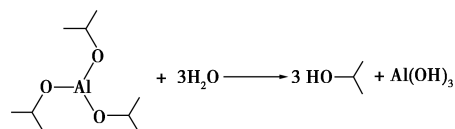
恒温循环槽,MP-10C 型,上海一恒科学仪器有限公司生产;顶置式搅拌器:WB2000-M、WIGGENS 型;高速台式离心机,TGL-16C 型,上海安亭科学仪器有限公司生产;循环水真空泵,SHZ-III 型,上海亚荣生化仪器厂生产;电热鼓风干燥箱,DHG-9070A 型,上海一恒科学仪器有限公司生产;电子天平,AL104 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;扫描电子显微镜,JSM-6360LV 型,日本电子公司生产;

能谱仪,Falio 60S 型,美国伊达克斯有限公司生产;综合热分析仪,HCT-3 型,北京恒久科学仪器厂生产。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 复合 ATH-PER 的制备

称取 3.2 g 异丙醇铝,溶于 50 mL 乙醇中,备用。另取 20 g PER 及 120 mL 乙醇加入到带有冷凝回流装置的三口烧瓶中,于设定温度下在水浴槽中预热 10 min,再加入上述异丙醇铝-乙醇溶液,搅拌分散 20 min。随后向体系中滴加 3 g 去离子水(高于水解所需水量理论值),反应至设定时间后(默认为 1.5 h),将产品抽滤、干燥,得到复合 ATH-PER。异丙醇铝水解反应方程式如下:



#### 1.3.2 反应工艺条件的确定

通过单因素实验考察了水解温度、反应时间等因素对异丙醇铝水解情况以及 ATH-PER 复合程度的影响,反应条件的选取情况如表 1 所示。

表 1 反应条件的选取

序号	1	2	3	4	5	6	7
水解温度/°C	30	40	50	60	70	80	90
反应时间/h	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5

#### 1.3.3 复合 ATH-PER 溶解度的测定

称取 10 g 样品于 200 mL 烧杯中,向其中加入 100 mL 去离子水,于 25°C 恒温条件下分散 30 min。离心分离后取上层清液 10 mL 于干燥称量瓶中,烘干、称重,由烘干前后称量瓶的质量变化计算样品在 25°C 下水中的溶解度。

(上接第 154 页)

- [14] Caballero J A, Front R, Marcilla A, et al. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 1997, 40(97): 433-450.
- [15] Alvarez J, Amutio M, Lopez G, et al. Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor [J]. *Fuel*, 2015, 159: 810-818.
- [16] Bakel A J, Philp R P. The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1): 353-367.
- [17] Fullana A, Conesa J A, Font R, et al. Pyrolysis of sewage sludge: Nitrogenated compounds and pretreatment effects [J]. *Journal of Ana-*

*lytical & Applied Pyrolysis*, 2003, 68-69: 561-575.

- [18] Cao J P, Xiao X B, Zhang S Y, et al. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 2009.
- [19] Ren Q. NO and NO precursors from co-pyrolysis of biomass and sludge [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 112(2): 997-1002.
- [20] 王爽,王谦,徐姗楠,等.海藻热解生物油的成分分析[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(17): 204-211.
- [21] 黄鑫,曹景沛,王敬贤,等.污水污泥快速热解过程中氮迁移规律研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(1): 176-181. ■

### 1.3.4 复合 ATH-PER 热性质的检验

称取 2~4 mg 样品于坩埚中,采用综合热分析仪探究样品的热分解行为。实验初始温度为室温,终止温度为 800℃,升温速率为 10℃/min,气氛为氮气, N<sub>2</sub> 气体流速为 50 mL/min。

### 1.3.5 微观形貌及元素组成的测定

利用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)及 Falion 60S 型能谱仪(EDS)考察 PER 及复合 ATH-PER 的表面形貌与元素组成。

### 1.3.6 复合 ATH-PER 的应用研究

将复合 ATH-PER 代替 PER 加入到膨胀型防火涂料中,涂料配方如表 2 所示。根据 GB/T 1733—1993《漆膜耐水性测定法》和 GB/T 15442.2—1995《饰面型防火涂料防火性能分级及试验方法 大板燃烧法》检验防火涂料耐水性能和阻燃性能。

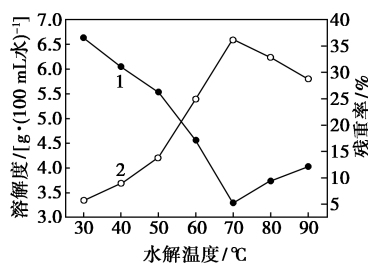
表 2 膨胀型防火涂料配方 w%

成分	配方 1	配方 2	成分	配方 1	配方 2
苯丙乳液	25	25	MEL	12	12
APP	20	20	二氧化钛	6	6
PER	8	空白	水	26	26
ATH-PER	空白	8	添加剂	适量	适量

## 2 结果与讨论

### 2.1 水解温度的影响

不同水解温度下复合 ATH-PER 溶解度和残重率的变化情况如图 1 所示。



1—溶解度;2—残重率

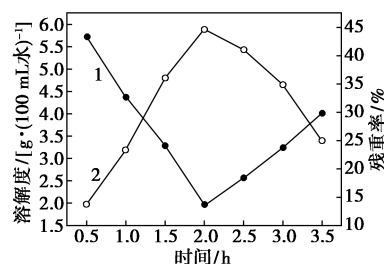
图 1 水解温度对 ATH-PER 溶解度和残重率的影响

从图 1 中可以看出,随着水解温度的升高,复合产物的溶解度呈现出先减小后缓慢升高的趋势,当水解温度为 70℃ 时,复合产物的溶解度最低,为 3.286 g/(100 mL 水)。另外,水解温度的增加使得产物残重率呈现出先增高后降低的趋势,水解温度为 70℃ 时,残重率为 36.26%,热稳定性较好。

上述结果表明,异丙醇铝对 PER 的水解包覆存在最佳的水解温度。异丙醇铝水解并在 PER 表面形成 ATH 包覆的过程,是一个物理化学过程,也是一个同时受热力学和动力学控制的过程。温度升高有利于降低液体的黏度、增加分子的动能和促进分子的传质,同时也有利于提升异丙醇铝水解速率的提升,促进 ATH 在 PER 表面形成更加充分的包覆。另一方面,ATH 的包覆过程是一个能量降低的过程,升高温度有利于脱附进程,降低包覆层的稳定性并促进其在液相中的分散。正是由于这样 2 种相反作用的影响,导致复合 ATH-PER 制备的最佳水解温度为 70℃。

### 2.2 反应时间的影响

不同反应时间下复合 ATH-PER 溶解度和残重率的变化情况如图 2 所示。



1—溶解度;2—残重率

图 2 反应时间对 ATH-PER 溶解度和残重率的影响

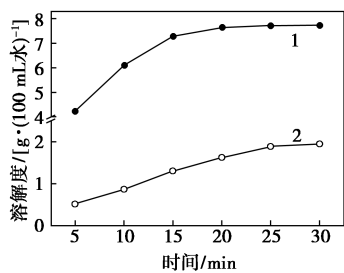
从图 2 中可以看出,随着反应时间的增加,复合产物的溶解度呈现出先减小后升高的趋势,当反应时间为 2 h 时,复合产物的溶解度最低,为 1.946 g/(100 mL 水)。另外,反应时间的增加使得产物残重率呈现出先增高后降低的趋势,反应时间为 2 h 时,残重率为 44.69%,热稳定性较好。

上述结果表明,异丙醇铝对 PER 的水解包覆存在最佳的反应时间。当反应时间较短时,延长反应时间有利于异丙醇铝充分水解,同时水解产物 ATH 在液相中的扩散及其在 PER 表面的包覆均为动力学过程,延长反应时间有利于 ATH 与 PER 的接触与结合。当反应时间过长时,ATH 包覆层的稳定性将会受到体系扰动的影响,长时间的扰动容易使包覆层破裂或脱落。因此,复合 ATH-PER 制备的最佳反应时间为 2 h。

### 2.3 复合 ATH-PER 的耐水性分析

通过溶解度测试,进一步探究了最佳工艺条件下(水解温度为 70℃,反应时间为 2 h)制得的复合 ATH-PER 在 25℃ 下水中的溶解度随时间的变化,

结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,PER 对水的亲和力极好,能够快速溶解,在 15 min 左右趋于溶解平衡,30 min 时溶解度为 7.728 g/(100 mL 水)。而表面包覆了难溶性 ATH 的复合产物则呈现出较好的耐水性能,ATH-PER 溶解度随时间缓慢上升,在 25 min 左右趋于溶解平衡,30 min 时溶解度为 1.946 g/(100 mL 水),较无包覆 PER 降低 74.8%,耐水性能改善效果显著。

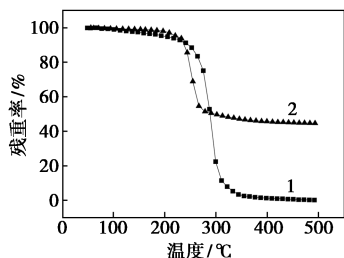


1—PER;2—ATH-PER

图 3 PER 与 ATH-PER 的溶解度随时间变化曲线

### 2.4 复合 ATH-PER 的热性质分析

PER 与复合 ATH-PER 的热重分析曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,PER 在 220℃ 左右开始快速分解,500℃ 时残重率几乎为零,大部分 PER 在热解过程中分解成为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 而逸散损失。复合 ATH-PER 同样在 220℃ 左右分解,但 500℃ 时残重率高达 44.69%,高温残重率及热稳定性显著提高。这是由于 ATH 在热解过程中不仅生成了耐高温的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,同时其自身呈现一定的酸性(H<sub>3</sub>AlO<sub>3</sub>),能够协助 PER 脱水成炭,提高其残重率和阻燃性。

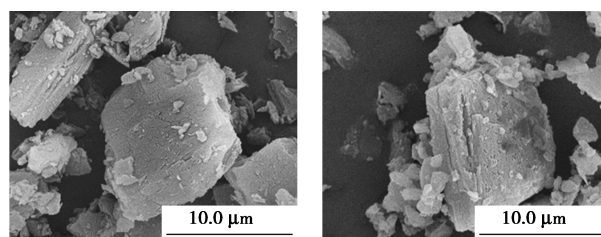


1—PER;2—ATH-PER

图 4 PER 与 ATH-PER 的 TG 变化曲线

### 2.5 SEM-EDS 检测结果的分析研究

PER 与复合 ATH-PER 在 5 000 倍放大条件下得到的 SEM 图谱如图 5 所示。通过对比图 5(a)、图 5(b)可以看出,ATH-PER 的表面更加粗糙,这是由于 ATH 在 PER 表面驻留并形成包裹所导致。



(a)PER

(b)ATH-PER

图 5 PER 和 ATH-PER 的 SEM 图谱

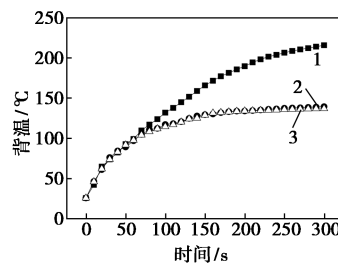
PER 与复合 ATH-PER 的 EDS 分析结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,相较于 PER,复合 ATH-PER 表面出现了质量分数为 5.52% 的 Al 元素,说明水解产物 ATH 的成功驻留。

表 3 PER 和 ATH-PER 的 EDS 分析结果

样品	C 元素 质量分数/%	O 元素 质量分数/%	Al 元素 质量分数/%
PER	49.44	50.56	0
ATH-PER	46.49	47.99	5.52

### 2.6 复合 ATH-PER 在防火涂料中的应用研究

空白钢板、涂敷常规防火涂料以及涂敷应用复合 ATH-PER 防火涂料的样板背温随受热时间的变化曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,未涂敷防火涂料时,样板背温快速上升,导热性强,无法阻挡热量传递,300 s 时背温达到 215.7℃。涂敷防火涂料后,在受热 60 s 之前样板背温与未涂覆样板基本一致,60 s 后,由于生成膨胀炭层,同时产生不燃性气体(CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等)延缓火焰及热量的传递,具有较好的阻燃性能,样板背温趋于平稳。300 s 时,采用 PER 和复合 ATH-PER 防火涂料的样板背温分别为 139.5℃ 和 137℃,较未涂敷试样降低 35.3% 和 36.5%,呈现出极佳的阻燃隔热性。



1—空白;2—PER;3—ATH-PER

图 6 背温随受热时间变化曲线

经过 24 h 浸水后,涂敷常规防火涂料以及应用复合 ATH-PER 防火涂料的样板背温随受热时间的变化曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,浸水

24 h后,涂敷常规防火涂料的样板背温持续上升,涂料应用效果显著降低。300 s时,样板背温为194.2℃。这是由于成炭剂PER具有极强的水溶性,遇水流失,导致炭层质量严重降低。而应用复合ATH-PER防火涂料,在受热300 s时,样板背温为146.2℃,低于常规防火涂料24.7%,呈现出了优异的耐水性能和阻燃持久性。

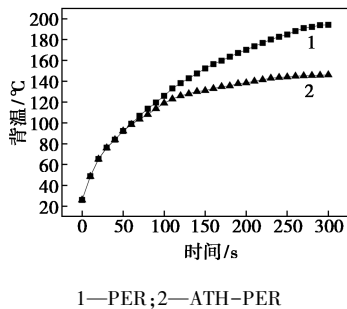


图7 浸水24 h后背温随受热时间变化曲线

对比2种涂料在浸水前后的炭层膨胀倍率可以发现,浸水前,炭层在受热后的膨胀倍率分别达到16.9和17,均具有较好的阻燃隔热性能。浸水后,常规防火涂料的炭层膨胀倍率仅为2.14,PER流失严重;而应用复合ATH-PER的防火涂料膨胀倍率为7.88,为前者的368.2%,具有更加优异的耐水性能和耐火性能,显著提高了防火涂料的阻燃持久性。

### 3 结论

(1)复合ATH-PER具有优异的耐水性能,复合反应过程具有条件温和、工艺简便以及环境友好等优势。

(2)异丙醇铝水解包覆改性PER的最佳水解温度为70℃,最佳反应时间为2 h。复合ATH-PER在25℃下溶解度为1.946 g/(100 mL水),较无包覆PER降低74.8%;高温残重率提升至44.69%。

(3)SEM-EDS检测结果显示,复合产物表面粗糙,出现质量分数为5.52%的Al元素,ATH在PER表面形成了有效包覆。

(4)复合ATH-PER显著提高了膨胀型防火涂料的阻燃持久性,24 h浸水后炭层膨胀倍率为7.88,为改性前的368.2%,具有更加优异的耐水性能和耐火性能。

### 参考文献

[1] Bourbigot S, Bras M L, Delobel R, *et al.* XPS study of an intumescent coating. II. Application to the ammonium

- polyphosphate/pentaerythritol/ethylene terpolymer fire retardant system with and without synergistic agent[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 120(1): 15-29.
- [2] Arabasadi Z, Khorasani M, Akhlaghi S, *et al.* Prediction and optimization of fireproofing properties of intumescent flame retardant coatings using artificial intelligence techniques[J]. *Fire Safety Journal*, 2013, 61(5): 193-199.
- [3] Delobel R, Bras M L, Ouassou N, *et al.* Thermal behaviours of ammonium polyphosphate-pentaerythritol and ammonium pyrophosphate-pentaerythritol intumescent additives in polypropylene formulations[J]. *Journal of Fire Sciences*, 1990, 8(2): 85-108.
- [4] Andersson A, Lundmark S, Maurer F H J. Evaluation and characterization of ammonium polyphosphate-pentaerythritol-based systems for intumescent coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(2): 748-753.
- [5] Zybina O A, Varlamov A V, Chernova N S, *et al.* On the role and transformations of components of intumescent fire-retardant paint-and-varnish formulations in the course of thermolysis[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82(9): 1542-1546.
- [6] Tang Q B, Wang B B, Tang G, *et al.* Preparation of microcapsulated ammonium polyphosphate, pentaerythritol with glycidyl methacrylate, butyl methacrylate and their synergistic flame-retardancy for ethylene vinyl acetate copolymer[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(1): 73-82.
- [7] Wang Z Y, Han E H, Ke W. Influence of expandable graphite on fire resistance and water resistance of flame-retardant coatings[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(5): 2237-2253.
- [8] Oliwa R, Heneczowski M, Oleksy M, *et al.* Epoxy composites of reduced flammability[J]. *Composites Part B Engineering*, 2016, 95: 1-8.
- [9] Dzulkaflil H H, Ahmad F, Ullah S, *et al.* Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 146(15): 350-361.
- [10] Yew M C, Sulong N H R, Yew M K, *et al.* Eggshells: A novel bio-filler for intumescent flame-retardant coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 81: 116-124.
- [11] Wang W, Wen P Y, Zhan J, *et al.* Synthesis of a novel charring agent containing pentaerythritol and triazine structure and its intumescent flame retardant performance for polypropylene[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2017, 144: 454-463.
- [12] Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2016, 34(2): 120-163.
- [13] Chang W Y, Pan Y W, Chuang C N, *et al.* Fabrication and characterization of waterborne polyurethane (WPU) with aluminum trihydroxide (ATH) and mica as flame retardants[J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22(12): 243.
- [14] Sonnier R, Viretto A, Dumazert L, *et al.* Fire retardant benefits of combining aluminum hydroxide and silica in ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2016, 128: 228-236. ■