

科研与开发

MoO₃ 与可膨胀石墨改性聚磷酸铵/ 季戊四醇/三聚氰胺防火涂料研究

李国新^{1,2}, 梁国正¹, 杨秦莉², 何廷树², 伍勇华^{1,2}

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072;

2. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要:采用 MoO₃、可膨胀石墨(EG)和 MoO₃/EG 对 APP/PER/MEL 膨胀防火涂料进行改性, 制备成改性涂料, 运用隔热性能分析和热重分析(TGA)测试改性涂料的耐火极限和残碳率。结合扫描电镜分析结果, 探讨 MoO₃、EG 和 MoO₃/EG 对涂料耐火性能提高的途径分别为: MoO₃ 通过与 APP/PER/MEL 涂料体系作用提高了涂料残碳率; EG 通过自身膨胀产生“蠕虫”结构显著改善了碳层结构; 而 MoO₃/EG 则通过 MoO₃ 和 EG 各自的作用, 产生了明显的协同增效效果。

关键词: MoO₃; 可膨胀石墨(EG); 膨胀防火涂料

中图分类号: TQ628.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)08-0028-04

Study on APP/PER/MEL flame retardant coating modified by MoO₃ and expandable graphite

LI Guo-xin^{1,2}, LIANG Guo-zheng¹, YANG Qin-li², HE Ting-shu², WU Yong-hua^{1,2}

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. College of Material Science and Technology, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: MoO₃, expandable graphite (EG) and MoO₃/EG were added to APP/PER/MEL coating to get MoO₃, EG and MoO₃/EG modified flame retardant coatings. The fire endurance and the char formation rate of the modified coatings are studied by the insulation and thermo-gravimetric analysis (TGA). Combined with SEM analysis, the results obtained from insulation and TGA indicated that the causes of prolongation of fire endurance after adding MoO₃, EG, MoO₃/EG in APP/PER/MEL coating were that MoO₃ increased the char formation rate through reacting with APP/PER/MEL coating, EG improved the microcosmic structure of residual char through expanding and forming worm-like structure by itself, and MoO₃/EG got good synergistic effect through respective function of MoO₃ and EG.

Key words: MoO₃; expandable graphite (EG); intumescent flame retardant coating

防火涂料也称为阻燃涂料^[1], 膨胀型防火涂料是该涂料中的一种主要类型, 其受热而膨胀, 延滞热量向基材的蔓延, 可为灭火赢得时间。目前以聚磷酸铵(APP)/季戊四醇(PER)/三聚氰胺(MEL)为膨胀阻燃体系(IFR)的膨胀型防火涂料已被广泛应用于钢结构和木结构的防火处理, 该体系主要是依靠IFR的热分解和IFR通过酯化反应和脱水碳化反应生成膨胀碳层而达到阻燃和隔热^[2]。但因该阻燃体系具有残碳率低、耐高温氧化性差等缺点, 近年来常采用可膨胀石墨(EG)对其进行改性^[3-4]。因为EG的协同作用仅能使膨胀碳层高度增加和导热系数降

低, 而并不能在空气气氛下显著地提高残碳率^[3], 所以容易导致形成的碳层疏松易破裂, 最终影响EG协同性能的发挥。

为了进一步改善APP/PER/MEL涂料的性能, 笔者选择了MoO₃这种可较大幅度提高残碳率的协同增效材料^[5], 复配EG对APP/PER/MEL涂料进行研究。并在此基础上运用隔热性能分析、热重分析(TGA)和扫描电镜分析(SEM)等方法, 研究向APP/PER/MEL涂料体系中掺入一定量的MoO₃、EG和MoO₃/EG对防火涂料耐火极限、残碳率、残碳物微观形貌的影响。

收稿日期: 2006-05-07

基金项目: 陕西省教育厅专项课题(05JK234)

作者简介: 李国新(1975-), 男, 博士生, 讲师, 主要研究方向为高分子建筑材料, liguoxin0315@126.com, 13572113139; 梁国正(1961-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料及复合材料研究, 029-88474080。

1 实验部分

1.1 实验材料

BD801B型丙烯酸树脂、582-2型氨基树脂,上海新大树树脂厂;聚磷酸铵,聚合度>1 000,磷质量分数31%~32%,都江堰康安防火阻燃实业有限公司;季戊四醇,化学纯,天津市博迪化工有限责任公司;三聚氰胺,工业品,纯度99%,南京霞安化工公司;MoO₃,纯度95%,金堆城钼业公司;EG,80目,低硫型,青岛天和石墨有限公司。

1.2 样品制备

经过优选得到了涂料最佳配料比:基料与IFR质量比为2:3,基料为丙烯酸树脂和氨基树脂按质量比3:1混合而得,IFR为APP、PER和MEL按质量比2:1:1混合而成。MoO₃和EG的掺量为它们占干燥后涂料的质量比,其中MoO₃选取的掺量为3%、6%、9%、12%,EG选取的掺量为1%、3%、5%、7%。

涂料的配制过程为:对树脂基料、IFR、MoO₃和EG进行配料,预混合,研磨分散,最后调节至适当的黏度,装入密闭容器中待用。

样品制备过程为:在已除锈并以丙酮处理过的尺寸为75 mm×75 mm×6 mm的Q235B钢板上涂刷配制好的防火涂料,每隔12 h涂刷一次,至涂膜厚度为(2±0.1)mm;待涂层实干后放在通风干燥的环境下放置10 d,作为耐火极限测试的样品。将配制好的涂料涂刷在洁净的玻璃板上,待自然干燥后,用小刀刮下研磨成粒径小于0.16 mm的粉末,作为热重分析(TGA)测试的样品。

1.3 测试分析

隔热性能测试:采用自制的带温控系统的高温电炉(炉体为轻质保温砖),参照GB 15442.2—1995规定的升温制度和GB 14907—2002规定的极限温度(538℃)测试耐火极限。在该炉的上方开一个70 mm×70 mm的试验口,将钢板涂层面向炉内覆盖其上,钢板与高温炉接触处垫有石棉,钢板背面贴上可数字显示的热电偶,并覆盖100 mm×100 mm×20 mm的矿棉板(阻止热量经钢板迅速向空气中传导)。自开始升温起每5 min测试一次钢板背面温度和炉温,温度升至800℃后保持温度为(800±5)℃,直至钢板背面温度达到538℃或测试时间达到120 min。本实验将自升温到钢板背面达到538℃的时间定为耐火极限。

热重分析:采用SDTQ 600热分析仪(美国TA仪器公司),升温速率为10℃/min,空气气氛,测试温

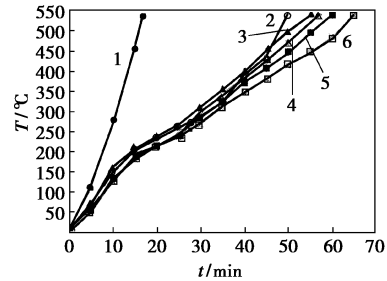
度为50~800℃。

扫描电镜分析:采用美国FEZ Quanta 2000环境扫描电镜的形貌分析,分析电压为20 kV。

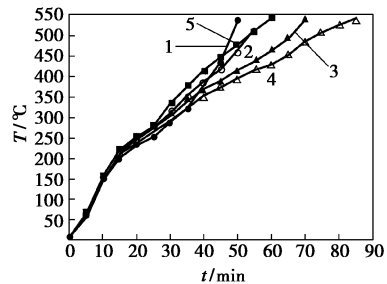
2 结果与讨论

2.1 MoO₃、EG、MoO₃/EG对涂料耐火极限的影响

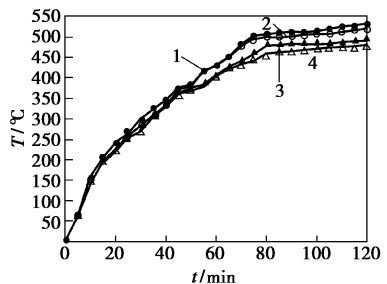
MoO₃改性对APP/PER/MEL涂料耐火极限的影响见图1(a)。由图1(a)可见,钢板不涂刷涂料时,钢板耐火极限仅为17 min,与GB 14907—2002基准裸露钢梁耐火极限为15 min接近。当涂刷了APP/PER/MEL涂料后,耐火极限延长至50 min,说明APP/PER/MEL涂料通过热降解和形成膨胀保护碳



1—钢板;2—APP/PER/MEL涂料;3—3% MoO₃;4—6% MoO₃;
5—9% MoO₃;6—12% MoO₃
(a) MoO₃改性涂料



1—APP/PER/MEL涂料;2—1% EG;3—3% EG;4—5% EG;
5—7% EG
(b) EG改性涂料



1—3% MoO₃ + 5% EG;2—5% MoO₃ + 5% EG;
3—9% MoO₃ + 5% EG;4—12% MoO₃ + 5% EG
(c) MoO₃/EG改性涂料

图1 3种改性涂料的耐火极限曲线

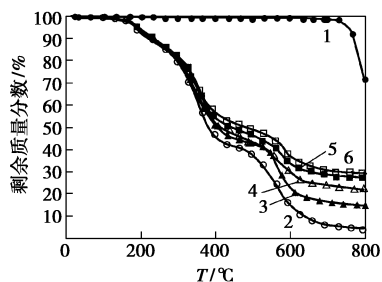
层等作用,延长了钢板的耐火极限;但同时也表现出 APP/PER/MEL 涂料所形成的碳层热稳定性较差,未能大幅度提高耐火极限。涂刷了经 3% ~ 12% MoO₃ 改性的涂料,耐火极限可延长至 55 ~ 65 min,且随 MoO₃ 掺量的提高而延长。

EG 改性对涂料耐火极限的影响由图 1(b)可见,EG 掺量 1% ~ 5% 时,耐火极限随 EG 掺量的提高而延长,为 60 ~ 85 min;但当 EG 掺量为 7% 时,耐火极限反而降低为 60 min,推测可能是由于碳层体积膨胀过大,碳层过于疏松而导致破裂所致。因此 EG 的掺量不宜过大,对于本次实验的 80 目 EG,5% 的掺量较为合适。

涂刷了不同比例的 MoO₃/EG 改性涂料的钢板的耐火极限测试结果如图 1(c),可见在 0 ~ 40 min 内,钢板背面温度上升规律与涂刷 MoO₃ 或 EG 单独改性 APP/PER/MEL 涂料类似;但不同之处为 75 min 后钢板背面温度上升缓慢,即使在 120 min 时,温度也均未达到 538℃,而为 482 ~ 530℃,且在 EG 掺量为 5% 情况下,MoO₃ 的掺量越高,钢板背面温度越低。由此可见,经 MoO₃、EG 和 MoO₃/EG 对 APP/PER/MEL 涂料的改性,均不同程度地延长了耐火极限,且当使用 MoO₃/EG 改性时,可以产生显著的协同效应,使耐火极限明显延长。

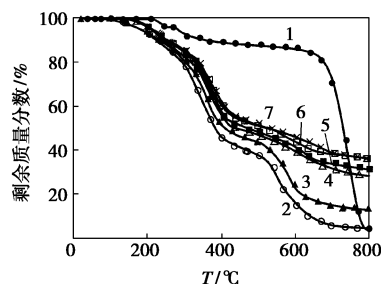
2.2 MoO₃、EG、MoO₃/EG 对涂料残碳率的影响

由图 2 和图 3 的 TGA 曲线可见,经 3% ~ 12% MoO₃ 和 5% EG 改性后涂料的分解过程与 APP/PER/MEL 涂料基本相同,即 MoO₃ 和 EG 并没有明显改变 APP/PER/MEL 涂料的热降解过程。但经 MoO₃ 或 EG 改性后的涂料残碳率得到了提高:经 MoO₃ 改性后的涂料残碳率显著提高,在 MoO₃ 掺量为 3%、6%、9%、12% 时,在 800℃ 时的残碳率提高值分别为 9.55%、16.85%、22.45%、24.15%;经 5% EG 改性的涂料,残碳率有小幅提高,在 800℃ 时的残碳率提高值为 9.85%;MoO₃/EG 改性涂料,在 800℃ 时残碳



1—MoO₃; 2—APP/PER/MEL 涂料; 3—3% MoO₃;
4—6% MoO₃; 5—9% MoO₃; 6—12% MoO₃

图 2 MoO₃ 改性涂料的 TGA 曲线



1—EG; 2—APP/PER/MEL 涂料; 3—5% EG; 4—3% MoO₃ + 5% EG; 5—6% MoO₃ + 5% EG; 6—9% MoO₃ + 5% EG; 7—12% MoO₃ + 5% EG

图 3 EG 改性和 MoO₃/EG 改性涂料的 TGA 曲线

率的提高值分别可达 24.82%、25.78%、31.21%、30.53%。

为了解 MoO₃、EG 和 MoO₃/EG 对残碳率的影响,对残碳率实验值和理论值^[6]进行分析。理论值为假定 MoO₃ 和 EG 不与待研究的组分或体系发生任何作用时各温度下残碳率(或质量残余率)的加权平均值;实验值为 APP/PER/MEL 涂料残碳率实测值,两者之间的差值为对 APP/PER/MEL 残碳率的增效值,例如:MoO₃ 与 APP/PER/MEL 涂料的质量分别为 m_a 和 m_b ,则某温度下 MoO₃ 在该掺量下改性涂料的残碳率理论值 = (MoO₃ 的质量残余率 × m_a + APP/PER/MEL 涂料残碳率 × m_b) / (m_a + m_b)。各温度下 MoO₃ 和 EG 对残碳率的增效值见表 1。当 EG 单独掺入时,对涂料的残碳率增效值较小,在 400 ~ 800℃ 下仅增效 5% ~ 8%;MoO₃ 单独掺入时,对涂料残碳率增效值较大,且随 MoO₃ 掺量的增大和温度的升高而增加;MoO₃ 和 EG 同时掺入时,对涂料残碳率增效值的规律与 MoO₃ 的作用规律大致相同,但增效值较 MoO₃ 单独掺入时大,尤其是 3% ~ 6% MoO₃/EG 改性对涂料残碳率的增效值较 3% ~ 6% MoO₃ 改性对涂料的增效值有较大幅度的提高。

表 1 不同掺量 MoO₃、EG、MoO₃/EG 在不同温度时对涂料残碳率的增效值 %

T/°C	3% MoO ₃	6% MoO ₃	9% MoO ₃	12% MoO ₃	5% EG
400	3.67	4.85	7.15	9.80	5.30
500	4.62	5.52	8.24	11.27	5.30
600	7.40	14.95	19.04	22.02	5.32
700	8.84	16.10	21.11	22.94	6.63
800	9.55	16.87	22.42	24.25	7.84

续表

T/°C	3% MoO ₃ + 5% EG	6% MoO ₃ + 5% EG	9% MoO ₃ + 5% EG	12% MoO ₃ + 5% EG
400	5.86	8.57	10.41	11.20
500	4.74	6.81	9.40	9.35
600	19.04	21.43	23.80	24.33
700	18.20	21.09	24.85	24.31
800	21.33	24.32	28.57	26.91

MoO₃对APP/PER/MEL涂料残碳率的提高主要源于它能分别提高APP/PER、APP、PER和基料树脂的残碳率(或质量残余率)^[5]。EG对涂料残碳率的提高主要是它能提高残碳的热稳定性以及抗热氧化性能^[7]。而MoO₃与EG同时对APP/PER/MEL涂料改性时,却显著地提高了涂料的残碳率,并使500~800℃阶段涂料的热降解速率明显减缓。

由实验结果可见,MoO₃、EG、MoO₃/EG对涂料残碳率的提高与使涂料耐火极限的延长之间存在一定的因果关系,但是MoO₃改性对残碳率的提高效果较EG改性的效果更好一些,而对耐火极限的延长效果却较EG改性的差一些。因此通过改性对残碳率的提高只是延长耐火极限的一个作用方面,还需要对残碳物的结构与形貌予以分析。

2.3 MoO₃、EG、MoO₃/EG对涂料残碳形貌的影响

为分析残碳物形貌,分别取模拟大板法实验25 min时的涂料表层残碳物少许,进行扫描电镜分析(见图4)。经高温灼烧后,APP/PER/MEL涂料生成薄片状疏松的碳层;经9% MoO₃改性后,生成致密的片状碳层;经5% EG改性后,形成大量的“蠕虫”状膨胀碳层,该蠕虫状碳层具有完整的蜂窝状微孔

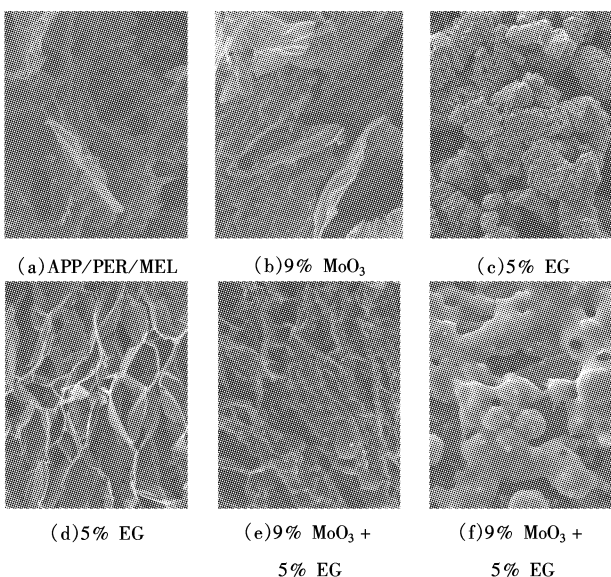


图4 各种涂料的残碳SEM照片

结构;经MoO₃/EG改性后,在EG的膨胀碳层上可见大量的颗粒物质附着。可见EG和MoO₃/EG对APP/PER/MEL涂料的改性,显著改善了涂料残碳物的形貌,对涂料耐火极限的延长起到了决定性的作用。

2.4 MoO₃、EG和MoO₃/EG对防火涂料增效的作用机理探讨

膨胀型防火涂料在高温受热时,在酸源、气源和碳源的协同作用下,生成的膨胀碳层由于具有较低的导热系数,使之成为阻断热量和空气由表及里传导的屏障。当表层的碳层在高温下被热氧化分解后,下层的碳层则取而代之,如此逐层分解,当碳层质量和厚度减小到一定程度时,最终失去防火性能。因此涂料的残碳量、碳层的热稳定性和微观结构都是影响涂料防火性能的重要因素。较高的残碳量是物质基础;热稳定性高的碳层能够经受得住高温下的长时间灼烧;孔隙均匀且孔隙率大的碳层,则能有效地降低导热系数,降低热量和空气的传导。

在本实验中,APP/PER/MEL涂料因为其高温下的残碳率较低,碳层的热稳定性较差,所以碳层在短时间就被灼烧殆尽,导致耐火极限较短。经MoO₃改性后,虽然碳层的热稳定性得到提高而使残碳率得到明显提高,但形成的碳层微观上仍为片状,并未形成疏松多孔的结构,导热系数没有显著降低,所以热流经碳层向基材仍能够大量传导,导致耐火极限没有得到显著提高。经EG改性后,因为EG能形成大量的、彼此镶嵌的“蠕虫”,且该“蠕虫”状碳层具有极好的微孔结构,有效地降低了导热系数,所以使耐火极限有了明显提高;但是由于EG改性并没有显著提高残碳率,致使形成的膨胀碳层过于疏松,依然给热传导留有通道,所以并未达到最佳效果。而经MoO₃/EG改性后,因为MoO₃的掺入,使高温下生成的产物呈现均匀地附着在“蠕虫”状碳层表面,使氧气不能到达碳层的表面,阻止了碳层的热氧化降解,所以使残碳率得到进一步提高,这与Bourbigot等^[6]和Wu等^[8]的研究结果相吻合;另外,由于防护层的存在,“蠕虫”状碳层的微孔结构能够保存完好,所以能使MoO₃/EG改性涂料的耐火极限较APP/PER/MEL涂料的提高70 min以上。

3 结语

采用MoO₃和EG改性可不同程度地延长APP/PER/MEL膨胀型防火涂料的耐火极限。MoO₃和

(下转第33页)

