

纳米阻燃母液提高 APP/PER/MEL 防火涂料耐水性研究

王震宇 韩恩厚 柯伟

(中国科学院金属研究所 材料环境腐蚀试验研究中心 沈阳 110016)

摘要: 用 Solsperse17000 超分散剂对纳米二氧化硅和纳米氢氧化镁表面进行包覆改性, 再加入树脂、助剂等, 经球磨和超声波分散制成纳米阻燃母液, 并配制出不同纳米母液含量的纳米改性防火涂料. 用透射电子显微镜分析 (TEM) 和红外光谱分析 (FT-IR) 研究纳米粒子分散状态和稳定机制. 用红外光谱分析 (FT-IR)、扫描电子显微镜分析 (SEM)、浸水失重曲线分析、差热分析 (DTA) 研究在水介质中纳米改性防火涂料形貌变化、分子结构变化、水介质传输行为和浸水前后防火涂层的热降解行为. 结果表明: 4% 纳米阻燃母液能有效提高 APP/PER/MEL 防火涂料的耐水性, 且不损害它的热降解行为和防火性能.

关键词: APP/PER/MEL 防火涂料 纳米阻燃母液 纳米改性防火涂料 耐水性

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)02-0103-06

1 前言

防火涂料可分为膨胀型防火涂料和非膨胀型防火涂料. 钢结构常用的防火材料为膨胀型有机防火涂料. 为使有机涂层难燃化, 可通过向有机聚合物分子中引入难燃的元素, 或在涂料中加入难燃剂. 元素周期表中第Ⅲ主族的 B、Al, 第Ⅴ主族的 N、P、As、Sb 和第Ⅶ主族的 F、Cl、Br、I 等都有阻燃作用. 其中以 P、Br、Cl、Sb 等效果为佳, 主要有聚磷酸的盐、酯和酰胺类物质、卤代有机磷酸酯、卤代烃、十溴联苯醚、三氧化锑、氢氧化铝、氢氧化镁和钼酸锌等^[1]. 膨胀型钢结构防火涂料的阻燃成分主要是季戊四醇 (Pentaerythrite 简称 PER, 成炭剂)、聚磷酸铵 (Ammonium Polyphospho-sphate 简称 APP, 催化剂) 和三聚氰胺 (Melamine 简称 MEL, 发泡剂), 该防火涂料体系已经广泛使用. 此类防火涂料虽然防火性能较好, 但是耐久性和耐水性较差, 在与水直接接触的环境或潮湿环境中使用时, 它的阻燃剂易发生水溶、盐析现象. 这将导致防火涂料失效, 从而失去对钢结构的保护作用^[2,3]. 目前, 大部分防火材料主要采用传统的添加型或反应型阻燃剂, 该方法虽赋予材料防火阻燃性能, 但却使材料机械性能和防腐性能降低. 运用纳米技术改性防火涂料是防火涂料研究中的一个新领域, 也是今后防火涂料发展的趋势. 国内外大量研究证明通过添加纳米阻燃剂来减少阻燃剂添加量, 可同时提高材料的机械性能、防水性能和防火性

能^[4]. 本文采用纳米阻燃母液对 APP/PER/MEL 防火涂料进行改性, 提高它的耐水性. 利用透射电镜、扫描电镜、红外光谱、差热分析和浸水失重曲线分析研究纳米改性防火涂料的耐水性和热降解行为.

2 实验方法

2.1 纳米母液和纳米防火涂料的配制及样品制备

纳米阻燃母液的制备分为以下三步:

第一步: 将 0.05 g~0.1 g Solsperse17000 超分散剂加入 30g 丙酮中, 再在其中加入 6 g SP1 纳米二氧化硅 (平均粒径 20 nm ± 5 nm, 羟基含量 > 45%) 和 4g 纳米氢氧化镁 (片层状粉末, 二维平面上粒径 100 nm, 厚度 < 50 nm). 然后进行超声波 (T = 40℃) 分散 20 min, 得到纳米分散液;

第二步: 将第一步得到的纳米分散液、8 g BD801 丙烯酸树脂 (玻璃化温度 60℃, 相对分子质量约为 30000)、2 g 850 有机硅树脂在球磨机中研磨 2 h, 然后超声波 (T = 40℃) 分散 1 h, 得到纳米浆料.

第三步: 将 0.05 g~0.3 g S1 硅烷类消泡剂、0.05 g~0.2 g BYK180 高分子分散剂加入第二步得到的纳米浆料中, 在三辊机上研磨三遍挤出部分溶剂, 即制得纳米粒子质量分数为 40% 的纳米阻燃母液.

纳米防火涂料及样板的制备: 按表 1 的组分配比将防火涂料以上成分在球磨机中充分研磨制备成 No.1 防火涂料. 在 No.1 防火涂料中分别加入 1%、4% 和 8% 纳米阻燃母液配制 No.2、No.3 和 No.4 纳米改性防火涂料. 以 24 h 的间隔时间分 3 次涂覆于钢板上, 涂膜厚为 1 mm, 自然干燥 7 h 后取下涂膜进行试验^[5,6].

定稿日期: 2005-08-18

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目 (G19990650)

作者简介: 王震宇, 1972 年生, 男, 博士, 研究方向为重纳米防腐涂料和纳米防火涂料

Table 1 Composition of No. 1 flame retardant coating (mass %)

acrylic resin	melamine formaldehyde resin	silicone resin	ammonium polyphosphate	pentaerythritol	melamine	filler	additive agent	solvent
15~35	5~10	2~5	25~30	8~12	5~8	10~15	0.6~1.2	15~20

2.2 纳米粒子分散状态表征

用美国 JEM-2000EX 透射电镜(TEM)观察纳米粒子在纳米阻燃母液中的分散状态,用红外光谱(FT-IR)研究超分散剂对纳米二氧化硅和纳米氢氧化镁粒子表面的改性作用。

2.3 自由膜浸泡实验

将 No.1 防火涂料和 No.2、No.3、No.4 纳米改性防火涂料制成的涂膜样品(每种样品制成 3 个,计算失重率或增重率时取平均值)放入蒸馏水中进行静态浸泡试验。每隔 24 h,将样品取出用脱脂棉擦去污物,用滤纸吸去涂膜表面的水分,在 25℃ 空气中风干 1 h 后称重,由下式计算单位表面的失重百分率。

$$\Delta W = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ΔW 为增重率和失重率, W_1 为浸水前涂膜的质量(mg), W_2 为浸水后涂膜的质量(mg)。以 ΔW 为纵坐标,以时间 t (h) 为横坐标,并绘制浸水失重率(或增重率)曲线。

2.4 自由膜浸泡实验前后涂膜分子结构和形貌的变化

用美国 Perkin-Elementer 2000 红外光谱分析仪分析自由膜浸泡实验前后 No.1 防火涂料和 No.3 纳米改性防火涂料分子结构的变化。用美国 XL30 SEM 环境扫描电镜分析自由膜浸泡实验前后 No.1 防火涂料和 No.3 改性防火涂料形貌的变化,分析电压为 20 kV。

2.5 DTA(Differential thermal analysis)差热分析

用 Setaram 公司 Mtb10-8 型差热分析仪对自由膜浸泡实验前后 No.3 纳米改性防火涂料进行差热分析(DTA),空气气氛,升温速率 10℃/min,样品质量 9 mg 左右,温度范围 25℃~1000℃。

3 结果与讨论

3.1 纳米阻燃母液的分散及稳定机理

图 1a 是未改性纳米二氧化硅和纳米氢氧化镁的 TEM 照片,图 1b 是改性纳米二氧化硅和纳米氢氧化镁阻燃母液的 TEM 照片。未改性纳米粒子虽然粒度细小,但表面没有包覆膜使其有效分散,严重聚集,分散状态很差(图 1a)。在纳米母液中经改性

的纳米颗粒粒径基本在 50 nm 左右,分散均匀(图 1b)。因为改性后的纳米粒子表面有超分散剂包覆形成一定厚度的包覆膜,所以改性后的纳米粒子的粒径比未改性的纳米粒子粒径大一些。纳米颗粒具有高表面活性和巨大的比表面积,粒子间的范德华力的作用使其极易产生自身团聚,团聚后的纳米粒子的防水性能和防火性能难以发挥。纳米粒子分散于涂料体系中,增加体系的总界面和增加体系总能量,这个过程是非自发的,必须在体系中加入性能优异的表面活性剂与纳米粒子形成界面膜包覆纳米颗粒,降低界面之间张力,减小体系不稳定程度。传统分散剂的非极性基团不具有足够的碳链长度(一般不超过 18 个碳原子),不能在非极性体系中产生足够多的空间位阻效应而起到稳定作用,易解吸而导致已分散的纳米粒子重新絮凝^[5,6]。本实验使用的 Solsperse17000 超分散剂的非极性部分为长碳链的低极性脂肪链,其溶解度参数 $\delta = 16.5 \text{ J}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$ 。该超分散剂为 AB 嵌段共聚物,其锚固基团处于 BAB 嵌段共聚物的中央,锚固基团与纳米粒子的极性表面

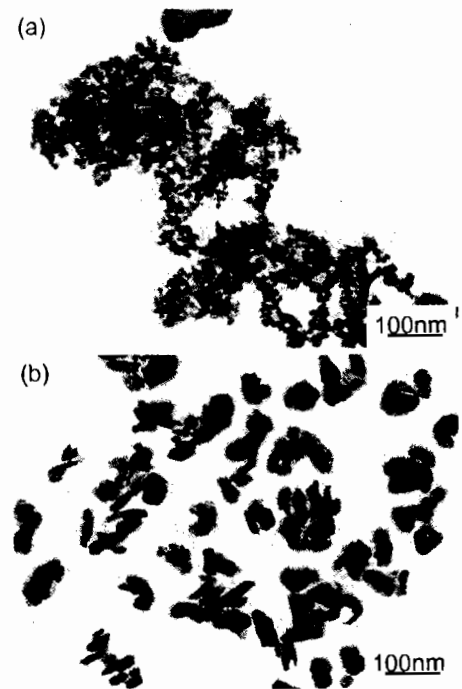


Fig. 1 TEM micrographs of unmodified nanoparticles(a) and modified nanoparticles(b)

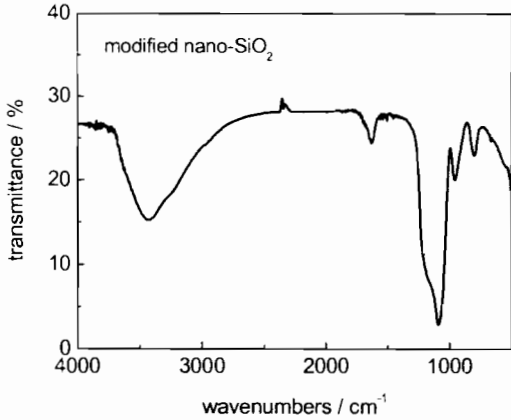


Fig.2 FT-IR spectra of nano-SiO₂ modified by Solsperse17000 dispersing agent

以共价键键合.该超分散剂的锚固基团在超分散剂分子链的同一端紧密相连,超分散剂的不同锚固基团吸附到相同的纳米粒子表面上,从而有效地避免了架桥絮凝,使纳米粒子得到很好的分散.经改性的纳米粒子分散均匀,可充分发挥纳米粒子的功能.图2是纳米阻燃母液制备过程中第一步得到的纳米二氧化硅分散液的红外光谱图,3425 cm⁻¹处羟基(-OH)的吸收峰和1635 cm⁻¹处羰基(C=O)的吸收峰说明纳米粒子表面已经键合上高分子超分散剂^[7-9].

3.2 吸水失重曲线

不同含量纳米阻燃改性涂料吸水失重随溶液时间变化如图3.可见,在浸泡初期,不含纳米阻燃母液的No.1防火涂料的曲线斜率最大,失重率大,浸泡72 h后,失重率达到32.3%.在72 h~288 h期间曲线斜率明显减小,在此期间失重率为7.8%.浸泡288 h后,试样开始增重,浸泡至484 h,增重率为5.7%,之后曲线变化趋于平稳.在浸泡初期,部分聚磷酸铵(APP)溶于水,产生盐析现象,APP析出防火涂膜体系产生失重.此外,季戊四醇(PER)和三聚氰胺(MEL)水溶性较大,也会产生失重现象.虽然浸泡初期H₂O通过Fick快扩散进入涂层表面的孔隙使涂层有增重趋势,但这种趋势远小于APP的盐析作用和PER、MEL的水溶作用,这几种趋势总的结果是防火涂层明显失重.随着浸泡时间的增加,阻燃剂水溶和盐析基本结束,失重趋势减小,阻燃剂的析出使防火涂层中留下一些缺陷,H₂O通过非Fick扩散进入涂膜体系的孔隙和缺陷,水填满涂层的孔隙,并与涂膜发生作用使其溶胀,产生增重现象.

含1%纳米阻燃母液(0.4%纳米二氧化硅和氢氧化镁粒子)的No.2纳米改性防火涂料的曲线变

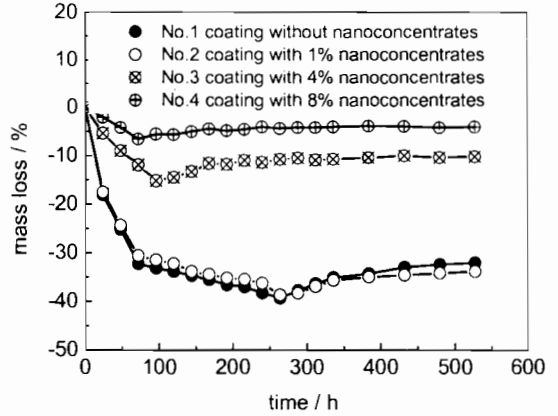


Fig.3 Mass loss and gain of the coatings as a function of immersion time

化规律与No.1防火涂料基本相同.因为纳米阻燃母液含量过少,其中的纳米粒子与高分子树脂或填料的交联点少,不能形成有效纳米粒子网络结构,不能发挥纳米迷宫效应,所以它的耐水性没有明显改善.当纳米阻燃母液含量达到4%时,随着纳米二氧化硅和纳米氢氧化镁粒子含量的增加,与高分子基料的极性基团(-OH,-COOH)和APP、PER、MEL阻燃剂上的极性基团(-OH,-NH)结合点增多,这促进了以纳米粒子为中心的网络结构形成,可有效的屏蔽水对防火涂料体系的渗透.有效的纳米网络结构使防火涂料体系中阻燃剂的亲水性和盐析作用明显减弱,这使No.3纳米改性防火涂料在浸泡120 h后失重率仅为11.9%.此时,盐析作用基本结束,水扩散增重趋势占优,从浸泡120 h到528 h涂层体系增重2%.当纳米阻燃母液含量达到8%时,纳米粒子结合点进一步增多,形成更加致密的纳米网络结构,No.4防火涂料在浸泡528 h后体系仅失重4%,其耐水性进一步提高^[10-12].

3.3 浸水试验前后涂料的红外光谱

图4a是No.1防火涂料自由膜静态浸泡前后的红外光谱.1540 cm⁻¹处为APP上氨基正离子的对称变形振动吸收峰,经过48 h浸泡试验后,由于APP发生吸水盐析,该峰基本消失.1430 cm⁻¹处为PER上-OH的变形振动吸收峰及APP和MEL上-NH的变形振动吸收峰,经过浸泡试验后,PER上的羟基(-OH)与APP和MEL上-NH₄和-NH₂及丙烯酸树脂上的羟基(-OH)发生缔合反应,生成部分醚键(-C-O-C-)和氨基(-C-NH-C-),所以No.1防火涂料浸泡试验后在1430 cm⁻¹处的吸收峰明显变弱,其中2360 cm⁻¹处的吸收峰为CO₂干扰峰.

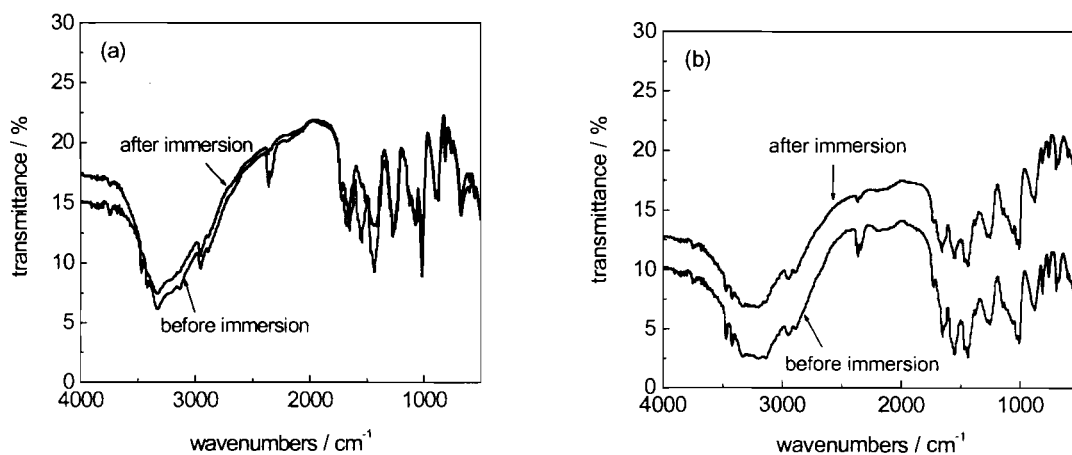


Fig. 4 FT-IR spectra of No.1 coating without nano-concentration (a) and No.3 modified nano-coating with 4% nano-concentrations (b) before and after 48h water immersion

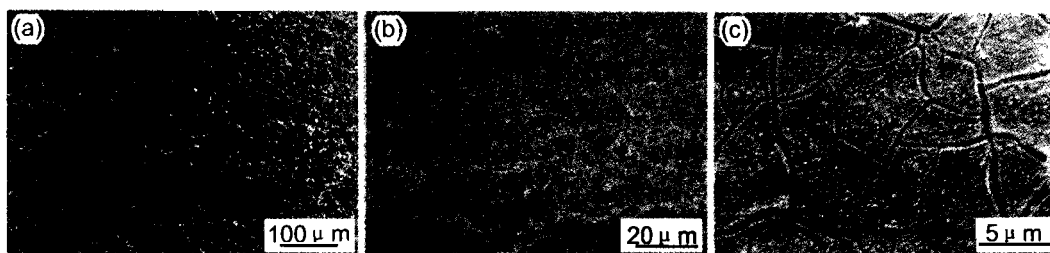


Fig. 5 Morphology of No.1 coating without nano-concentrates before water immersion(a) and after 240 h water immersion(b, c)

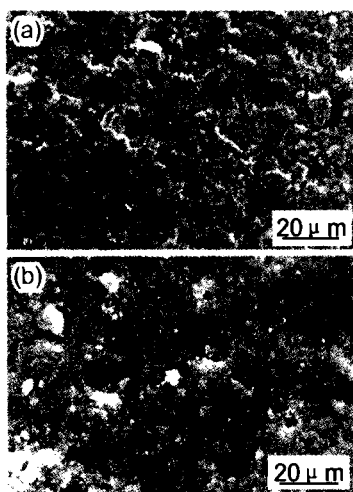


Fig. 6 Morphology of No.3 modified nano-coating with 6% nano-concentrates before water immersion(a) and after 240 h water immersion(b)

No.3 纳米改性防火涂料自由膜静态浸泡前后的红外光谱指出(图 4b), 各种官能团的吸收峰在试验前后基本没有变化, 只是个别吸收峰略有减弱, 这说明纳米阻燃母液中的纳米二氧化硅和纳米氢氧化镁粒子形成有效的互穿网络结构, 以类似迷宫效应

阻止腐蚀介质的渗透和腐蚀, 明显提高了 APP/PER/MEL 防火涂料的耐水性。

3.4 浸水试验前后防火涂膜的形貌

由图 5 可知, 240h 浸水试验后, No.1 防火涂膜表面出现大量裂纹. 这是因为防火涂料中的 APP 在水中发生盐析, PER 和 MEL 部分溶解于水中, 在涂料体系中造成许多缺陷. 水浸泡实验后涂膜孔隙率增大, 浸泡前封闭的孔隙成为贯通孔隙, 水可容易渗入孔隙和缺陷处, 导致涂膜表面产生大量裂纹和腐蚀坑. 这些大孔洞和裂纹增大了涂料热导率, 降低了涂料的隔热性, 使防火涂料失效。

由图 6 可知, 浸水试验后, No.3 纳米改性防火涂膜表面基本无裂纹和腐蚀坑, 这说明纳米粒子在涂料中形成的纳米互穿网络有效阻止了 H₂O 的渗透, 大大减弱了阻燃剂(APP、PER、MEL)的水溶和盐析作用, 保持了阻燃剂的性能. 进一步证明 4% 纳米阻燃母液大大提高了 APP/PER/MEL 防火涂料的耐水性^[13]。

3.5 浸水试验前后防火涂料的差热分析(DTA)

图 7 是未浸泡和浸水 48h 后的 No.3 纳米改性防火涂料的 DTA 分析曲线. 190℃ 左右小的吸收峰是 PER 由四方晶型转变为立方晶型吸热所引起的,

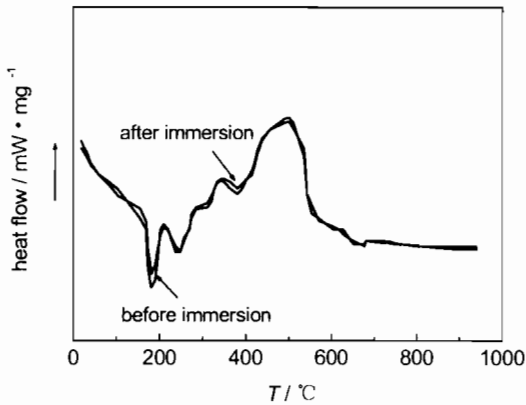


Fig.7 DTA curves of No.3 modified nano-coating before and after 48 h water immersion

此外,成膜物质在 $160^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 也开始熔融软化吸收外部能量。 250°C 左右的吸收峰对应于 PER 的熔化过程。在 $280^{\circ}\text{C} \sim 360^{\circ}\text{C}$ 期间,PER 发生分解,峰温为 340°C 。APP(酸源)在 260°C 左右开始分解,生成磷酸和氨气,在 350°C 有一最大吸收峰。在 $320^{\circ}\text{C} \sim 360^{\circ}\text{C}$ 期间,酸源产生磷酸与多元醇(碳源)进行酯化反应。发泡剂 MEL 在 250°C 开始分解放出氨气,在 380°C 出现最大吸热峰,挥发的 MEL 及其分解放出的氨气都可以起到膨胀作用。在 $320^{\circ}\text{C} \sim 420^{\circ}\text{C}$, 反应过程中产生的水蒸气、氨气等使处于熔融状态的体系膨胀发泡,同时,多元醇和酯脱水炭化,形成泡沫炭层,起到隔热防火作用。在 $460^{\circ}\text{C} \sim 720^{\circ}\text{C}$ 炭化层发生氧化, 490°C 左右的强放热峰是炭化层氧化放出热量引起的^[14-16]。浸水实验后的 No.3 纳米改性防火涂料在整个热降解过程中,只是吸热峰和放热峰强度略有降低,热降解行为和阻燃剂作用过程基本没有发生变化。这说明 4% 纳米阻燃母液大大提高了防火涂料的耐水性,保持了浸水后的纳米防火涂料仍具有优异的防火性能。

4 结论

(1)通过三步法制备纳米阻燃母液,由 TEM 和 FT-IR 分析,改性后的纳米二氧化硅和纳米氢氧化镁在纳米阻燃母液中分散均匀。

(2)常规 APP/PER/MEL 防火涂料浸水后,由于阻燃剂发生水溶和盐析,防火涂料大量失重,并产生裂纹,使防火涂料失效。1% 纳米阻燃母液不能形成有效纳米网络结构,对防火涂料耐水性改善不明显。4% 以上纳米阻燃母液能形成有效纳米网络结构,明显减弱阻燃剂(APP、PER、MEL)的盐析和水溶作用,大大减小涂料的失重率,表面不会产生裂纹

和缺陷。

(3)通过 DTA 分析可知,在 APP/PER/MEL 防火涂料中加入 4% 纳米阻燃母液不仅提高其耐水性,而且保持了浸水后的纳米防火涂料的防火性能。

参考文献:

- [1] Wang Y Q. Flame Retardant Material and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:44-91
(王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:44-91)
- [2] Tan W Q. Study of anti-corrosion property of ultra-thin flame retardant coating for steel structure[J]. Paint and Coating Industry, 2004, 34:5-8
(覃文清. 超薄膨胀型钢结构防火涂料防腐性能的研究[J]. 涂料工业, 2004, 34:5-8)
- [3] Cheng H L, Liu X D, Yang X Y. Problem study of flame retardant coating for steel structure[J]. New Building Materials, 2002, 8:47-49
(程海丽, 刘向东, 杨秀云. 钢结构防火涂料存在问题探讨[J]. 新型建筑材料, 2002, 8:47-49)
- [4] Li X Y. New development of flame retardants[J]. Hebei Chemical Engineering, 1998, 4:30-32
(李秀瑜. 阻燃剂的最新进展[J]. 河北化工, 1998, 4:30-32)
- [5] Zheng Y P, Wang B. Study of the properties of $\text{TiO}_2/\text{epoxy}$ nanocomposite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(4): 11-13
(郑亚萍, 王波. $\text{TiO}_2/\text{环氧树脂}$ 纳米复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(4): 11-13)
- [6] Wang H B, Li C Z, Jiang H B. Surface modification of sub-micron antibacterial agent in organic solvent[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2002, 28(6):614-617
(王焕冰, 李春忠, 姜海波. 亚微米级无机抗菌剂的有机湿法改性[J]. 华东理工大学学报, 2002, 28(6):614-617)
- [7] Lin J, Siddiqui Junaid A. Surface modification of inorganic oxide particles with silane coupling agent and organic dyes[J]. Polym. Adv. Technol., 2001, 12(5):285-292
- [8] Gu F C, Wang L, Zhao Z X, et al. Study of poly(vinyl butyral)/silica nanocomposite materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(5):77-81
(古凤才, 王莉, 赵竹喧等. 聚乙烯醇缩丁醛/ SiO_2 纳米复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(5):77-81)
- [9] Donald R B, Paul E Burrows, Anter A El-Azab. Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology[J]. Progress in Organic Coating, 2003, (47):342-356
- [10] Hu J M, Zhang J Q, Xie D M, et al. Water transport in organic coatings - I. Fickian diffusion[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(5):311-315
(胡吉明, 张鉴清, 谢德明等. 水在有机涂层中的传输 - I. Fick 扩散过程[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5):311-315)
- [11] Hu J M, Zhang J Q, Xie D M, et al. Water transport in organic coatings. II. A complicated actual trend[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(6):371-374

- (胡吉明, 张鉴清, 谢德明等. 水在有机涂层中的传输 - II 复杂的实际传输过程[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 371 - 374)
- [12] Perez C, Collazo A, Lzquierdo M. Characterization of the barrier properties of different paint system. Part II. Non - ideal diffusion and water uptake kinetics[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 37: 169 - 174
- [13] Parslow G I, Stephenson D J, Strutt J E, et al. Paint layer erosion resistance behavior for use in a multilayer paint erosion indication technique[J]. Wear, 1997, 212: 103 - 109
- [14] Duquesne S, Magnet S, Jama C. Intumescent paint: fire protective coatings for metallic substrates[J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 108 - 181: 302 - 307
- [15] Ge L M, Dai A P, Li T L. Application of thermal analysis in research of anti - fire coatings[J]. Journal of Xi'an University of Science & Technology, 2002, 22(1): 12 - 14
(葛岭梅, 代爱萍, 李天良. 热分析技术在防火涂料中的应用[J]. 西安科技大学学报, 2002, 22(1): 12 - 14)
- [16] Xiao X Y, Tu W P, Yang Z R. Study on fire resistant mechanisms of intumescent coatings[J]. J. South China University of Technology (Natural Science), 1998, 26(12): 77 - 81
(肖新颜, 涂伟萍, 杨卓如. 膨胀型防火涂料的阻燃机理研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1998, 26(12): 77 - 81)

NANO - CONCENTRATES IMPROVEMENT IN WATER RESISTANCE OF APP/PER/MEL COATING

WANG Zhenyu, HAN Enhou, KE Wei

(Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract: Surface of nanometer silicon dioxide and magnesium hydroxide was modified by Solsperse17000 dispersing agent. Nano - concentrates were gotten by mixing modified nanoparticles with resin through ball milling and supersonic wave, then flame retardant nano - coatings with different content of nano - concentrates were prepared. Dispersion morphology and stability principle of nanoparticles were analyzed by the use of transmittance electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT - IR). Morphology, molecule structure, water transport behavior and thermal degradation of the flame retardant coatings were studied by use of SEM, FT - IR, curve of weight loss, DTA. It is indicated that 4% nano - concentrates can enhance water resistance and do not harm thermal degradation and flame retardant property.

Key words: APP/PER/MEL flame - retardant coating, nano - concentrates, modified flame - retardant nano - coating, water resistance