膨胀型钢结构防火防腐涂料性能研究

季宝华,方东,焦昌梅,张树国
(江苏省滩涂生物资源与环境保护重点建设实验室,盐城师范学院,江苏盐城 224002)

摘 要:以磷酸锌为阻锈剂制备了水溶性膨胀型钢结构防火防腐涂料,测试了产品的阻燃性能和防腐性能。结果表明:当磷酸锌的质量分数在8.2%左右时,在保持涂料防火性能的基础上,使其阳极腐蚀过程受到明显的阻滞,实现了兼有防腐和防火的双重功能。用扫描电镜、红外光谱和X射线荧光光谱分析了炭质层的结构,研究了涂料的防火机理。

关键词:磷酸锌;钢结构;防火涂料;防腐涂料
中图分类号:TQ 630.7 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-4312(2010)03-0041-04

Performance of Intumescent Fireproof Anticorrosion Coatings for Steel Structures

Ji Baohua, Fang Dong, Jiao Changmei, Zhang Shuguo
(*Jiangsu Provincial Key Laboratory of Coastal Wetland Bioresources and Environmental Protection, Yancheng Teachers College, Yancheng, Jiangsu* 224002, *China*)

Abstract: An anticorrosion fireproof coating is prepared by use of zinc triphosphate as antirust agent. The performance of flame-resistance and corrosion protection of the coating is tested. The results indicate that about 8.2% (m/m) of zinc triphosphate can remarkably enhance the anticorrosion of the coatings without loss of any anticorrsion property, and provides dual function (i. e. coating anticorrosion and fire resistance). The mechanism of fireproof is analyzed with SEM, IR and x-ray fluorescence.

Key Words: zinc triphosphate; steel structure; fireproof coating; anticorrosive coating

0 引 言

普通钢材在大气和水环境中很快锈蚀,特别是当空气中含有酸、碱、盐类的介质时腐蚀更为严重,缩短了钢结构的使用周期。此外,钢结构在火灾中受热15 min即达到耐火极限,就会弯曲变形坍塌、失去承载能力。因此,钢结构应用于建筑工程时都应采取防火和防腐处理,以避免金属腐蚀和火灾带来的经济损失以及人员伤亡事故的发生[1-3]。

目前,市售的钢结构防火涂料同时兼具防火和防腐蚀双重功能的不多,因此,研究开发涂层薄、耐火极限高,同时具有长期耐候性、耐磨性、耐冲击性、重防腐蚀性等高性能,并且无毒、无环境污染的膨胀型钢结构防火防腐涂料,将是钢结构防火涂料研究领域的重大突破。

国内常见的阻燃剂大都是含卤阻燃剂或由聚磷酸盐、多元醇及含氮化合物等组成的混合阻燃剂。含卤阻燃剂具有发烟量大、毒性大的缺点,其应用受到一定限制;而混合型阻燃剂用量多,热稳定性及耐老化性差,对基材有可能产生腐蚀作用[4-8]。国内钢结构防火涂料主要为溶剂型产品,在生产、施工和应用中均有大量的有毒溶剂挥发,对环境造成污染。国内虽然有单位正在开展水性防火涂料的研究,但均未将防火与防腐问题综合考虑,因此研制具有防火和防腐双重功能的水性涂料不仅具有理论价值,而且具有现实意义[9-13]。磷酸锌是一种白色无毒的防锈颜料,是防腐蚀效果优异的新一代无毒无公害的防锈颜料,它能够有效地替代含有重金属铅、铬的传统防锈颜料。主要用于醇酸、酚醛、环氧、氯化橡胶等各类溶剂型体系的工业防腐涂料,也用于水性体系涂料,或被用于合成高分子材料的阻燃剂等。本文选用硅丙乳液为成膜材料,以聚磷酸铵为阻燃剂,季戊四醇为成炭剂,三聚氰胺为发泡剂,二氧化钛和硅灰石粉为填料,制备了膨胀型钢结构防火防腐涂料,研究了磷酸锌对涂料性能的影响,分析了炭质层的结构,为膨胀型钢结构防火防腐涂料配方设计提供参考依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

TDH硅丙乳液:江苏日出化工有限公司;聚磷酸铵:昆山

[基金项目] 盐城市科技工业发展计划(YK2006011)资助项目和江苏省滩涂生物资源与环境保护重点建设实验室资助项目(JLCBE09101)
作者简介:季宝华(1957—),男,研究员级高级工程师,主要从事消防产品的开发研究。

市金城化工助剂厂;三聚氰胺:南京金星石化实业有限公司;季戊四醇:上海普维商贸有限公司;磷酸锌:诺城微细粉体工业有限公司;ZR940 型二氧化钛:镇江钛白粉厂;超细硅灰石粉(800 目):溧阳市科发微粉有限公司;分散剂、增稠剂、消泡剂:江苏日出化工有限公司;均为工业品。

1.2 主要仪器

STJ-400 砂磨、分散、搅拌多用机:上海现代环境工程技术研究所;SDT Q600 热质分析仪:美国 TA 公司(试样质量为4~6 mg,以 10 ℃/min 的速度升温到 800 ℃,在氮气气氛下进行测试);BRUKER X 射线荧光光谱仪:德国;Quanta200 型扫描电子显微镜(真空度 10^{-4}Pa):波兰。

1.3 实验方法

1.3.1 膨胀型钢结构防火防腐涂料的配方设计

影响膨胀型钢结构防火防腐涂料综合性能的主要因素是防火助剂、防腐助剂、成膜材料和无机颜填料。实验选取防腐助剂作为考察对象,在防火助剂、成膜材料和填料等组分量一定的情况下,研究磷酸锌对涂料防火和防腐性能的影响。防火助剂及填料等的用量见表 1,磷酸锌的用量见表 2。

表 1 防火助剂及填料等的用量

Table 1 The amounts of fireproof additives and fillers

用量	原料						
	硅丙乳液	聚磷酸铵	季戊四醇	三聚氰胺	超细硅灰石粉	二氧化钛	去离子水
m/g	50	24	15	7	4	4	30

表 2 磷酸锌的用量

Table 2 The amounts of zinc triphosphate

项目	样品编号						
	1	2	3	4	5	6	7
m(磷酸锌)/g	0	3	6	9	12	15	18

1.3.2 膨胀型钢结构防火防腐涂料的制备

将大颗粒组分进行机械研磨并过筛,要求各固体组分的粒径均在 200 目以上。先将 30 g 去离子水加入到烧杯中,开动搅拌器,在搅拌状态下将称量好的防火助剂、无机颜填料、分散剂和消泡剂依次加入到烧杯中,继续搅拌 30 min,搅拌速度控制在1 500 r/min以内。待固体物质分散均匀后加入硅丙乳液,继续搅拌 30 min,搅拌速度控制在500 r/min左右,在搅拌过程中加增稠剂,最后加氨水调 pH 至 8~9。

1.3.3 测试样品的制备

将制得的涂料涂覆于表面洁净、干燥、无锈的 120 mm×60 mm×1 mm 和 120 mm×60 mm×1 mm 钢板上。第 1 道自然风干后继续涂刷直至涂层厚度达到3 mm。前者记作样品 A,用于测试阻燃性能,仅涂覆一面;后者记作样品 B,用于测试防腐性能,需双面涂覆。

1.3.4 膨胀型钢结构防火防腐涂料防火性能测试

将制得的样品 A 涂层面朝下,用铁夹夹住在酒精喷灯上方 6 cm 处,将测温仪探头紧贴在钢板背面对着火焰正中心位置并进行灼烧试验,观察涂层发泡情况,并记录当背火面温度到达 230 ℃时的时间,冷却后测量炭质层的高度,试验结果见表 3。

表 3 磷酸锌对涂料防火性能的影响

Table 3 The effect of zinc triphosphate on fire performance

项目	样品号						
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
炭质层高度/mm	22.5	17	18.5	13	19	13	11.5
时间/min	22	21	29	21	32	26	19

1.3.5 防腐性能检测

按照 GB14907—2002《钢结构防火涂料通用技术条件》的规定检测涂料的耐水性、耐盐性和耐碱性。将样品 B 分别垂直放置于自来水、饱和食盐水和 3% 的氨水溶液中,观察涂层的变化情况,并记录涂层的保持时间,试验结果见表 4。

表 4 磷酸锌对涂料防腐性能的影响

Table 4 The effect of zinc triphosphate on anticorrosive performance

性能	样品号						
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
饱和食盐水	120 h 无变化	120 h 无变化	360 h 无变化	360 h 无变化	360 h 无变化	360 h 无变化	360 h 无变化
自来水	24 h 无变化	36 h 无变化	96 h 无变化	96 h 无变化	120 h 无变化	120 h 无变化	120 h 无变化
3% 的氨水	24 h 无变化	24 h 无变化	120 h 无变化	360 h 无变化	360 h 无变化	360 h 无变化	360 h 无变化

2 结果与讨论

2.1 磷酸锌对防火和防腐性能的影响

从表 3 可见,未加磷酸锌的 A1 号样品的炭质层高度最高,加入磷酸锌之后,由于降低了涂料中成炭剂和发泡剂的含量,从而影响了涂层的发泡效果。从 A5 号样品的试验结果来看,添加适量的磷酸锌可以提高涂料的耐火性能,且涂层发泡情况良好。结合表 4 耐水性、耐盐性和耐碱性试验结果,磷酸锌的最佳用量为 8.2% 左右。

2.2 涂层的热稳定性

图 1 是未加磷酸锌的 A1 号样品和添加磷酸锌的 A5 号样品的 TG-DTA 曲线。

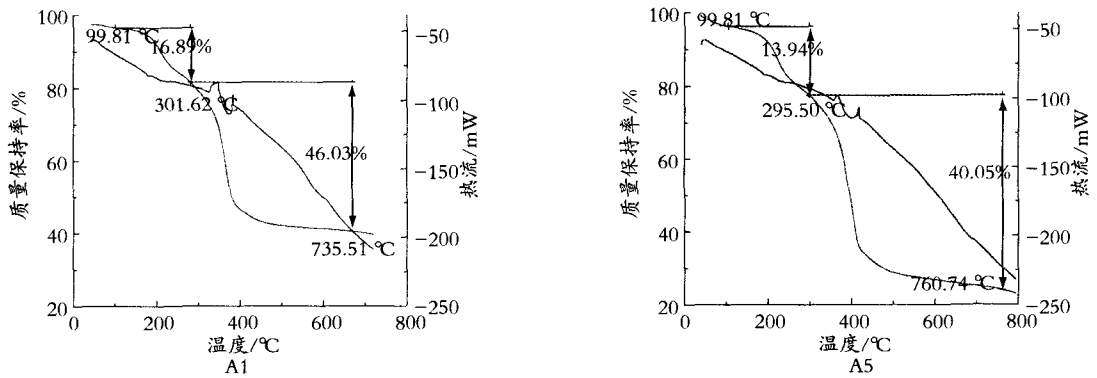

图 1 涂料的 TG - DTA 曲线

Fig. 1 The TG - DTA analysis of the coating

由图 1 可见,A1 号样品和 A5 号样品都有 2 个失质量阶段,都有一个明显的吸热峰。在第一个阶段,A1 号样品在 99.81 ~ 301.62 ℃失质量率为 16.89%,A5 号样品在 99.81 ~ 295.56 ℃失质量率为 13.94%。在这一阶段主要是聚磷酸铵分解成氨气失质量,并有水蒸气、氨气等不燃性气体放出。在第二个阶段,A1 号样品在 301.62 ~ 735.51 ℃失质量率为 46.03%,A5 号样品在 295.56 ~ 780.74 ℃失质量率为 40.05%。这一阶段主要是生成含P—N—O的聚合物,随之进一步分解碳化,同时释放出水蒸气、氨气、二氧化氮、二氧化碳等不燃性气体而进一步失质量。A1 号样品的总失质量率为 62.92%,A5 号样品的总失质量率为 53.99%,虽然 A1 号样品的总失质量率比 A5 号样品高了近 9 个百分点,但由于 A5 号样品添加了磷酸锌,使失质量终了温度提高了 45.23 ℃,延长了涂料的耐火时间。从 TG - DTA 分析表明,在钢结构防火涂料中添加 8.2% 左右的磷酸锌可以提高涂料的耐火性能。

2.3 扫描电镜分析

对 A1 号样品和 A5 号样品灼烧后的炭质层表面结构进行扫描电镜分析,结果如图 2 所示。

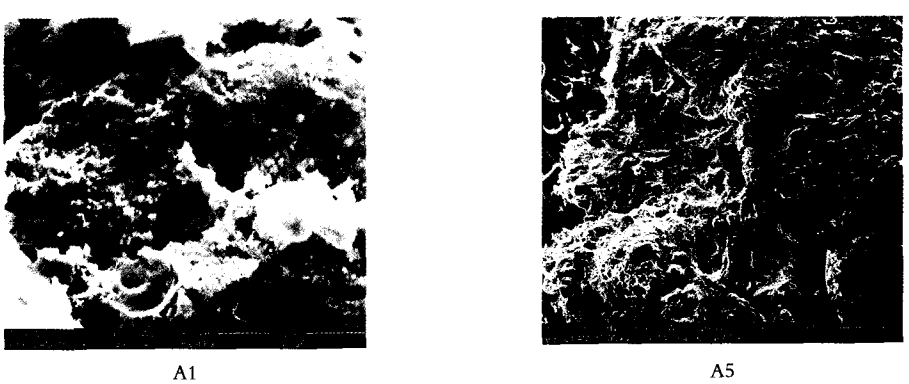

图 2 A1 样品和 A5 样品灼烧后的炭质层 SEM 照片

Fig. 2 SEM of the sample A and B of charring combustion

从图 2 可以看出,A1 号样品和 A5 号样品均有非常好的膨胀发泡效果,交联炭层的蜂窝结构在外表面及内表面都清晰可见,但 A5 号样品形成的小孔径均匀而致密,均为闭孔结构,且炭质层表面结构完整,有较高的强度,能形成绝热体系,阻止热量的传递;内部微孔分布均匀,大小基本一致,未出现大的孔隙。实验表明,A5 号样品灼烧后的分解产物基本填满了炭质层的空隙,且分布均匀,使得炭质层能形成致密的结构,表面成膜较好。从防火效果看,磷酸锌在涂料中的添加量为 8.2% 左右。

2.4 X 射线荧光光谱分析

取适量的 A1 号样品和 A5 样品灼烧后的灰白色炭质层分别进行 X 射线荧光光谱分析,根据吸收峰的面积折算成各类元素的含量,如表 5 所示。

表 5 样品灼烧后残渣的 X 荧光光谱分析

Table 5 The X - ray fluorescence analysis of the sample of combustion residue

样品号	w(元素)/%					
	P	Ca	Ti	Fe	Zn	Zr
A1	1.74	20.13	58.71	2.80	2.17	14.45
A5	1.34	19.86	34.39	3.07	35.60	5.74

BRUKER X 射线荧光光谱仪仅能测试出元素周期表中 11 ~92 号元素,结合红外光谱分析结果,实际上灼烧后的黑色残渣中还含有 N、H、C 和 O 元素,表 4 中的元素实际是以氧化物的形态存在的,A1 号样品灼烧后的残渣中主要是 CaO、TiP_2O_7 和 TiO_2 等的混合物,A5 号样品灼烧后的残渣中主要是

ZnO、CaO、TiP_2O_7和TiO_2的混合物,它们构成了隔热屏障,阻止热的传递。结合防火性能试验,以及A1号样品和A5号样品灼烧后的成分分析可见,ZnO的存在对提高涂料的防火功能是有益的。

2.5 红外光谱分析

取适量的A1号样品和A5号样品灼烧后的灰白色炭质层分别进行红外光谱分析,结果如图3所示。

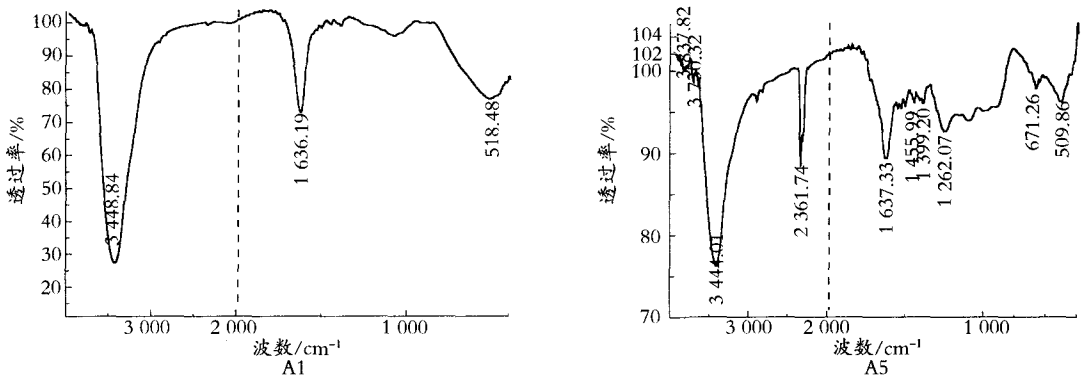

图3 样品灼烧后的红外光谱

Fig. 3 FT-IR of the sample A and B of combustion residue

从图3可看出,3 448 cm^{-1}左右的强峰为自由N—H的伸缩振动峰,1 636 cm^{-1}左右的峰为C=C的伸缩振动峰,700~500 cm^{-1}之间的峰为无机氧化物的峰。由此可见,A1和A5样品灼烧后,其中除含有一些高温稳定的无机物之外,还含有部分有机物,说明两样品都没有被燃烧完全;另外,A5图所增加的峰中2 362 cm^{-1}左右的峰可能是CO_2的杂质峰,1 300~800 cm^{-1}范围内的峰为O—P—O,P=O的峰,结合X射线荧光光谱分析结果可进一步说明样品膨胀发泡后结构均匀致密、成膜良好,都是ZnO、CaO、TiP_2O_7和TiO_2的混合物在起作用。

3 结 语

(1)膨胀型钢结构防火防腐涂料的性能测试结果表明,在涂料中添加磷酸锌可以同时提高涂层的耐腐蚀性和耐火性能。

(2)通过SEM照片观察,添加磷酸锌的涂料灼烧后生成的炭质层表面结构完整,内部膨胀孔分布均匀,呈片状结构。但过量的磷酸锌会影响涂层的发泡效果,其最佳用量为8.2%左右。

(3)炭质层中ZnO的含量提高后可以延长涂料的耐火时间,ZnO和CaO、TiP_2O_7、TiO_2的混合物,构成了隔热屏障,阻止了热的传递。

参考文献

[1] 季宝华,方东.水性薄型钢结构防火涂料的研制[J].新型建筑材料,2006(12):32-35.

[2] 季宝华.膨胀型钢结构防火涂料的阻燃机理[J].消防技术与产品信息,2007(11):40-42.

[3] 季宝华,方东,王茂元,等.膨胀型钢结构防火防腐涂料的研究[J].消防技术与产品信息,2007(8):38-40.

[4] 陆海军,马晓燕,颜红侠.磷系阻燃剂研究新进展[J].化工新型材料,2001,29(12):7-10.

[5] 王国建.钢结构防火涂料的发展趋势[J].上海涂料,2007,45(11):25-27.

[6] 陈国栋,肖新颜,程江.新型无卤膨胀型阻燃剂的制备[J].华南理工大学学报,2001,29(5):76-79.

[7] AVCI D, MATHIAS L J. Synthesis and photopotymerization of new hydroxyl-containing dimethacrylate crosslinkers[J]. Polymer, 2004, 45(6):1763-1769.

[8] KROPMAN M. Formulating for aqueous anticorrosive primers[J]. Pigment and Resin Technology, 1992,21(3):4-7.

[9] HALPEMY, MOTT D M, NISWANDER R H. Fireretardancy of thermoplastic materials by intumescence[J]. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1984, 23(2):233-238.

[10] 张泽江,梅秀娟,冯良荣,等.三聚氰胺聚磷酸盐阻燃剂的合成与表征[J].应用化学,2003,20(11):1035-1038.

[11] 廖凯荣,卢泽俭,倪越新.膨胀型阻燃剂中协效剂的碳化作用及其对阻燃性能的影响[J].高分子材料科学与工程,1999,15(1):100-103.

[12] 覃文清,李凤.钢结构防火、防腐双功能涂料的研究[J].涂料工业,2008,38(3):24-26,70.

[13] 李花,左禹.耐热和耐蚀的环氧有机硅涂料的研究[J].北京化工大学学报.2003,19(6):198-201,205.

收稿日期 2010-01-06(修改稿)

热烈祝贺《涂料工业》淘宝专业店开业!