

烷基磷酸酯胺盐的酯化率对超薄型钢结构防火涂料的影响

Influence of Esterification Degree of Amine Salt of Alkyl Phosphate on Thin Film Intumescent Coating

冯 雍, 师 华, 熊家锦, 陆 峰

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

FENG Yong, SHI Hua, XIONG Jia-jin, LU Feng

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 通过微型电炉实验、差热分析(DSC)和热失重分析(TG), 研究了烷基磷酸酯胺盐的酯化率对超薄型钢结构防火涂料的影响。结果表明: 酯化率高的烷基磷酸酯胺盐能较好地改善超薄型钢结构防火涂料的防火隔热性能。当试样背面温度(简称背温)相同时, 其能延长隔热时间间隔。当实验时间进行到 120min 时, 烷基磷酸酯胺盐的酯化率愈高其试样背温愈低。高酯化率的烷基磷酸酯胺盐有利于超薄型钢结构防火涂料形成具有良好隔热结构的多孔炭质层。在氩气条件下, 低酯化率的烷基磷酸酯胺盐的试样热失重较少。

关键词: 烷基磷酸酯胺盐; 酯化率; 多孔炭质层

中图分类号: Q423.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)04-0044-04

Abstract: The effect of the esterification degree of amine salt of alkyl phosphate on the intumescent coating was studied through the small scale fire tests, TG and DSC method. The results showed that the fireproofing performance of the coating increased as the esterification degree of the organic phosphate increased, and the duration of fire resistance also increased as the esterification degree of the organic phosphate increased. When the experimental time reached 120min, the higher esterification degree gained the lower back temperature of the sample and forms the foamed char with better heat insulation. The lower esterification degree of the organic phosphate reduced the mass loss of the sample at high temperature, when the argon was used as the carrier gas.

Key words: amine salt of alkyl phosphate; esterification degree; foamed char

超薄型钢结构防火涂料在现代大型建筑中的运用日趋广泛, 但国内对防火涂料的防火作用机理研究得比较少。本课题组对超薄型钢结构防火涂料的长期研究发现: 烷基磷酸酯胺盐能较好地改善其膨胀过程, 提高防火涂料防火隔热性能。该工作将着重讨论烷基磷酸酯胺盐的酯化率对超薄型钢结构防火涂料的影响规律并探讨其机理。

1 实验部分

1.1 实验装置

采用微型电炉(见图 1)测试防火涂料隔热性能。根据其升温曲线(见图 2)以及大量实验证明, 微型电炉的升温速率以及所能达到的最高温度能够满足测试小试样防火涂料性能的要求, 能较准确地评价防火涂料的防火隔热性能。

1.2 实验材料

80mm × 80mm 的钢板为基材, 干膜厚度为

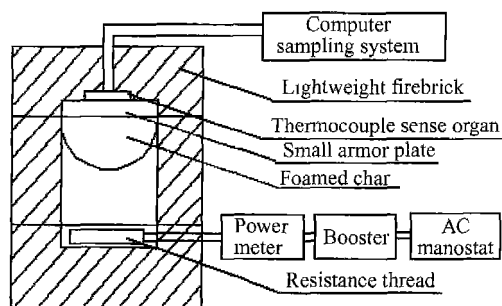


图 1 微型电炉实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of small scale fire test device

1. 2mm 的水基超薄型钢结构防火涂料, 主要成分见表 1, 烷基磷酸酯胺盐的酯化率分别为 85%, 75%, 65% (摩尔分数, 下同)。

1.3 实验操作

将已固化的试样称重, 测量涂层厚度, 置于微型电炉中进行实验, 时间为 2h。微型电炉的额定功率为 550W。用电偶测量钢板背面的温度。用微机系统实时记录试

样背面温度(简称背温)随着时间的变化。图3为试样炭化体示意图,测量炭化体的膨胀高度、密实度和强度。

1.4 热分析实验
在氩气下,升温速率为20℃/min,最高实验温度

表1 超薄型钢结构防火涂料成分
Table 1 The composition of the thin film intumescent coating

Composition	Pentaerythritol	M elamine	Ammonium polyphosphate	Aluminum hydrate	Zinc borate	Chlorinated paraffin	Lat ex	Water
Mass fraction/ %	15	17	25	5	8	7	13	10

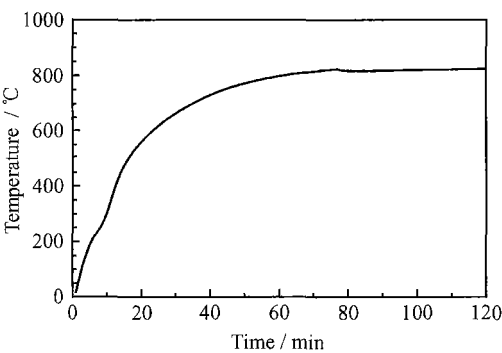


图2 微型电炉升温曲线

Fig. 2 Curve of the temperature versus time of small scale fire test

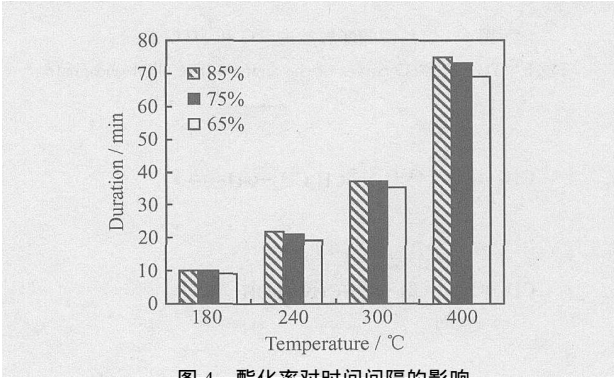


图4 酯化率对时间间隔的影响

Fig. 4 The effect of the esterification degree on the duration of fire resistance

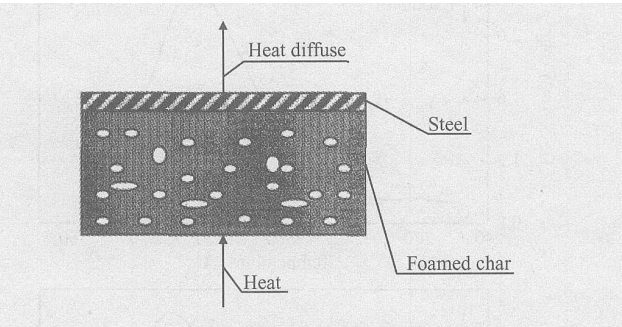


图3 试样炭化体剖面图

Fig. 3 The section of the foamed char

为600℃,利用STA449C同步热分析仪对试样(2mg)进行DSC和TG分析。

2 结果与讨论

2.1 酯化率对时间间隔的影响

试样达到相同背温的时间间隔随酯化率变化的趋势如图4所示。图5为烷基磷酸酯胺盐的TG和DTG曲线。

由图4可知,当背温达到各温度时,时间间隔随酯化率的降低而缩短。背温达到180℃时,各试样的时间间隔相差不大,而且间隔比较短。从TG分析(见图5)可以看出,背温达到180℃时涂层没有发生化学变化,仅表层开始软化,由于烷基磷酸酯胺盐(具有增塑功能)降低了涂层软化点,所以涂层更容

易软化吸热,在该时间段软化吸热量的影响大于酯化率对化学吸热的影响,因此,各试样的时间间隔差别不大。背温到180℃时表层炭化体尚未形成,涂层隔热效果不明显,背温升温速率快,各试样的时间间隔比较短。

背温达到240℃时,各试样的时间间隔差别增大。从图5可知,烷基磷酸酯胺盐在200℃左右时受热分解并形成烷基磷酸酯(见式1),烷基磷酸酯受热进一步分解为磷酸(见式2),而磷酸在加热的条件下热聚成聚磷酸(见式3)^[1],聚磷酸是一种脱水成炭催化剂。因此,烷基磷酸酯胺盐为防火涂料前期的脱水成炭提供了催化剂。又由于季戊四醇在186℃脱水,氯化石蜡在170℃发气。因此涂层在该温度区间就具备了膨胀防火体系的全部条件,即能发生软化、熔融、发气膨胀、脱水成炭、胶化固化这一系列过程,形成细密的封闭微孔结构,该结构具有过滤捕获烟气颗粒的功能,减少膨胀防火体系质量损失,也为整个防火过程提供了良好的隔热屏蔽薄层,提高了此温度段的隔热性能。因此各试样的时间间隔明显延长。而高酯化率烷基磷酸酯胺盐较好催化作用的出现,更能改善防火涂料的前期膨胀过程,且高酯化率的烷基磷酸酯胺盐受热分解时吸热量多,因此各试样的时间间隔差距明显增大。

背温在240~300℃之间时,各试样的时间间隔差别不大。在300~400℃之间时时间间隔明显延长。

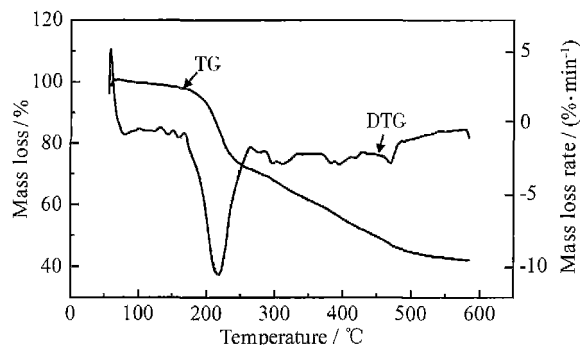
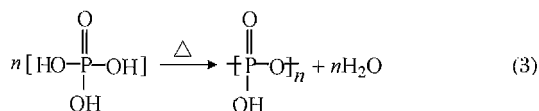
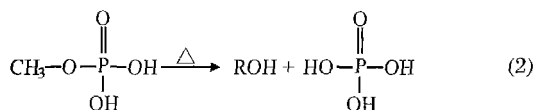
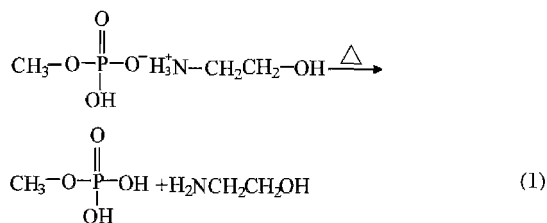


图5 烷基磷酸酯胺盐的TG和DTG曲线

Fig.5 TG and DTG curves of the amine salt of alkyl phosphate



因为此阶段是防火涂料发生化学变化的主要阶段,特别是聚磷酸铵参加反应,聚磷酸铵受热分解生成聚磷酸,聚磷酸使季戊四醇脱水成炭,而发气剂分解释放出的气体使炭化体膨胀,最后炭化体基本形成,隔热效果明显增加。但由于酯化率低的烷基磷酸酯胺盐含有较多的游离磷酸,造成聚磷酸铵发生降解,形成小分子的聚磷酸铵^[2],而小分子的聚磷酸铵很容易进行热分解,且分解温度更低,从而影响了防火涂料的隔热性能,所以酯化率为65%的试样在300~400℃时试样的时间间隔比较短。因此,可以认为酯化率为85%的烷基磷酸酯胺盐更能改善超薄型钢结构防火涂料的防火隔热性能,使同一背温下的时间间隔延长。

2.2 酯化率对试样背温的影响

当实验进行到120min时,试样背温随酯化率变化的趋势见图6。从图6可知,试样背温随酯化率的增加而下降,且酯化率为85%的烷基磷酸酯胺盐更能改善超薄型钢结构结构的防火性能。图7为不同酯化率试样的DSC曲线。由图7可知,酯化率为85%(见图7a)的试样在296.3~350℃时,出现一个较高的吸热峰,峰温为325℃,相应的吸收热为111.5J/g;而酯化

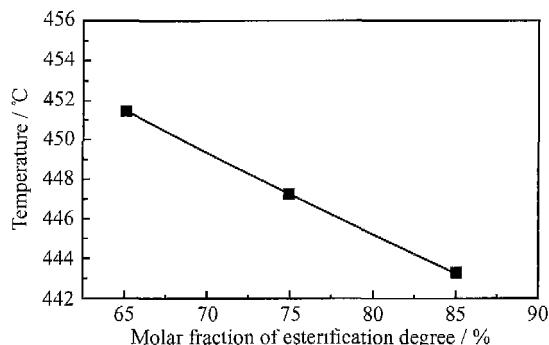


图6 酯化率对120min时试样背温的影响

Fig.6 The effect of the esterification degree on the back temperature of the sample at 120min

率为75%(见图7b)的试样在295.6~352℃时,出现一个较小的吸热峰,峰温为331.9℃,相应的吸收热为81.14J/g。显然,在相同的条件下,酯化率为85%的试样比酯化率为75%的试样的吸热量大,传递到炭化体内部以及试样背面的热量少,因此酯化率高的烷基磷酸酯胺盐能更好地降低120min时的试样背温。

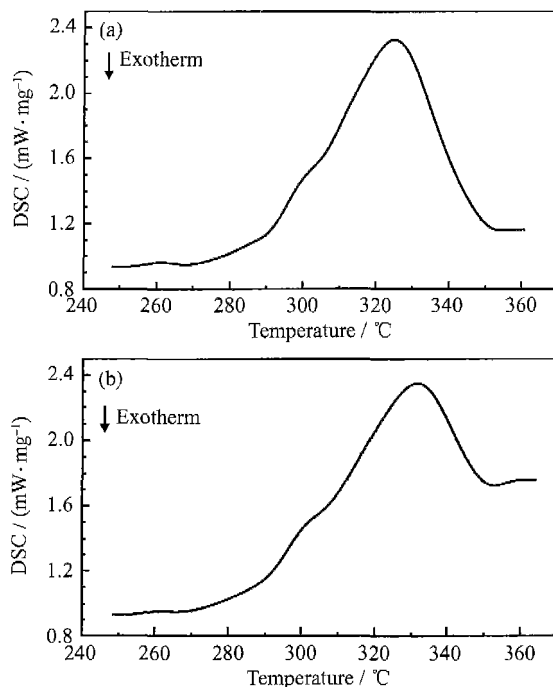


图7 不同酯化率试样的DSC曲线 (a) 85%; (b) 75%

Fig.7 DSC curves of the sample being different esterification degree (a) 85%; (b) 75%

2.3 酯化率对涂层热失重的影响

对不同酯化率的试样进行热失重分析,试样热失重随酯化率变化的趋势见图8。从图8可知,在氩气条件下,实验温度达到600℃时,酯化率为85%的试样失重50.6%,酯化率为75%的试样失重46.04%,酯化率为65%的试样失重44.73%。显然,试样的热失

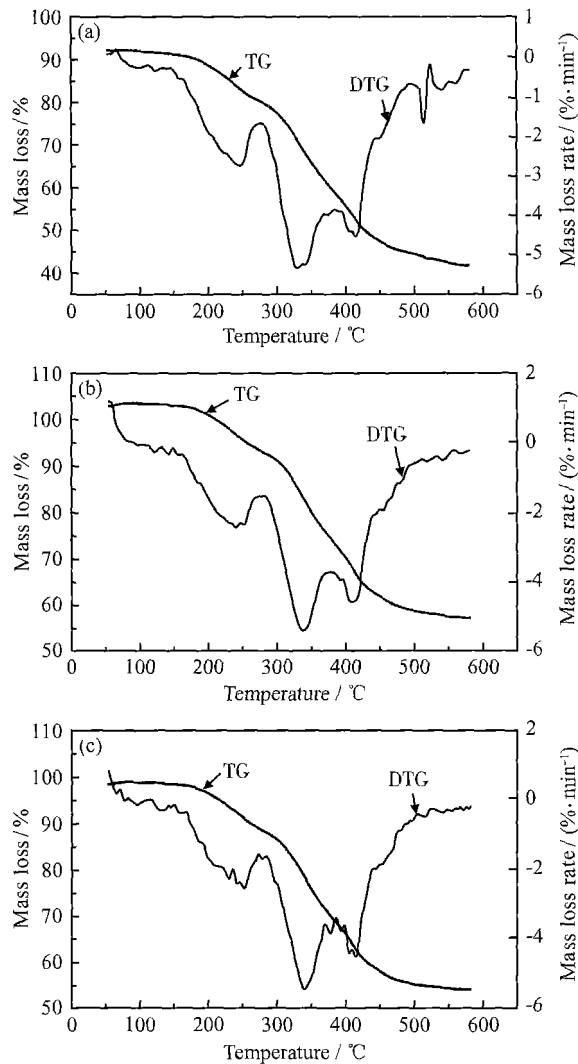


图 8 不同酯化率试样的热失重曲线 (a) 85%; (b) 75%; (c) 65%

Fig. 8 TG curves of the sample being different esterification degree (a) 85%; (b) 75%; (c) 65%

重随酯化率降低呈下降趋势。这是由于低酯化率的烷基磷酸酯胺盐中含有较多的游离磷酸, 游离磷酸在高温下与 TiO_2 形成焦磷酸钛 (TiP_2O_7), TiP_2O_7 在高温下比较稳定^[3]。因此, 低酯化率的试样形成的 TiP_2O_7 多, 试样的残重增加, 所以试样的失重随酯化率的降低呈下降趋势。而在微型电炉实验时, 酯化率较高的试样失重反而较少。说明在空气的环境中, 酯化率较高的烷基磷酸酯胺盐有较好的阻燃作用, 这与下文炭化体结构分析的结论一致。

2.4 炭化体结构分析

对含有不同酯化率的烷基磷酸酯胺盐试样, 经过微型电炉防火性能实验后所形成的炭化体进行结构分析, 其炭化体形貌如图 9 所示。

由图 9 可知, 各个试样的炭化体形貌存在差异。酯化率为 85% 的炭化体 (见图 9a) 质地均匀、密实度高、强度高, 而且炭化体中没有隔热结构缺陷。而从图 9b, c 可以看出, 酯化率为 75% 和 65% 的炭化体的密实度和强度要比酯化率为 85% 的炭化体差, 而且还存在一些小的气孔, 炭化体和钢板之间存在明显部分脱离。可以认为, 酯化率为 85% 的烷基磷酸酯胺盐协助防火涂料形成了具有较好隔热结构的炭化体, 提高了隔热效率, 从而传递到试样背面的热量少。因此, 在相同的背温下试样的时间间隔长, 实验时间到 120min 时试样背温低。反之, 含酯化率分别为 75% 和 65% 的烷基磷酸酯胺盐的试样形成的炭化体存在较大的隔热结构缺陷, 隔热效果差, 传递到试样背面的热量多, 因此在相同的背温下试样的时间间隔短, 到 120min 实验时间时试样背温较高。

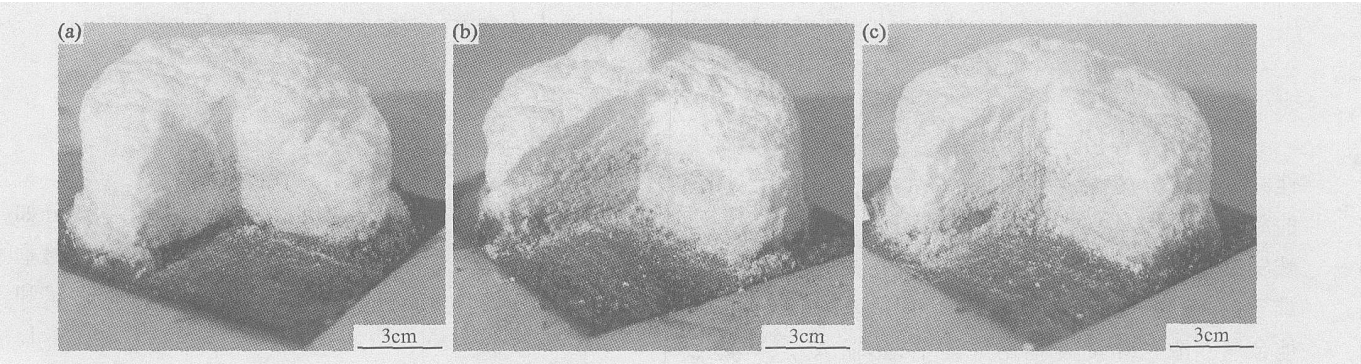


图 9 炭化体形貌 (a) 85%; (b) 75%; (c) 65%

Fig. 9 Morphology of the foamed char (a) 85%; (b) 75%; (c) 65%

3 结论

(1) 高酯化率的烷基磷酸酯胺盐能较好地改善膨胀型钢结构防火涂料的防火隔热性能, 延长相同背温下的时间间隔。

(2) 当实验进行到 120min 时, 高酯化率的烷基磷酸酯胺盐使试样背温更低。

(3) 在氩气条件下, 含低酯化率的烷基磷酸酯胺盐试样的热失重较少。

(下转第 51 页)

展过程中呈现一定的晶体学取向,在穿越晶界时方向发生改变。裂纹扩展过程中伴有大量的次生裂纹形成,次生裂纹与疲劳条纹方向基本一致,与主裂纹扩展方向垂直。在激光焊接头中观察到韧性和脆性两种疲劳条纹。文献[7]给出了铸造钛合金脆性疲劳条纹照片,与本实验结果相似。可见激光焊接头的疲劳裂纹扩展是一种韧性和脆性相混合的扩展机制。

2.3.3 瞬断区形貌

图6为母材和焊缝断口的瞬断区形貌。母材断口由等轴韧窝组成,断裂为微孔聚集型塑性断裂。由于马氏体结构的形成和硬度的增加,焊缝断口主要由粗大的穿晶解理平面组成,韧窝不多,最终断裂表现为脆性断裂为主的混合断裂。

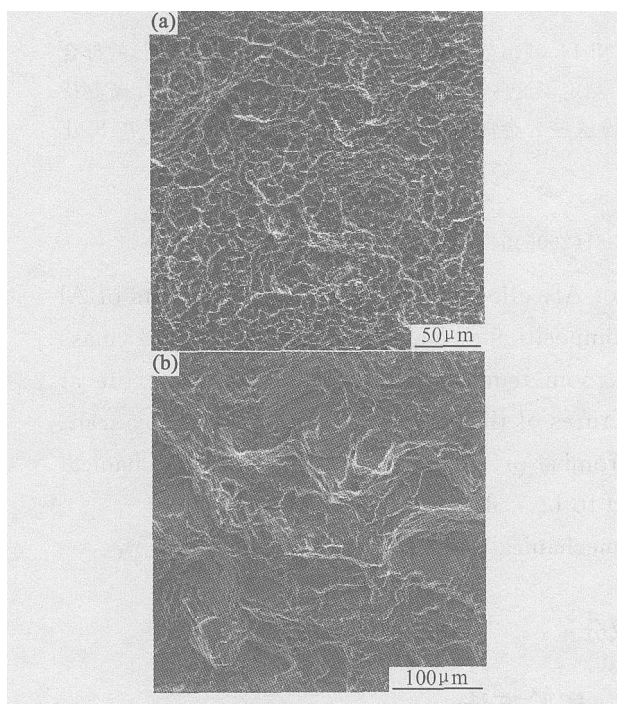


图6 瞬断区形貌 (a)母材;(b)激光焊接头

Fig. 6 SEM fractographs of transient crack zone (a) BM; (b) LBW

3 结论

(1) 激光焊接后,由于马氏体的形成和接头的非

均质性,使得激光焊接头强度升高、塑性降低,拉伸试样均断在母材。

(2) 激光焊接头的疲劳寿命在低应力水平时高于母材,在高应力水平时低于母材。

(3) 疲劳断口分析表明,疲劳裂纹均起源于试样表面,疲劳源区有明显的脆性断裂特征;母材的疲劳扩展为韧性扩展,而激光焊接头熔合区的疲劳扩展则为一种韧、脆混合扩展模式,可同时观察到韧性和脆性疲劳条纹;母材的瞬断区为明显的塑性断裂,而激光焊接头熔合区则为脆性断裂为主的混合断裂。

参考文献

- [1] TSAY L W, TSAY C Y. The effect of microstructures on the fatigue crack growth in Ti-6Al-4V laser welds[J]. International Journal of Fatigue, 1997, 19(10): 713-720.
- [2] JINKEUN O, NACK J K, SUNGHAK L, et al. Correlation of fatigue properties and microstructure in investment cast Ti-6Al-4V welds[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 340(1-2): 232-242.
- [3] 邹世坤, 汤昱, 巩水利. 钛合金薄板激光焊接技术研究[J]. 焊接技术, 2003, 32(5): 16-19.
- [4] MAZUMDER J, STEEN W M. Welding of Ti-6Al-4V by a continuous wave CO₂ laser[J]. Metal Construction, 1980, 12(9): 423-427.
- [5] MAZUMDER J, STEEN W M. Microstructure and mechanical properties of laser welded titanium 6Al-4V[J]. Metallurgical Transactions, 1982, 13A(5): 865-871.
- [6] 高镇同. 疲劳应用统计学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1986. 148-153.
- [7] 恩格 L, 克林格 H. 金属损伤图谱[M]. 孟锡明译. 北京: 机械工业出版社, 1990. 82-86.

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助项目(51461010101QT0102)

收稿日期: 2005-06-13; 修订日期: 2005-11-10

作者简介: 梁春雷(1981-),男,硕士研究生,从事结构强度及可靠性等方面的研究,联系地址: 北京工业大学材料学院 318 室(100022)。

(上接第 47 页)

(4) 高酯化率的烷基磷酸酯胺盐有利于超薄型钢结构防火涂料形成具有良好隔热结构的多孔炭质层。

参考文献

- [1] 汪志勇, 王正州. 磷系阻燃剂的概况[J]. 中外技术情报, 1993, (11): 6-7.

[2] 黄志桂. 有机化学[M]. 重庆: 西南师范大学出版社, 1990.

[3] 徐晓楠. 防火涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

收稿日期: 2005-03-10; 修订日期: 2005-10-06

作者简介: 冯雍(1978-),男,硕士,从事建筑涂料及功能涂料研究,联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱(100095)。