

Bi 系低熔点玻璃粉对无机超薄膨胀型钢结构 防火涂料性能的影响研究

乔 浩 刘承友 李洪玲 但建明*

(石河子大学化学化工学院/新疆兵团化工绿色过程重点实验室/省部共建国家重点实验室培育基地/
材料化工新疆维吾尔自治区重点实验室,石河子 832003)

摘 要 为提高无机超薄膨胀型钢结构防火涂料的防火性能,参照熔体发泡法制备泡沫陶瓷的原理,将 Bi 系低熔点玻璃粉作为高温熔体添加到防火涂料中,达到高温条件下为涂料膨胀提供熔体,提高涂料的膨胀倍数,优化涂料的膨胀结构,提高涂料防火性能的目的。对添加低熔点玻璃粉防火涂料的阻燃效果、涂层结构、涂层质量热损失以及耐火时间进行分析测试。结果表明,掺加 6%~8% 的低熔点玻璃粉 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 可有效地改善防火涂层的膨胀结构和隔热性能,涂层的膨胀倍数达到 10 倍左右,耐火时间达到 120min。热重分析表明,添加玻璃粉的防火涂料具有较高的稳定性,高温条件下残余率达 77.34%。

关键词 超薄,膨胀,耐火,低熔点玻璃粉,无机防火涂料

Influence of Bi department of low melting point glass powder on intumescent inorganic ultrathin fire retardant coating

Qiao Hao Liu Chengyou Li Hongling Dan Jianming

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Engineering Center for
Chemical Materials of Xinjiang Bingtuan, Key Laboratory Cultivation Base of Provincial and
Ministerial Construction, Key Laboratory for Chemical Material of Xinjiang Uygur Autonomus
Region, Shihezi 832003)

Abstract In order to improve the fire performance of inorganic ultrathin expanded fire retardant coating, with reference the principle of foaming ceramic was prepared by melt foaming method. The glass powder with low melting point was added to the fireproof coating as high temperature melt, and the melt was provided for the expansion of coating at high temperature. Improved the expansion ratio of paint, optimized the expansion structure of paint and improved the fire resistance of coating. The flame retardant effect, coating structure, coating quality heat loss and fire resistance time were tested. The results of fire test showed that the addition of 6%~8% low melting point glass $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) can effectively improve the expansion structure and thermal insulation performance of coating. The expansion ratio of coating was about 10 times, the fire resistance time can reach more than 2h. The thermogravimetric analysis showed that the coating was able to guarantee 77.34% of residue at high temperatures to ensure the stability at high temperatures.

Key words ultrathin, expansion, refractory, low melting point glass, inorganic fire retardant coating

随着社会的发展,钢结构建筑逐渐成为现代建筑行业的发展方向^[1]。2016 年国家住建部印发《住房城乡建设事业“十三五”规划纲要》,提出“十三五”时期,我国将从提高建筑节能水平、推广使用绿色建材、推进可再生能源建筑应用等多方面促进绿色建

筑发展。钢结构材料是典型的绿色建筑材料,具有轻型、可回收、施工方便等特点。但是钢结构建筑也存在诸多隐患。钢结构在某种极端的情况下,当温度升至 500℃ 其结构强度将降低 1/2^[2],对建筑材料而言这是非常严重的缺陷,在火灾中会造成人员伤

基金项目:国家自然科学基金(51563021)

作者简介:乔浩(1992-),男,硕士,研究方向为材料化工。

联系人:但建明(1966-),男,教授,从事功能材料研究工作。

亡和财产损失。为弥补钢结构材料的缺陷,人们开展了钢结构防火研究。膨胀型防火涂料^[3]是常用的钢结构保护材料,膨胀后的防火涂层能够使钢结构低于560℃的临界温度且能保持1h以上,使消防部门有足够的时间疏散人员和财产。

目前,应用最广泛的防火涂料为有机超薄型防火涂料^[4]。有机超薄型防火涂料的粘结剂为乳液或树脂,有机膨胀体系由酸源(聚磷酸铵)、碳源(季戊四醇)和发泡剂(三聚氰胺)组成。发生火灾时,粘结剂使膨胀层的泡沫结构扩展形成高倍膨胀涂层,有效阻止热量传递到钢材。但是,有机阻燃体系会产生过多有毒烟气,高温时膨胀结构质量损失大,耐高温性能差。因此从生态环保和对人体的影响上来看,有机膨胀体系的防火涂料不是最优选材。研究发现,无机膨胀体系的防火涂料在防火结构强度、烟气释放量、耐火时间方面更有优势^[5]。为提高无机防火涂料的隔热性能,进一步优化其综合防火性能,本研究参考熔体发泡法制备泡沫陶瓷的工艺,将Bi系低熔点玻璃粉作为高温熔体掺加到防火涂料中。

熔体发泡法是制备泡沫陶瓷或泡沫玻璃的方法^[6]。制备过程中,向玻璃或陶瓷组分中添加可发泡的有机或无机材料,反应中生成气体,使体系产生泡沫结构,经干燥和烧结制得泡沫玻璃陶瓷。熔体发泡法工艺简单、成本低廉,制备难点在于找到合适的发泡剂和熔体体系,熔体的熔化温度要低于发泡剂分解的温度,使发泡剂在熔体熔融软化温度段迅速发泡。熔体发泡法的发泡烧结温度一般在1000℃左右,本研究旨在利用该发泡原理寻找适宜的Bi系低熔点玻璃粉^[7]作为高温熔体,将发泡烧结温度降到500℃以下,在低于钢结构强度应力破坏温度560℃下形成一个高效的无机膨胀阻燃层。同时,低熔点玻璃粉还可以作为二次成膜剂,大幅度提高涂层在火灾中的稳定性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

液体硅酸钠(Na_2SiO_3 ,模数3.0),工业级,临沂绿森化工有限公司;氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$,相对分子质量75,分析纯,天津光复精细化工研究所;再分散乳胶粉(相对分子质量86),工业级,乌鲁木齐山信实化工有限公司;盐酸(HCl ,相对分子质量36.5),分析纯,天津光复精细化工研究所;氧化铝(Al_2O_3 ,相对分子质量84),分析纯,青岛金日石

墨有限公司;无水乙醇(相对分子质量46),分析纯,天津光复精细化工研究所;钢板(规格10mm×10mm),五矿钢铁天津有限公司;Bi系低熔点玻璃粉($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$),熔程分别为325-390-435℃、325-395-460℃、364-430-520℃,富山矿物有限公司。

行星球磨仪(PM300型),湖南弗斯卡实验仪器有限公司;酒精喷灯(挂式J2601型),江苏顺和教学仪器有限公司;热电偶温度传感器(泰仕tes1301型),江苏威仪达仪器仪表有限公司;热重分析仪(TG,209 F3 Tarsus型),上海盈诺精密仪器有限公司。

1.2 防火涂料的制备

将2g再分散乳胶粉、15g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、5g Al_2O_3 、0~10g低熔点玻璃粉 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 进行预混合,把混合原料放入球磨仪中以350~400 r/min的转速研磨5min,然后加入20g液体 Na_2SiO_3 继续球磨混合,得到均匀、黏稠度适中的涂料成品。用100mm×100mm×2mm钢板作为基材(钢板必须经过除油、除锈处理),将防火涂料均匀地涂刷在钢板表面,涂层厚度为 (3 ± 0.1) mm,在湿度40%~60%的室温环境下^[8]养护2周,最后进行涂料防火性能测试。为减少防火测试过程中的误差,每组样品测试3次,取平均值进行对比。

1.3 阻燃测试

防火测试装置由温度显示器、挡风隔板、钢板、酒精喷灯组成。将钢板试件的涂料面置于酒精喷灯上方进行灼烧,试件距离酒精喷灯喷口5cm,酒精喷灯温度在1000℃左右,且伴随着强烈的高温气流,以模拟极端的火灾状况,将热电偶置于钢板背面,通过观察钢板另一面温度随时间的变化情况,对比防火涂料的性能差异。每个防火涂料样品进行120min防火试验测试,每3min记录1次温度,钢板背面温度超过300℃界定为防火涂料失去阻燃效果。120min后未达到300℃的样品,以最终稳定温度作为防火性能主要比对因素,膨胀结构作为次要对比因素,综合2种因素影响,确定涂料的防火性能。

2 结果与讨论

2.1 Bi系低熔点玻璃粉对涂料防火性能的影响

在防火性能测试中,分别记录掺杂不同熔程 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃粉的防火涂料的耐热温度,同时与未加玻璃粉的无机防火涂料的防火性能进行

对比。图 1 为 Bi 系低熔点玻璃粉对防火涂料性能的影响。由图可知,裸钢(未加玻璃粉)在灼烧 30min 内其防火温度迅速达到 300℃ 左右,掺加不同熔程 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃粉的防火涂料的防火效果非常显著,膨胀的防火涂层有效地阻隔了热量的渗透。这是因为在阻燃过程中,防火涂料在高温条件下配合熔融的玻璃粉形成较为致密的膨胀结构。从图还可以看出:未加玻璃粉的裸钢刚开始升温较快,在灼烧 24min 内钢板防火温度迅速上升到 300℃ 左右,随后缓慢下降,最终防火温度稳定在 285℃ 左右。加入玻璃粉后,涂料的防火性能得到明显改善,膨胀结构更加致密和稳定。实验过程中发现随着玻璃粉熔程的下降,防火涂料的防火性能逐渐提高,性能最优的是添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 的防火涂料,最终防火温度稳定在 230℃ 左右。这是因为在防火过程中,低熔点玻璃粉首先熔化,软化了涂料的涂层结构,然后发泡剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解成水蒸汽和氧化镁。低熔点玻璃粉熔融软化时,重新固结各种无机阻燃材料并截留反应产生的气体使涂层继续膨胀,最终形成一个强度较高、稳定的无机膨胀隔热层。

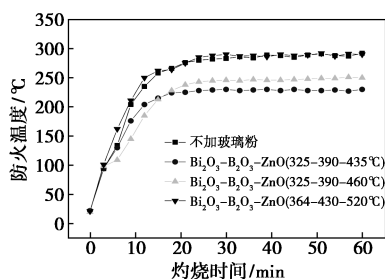


图 1 Bi 系低熔点玻璃粉对防火涂料防火温度的影响

2.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 玻璃粉掺量对涂料防火性能的影响

通过实验考察 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 玻璃粉掺量对涂料防火性能的影响,结果见图 2。由图可知, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃)

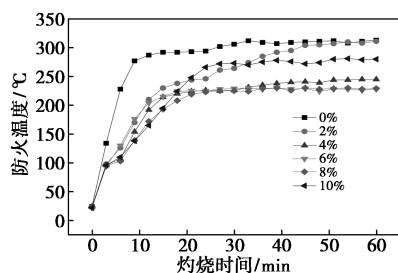


图 2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 玻璃粉掺量对涂料防火温度的影响

玻璃粉能够提高涂料的防火性能,使膨胀体系拥有更为致密的表面结构,阻燃效果更好。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃粉掺量低于 8% (wt, 质量分数,下同) 时,涂料的防火性能随玻璃粉掺量的增加而提高; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃粉掺量大于 8% 时,涂料防火性能下降。

2.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 掺量对涂料膨胀结构和膨胀倍数的影响

研究发现未掺加玻璃粉的防火涂料会出现空心膨胀结构及膨胀倍数低的现象。低倍数的膨胀结构具有较高的导热系数,空心膨胀结构在持续的火焰灼烧过程中容易粉化、熔穿,这些都不利于涂料防火。加入 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 玻璃粉后,涂料的膨胀结构得到很大程度的优化。从图 3 防火涂料膨胀结构的俯视图可以看出,掺加 2% 和 10% $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 玻璃粉的防火涂料其膨胀结构出现熔穿现象,其他涂料样品均保持完整的外观结构。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 玻璃粉掺量为 2% 时,涂料结构未能得到优化,涂料出现了空心膨胀结构,长时间的火焰灼烧导致膨胀结构出现熔穿现象。而掺加 10% $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 玻璃粉的涂料样品在高温条件下产生的熔体过多,膨胀结构过大,高温使涂层软化,长时间火焰持续灼烧导致膨胀结构出现熔穿现象。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 掺量在 6%~8% 时,防火涂料形成的耐火结构经过 120min 的灼烧仍保持完整。由此可见,添加过多的玻璃粉不利于涂料形成稳定的膨胀结构,而且影响涂料的防火性能。

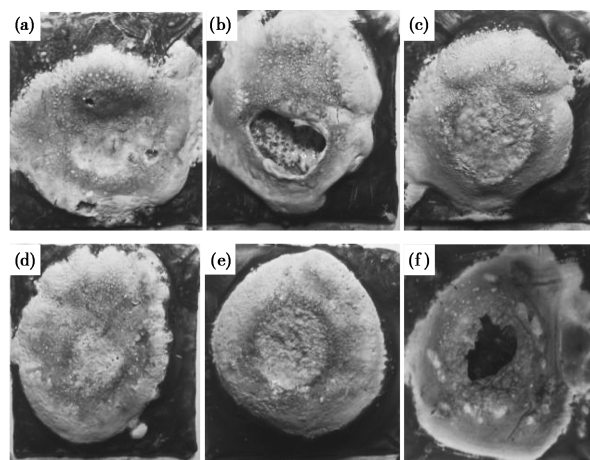


图 3 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435℃) 玻璃粉掺量不同的防火涂料膨胀结构的俯视图
[(a) 0%; (b) 2%; (c) 4%; (d) 6%; (e) 8%; (f) 10%]

从图 4 防火涂料膨胀结构的截面图可以看出,随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉掺量的增加,涂料的膨胀结构得到明显优化,膨胀结构的致密性提高,涂料膨胀倍数增加,达到 10 倍左右。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉掺量对涂料膨胀结构和膨胀倍数的影响见表 1。

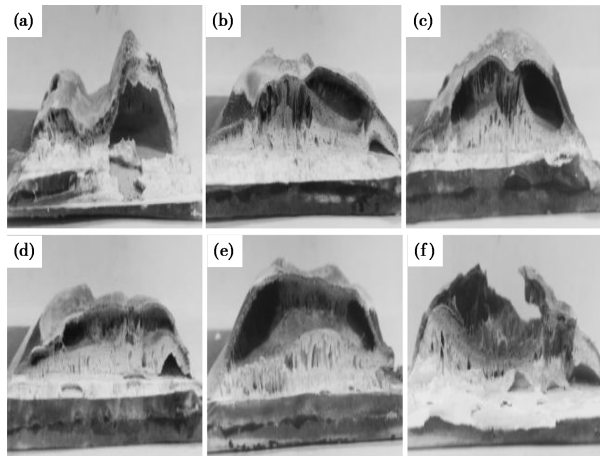


图 4 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉掺量不同的防火涂料膨胀结构的截面图
[(a)0%;(b)2%;(c)4%;(d)6%;(e)8%;(f)10%]

表 1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉掺量对涂料膨胀结构和膨胀倍数的影响

$w(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO})/\%$	最终温度/ $^\circ\text{C}$	膨胀倍数	受热前涂层	受热后涂层	粘结能力
0	313	8.14	光滑、平整	不均匀、空心膨胀结构	不脱落
2	311	8.69	光滑、平整	膨胀结构较致密	不脱落
4	245	9.69	光滑、平整	膨胀结构较致密	不脱落
6	228	9.59	光滑、平整	膨胀结构较致密	不脱落
8	229	9.02	光滑、平整	膨胀结构较致密	不脱落
10	280	12.28	光滑、平整	空心膨胀结构部分熔穿	不脱落

从涂料的防火温度、膨胀结构、膨胀倍数来看,掺加 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉能有效改善涂料在高温条件下的阻燃层结构。玻璃粉添加到一定程度时,涂料的防火性能开始下降。这是因为掺杂过量玻璃粉时,高温条件下涂层中熔体太多,导致涂层软化,不能承受长时间剧烈的火焰灼

烧,最终失去防火性能。实验结果表明, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉掺量为 6%~8% 时对涂料防火性能的优化效果最好。

2.4 TG 分析

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉掺量为 6% 的防火涂料 TG 曲线图见图 5。由图可知:防火涂层从 120℃ 开始出现较大的质量损失;当温度达到 200℃ 时,涂层质量损失缓慢;480℃ 时涂层出现少量、快速的质量损失,之后涂层的质量基本保持不变,说明防火涂料高温分解速率较慢,高温稳定性更好。防火涂料经高温加热后,无机残余物在很大程度上决定了膨胀层的阻燃效果,因为无机残余物可以使涂层更加致密稳定。实验结果表明,掺加 6% $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉时,防火涂料的残余率达到 77.34%。

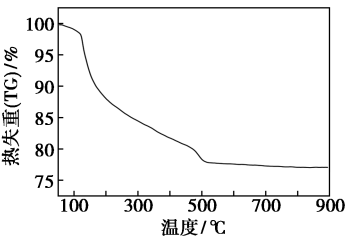


图 5 掺杂 6% $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉的防火涂料 TG 曲线图

图 6 为发泡剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热失重速率 (DTG) 曲线。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 加热到 350℃ 时开始失去水分生成氧化镁,由图可知 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 410℃ 左右时分解最快,能够快速产生较多的水蒸汽。

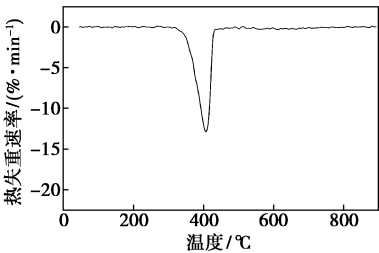


图 6 发泡剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 DTG 曲线图

图 7 为 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉的热流率曲线。由图可知,在 A 点(320℃)时基线开始向吸热方向移动,延长玻璃粉转变前和转变后的基线,两线之间距离的 1/2 正好是 B 点(400℃),通常把 B 点的温度作为玻璃化转变温度^[9]。结合图 6 和图 7 可以看出,在 410℃ 时 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(325\text{-}390\text{-}435^\circ\text{C})$ 玻璃粉受热软化,且即将达到熔融状态,能够较充分地软化无机防火

层,提高防火层的弹性,使无机防火层包裹发泡剂分解形成的气体,形成理想的泡沫状防火结构。这种结构能够大幅度减少外部热量向内部传递,且高温情况下能够承受较大的气流冲击,达到稳定高效的防火效果。

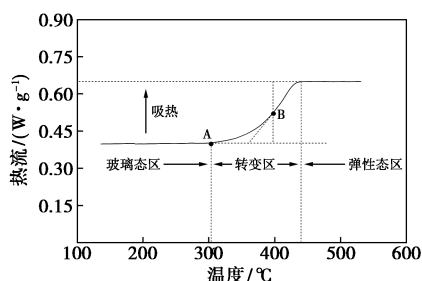


图 7 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435 $^{\circ}\text{C}$)玻璃粉的热流率曲线

3 结论

(1) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435 $^{\circ}\text{C}$)玻璃粉对涂料防火性能的优化效果最好。在高温条件下玻璃粉协同 400 $^{\circ}\text{C}$ 分解的发泡剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发挥作用,使防火涂层形成多孔状的膨胀防火结构,可以大幅度减少热量的传导,从而优化涂料的防火性能。

(2) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (325-390-435 $^{\circ}\text{C}$)玻璃粉掺量为 6%~8%时,对涂料的优化效果最好。玻璃粉

掺量过多,防火涂层在高温条件下的耐火能力差;玻璃粉掺量太少,涂层在高温条件下不能形成均匀的多孔结构。均匀的多孔结构可以使涂料膨胀层具有稳定、高效、持久的阻燃效果。

参考文献

- [1] 肖亚明.我国钢结构建筑的发展现状及前景[J].河北工业大学学报:自然科学版,2013,26(1):111-116.
- [2] 王振清,韩玉来,王永军,等.局部火灾场钢框架结构等效楼面活荷载分析[J].海军工程大学学报,2017,19(2):36-40.
- [3] 张胜初.钢结构防火涂料的应用与发展方向[J].消防技术和产品信息,2014(8):70-71.
- [4] 蔡建中.国内外钢结构防火涂料的技术发展与研究[J].绿色改造,2014(4):39-42.
- [5] 石星孟.浅析无机膨胀型建筑防火涂料的应用[J].内蒙古科技与经济,2014(16):84-85.
- [6] 马建春.热固化复合不燃隔热材料——泡沫水玻璃[J].建筑节能,2012(8):47-48.
- [7] 汤清琼,田英良,孙诗兵,等.低熔点玻璃粉在高温涂料中的应用研究[J].现代涂料与涂装,2010,19(3):7-9.
- [8] 王国建,董颖.温度对水性钢结构防火涂料性能的影响研究[J].建筑材料学报,2015,18(1):54-59.
- [9] 李姣姣.金属熔体玻璃化转变特征温度的测定与研究[D].西安:西安工业大学,2015.

收稿日期:2017-10-26

修稿日期:2018-11-29

天津工业生物所在体外合成昆布二糖方面取得新进展

昆布二糖是 β -1,3 糖苷键连接的还原性二糖,是一种功能多样的高价值寡糖。它可以作为合成透明质酸的前体物质应用于制药及化妆品行业,作为促发芽剂和天然防腐剂应用于农业领域,且其具有益生作用,可以作为食品添加剂应用于食品保健品行业,另外,还可以调控嗜热菌热纤维梭菌的蛋白表达。昆布二糖的传统制备方法是以稀酸水解天然产物,但天然产物供应有限,导致昆布二糖价格居高不下。因此,开发成本低廉、环境友好的昆布二糖高效合成技术,对高附加值功能性寡糖生物制备具有重要意义。

中科院天津工业生物技术研究所游淳研究员带领的体外合成生物学中心研究团队,设计了将廉价底物淀粉

和葡萄糖一步转化为昆布二糖的体外多酶催化系统。该体系包括 α -葡聚糖磷酸化酶(α GP)和昆布二糖磷酸化酶(LBP),其中 α GP 将淀粉转化成高能磷酸化糖(G1P),LBP 将葡萄糖和 G1P 催化合成昆布二糖;此外,添加异淀粉酶(IA)和 4-葡聚糖转移酶(4GT)两个辅助酶可以提高昆布二糖产率;最终通过反应体系优化,基于淀粉的昆布二糖的产率进一步提高至 91.9%。为验证该反应路径的工业潜力,该研究团队提高了底物淀粉和葡萄糖的浓度,最终可以得到 61.2g/L 昆布二糖。这条新的酶法制备二糖系统可以成为未来二糖的生产平台,通过替换糖苷磷酸化酶可以合成不同二糖,为以淀粉为底物生产其他二糖奠定了基础。

(新型)