复 合 材 料 学 报 第22卷 第5期 10月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 5 October 2005

文章编号: 1000-3851(2005)05-0052-08

# 可膨胀石墨改性APP/PER/EN防火涂料热降解行为

王震宇, 韩恩厚*, 柯 伟
(中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘 要**: 采用可膨胀石墨(EG)对APP/PER/EN防火体系进行改性, 制备成一种新型EG改性APP/PER/EN防火涂料。运用示差热分析(DTA)、热重分析(TG)、扫描电镜分析(SEM)、能谱分析(EDS)和隔热性能试验分析研究APP/PER/EN防火涂料和EG改性防火涂料的热降解行为、残余炭体元素含量、成炭率和隔热性能。EG改性防火涂料的APP-PER-EN之间的化学反应膨胀过程与可膨胀石墨物理膨胀过程作用温度范围接近, 能产生很好的协同配合作用。膨胀石墨提高了APP/PER/EN防火涂料炭质层的成炭率、抗氧化性和热稳定性。EG添加量过高(≥15%)会造成燃烧后期炭质层脱离基材。10%EG(质量分数)添加量能有效提高APP/PER/EN防火涂料的隔热防火性能。

**关键词**: 可膨胀石墨(EG); 热降解行为; APP/PER/EN防火涂料; EG改性防火涂料
**中图分类号**: TG174; TB332 **文献标识码**: A

# THERMAL DEGRADATION OF EXPANDABLE GRAPHITE MODIFIED APP/PER/EN FLAME RETARDANT COATING

WANG Zhenyu, HAN Enhou*, KE Wei
(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract**: Expandable graphite was added to APP/PER/EN system to get a new kind of EG modified flame retardant coating. The thermal degradation, element content in residue char, char formation rate, heat insulation property of APP/PER/EN coating and EG modified flame retardant coatings were studied by using DTA, TG, SEM, EDS and heat insulation experiment. The temperature range of chemical expanding reaction among APP, PER and EN is near to that of a physical expanding process of expandable graphite, so the two processes can have good synergic effect. Expandable graphite can greatly improve the char formation rate, antioxidation and heat stability of a char layer. Too high content of EG(≥15%) makes the char layer easily detached from the substrate. 10% EG (mass fraction) can efficiently improve heat insulation and flame retardant properties of the APP/PER/EN coating.

**Keywords**: expandable graphite (EG); thermal degradation; APP/PER/EN flame retardant coating; EG modified flame retardant coating

目前以聚磷酸铵(APP)/季戊四醇(PER)/三聚氰铵(EN)为阻燃剂的膨胀型防火涂料已广泛应用, 这类阻燃体系依靠有机组分的热分解以及形成的炭质层起到隔热、防火作用, 但该防火体系具有耐候性差、耐高温氧化性能较差、成炭率较低等弊病。为满足户外环境使用和提高其综合防火性能, 应选用一种性能优越的阻燃剂对防火涂料进行改性。可膨胀石墨是一种膨胀性、耐高温氧化和耐防腐性均优异的阻燃添加剂, 其膨胀过程为仅吸热的物理变化, 不放出有毒气体。可膨胀石墨在高温下体积可膨胀数十倍至上百倍, 且膨胀产物有极佳的抗氧化性和耐高温性, 但用大粒径可膨胀石墨制备的防火涂料膨胀倍数太大, 受热时炭化层与基材附着力差, 易从基材脱落。本文作者选用200目可膨胀石墨制备EG防火涂料, 它的膨胀倍数适中, 与基材附着力好。本研究通过DTA试验、TG试验、

收稿日期: 2004-10-08; 收修改稿日期: 2004-12-17
基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目(G19990650)
通讯作者: 韩恩厚, 博士生导师, 研究员, 首席科学家, 主要从事复合材料、材料腐蚀机理等方面的研究 E-mail: enhan@imr.ac.cn

SEM 和 EDS 能谱分析及隔热性能试验将 EG 改性防火涂料与 APP/ PER/ EN 防火涂料的热降解行为、成炭率、炭质层形貌结构和隔热阻燃性能等进行对比研究[1~3]。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

异丁醇醚化三聚氰胺树脂：江苏三木化工有限公司；BD801 热塑性丙烯酸树脂：玻璃化温度 60 ℃，相对分子量约为30000，上海新大化工厂；季戊四醇、三聚氰胺、聚磷酸铵(聚合度50)：江苏阻燃剂有限公司；可膨胀石墨：Myzr2002，80 目，膨胀率为50 ml/g，山东平度石墨厂；S1 硅烷类消泡剂、S4 硅烷类流平剂：德国汉高公司；其他试剂：市售。

### 1.2 制备过程

按质量分数称重，将30% 丙烯酸树脂、22% 聚磷酸铵、15% 季戊四醇、10% 三聚氰胺、4% 金红石型钛白粉、6% 填料、2% 阻燃增韧剂、1% 助剂和10% 混合溶剂按比例配好后，在球磨机上充分研磨10 h 制得 APP/ PER/ EN 膨胀型防火涂料。在以上 APP/ PER/ EN 膨胀型防火涂料中分别加入5%、10% 和15% Myzr2002 可膨胀石墨，并用高速分散机分散1 h 制备成 No1、No2 和 No3 EG 改性 APP/ PER/ EN 防火涂料。将4 种防火涂料分别涂刷于涂有环氧铁红防腐底漆的 300 mm×300 mm×4 mm A3 钢板上，涂覆1 mm 厚，风干7 d 后供试验用[4]。

### 1.3 分析与测试

热差分析：在 Setaram 公司 Mtb10-8 型热差分析仪上测试分析，空气气氛的试验环境，升温速率为10 ℃/min，样品量为9 mg，温度范围在 25 ~ 1000 ℃。

热重分析：用北京光学仪器厂 CT-2 热重分析仪分析防火涂料的热失重，空气气氛的试验环境，升温速率为10 ℃/min，样品量为9 mg，温度范围在25 ~800 ℃。

扫描电镜分析：用美国 XL30 ESM 环境扫描电镜进行炭层的形貌分析，并用能谱分析炭体的元素和元素含量，分析电压为20 kV。

### 1.4 防火隔热测试

将涂有防火涂料的钢板(涂覆厚度为1 mm)置于煤气喷灯上灼烧，用秒表记录时间，热电偶记录钢板背面温度。按照标准升温曲线升温，测定试片背面的温度，以背温变化作为衡量防火隔热性能的一个重要指标。取下试验之后的试板，检测试板上膨胀炭质层的最大厚度，即为炭质层厚度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭质层的 DTA 和 TG 分析

图1 和图2 是 APP/ PER/ EN 膨胀型防火涂料和 No2 EG 改性防火涂料的 DTA 曲线和 TG 曲线。观察以上曲线，可将其变化分为4 个阶段：

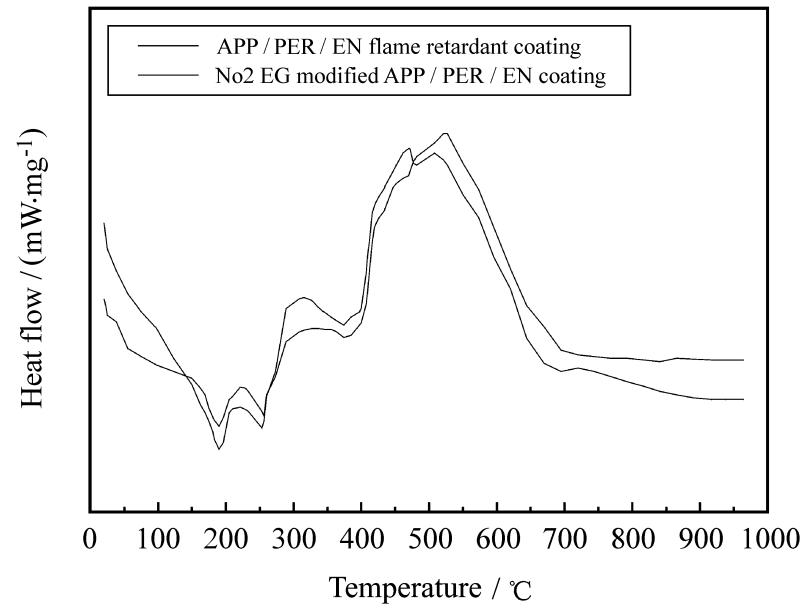



图1 APP/ PER/ EN 防火涂料和 No2 EG 改性 APP/ PER/ EN 防火涂料的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves for APP/ PER/ EN coating and No2 EG modified APP/ PER/ EN coating

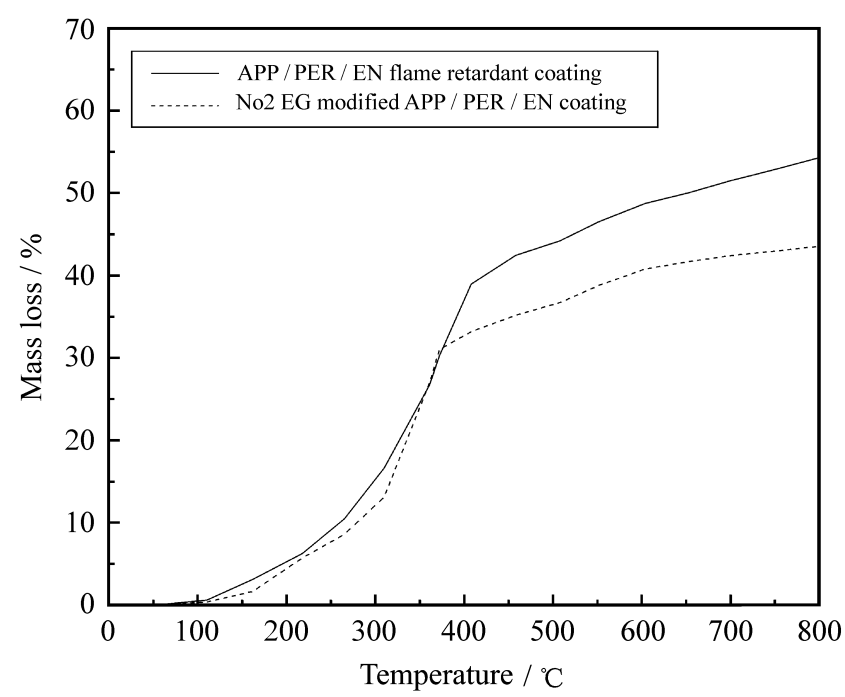



图2 APP/ PER/ EN 防火涂料和 No2 EG 改性 APP/ PER/ EN 防火涂料的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves for APP/ PER/ EN coating and No2 EG modified APP/ PER/ EN coating

(1) 平稳变化阶段：这一阶段温度变化在20 ~ 220 ℃。在这阶段，APP/ PER/ EN 膨胀型防火涂料

的热失重为6.3%，No2 EG 改性 APP/ PER/ EN 防火涂料的热失重为5.75%。失去的主要成分是涂料中未挥发的溶剂、高聚物中游离的未交联的小分子等。在此期间，涂料中的成膜物质开始熔融软化。从图1 的 DTA 曲线可看出，两种防火涂料都在190 ℃左右有一小的吸收峰，这是季戊四醇由四方晶型转变为立方晶型吸热所引起的。此外成膜物质在此期间也开始熔融软化吸收外部能量。

(2) 炭化层形成阶段：这一阶段温度变化为220～440 ℃。温度达到440 ℃时，APP/ PER/ EN 膨胀型防火涂料的热失重为41.18%，No2 EG 改性 APP/ PER/ EN 防火涂料的热失重为34.45%。在225～280 ℃之间出现一小吸热峰，峰温为253 ℃，该过程对应于季戊四醇的熔化过程。在280～360 ℃时，季戊四醇发生分解，峰温为340 ℃。聚磷酸铵(酸源)在260 ℃左右开始分解，生成磷酸和氨气，在350 ℃有一最大吸收峰。在320～360 ℃期间，由酸源产生能酯化多元醇和作为脱水剂的磷酸、聚磷酸、聚偏磷酸与多元醇(碳源)进行酯化反应。发泡剂三聚氰胺在250 ℃开始分解放出氨气，在380 ℃出现最大吸热峰，挥发的三聚氰胺及其分解放出的氨气都可以起到膨胀作用。反应过程中产生的水蒸气和由气源产生的不燃气体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，反应接近完成时，体系胶化和固化，最后形成多孔泡沫炭层，起防火隔热作用。两种防火涂料在375 ℃左右出现的强吸收峰对应于 APP-PER-EN 炭层反应过程，这说明可膨胀石墨的物理膨胀过程未影响 APP-PER-EN 之间的化学膨胀反应过程。这温度阶段复杂的发泡炭化过程吸收外部能量，降低体系温度。季戊四醇、聚磷酸铵和三聚氰胺(APP-PER-EN)的熔融吸热与反应形成炭层的温度相匹配，有利于体系的防火隔热作用[5,6]。

石墨晶体是一种层状结构，在一个层面内其碳原子以 $SP^2$ 杂化轨道和邻近的三个碳原子形成共价键，并排列成六角网状平面结构。平面内形成作用很强的σ键，在σ键的作用下形成稠密而坚固的网平面，这些网平面互相重叠成网结构，层间的结合是借助于π电子的弱结合力。石墨晶体的这种层状结构使得层间存在一定的空隙，因此在一定条件下某些反应物(如酸、碱、卤素等)的原子或单个分子即可插入层间空隙，并与碳网平面形成层间化合物。插有层间化合物的石墨在遇到200 ℃以上高温时，吸留在层间点阵中的化合物分解，产生垂直于石墨层方向的推力，这个推力远大于石墨粒子的层间结合力，在这个推力的作用下石墨层被推开，从而使石墨粒子沿垂直于石墨层的方向高倍膨胀，形成蠕虫状的膨胀石墨。膨胀后的石墨表面积大，表面能高，吸附力强，蠕虫状石墨间可自行嵌合。膨胀后的石墨由原鳞片状变成低密度的蠕虫状，形成了一个很好的绝热层，但只有膨胀石墨组成的绝热层的密度和强度都较低，才能与其它材料复合增强。

改性丙烯酸树脂在280 ℃左右开始分解，可膨胀石墨在220 ℃开始轻微膨胀，在230～280 ℃迅速膨胀，充斥整个空间，可膨胀石墨变成膨胀石墨。改性丙烯酸树脂在接近其开始分解温度(280 ℃)下处于一种熔融粘流态，树脂熔融状态出现的温度段和可膨胀石墨膨胀的温度接近，熔融粘流态树脂粘附了大量刚膨胀的可膨胀石墨，将可膨胀石墨膨胀受热膨胀出来的“蠕虫”炭体固定在膨胀层内，形成致密的炭层结构。APP/ PER/ EN 膨胀型防火涂料炭层没有纤维类的组织结构提高强度，炭层长时间受热时会产生大量的裂纹和部分脱落，这降低了炭层的耐火极限。可膨胀石墨受热一定时间后开始膨胀，形成一个很厚的多孔炭层，可膨胀石墨的受热膨胀属于物理膨胀，本身不发生化学反应，此物理膨胀过程属于吸热过程，可降低体系温度，提高 APP/ PER/ EN 防火涂料体系的耐火性能。No2 EG改性防火涂料的 APP-PER-EN 之间的化学反应膨胀过程的温度范围(260～370 ℃)与可膨胀石墨物理膨胀过程的温度范围(230～280 ℃)接近，产生很好的协同配合作用。涂层的膨胀炭层里有可膨胀石墨物理膨胀生成的“蠕虫”状炭体和化学膨胀产生的膨胀层交联，可膨胀石墨粘附在基材表面和炭层内部，起到一种交联纤维的作用，可形成致密的炭层，提高炭层强度，大大改善炭层开裂的现象。

在平稳变化阶段(20～220 ℃)和炭化层形成阶段(220～440 ℃)，APP/ PER/ EN 膨胀型防火涂料和 No2 EG 改性防火涂料的热行为基本一致，但后者的热失重比前者少6.73%。这说明可膨胀石墨增强了炭层的结构，减少了炭层的失重。

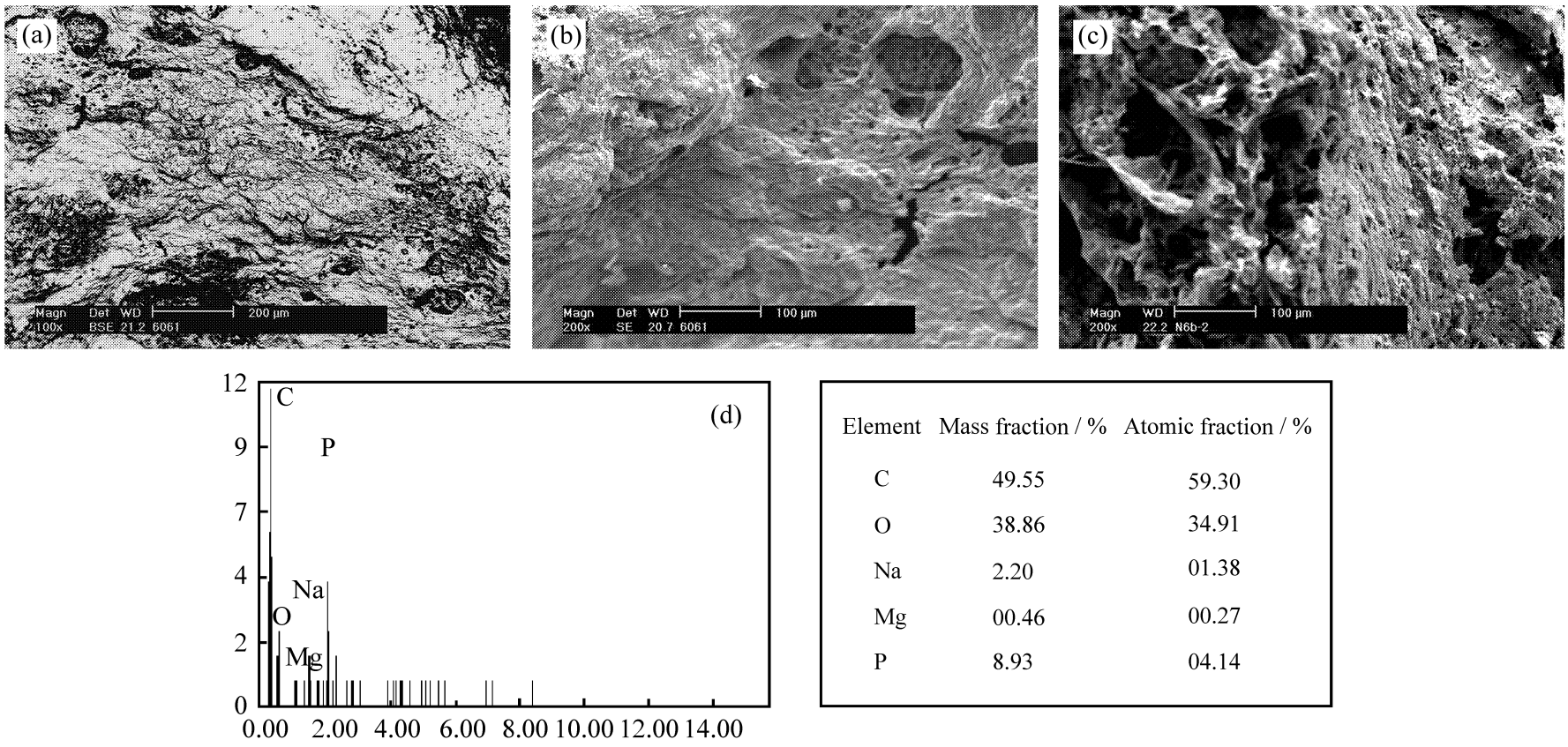
(3) 失炭阶段：这一阶段发生在440～720 ℃。温度达到720 ℃时，APP/ PER/ EN 膨胀型防火涂料的热失重为52.05%，No2 EG 改性防火涂料的

热失重为42.61%。这期间失重主要是因为炭化层中的碳逐渐被氧化成二氧化碳逸出体系造成的。从差热分析(DTA)曲线可看出，APP/PER/EN 膨胀型防火涂料在470 ℃和508 ℃处有较强放热峰，这是由于炭化层中的碳逐渐被氧化而放热。No2 EG 改性防火涂料在522 ℃处有一强放热峰，DTA 曲线上出现此峰的时间被推迟且峰值有所增高，这说明可膨胀石墨使炭化层降解过程发生改变。可膨胀石墨物理膨胀生成的“蠕虫”状炭体和化学膨胀产生的膨胀层交联，粘附在炭层内部的膨胀石墨起交联纤维的作用，提高炭层强度，使炭质层更加致密，抗氧化能力提高，所以，添加10%可膨胀石墨的防火涂料比未添加可膨胀石墨的防火涂料的炭层氧化放热峰温度有所提高。由于添加可膨胀石墨形成的膨胀炭质层较致密，抗氧化和热稳定性好，反应过程中生成的气体小分子滞留在炭质层的孔洞内，炭质层氧化破裂时放出这些小分子，这使放热峰的峰值升高[7～10]。

(4) 无机层形成阶段：这一阶段温度变化在720～1000 ℃。当炭质层被氧化后，剩余的无机材料成为隔热层，火灾后期主要是这些无机骨架起隔热防火作用。在此期间无机物的主要成分是聚磷酸铵与钛白粉反应生成的多孔焦磷酸钛。在此期间DTA 曲线出现平台，氧化过程很缓慢，热稳定性好。由 TG 曲线可看出，温度达到800 ℃时，APP/PER/EN 膨胀型防火涂料的热失重为54.3%，No2 EG 改性防火涂料的热失重为43.53%。由此可见，添加10%可膨胀石墨的APP/PER/EN 防火涂料形成的炭质层的热失重明显减少，热稳定性明显提高。

## 2.2 炭质层的形貌结构 SEM

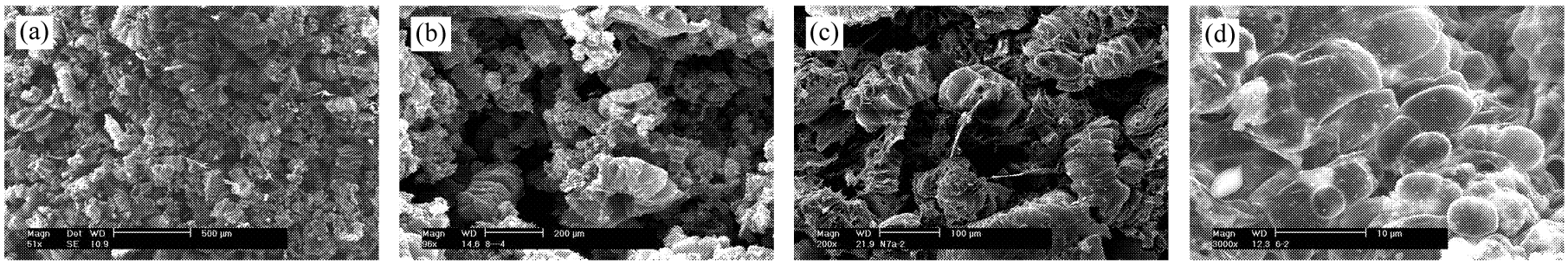
图3 和图4 分别是APP/PER/EN 防火涂料和No2 EG 防火涂料燃烧后生成炭质层的SEM 图、能谱图和元素含量表。APP/PER/EN 防火涂料燃烧后生成炭质层的表面形成山脉状的蜂窝结构，这些类似蜂窝结构的炭质层起隔热防火作用。从图3的SEM 图(图3(a)、图3(b)、图3(c))可看出，APP/PER/EN 防火涂料燃烧后形成的炭体表面有开裂现象，这使得热量较快传到金属基体，影响炭质层的隔热效果。200 目可膨胀石墨受热自由膨胀时，膨胀体积可达到40～60 倍，但在防火涂料中受高分子基料、填料等的影响使防火涂料膨胀倍数在20～30 倍。从图4 的SEM 图(图4(a)、图4(b)、图4(c))可看出，在 APP/PER/EN 体系中加入10%可膨胀石墨的 No2 EG 改性防火涂料受热时，鳞片石墨受层间推力的作用开始膨胀，膨胀后的“蠕虫状”石墨相互交织在一起，并且埋嵌在APP/PER/EN 形成的炭体中，以类似纤维的结构增强了炭体，提高防火效果。层间膨胀石墨以一种“埋嵌”的交联方式与 APP/PER/EN 的炭体形成一个很好的绝热层。膨胀后的石墨即是膨胀体系中的碳源，又是绝热层，能有效隔热防火。由图4 的SEM 图(图4(d))可看出，膨胀后的石墨表面粘附

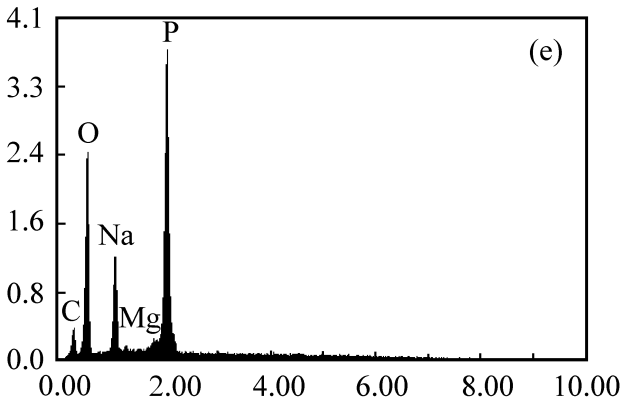



| Element | Mass fraction / % | Atomic fraction / % |
|---|---|---|
| C | 49.55 | 59.30 |
| O | 38.86 | 34.91 |
| Na | 2.20 | 01.38 |
| Mg | 00.46 | 00.27 |
| P | 8.93 | 04.14 |

图3 APP/PER/EN 防火涂料炭质层的SEM 图像((a)、(b)、(c))和EDS 能谱图(d)

Fig. 3 SEM micrograph ((a), (b), (c)) and EDS spectra (d) of char layer of APP/PER/EN flame retardant coating




| Element | Mass fraction / % | Atomic fraction / % |
|---|---|---|
| C | 73.36 | 80.85 |
| O | 18.01 | 14.90 |
| Na | 03.28 | 01.89 |
| Mg | 00.66 | 00.36 |
| P | 04.69 | 02.00 |

图4　No2 EG 改性防火涂料炭质层的SEM 图像(a)、(b)、(c)、(d)) 和EDS 能谱图(e)

Fig. 4　SEM micrograph ((a), (b), (c), (d)) and EDS spectra (e) of char layer of No2 EG modified APP/ PER/ EN coating

一些小的碳球，这也说明可膨胀石墨的物理膨胀过程形成的炭体与APP/ PER/ EN 的化学膨胀过程形成的炭体产生很好的协效作用。

在APP/ PER/ EN 体系中加入15 % 可膨胀石墨的No3 EG 改性防火涂料受热时，由于可膨胀石墨含量高，高分子基料含量相对较少，在可膨胀石墨膨胀过程中，熔融状态的防火涂料对膨胀石墨的粘附性差，部分膨胀石墨脱离体系，使炭化层中形成较大缺陷，交联网络也受到破坏。由图5(a)、图5(b) 可看出，No3 EG 改性防火涂料形成的炭化层疏松、密度低、空隙大，起不到No2 EG 改性防火涂料炭质层中膨胀石墨以“埋嵌”式纤维结构的交联方式与APP/ PER/ EN 的炭体形成绝热层的作用。

由图3(d) 和图4(e) 的能谱分析结果可知：在分解残余物中，APP/ PER/ EN 防火涂料炭质层中碳含量为49.55 %，氧含量为38.86 %，而No2 EG 改性防火涂料炭质层中的碳含量为73.36 %，氧含量为18.01 %。No2 EG 改性防火涂料的炭质层中碳含量比APP/ PER/ EN 防火涂料的炭质层中碳含量多23.81 %，氧含量少20.85 %，而涂膜中No2 EG 防火涂料的碳含量比APP/ PER/ EN 防火涂料仅多10 %。这说明可膨胀石墨增加了APP/ PER/ EN 防火体系炭质层的成炭率、碳交联密度，且残炭层中的石墨具有更好的抗氧化性，这使添加10 % 可膨胀石墨的APP/ PER/ EN 防火涂料具有更优越的阻燃防火性能[11~13]。

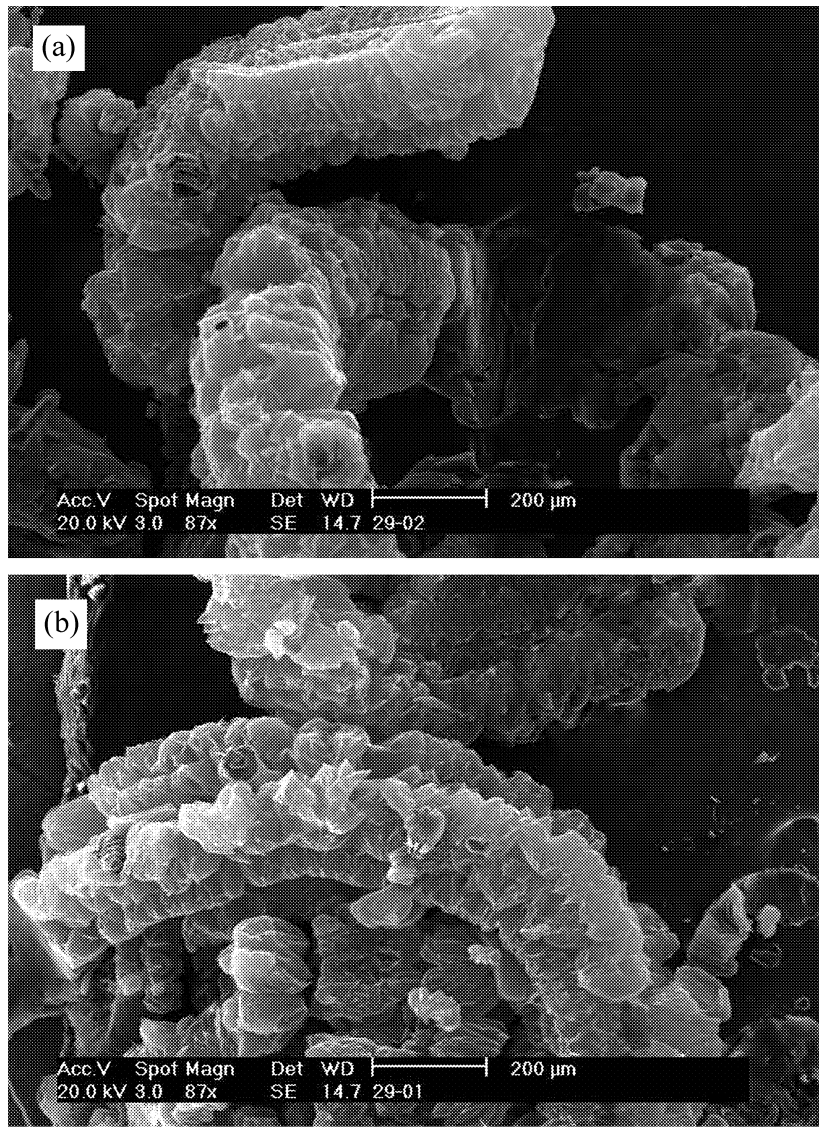



图5　No3 EG 改性防火涂料炭质层的SEM 图像(a)、(b))

Fig. 5　SEM micrograph ((a), (b)) of char layer of No3 EG modified APP/ PER/ EN coating

## 2.3　两种防火涂料隔热阻燃性能比较

模拟大板燃烧法可在一定程度上反映防火涂料的隔热和防火性能。该方法可用于钢结构防火涂料的测试。国内外在进行钢结构和构件的防火设计计算时，均采用标准升温曲线ISO-834，其表达式如

下：

$$T - T_0 = 345\log(8t + 1)$$

式中：T——火焰温度，℃；$T_0$——试验开始时的环境温度，℃；t——试验经历的时间，min。

本研究采用大板燃烧试验模拟实际火灾，按照标准升温曲线升温，测定试片背面的温度，以背温变化作为衡量隔热性能的一个重要指标（如图6 所示）。

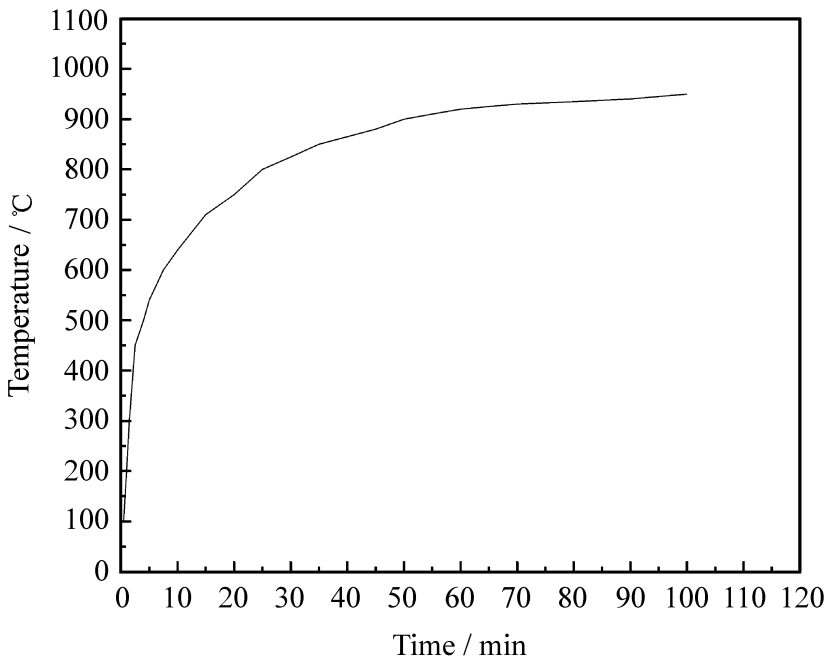



图6　标准温升曲线

Fig. 6　Standard curve of temperature increase

由图7 防火涂料的隔热性能曲线可看出整个温度变化曲线分为急剧变化、缓慢变化和平稳变化3 个阶段。APP/ PER/ EN 防火涂料在初始20 min 内，APP/ PER/ EN 防火涂料的基材背面温度从20 ℃急剧上升到215 ℃左右；62 min 后，基材背面温度达到300 ℃左右；90 min 后，它的背温稳定在312 ℃。No1 EG 改性防火涂料体系在初始20 min 内，它的基材背面温度从20 ℃急剧上升到195 ℃左右；60 min 后，它的基材背面温度达到在277 ℃，最后它的背温稳定在298 ℃。No1 EG 改性防火涂料含5 % 可膨胀石墨，对隔热性能有所改善，但由于石墨含量较低，改善不明显。No2 EG 改性防火涂料在初始20 min 内，它的基材背面温度从20 ℃急剧上升到140 ℃左右；70 min 后，它的基材背面温度达到在260 ℃左右，最后它的背温稳定在265 ℃，它的最终基材背温比 APP/ PER/ EN 防火涂料的基材背温低47 ℃，对隔热性能明显改善。No3 EG 改性防火涂料体系初始10 min 内，它的基材背面温度从20 ℃急剧上升到100 ℃左右；30 min 后，它的基材背面温度达到在240 ℃；45 min 时，基材背面温度达到300 ℃；试验结束时它的背温达到354 ℃。No3 EG 改性防火涂料的可膨胀石墨含量过高（含15 %），树脂基料含量相对较少，可膨胀石墨受热膨胀时受体系的粘附限制作用小，膨胀倍数较大，可膨胀石墨在膨胀过程中易脱离防火涂料体系。以上的原因造成 No3 EG 改性防火涂料中膨胀石墨形成的“蠕虫”状炭体与金属基材附着力较差，当火焰温度达到500 ℃左右，炭层部分脱离试板，基材的温度增加迅速，防火涂料失去对金属基材的保护作用。因此，可膨胀石墨含量过高，不仅不能提高 APP/ PER/ EN 防火涂料的隔热防火性能，反而会降低其防火性能。

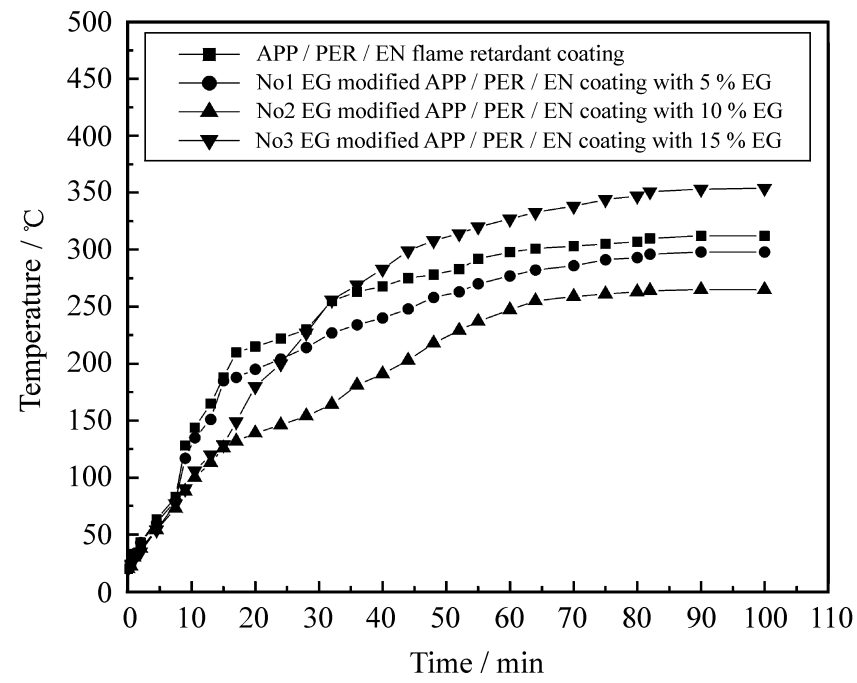



图7　APP/ PER/ EN 防火涂料和 EG 改性 APP/ PER/ EN 防火涂料的隔热性能曲线

Fig. 7　Heat insulation curves for APP/ PER/ EN coating and EG modified APP/ PER/ EN coatings

由表1 可知，APP/ PER/ EN 防火涂料的膨胀倍数为15 倍，含5 % 可膨胀石墨的 No1 EG 改性防火涂料的膨胀倍数为17 倍，含10 % 可膨胀石墨

表1　APP/PER/EN 防火涂料和 EG 改性 APP/PER/EN 防火涂料的隔热试验数据

Table 1　Heat insulation test data of APP/PER/EN coating and EG modified APP/PER/EN coatings

| Coating system | Adding amount of EG/ % | Film thickness / mm | Final temperature of plate/ ℃ | Thickness of char layer/ cm |
|---|---|---|---|---|
| APP/ PER/ EN flame retardant coating | 0 | 1.0 | 312 | 1.5 |
| No1 EG modified APP/ PER/ EN coating | 5 | 1.0 | 298 | 1.7 |
| No2 EG modified APP/ PER/ EN coating | 10 | 1.0 | 265 | 2.1 |
| No3 EG modified APP/ PER/ EN coating | 15 | 1.0 | 354 | 2.6 |

的 No2 EG 改性防火涂料的膨胀倍数为21 倍，含15 % 可膨胀石墨的 No3 EG 改性防火涂料的膨胀倍数为26 倍（但部分炭层有脱落现象）。防火涂料的基材背温越低、炭质层厚度越高，隔热防火效果越好。由隔热试验的基材背温和炭层膨胀倍数可知，含10 % 可膨胀石墨的 No2 EG 改性防火涂料在4 种防火涂料中防火性能最好[14～16]。

## 4　结　论

(1) APP-PER-EN 之间的化学反应膨胀过程的温度范围(280～370 ℃) 与可膨胀石墨物理膨胀过程的温度范围(230～280 ℃) 接近，可产生很好的协同作用。可膨胀石墨物理膨胀生成的“蠕虫”状炭体和 APP-PER-EN 之间化学膨胀产生的膨胀层交联，膨胀石墨以类似纤维的作用提高炭层强度。

(2) APP/PER/EN 防火涂料和 No2 EG 改性 APP/PER/EN 防火涂料在375 ℃左右出现的对应于 APP-PER-EN 之间化学反应过程的强吸收峰说明可膨胀石墨的物理膨胀过程未对 APP-PER-EN 之间的化学膨胀过程造成负面影响。APP/PER/EN 膨胀型防火涂料的 DTA 曲线在470 ℃和508 ℃处有较强放热峰，No2 EG 改性防火涂料在522 ℃处有一强放热峰；800 ℃下 No2 EG 改性防火涂料的失重率比 APP/PER/EN 防火涂料的失重率少10.77 %，这说明可膨胀石墨使 APP/PER/EN 防火涂料的炭层氧化放热峰温度和峰值提高，失重减少。

(3) 扫描电镜(SEM) 分析证实膨胀后的“蠕虫状”石墨相互交织，埋嵌在 APP/PER/EN 形成的炭体中，以类似纤维的结构增强了炭体，提高防火隔热效果。能谱分析得知，No2 EG 改性 APP/PER/EN 防火涂料燃烧后生成的炭层中碳含量明显高于 APP/PER/EN 防火涂料炭层的碳含量，No2 EG 改性防火涂料的炭层中氧含量明显低于 APP/PER/EN 防火涂料炭层的氧含量，这说明添加可膨胀石墨使防火涂料炭质层的成炭率、抗氧化性和热稳定性明显提高。

(4) 由隔热性能试验可知，可膨胀石墨可提高 APP/PER/EN 防火涂料的隔热防火性能，但 EG 添加量过高(≥15 %) 会降低炭质层与基材的结合力，并造成燃烧后期炭质层脱离基材，影响防火性能。只有一定添加量(10 %) 的可膨胀石墨才能有效提高 APP/PER/EN 防火涂料隔热防火性能。

## 参考文献:


[1] 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.
Cheng Haili, Liu Xiangdong, Yang Xiuyun. Problem study of flame retardant coating for steel structure [J]. New Building Materials, 2002(8)：47-49.

[2] Weil E D, Hansen R H, Patel N. Fire and Polymers [M]. Oxford: Oxford University Press, 1990. 110-129.

[3] Xie R, Qu B. Synergistic effects of expandable graphite with some halogen-free flame retardants in polyolefin blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 71(3): 375-380.

[4] Howorth G F, Rogers J J, Watanabe T. Intumescent sheet material and paste with organic binder [P]. US Patent, 5736109. 1998-04-07.

[5] 杜建科，卢艳萍，陈　建. DSC 差示扫描热法分析防火涂料的膨胀体系[J]. 材料保护，2002，35(2)：5-7.
Du Jianke, Lu Yanping, Chen Jian. DSC thermal analysis of intumescent flame retardant coating [J]. Materials Protection, 2002, 35(2)：5-7.

[6] 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.
Xiao Xinyan, Tu Weiping, Yang Zhuoru. Study on fire resistant mechanisms of intumescent coatings [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 1998, 26(12)：77-81.

[7] Camino G, Costa L. Mechanism of intumescense in fire retarded polymers [J]. Reviews in Inorganic Chemistry, 1986, 8(1)：69-78.

[8] Duquesne S, Delobel R. A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2)：333-350.

[9] 梁　军，易法军. 防热材料高温烧蚀相变特性的细观研究[J]. 复合材料学报，2002，19(2)：108-112.
Liang Jun, Yi Fajun. On ablation and phase-transformation properties of thermal protective materials at high temperature by micromechanics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(2)：108-112.

[10] 梁　军，周振功，杜善义. 树脂基材料的高温烧蚀变形[J]. 复合材料学报，2002，19(3)：83-87.
Liang Jun, Zhou Zhengong, Du Shanyi. Behavior of the ablative deformation of resin matrix materials at high temperature [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(3)：83-87.

[11] Clive A. Developments in intumescent coatings [J]. Polymers Paint Colour Journal, 1997, 187(1)：16-23.

[12] Horrocks A R, Zhang Sheng. Enhancing polymer char formation by reaction with phosphorylated polyols —— Ⅰ: Cellulose [J]. Polymer, 2001, 42(19)：8025-8041.

[13] Duquesne S, Mchel L B, Bourbigot S. Expandable graphite: A fire retardant additive for polyurethane coatings [J]. Fire

and Materials, 2003, 27(3): 103 - 117.

[14] 李湘洲. 新型碳材料——膨胀石墨 [J]. 新型碳材料, 1992, 38(3): 38 - 41.
Li Xiangzhou. A new kind of carbon material ——Expandable graphite [J]. New Carbon Materials, 1992, 38(3): 38 - 41.

[15] Abu-Isa, Ismat A, Richard W, et al. Intumescent fire retardant composition and method of manufacture thereof [P]. US Patent, 20030158314. 2003 - 08 - 21.

[16] 欧育湘, 陈 宇. 阻燃高分子材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 122 - 140.
Ou Yuxiang, Chen Yu. Flame-retarded Polymeric Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001. 122 - 140.

# KEYWORDS FOR COMPOSITES

## A: MATERIAL

aramid fibre
carbon fibre
carbon-carbon composites
ceramic fibre
ceramic- matrix composites
discontinuous reinforcement
fabrics/textiles
fibres
foams
glass fibres
glasses
honeycomb
hybrid
intermetallics
lamina/ply
laminates
layered structures
metal- matrix composites
moulding compounds
nano-structures
particle-reinforcement
plates
polymer (textile) fibre
polymer- matrix composites (PMCs)
preform
prepreg
recycling
resins
smart materials
strand
tape
thermoplastic resin
thermosetting resin
thin films
tow
3-dimensional reinforcement
wood
yarn

## B: PROPERTY

adhesion
anisotropy
buckling
chemical properties
corrosion
creep
cure behaviour
damage tolerance
debonding
defects
delamination
directional orientation
elasticity
electrical properties
embrittlement
environmental degradation
fatigue
fibre/ matrix bond
fracture
fracture toughness
fragmentation
hardness
high-temperature properties
impact behaviour
interface/interphase
internal friction/damping
magnetic properties
mechanical properties
microstructure
optical properties/techniques
physical properties
plastic deformation
porosity
residual/internal stress
rheological properties
strength
stress concentrations
stress relaxation
stress transfer
surface properties
thermal properties
thermomechanical
transverse cracking
vibration
wear
wettability

## C: ANALYSIS

analytical modelling
computational modelling
damage mechanics
finite element analysis(FEA)
laminate mechanics
micro- mechanics
numerical analysis
statistical properties/ methods

## D: TESTING

acoustic emission
chemical analysis
electron microscopy
fractography
mechanical testing
non-destructive testing
optical microscopy
physical methods of analysis
process monitoring
radiography
surface analysis
thermal analysis
ultrasonics

## E: MANUFACTURING/ PROCESSING

assembly
autoclave
automation
braiding
casting
chemical vapour deposition (CVD)
compression moulding
consolidation
cure
cutting
extrusion
fibre conversion processes
filament winding
forging
forming
heat treatment
injection moulding
isostatic processing
joints/joining
knitting
lay-up (manual/automated)
liquid metal infiltration
machining
melt-spinning
moulding compounds
powder processing
preform
prepreg
pultrusion
recycling
resin filminfiltration (RFI)
resin flow
resin transfer moulding (RTM)
sintering
slip casting
stitching
surface treatments
tape
thermal analysis
thermoplastic resin
thermosetting resin
tooling
tow
weaving

(from Composites Part A)