

原位生长的 CNTs@MoS₂ 杂化物增强水性 膨胀型防火涂料的耐火和隔热性能

王晓明¹, 朱耿增¹, 金义杰², 贾丹^{2*}, 段海涛²,
詹胜鹏², 杨田², 涂杰松², 章武林², 马利欣²

(1. 国网山东省电力公司电力科学研究院, 济南 250003; 2. 武汉材料保护研究所
特种表面保护材料及应用技术国家重点实验室, 武汉 430030)

摘要: **目的** 设计并研制一种耐火和隔热性能突出的水性膨胀型防火涂料。**方法** 以碳纳米管 (CNTs)、四水合钼酸铵、十六烷基溴化铵 (CTAB)、硫脲为原料, 通过简单的一步水热法原位生长出一种新型的 CNTs@MoS₂ 杂化物, 并采用 FT-IR、XRD、拉曼光谱、SEM 等手段对复合杂化物进行表征。再将 CNTs@MoS₂ 杂化物作为增效剂分散在水性膨胀型防火涂料 (CNTs@MoS₂/WES) 中, 通过大板实验和涂层、炭焦层表面分析评价了涂层的耐火和隔热性能。**结果** 与 WES (膨胀倍率为 3.90)、CNTs/WES 涂层 (膨胀倍率为 6.04)、MoS₂/WES 涂层 (膨胀倍率为 4.59) 相比, CNTs@MoS₂/WES 涂层具有最高的膨胀倍率 (8.88)。CNTs@MoS₂/WES 涂层所涂覆的钢板在燃烧 40 min 后背面温度最低 (133.3 °C), 这充分表明该涂层具有优异的隔热性能。**结论** 制备的 CNTs@MoS₂ 杂化物表现出稳定的网络交织结构, 有效提高了它在涂料中的分散性能。此外, CNTs@MoS₂/WES 涂层优异的耐火和隔热性能主要归因于: 1) CNTs@MoS₂/WES 涂层及其炭焦层具有更致密和完整的表面, 阻隔了热量的传递; 2) CNTs 的添加增强了炭焦层的致密性, 抑制了膨胀过程中产生的气体泄漏, 提升了涂层膨胀倍率; 3) MoS₂ 提高了膨胀层强度且促进了炭焦层的形成, 减少了裂纹和孔隙的产生。

关键词: 碳纳米管 (CNTs); 二硫化钼 (MoS₂); 协同效应; 耐火性能; 阻燃机理

中图分类号: TQ328.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)04-0200-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.04.019

Fire Resistance and Thermal Insulation of in Situ-grown CNTs@MoS₂ Hybrids Enhanced Waterborne Intumescent Flame-retardant Coatings

WANG Xiaoming¹, ZHU Gengzeng¹, JIN Yijie², JIA Dan^{2*}, DUAN Haitao²,
ZHAN Shengpeng², YANG Tian², TU Jiesong², ZHANG Wulin², MA Lixin²

(1. State Grid Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250003, China; 2. State Key Laboratory of Special Surface Protection Materials and Application Technology, Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China)

收稿日期: 2023-02-25; 修订日期: 2023-08-24

Received: 2023-02-25; Revised: 2023-08-24

基金项目: 国家电网公司总部科技项目 (5500-202216111A-1-1-ZN)

Fund: State Grid Corporation Headquarters Science and Technology Program (5500-202216111A-1-1-ZN)

引文格式: 王晓明, 朱耿增, 金义杰, 等. 原位生长的 CNTs@MoS₂ 杂化物增强水性膨胀型防火涂料的耐火和隔热性能[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 200-210.

WANG Xiaoming, ZHU Gengzeng, JIN Yijie, et al. Fire Resistance and Thermal Insulation of in Situ-grown CNTs@MoS₂ Hybrids Enhanced Waterborne Intumescent Flame-retardant Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(4): 200-210.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: Fire is one of the most significant issues affecting the durability of steel constructions, which not only limits their application in industrial engineering but also seriously threatens the safety of personnel present. The latest ecologically friendly and aesthetic flame-retardant technology is a intumescent flame-retardant coating made from a triple system composed of ammonium polyphosphate, pentaerythritol, and melamine (P-C-N). However, its fire resistance and protective capacity are still insufficient.

To address this problem, a waterborne intumescent flame-retardant coating with outstanding fire resistance and thermal insulation properties was designed and developed. The carbon nanotubes (CNTs), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), and thiourea were used as basic materials to synthesize novel CNTs@MoS₂ hybrids through a straightforward one-step hydrothermal method. The composite hybrids were characterized using FT-IR, XRD, Raman spectroscopy and SEM techniques. FT-IR spectra showed that the CNTs were compounded with MoS₂, and the absorption peaks of both CNTs and MoS₂ were observed on the curves of the CNTs@MoS₂ hybrids. XRD spectra confirmed the diffraction peaks at $2\theta=14.2^\circ$, 25.8° , 32.5° , 37.4° and 57.2° for the CNTs@MoS₂ hybrids, respectively. The Raman spectrum showed a higher $I_D/I_G=0.63$ of CNTs@MoS₂ samples than that of CNTs ($I_D/I_G=0.52$) since the partial filling of the CNTs surface with MoS₂ matrix. It was found that the hybrid of CNTs@MoS₂ was composed of CNTs nanowires and molybdenum disulfide microspheres. Afterward, the synergist CNTs@MoS₂ hybrid was dispersed in waterborne intumescent fireproofing coatings (CNTs@MoS₂/WES), and their fire resistance and thermal insulation properties were evaluated by large-plate experiments and surface analyses of the coating and charred layers. SEM images showed that there were obvious cracks and pores on the WES, CNTs/WES and MoS₂/WES coating surfaces. However, CNTs@MoS₂/WES coatings displayed a smooth and dense surface, which could improve the barrier effect of the coatings. In general, the difficulty of heat transfer from the air to the substrate rose with the thickness of the expansion layer. It was confirmed that the expansion ratio of CNTs@MoS₂/WES, CNTs/WES and MoS₂/WES coatings were 8.88 times, 6.04 times and 4.59 times, respectively, which was much higher than that of the WES coating (3.90 times), which indicated that CNTs@MoS₂ hybrids preferably promoted the fire resistance of the WES coating. In addition, CNTs@MoS₂/WES coatings exhibited the lowest backside temperature (133.3°C) after 40 min of combustion, which confirmed their better thermal insulation properties. The morphology of the char layer of the coating was observed using the SEM technique. Results displayed that the char layer of CNTs@MoS₂/WES coatings presented a more complete carbon coke layer with uniform and stable expansion structures and smaller pores, which effectively inhibited the transfer of external heat and oxygen to the steel surface.

In brief, the prepared CNTs@MoS₂ hybrids display a stable network hybridization structure, which effectively improves their dispersion performance in coatings. In addition, the excellent fire and thermal insulation properties of CNTs@MoS₂/WES coatings are mainly attributed to 1) denser and more complete surfaces of coatings and their char layers; 2) dilution of heat and oxygen by carbon dioxide released during combustion; and 3) reduction of cracks and porosity via catalytic carbonation of MoS₂.

KEY WORDS: carbon nanotubes (CNTs); molybdenum disulfide (MoS₂); synergistic effect; fire resistance; flame-retardant mechanism

钢结构因其强度高、抵抗变形能力强、可重复使用等优点而逐渐成为工业、工程的重要组成部分^[1-3]。但当遇到火灾时,由于钢结构的导热性良好,其表面的温度会急剧上升,导致钢结构的屈服强度、抗拉强度和承载能力迅速下降(当表面温度为 600°C 左右时,钢材的强度趋于 0),从而引发工业构件、建筑物倒塌等火灾隐患,造成巨大的经济损失和人员伤亡^[4-5]。因此,对其进行充分的防火保护是非常必要的。膨胀型防火涂料因其装饰性好和性价比高等特点而被广泛应用于工业、工程的防火系统中^[6]。其中,水性膨胀型防火涂料因其挥发性有机化合物(VOCs)排放低、环境友好性突出而成为研究热点^[7-10]。一般来说,膨胀型防火涂料的主要作用方式如下:在发生火灾

时,酸源(如多聚磷酸铵(APP))、碳源(如双季戊四醇(DPER))和发泡剂(如三聚氰胺(MEL))等活性物质被加热发生化学反应,即酸源分解产生无机酸促进碳源脱水成焦,气源分解产生的气体可以促进炭焦层的膨胀,并逐步形成多孔炭焦层,使基材与火灾之间形成隔绝层,从而抑制因钢结构升温而产生的形变和坍塌。然而,水性膨胀型防火涂料仍面临一些难题亟须解决,如形成的炭焦层强度低、隔热保温效果不理想等^[11]。研究表明,纳米添加剂可以有效解决这些问题^[12]。

近年来,碳纳米管(CNTs)作为一种热稳定性好和力学性能优异的一维纳米材料,在新型膨胀型防火涂料的开发中备受关注^[13-14],它作为理想的聚合物

增效纳米填料,已被证明能有效提高复合涂层的强度和防火性能。Chen 等^[15]在 CNTs 表面沉积聚多巴胺(PDA)后负载羟基锡酸锌制备了纳米复合防火涂层,其中一维 CNTs 对炭焦层的强度和气相阻燃有明显的增强作用。Wang 等^[16]用 PDA 连接了柔韧性优异的 CNTs 与高温下释放水的层状双氢氧化物,制备出复合型环氧阻燃涂料,两者的协同作用有效提升了炭焦层的膨胀倍率及其隔热性能。不幸的是,由于 CNTs 强范德华相互作用,它们在溶剂或树脂材料中的分散较差,这大大降低了它们对复合涂层的实际增强效应。

解决这一问题的方法多种多样,主要包括超声和官能团化。超声是一种常用的分散聚集颗粒的技术,在超声环境下会产生优越的分散效果,但难以阻止涂层固化过程中纳米材料的再次聚集。官能团化是在纳米材料的分散溶剂中加入强氧化剂等物质,在其表面形成羧基、羟基等官能团,而这种提高纳米材料分散性的技术通常会破坏其本身结构,对它的力学性能和阻隔性能产生负面影响。而将其包覆在无机微球材料表面,形成微球与 CNTs 交织的杂化物,是提升它在防火涂料中分散性和阻隔性能的有效手段。

二硫化钼(MoS_2)微球是一种热导率较低、热稳定性优异的无机材料,可以阻止燃烧过程中未燃烧聚合物基体的降解,提高炭焦层的阻隔性能和保温效果,在增强聚合物耐火性能方面具有很大的潜力^[17]。Peng 等^[18]在 MoS_2 纳米片上生长了非晶态硼酸钴纳米片,用于提高聚丙烯腈(PAN)复合纤维的阻燃性和力学性能。结果显示,将 2%(质量分数)的复合纳米片杂化到 PAN 纤维中,与 PAN 纤维相比,得到的 PAN 复合材料的热释放率、总热释放量和总产烟量分别降低了 46.2%、33.5%和 34.9%。这表明 MoS_2 和硼酸钴复合的纳米片具有优异的自熄性,能有效阻碍火焰对聚丙烯腈纤维的燃烧。此外,He 等^[19]研究发现,黑磷(BP)和 MoS_2 的杂化薄片(BP@MoS_2)能增强水性聚氨酯涂层的阻燃性能,结果显示, BP@MoS_2 薄片物理阻隔效应和 MoS_2 的催化炭化作用使水性聚氨酯涂层具有保护性的冷凝焦层。总之,基于 MoS_2 优异的阻隔效应和独特的催化成炭作用,二硫化钼可以作为一种很有前途的无机纳米阻燃剂以用于提高聚合物的防火性能。因此,可以预见, MoS_2 与 CNTs 复合成的交织结构材料将表现出许多具有吸引力的性能。

本实验以碳纳米管(CNTs)、四水合钼酸铵、十六烷基溴化铵(CTAB)、硫脲为原料,通过简单的一步水热法成功原位生长出一种新型的 CNTs@MoS_2 杂化物,再将 CNTs@MoS_2 杂化物作为增效剂分散在水性膨胀型防火涂料中,提高其防火性能。通过大板实验对复合涂层的隔热性能和热稳定性进行表征,结果表明,CNTs 和 MoS_2 的协同作用有效提高了复合涂层的阻隔性能和保温效果。这为增强水性膨胀型防火

涂料耐火性能提供了一种新的思路。

1 实验

1.1 原料

四水合钼酸铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硫脲、碳纳米管(CNTs)均为分析纯试剂,购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。聚磷酸铵(APP),双季戊四醇(DPER)和三聚氰胺(MEL)由杭州捷尔思阻燃化工有限公司提供。水性丙烯酸环氧复合乳液购自佛山同德化工有限公司。

1.2 CNTs@MoS_2 杂化物的制备

通过简单的一步法水热反应制备 CNTs@MoS_2 杂化物。将 1.2 g 碳纳米管、0.4 g CTAB、0.8 g 四水合钼酸铵、0.8 g 硫脲、200 mL 去离子水混合并超声分散 15 min 至混合液充分分散和溶解;将所得混合液转移至水热反应釜中,在 170 °C 温度下反应 10 h;待反应釜冷却至室温后,通过高速离心分离沉淀并使用乙醇和超纯水洗涤数次,将所得黑色粉末在 70 °C 下干燥 12 h,最终得到 CNTs@MoS_2 杂化物。具体的制备方案如图 1 所示。同时为了对比研究,在未添加 CNTs 原料、其他原料相同的条件下制备了 MoS_2 微球。

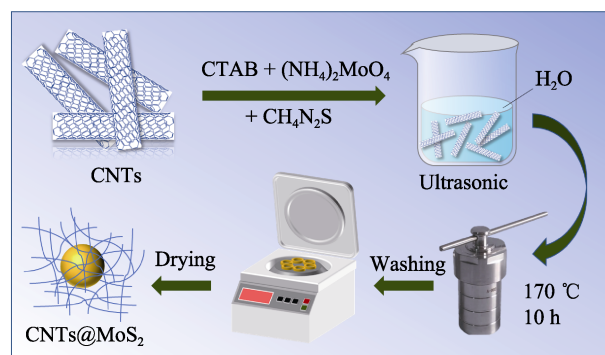


图 1 CNTs@MoS_2 杂化物的制备示意图

Fig.1 Schematic diagram for preparation of CNTs@MoS_2 microspheres

1.3 复合涂层的制备

首先,在一定量的丙烯酸环氧水性复合乳液中,将聚磷酸铵、双季戊四醇和三聚氰胺按 2:1:1(质量比)的比例,在 1 500 r/min 的速率下分散搅拌 30 min,得到水性膨胀体系(WES)。其次,将制备的 CNTs@MoS_2 杂化物分散在混合液中,在 2 500 r/min 下搅拌 15 min,得到均匀的悬浮液。最后,将悬浊液分 3 次刷涂在 Q235 钢表面,在室温下干燥 7 d,得到复合涂层,厚度约为 2.5 mm。为了进行比较,采用类似的方案制备了 CNTs 和 MoS_2 基复合涂层。各复合涂层的组成如表 1 所示。

表 1 各复合涂层的组成
Tab.1 Composition ratio of each composite coating

Coatings	Emulsions	APP	DPER	MEL	CNTs	MoS ₂	CNTs@MoS ₂
WES	60	20	10	10	—	—	—
CNTs/WES	58.5	20	10	10	1.5	—	—
MoS ₂ /WES	58.5	20	10	10	—	1.5	—
CNTs@MoS ₂ /WES	58.5	20	10	10	—	—	1.5

1.4 表征

用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10)、X 射线衍射仪(XRD, Rigaku)对 CNTs、MoS₂、CNTs@MoS₂ 的成分和结构进行了表征, 其中 FT-IR 的测试波长为 500~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 32, XRD 测试 2θ 为 5°~90°, 扫描速率为 10 (°)/min。使用 DXR 拉曼显微镜(Thermo Scientific, USA)进行了进一步的分析, 拉曼光谱记录在 100~3 500 cm⁻¹ 的范围内。对样品进行喷金处理 2 次, 采用扫描电镜(SEM, JSM-6510LV)观察了 CNTs、MoS₂、CNTs@MoS₂ 杂化物的微观形貌, 并通过 EDX 进行了元素分析, 同时对水性膨胀体系涂层进行了表面状态观察和分析。采用高精度多通道热电偶测温仪(TASI, TA612C)对基材的背面温度进行了测试。

1.5 大板实验

通过大板实验测试 CNTs、MoS₂ 和 CNTs@MoS₂ 基复合涂层的热阻隔性能。在实验中, 使用酒精喷灯作为火源, 在燃烧过程中始终保持外焰温度高于 1 100 ℃, 火焰与涂层之间的距离保持在 (7±1) cm。采用高精度多通道热电偶(TASI-TA612C)记录燃烧 0~40 min 裸钢板和涂覆涂层钢板背面温度的变化情况, 取 3 个通道热电偶测试的平均值绘制曲线。将样品冷却至室温后, 用钢尺测量燃烧后膨胀炭焦层的高度, 结果精确到±0.1 mm。涂层的膨胀倍率如式 (1)^[1] 所示。

$$E_m = \frac{d_2 - d_0}{d_1 - d_0} \times 100\%$$
 (1)

式中: E_m 为膨胀倍率; d₂ 为燃烧后试样的厚度; d₁ 为燃烧前试样的厚度; d₀ 为钢板的原始厚度。

2 结果与讨论

2.1 CNTs@MoS₂ 杂化物的表征

采用 FT-IR 测试对 CNTs、MoS₂、CNTs@MoS₂ 杂化物的官能团进行研究, 结果如图 2 所示。对于 CNTs 样品, 3 430 cm⁻¹ 处的峰分配给—OH 基团的振动, 在 1 635 cm⁻¹ 和 676 cm⁻¹ 处有 2 个明显的峰, 分别对应 C—C、和 C—O 键的拉伸振动峰^[16]。在 MoS₂

样品中, 3 425 cm⁻¹ 处的吸收峰也是由—OH 的振动引起的。1105、954、658 cm⁻¹ 附近的波段分别归结于 Mo—O、S—S 和 Mo—S 键的振动^[18]。当 CNTs 与 MoS₂ 复合后, 在 CNTs@MoS₂ 杂化物的 FT-IR 曲线上均能观察到 CNTs 与 MoS₂ 的特征峰, 表明成功制备了 CNTs@MoS₂ 杂化物。

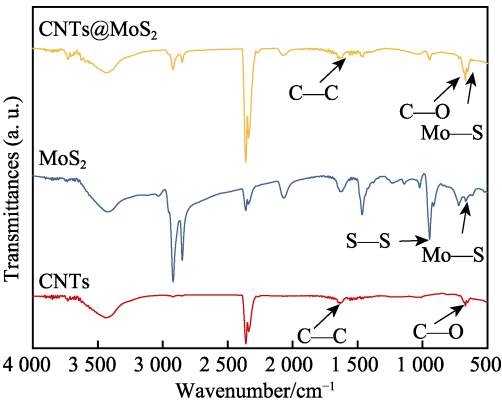


图 2 CNTs、MoS₂、CNTs@MoS₂ 杂化物的 FT-IR 光谱
Fig.2 FT-IR spectra of CNTs, MoS₂ and CNTs@MoS₂ microspheres

利用 XRD 对 CNTs、MoS₂ 和 CNTs@MoS₂ 杂化物的结构进行了表征, 结果如图 3 所示。可以清晰地观察到, CNTs 在 25.8°附近表现出一个强的衍射峰, 属于(002)的反射, 表明它为晶态结构^[20]。对于纯 MoS₂ 样品, 2θ=14.5°、32.9°、49.9°和 58.5°分别对应了(002)、(100)、(102)、(006)、(110)的晶面反射, 符合 JCPDS#75-

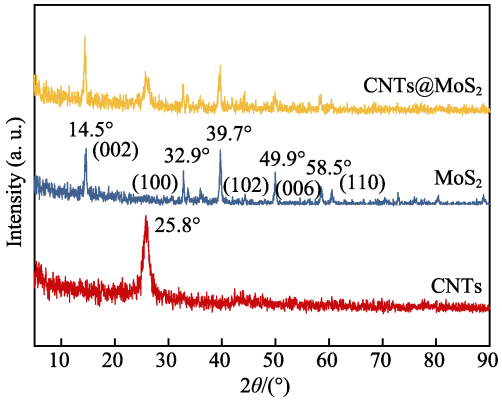


图 3 CNTs、MoS₂、CNTs@MoS₂ 杂化物的 XRD 图
Fig.3 XRD diagram of CNTs, MoS₂ and CNTs@MoS₂ microsphere

1539 的 PDF 卡, 表明 MoS_2 成功合成^[21]。同时, 在 CNTs@MoS_2 杂化物样品中, 可以检测到 MoS_2 的晶面衍射峰和 CNTs 的衍射峰, 这表明形成了 CNTs@MoS_2 杂化物。

分别对 CNTs、 MoS_2 、 CNTs@MoS_2 杂化物进行了拉曼测试, 其曲线如图 4 所示, CNTs 样品显示了 3 个主要特征峰, 分别为 G 波段 ($1\,580\text{ cm}^{-1}$)、D 波段 ($1\,345\text{ cm}^{-1}$) 和 G' 波段 ($2\,664\text{ cm}^{-1}$)。G 波段来自 Sp^2 杂化碳原子的拉曼活性振动模式, 反映了 CNTs 的有序度; D 波段则是由悬臂碳原子的摆动振动引起的, 表明 CNTs 的石墨晶格结构存在缺陷; G' 波段是 G 波段磁极谐波的振动吸收峰^[22]。 MoS_2 在 401 cm^{-1} 和 374 cm^{-1} 2 个位置出现了特征波段, 这与文献^[23]

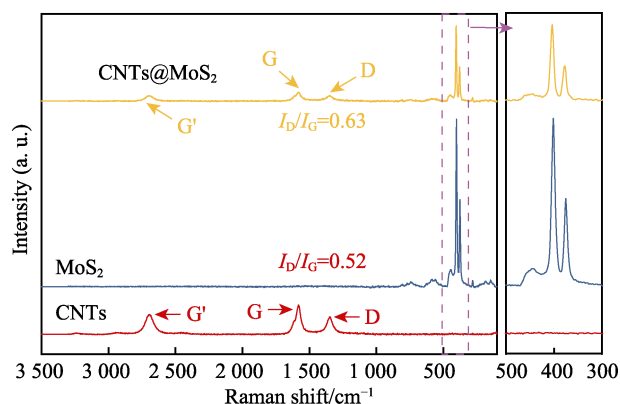


图 4 CNTs、 MoS_2 、 CNTs@MoS_2 杂化物的 Raman 图
Fig.4 Raman spectroscopy of CNTs, MoS_2 and CNTs@MoS_2 microsphere

的结果一致。CNTs@ MoS_2 样品在相近位置分别显示了 MoS_2 和 CNTs 的特征波段。此外, D 波段和 G 波段的相对强度 (I_D/I_G) 反映了 CNTs 的缺陷密度, 该值越高, 样品中 CNTs 的无需用碳含量越高^[24]。CNTs@ MoS_2 样品的 $I_D/I_G=0.63$, 高于 CNTs 样品的 I_D/I_G (0.52), 这归因于在 CNTs 表面填充了 MoS_2 的部分基质, 这反映了 CNTs@MoS_2 杂化物的形成。

CNTs、 MoS_2 和 CNTs@MoS_2 的微观形貌如图 5 所示。从图 5a 观察到 CNTs 呈现尺寸均一的纤维状, 分散性较差。从图 5b 可以看出, 制备的 MoS_2 呈球状, 其直径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 且多为聚集态。然而, CNTs@MoS_2 杂化物则表现出 CNTs 和 MoS_2 独特交织的物理形貌, 具有较好的分散效果, 这归因于在水热制备过程中原料的充分混合。对其中的交织杂化物进行元素分析 (如图 5d 所示), 结果显示, CNTs@MoS_2 杂化物中主要含有 C、O、S、Mo 4 种元素。由图 5e 可以观察到二硫化钼为球状。上述结果表明, CNTs@MoS_2 杂化物成功合成。

2.2 涂层表面

利用 SEM 对 WES、CNTs/WES、 MoS_2 /WES、 CNTs@MoS_2 /WES 涂层进行微观形貌观察, 如图 6 所示。从图 6a 可以观察到, WES 涂层试样出现了一些明显且较大的裂纹, 这些裂纹为燃烧环境中产生的热和火焰提供了侵入通道, 加速了基材表面的升温。对于 CNTs/WES 涂层 (见图 6b), 试样未出现明显裂纹, 这说明 CNTs 的加入提高了涂层的致密性, 但是

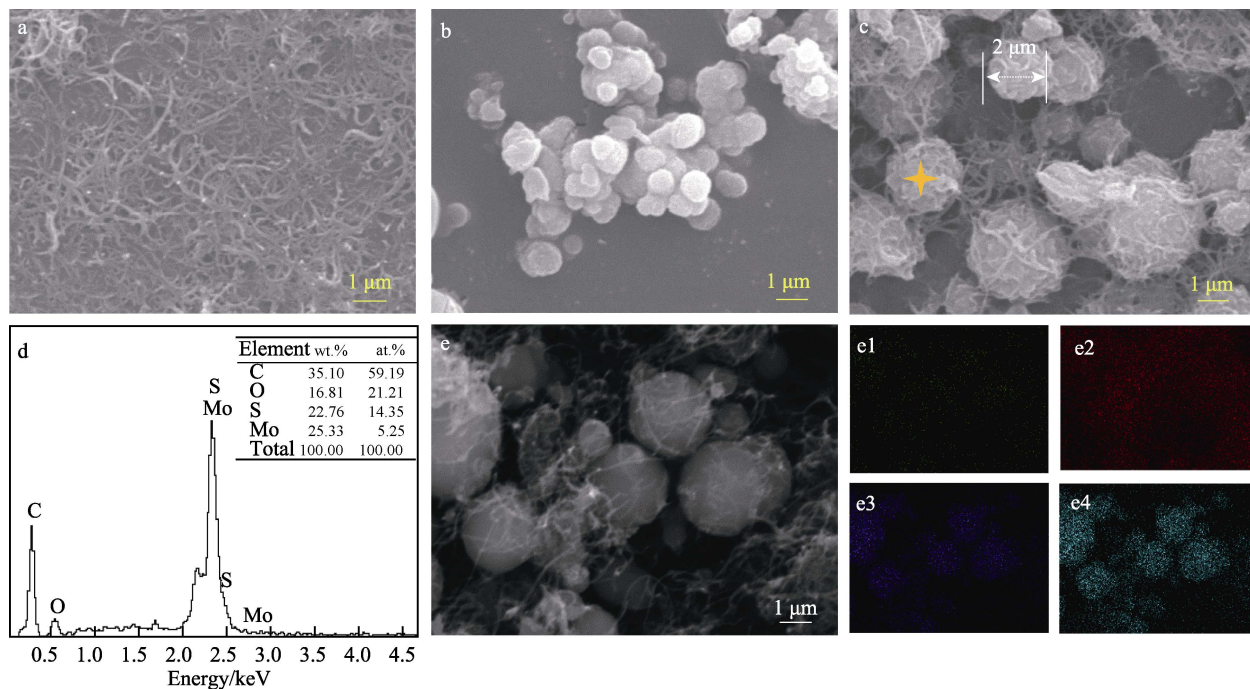


图 5 CNTs (a)、 MoS_2 (b)、 CNTs@MoS_2 杂化物 (c) 的 SEM 图以及 CNTs@ MoS_2 的 EDS 谱图 (d) 和 CNTs@ MoS_2 的元素分布 (e)

Fig.5 SEM images of CNTs (a), MoS_2 (b), CNTs@MoS_2 microsphere (c), and EDS spectra (d) and element distribution (e) of CNTs@MoS_2

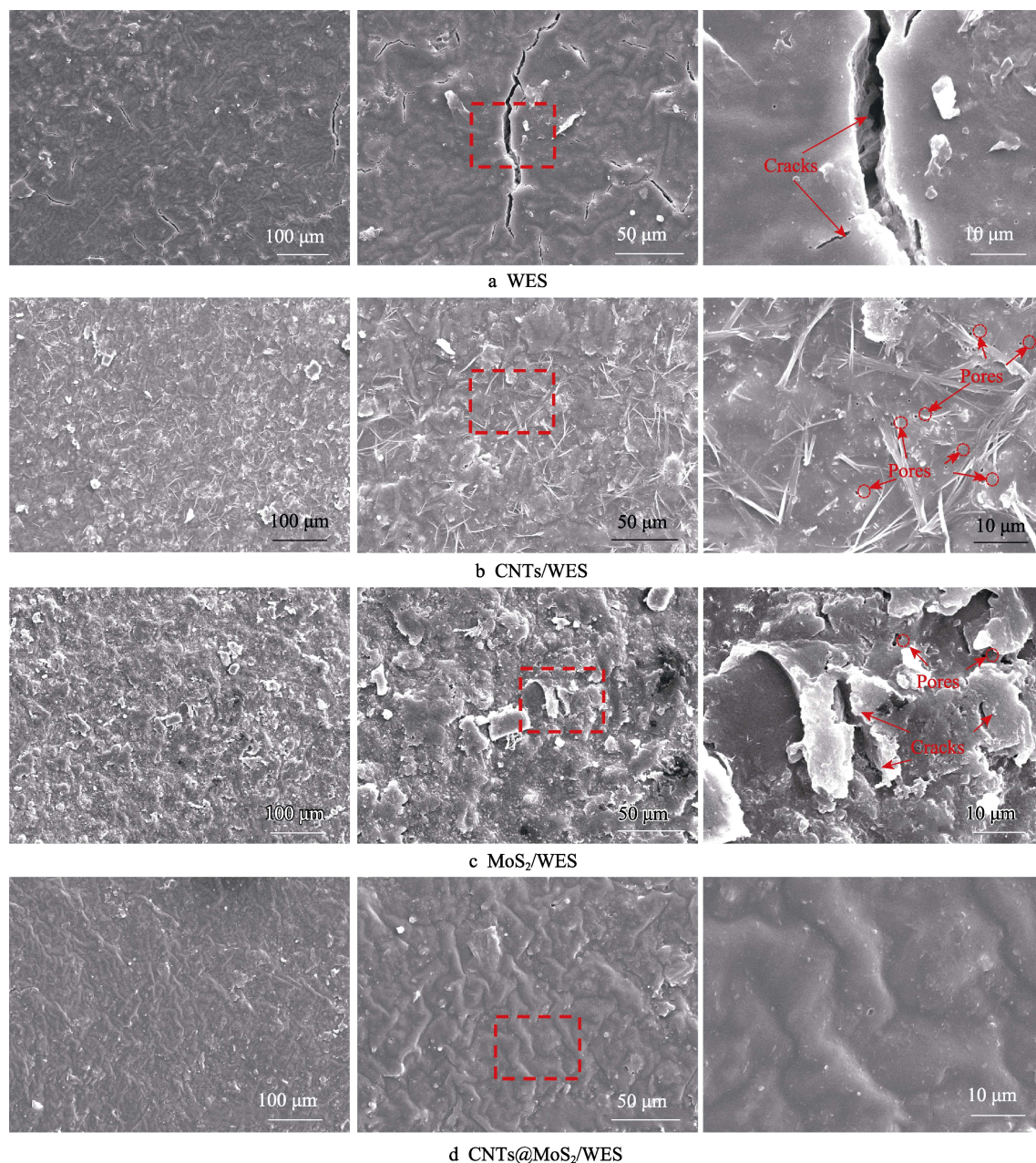


图 6 WES、CNTs/WES、MoS₂/WES、CNTs@MoS₂/WES 涂层的 SEM 图及其放大图
Fig.6 SEM images of WES, CNTs/WES, MoS₂/WES, CNTs@MoS₂/WES coatings and their magnifications

仍然存在大量的微小气孔,它们会为热量从环境向基材的传递提供路径,造成热量向基材输入。如图 6c 所示,MoS₂/WES 涂层试样的表面存在少量的裂纹和孔隙,也存在一定的缺陷,这可能会引起涂层的隔热性能下降。然而,CNTs@MoS₂/WES 涂层(见图 6d)表面是连续致密的,未出现裂纹、孔隙和聚集的现象,这主要归因于 CNTs 和 MoS₂ 的复合提升了它在乳液中的相容性和分散性,这将为该涂层良好的耐火和隔热性能提供基础。

2.3 大板实验

WES、CNTs/WES、MoS₂/WES、CNTs@MoS₂/WES 涂层进行燃烧试验后的物理形貌如图 7 所示。从图

7a 和图 7d 可以清晰地观察到,WES 涂层和 CNTs/WES 存在明显的裂纹,难以抑制火焰和热量向基材渗透。值得注意的是,CNTs 的添加使 WES 的膨胀高度从 10.0 mm 提高到 15.5 mm,有效提高了膨胀层的膨胀性能,这主要归因于涂层在高温燃烧时 CNTs 倾向于形成连续的网络结构,在炭层形成过程中充当支撑炭层的“骨架框架”并填充炭空隙,抑制了膨胀层气体的泄漏,有效提高了涂层的发泡性能,促进了膨胀隔热层的膨胀^[25]。而 MoS₂/WES 涂层(见图 7c)则表现为较完整的表面,膨胀高度约为 11.5 mm,这表明 MoS₂ 增强了膨胀层的强度,同时具有一定的催化炭焦层生成的效果。相比之下,CNTs@MoS₂/WES 涂层(见图 7d~f)具有无明显裂纹和空隙的完整膨胀

表面和最高的膨胀高度,其中 1.0%、1.5%、2.0% (质量分数) CNTs@MoS₂ 比例的 CNTs@MoS₂/WES 涂层 (分别记为 1.0-CNTs@MoS₂/WES、1.5-CNTs@MoS₂/WES、2.0-CNTs@MoS₂/WES) 的膨胀厚度分别为 18、22.5、23.5 mm,这归因于 CNTs 和 MoS₂ 的协同增效作用,但 2.0-CNTs@MoS₂/WES 涂层出现了部分裂纹,这可能是由于固体成分太多导致涂层分子间的连接作用减弱,因此,1.5-CNTs@MoS₂/WES 涂层表现最佳。相关重要参数如表 2 所示。

在燃烧过程中,裸钢板和涂层钢板的背面温度变化情况如图 8 所示。可知,在无涂层防护的状态下,

裸钢背面的温度在燃烧 10 min 内迅速超过 500 °C,这导致钢的强度和承受能力迅速下降。对于涂覆 WES 涂层的钢板,其背面温度上升速度变缓慢,其背面温度在 40 min 时为 199.1 °C,这主要归因于涂层自身的裂纹和缺陷难以阻隔热量的传递。在添加 CNTs 的前提下,CNTs/WES 涂层的背面温度在 10 min 内低于其他涂层的,这归因于 CNTs 在高温下炭化并释放大量的不可燃的 CO₂ 稀释了氧浓度,起到了良好的隔热效果,而随着时间的延长,涂层出现空隙和裂纹,其背面温度上升速度较快,在 40 min 时上升至 178.0 °C。MoS₂/WES 涂层的背面温度在 40 min 时上升至 155.3 °C,

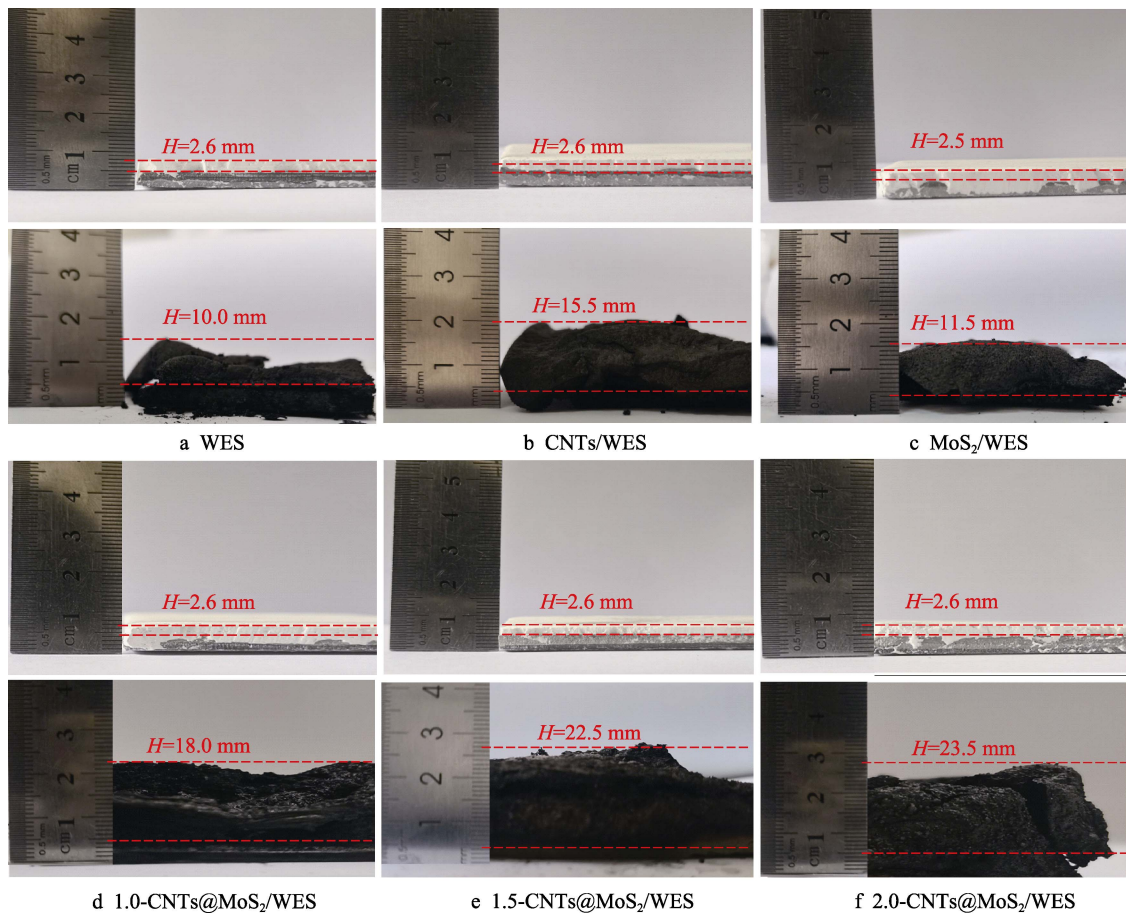


图 7 各涂层的燃烧前后膨胀照片

Fig.7 Pictures of expanded coatings after combustion

表 2 各涂层样品在燃烧过程中的相关数据

Tab.2 Corresponding data of all coatings sample during combustion

Coatings	Height before combustion d_1/mm	Steel thickness d_0/mm	Height after combustion d_2/mm	Coating thickness/mm	Expansion multiplier
WES	7.60	5.05	15.0	2.55	3.90
CNTs/WES	7.59	5.03	20.5	2.56	6.04
MoS ₂ /WES	7.52	5.02	16.5	2.50	4.59
1.0-CNTs@MoS ₂ /WES	7.60	5.00	23.0	2.60	6.92
1.5-CNTs@MoS ₂ /WES	7.56	5.03	27.5	2.53	8.88
2.0-CNTs@MoS ₂ /WES	7.58	5.02	28.5	2.56	9.18

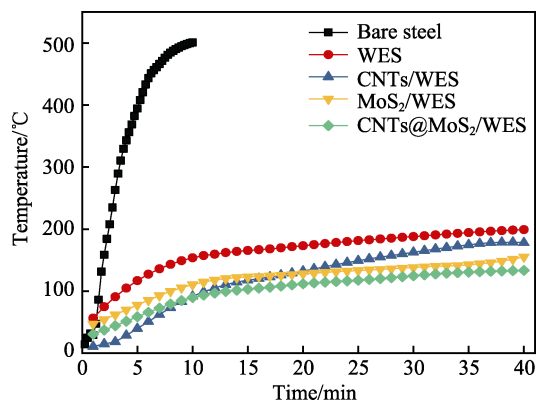


图 8 裸钢板和涂层钢板的背面温度随时间的变化
Fig.8 Variation of backside temperature with time for bare and coated steels

这主要归因于其完整的膨胀层表面以及 MoS₂ 优异的隔热性能。CNTs@MoS₂/WES 涂层背面温度的上升速率则最缓慢, 在 40 min 时背面温度为 133.3 °C, 表现出最佳的隔热性能, 这归结于 CNTs 和 MoS₂ 的协同阻燃作用。

2.4 膨胀层

不同涂层燃烧后膨胀层的 SEM 图像如图 9 所示。

从图 9a 可以观察到, 纯 WES 涂层膨胀炭焦层表面有许多较宽的空隙和裂纹, 这些空隙是由气源分解过程中产生的气体造成的, 裂纹则是由膨胀层的强度低引起的, 这些缺陷为热量和火焰的渗透提供了路径, 导致其防火性能下降^[15]。图 9b 显示, CNTs/WES 涂层的炭焦层裂纹有所减少, 这主要归因于 CNTs 在碳纳米管燃烧过程中倾向于形成连续的网络结构, 在炭层形成过程中充当支撑碳质炭的“骨架框架”并填充部分炭空隙。对于 MoS₂/WES 涂层 (见图 9c), 残余焦炭表面的裂纹少于 WES 涂层的, 同时膨胀层主要呈现为片状结构和蜂窝状结构, 这对隔绝热量有积极作用, 这表明引入 MoS₂ 杂化物可以提高炭焦层的强度和隔热性能^[26]。CNTs@MoS₂/WES 涂层的膨胀层呈现出较完整的炭焦层, 具有均匀稳定的膨胀结构和更小的孔隙, 能有效抑制外界热量和氧气向钢基材传递, 为基材提供长时间防护。

2.5 机理

CNTs@MoS₂/WES 涂层的防火隔热机理如图 10 所示。在初始阶段, CNTs@MoS₂ 杂化物填补了 WES 涂层内部的孔隙, 减少了外部热量和氧气向涂层内部

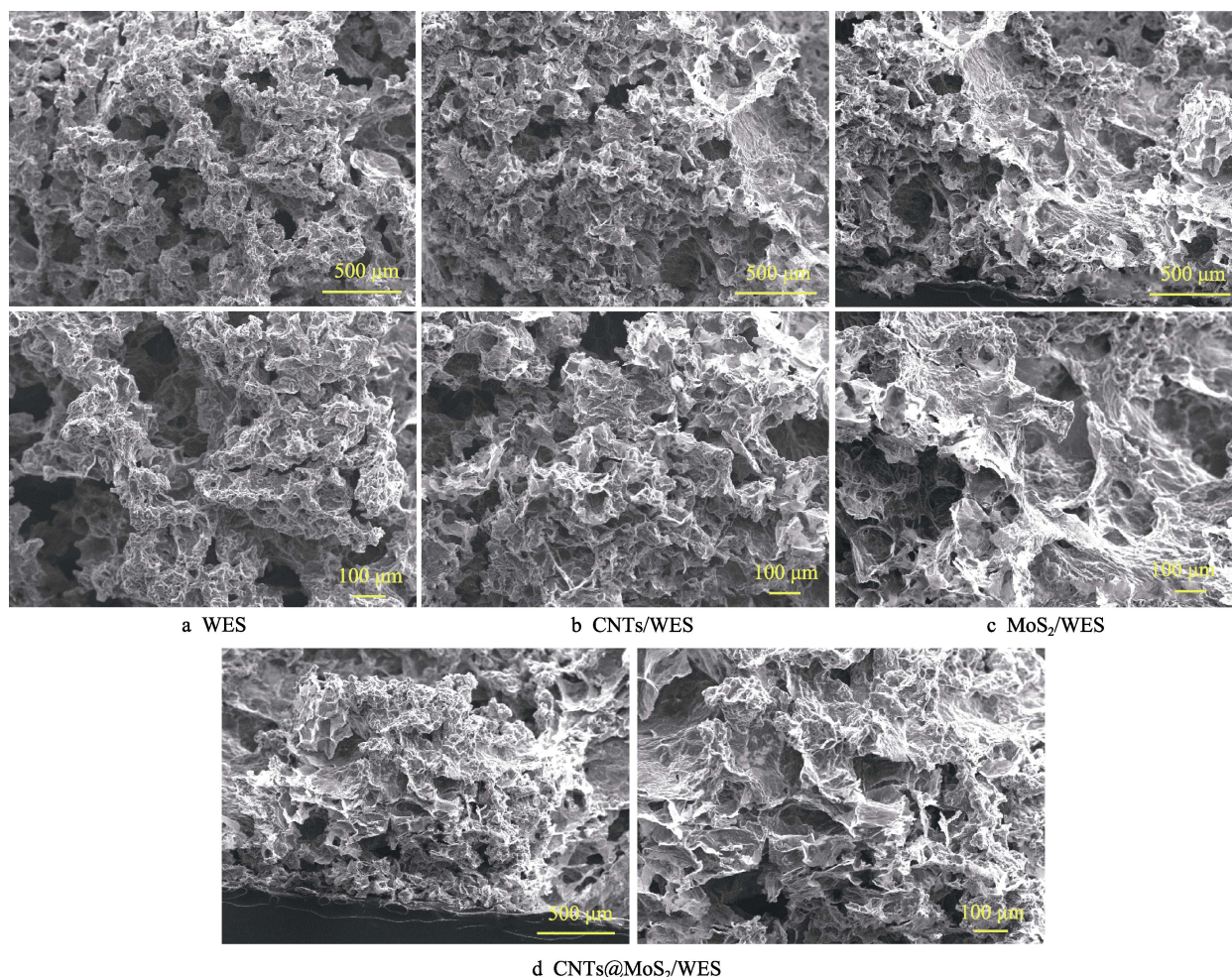
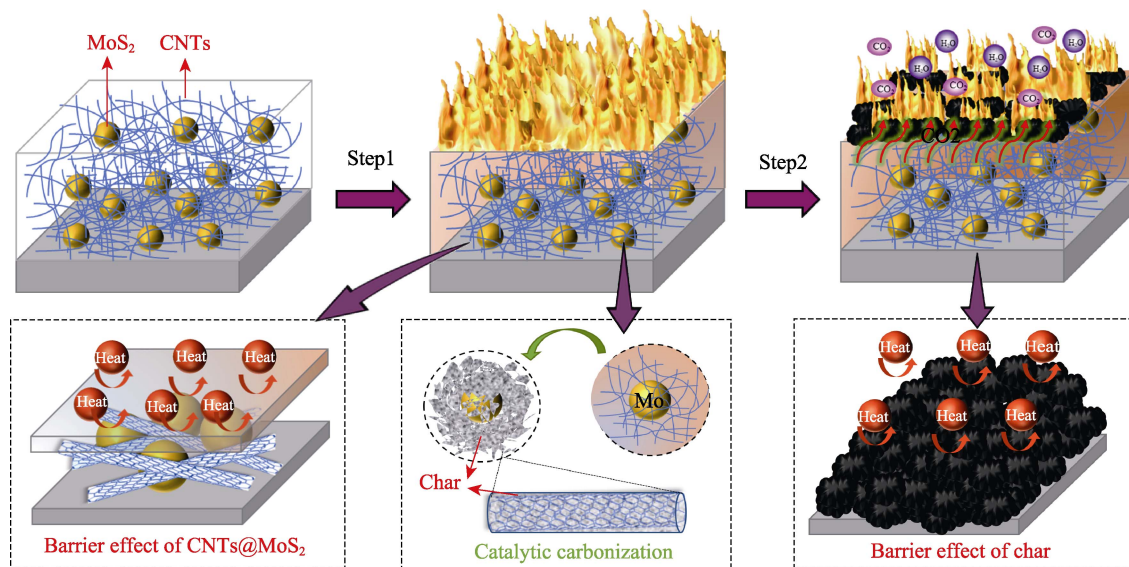


图 9 各涂层的燃烧后炭焦层的 SEM 图像
Fig.9 SEM images of coatings after combustion

图10 CNTs@MoS₂/WES涂层的防火隔热机理Fig.10 Mechanism of fire and thermal insulation of CNTs@MoS₂/WES coating

的扩散路径,在涂层内部形成了抑制温度上升的物理屏障层,从而延长了涂层的分解时间。随着温度的升高,涂层体系中的APP开始分解生成磷酸和焦磷酸,并与MEL和DPER反应,最终形成膨胀的焦层^[27]。同时,CNTs@MoS₂杂化物中的Mo原子也能催化含碳化合物(DPER和CNTs)发生交联反应形成炭焦层^[19,26,28]。CNTs的添加增强了炭焦层的致密性,从而防止了防火涂层在膨胀过程中产生的气体泄漏,这与CNTs和CNTs@MoS₂炭焦层的SEM图像显示的结果以及文献[25,29]的报道一致。此外,由于MoS₂微球具有较高的耐热性能,在燃烧后的残炭中残留了大量MoS₂,进一步增强了炭焦层的强度和热稳定性,并增强了炭焦层对外界热量的阻隔能力。因此,CNTs和MoS₂的协同作用有效提高了WES涂层的隔热效果,使CNTs@MoS₂/WES涂层对基材的防火性能更优于其他涂层的。

3 结论

1)通过简单的一步水热法制备了新型的CNTs@MoS₂杂化物,并将其添加在WES乳液中,CNTs@MoS₂/WES涂层具有最高的膨胀倍率(8.88),其涂覆的钢板在燃烧40 min时的背面温度为133.3℃,表明CNTs和MoS₂具有协同增效作用。

2)采用SEM对涂层、膨胀层表面形貌进行分析,结果显示,CNTs@MoS₂/WES涂层及其炭焦层具有更致密和完整的表面,能有效阻隔热量和物质的传递,这有利于涂层耐火性能的提升。

3)CNTs@MoS₂/WES涂层优异的隔热耐火性能主要归因于: CNTs的添加增强了炭焦层的致密性和均匀性,抑制了防火涂层在膨胀过程中的气体泄漏,MoS₂提高了膨胀层强度且能促进炭发生的协同作用。

参考文献:

- [1] HU X C, ZHU X J, SUN Z Q. Effect of CaAlCO₃-LDHS on Fire Resistant Properties of Intumescent Fireproof Coatings for Steel Structure[J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 164-169.
- [2] HU X C, ZHU X J, SUN Z Q. Fireproof Performance of the Intumescent Fire Retardant Coatings with Layered Double Hydroxides Additives[J]. Construction and Building Materials, 2020, 256: 119445.
- [3] LI L, LIU X L, HUANG K, et al. A Facile Strategy to Fabricate Intumescent Fire-Retardant and Smoke Suppression Protective Coatings for Natural Rubber[J]. Polymer Testing, 2020, 90(3): 106689.
- [4] HU X C, SUN Z Q. A Method for Calculating Thermal Resistance of the Intumescent Char Layer of Fired Ultra-Thin Fire-Retardant Coating[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2021, 121(1): 105126.
- [5] SAMIEE R, MONTAZERI S, RAMEZANZADEH B, et al. Ce-MoF Nanorods/Aluminum Hydroxide (AlTH) Synergism Effect on the Fire-Retardancy/Smoke-Release and Thermo-Mechanical Properties of a Novel Thermoplastic Acrylic Intumescent Composite Coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 428(4): 132533.
- [6] ZHONG F, CHEN C L, YANG X L, et al. Self-Assembly of Zinc Hydroxystannate on Polyethyleneimine Supported Boron Nitride to Improve the Flame Protection Properties of Waterborne Epoxy Coatings[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 650: 129557.
- [7] CHEN C L, XIAO G Q, ZHONG F, et al. Layer-by-Layer Self-Assembly of Sodium Alginate and Zinc Ions on the Surface of Graphene Oxide to Improve the Fire Protection

- Ability of Intumescent Waterborne Epoxy Coatings[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 649: 129501.
- [8] DONG S T, XIAO G Q, CHEN C L, et al. Polydopamine Enwrapped Titanium Dioxide-Assisted Dispersion of Graphene to Strengthen Fire Resistance of Intumescent Waterborne Epoxy Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 157: 106291.
- [9] YANG Z W, XIAO G Q, CHEN C L, et al. Synergistic Decoration of Organic Titanium and Polydopamine on Boron Nitride to Enhance Fire Resistance of Intumescent Waterborne Epoxy Coating[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 621: 126561.
- [10] 顾丽敏, 于倩, 薛伟. 防腐阻燃水性聚氨酯涂层剂的研究[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 265-271.
- GU L M, YU Q, XUE W. Coating Agent for Antiseptic and Flame Retardant Waterborne Polyurethanes[J]. Surface Technology, 2018, 47(5): 265-271.
- [11] CHEN C L, XIAO G Q, ZHONG F, et al. Synergistic Effect of Carbon Nanotubes Bonded Graphene Oxide to Enhance the Flame Retardant Performance of Waterborne Intumescent Epoxy Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 162: 106598.
- [12] WANG M T, XIAO G Q, CHEN C L, et al. Highly Thermally Stable Zirconium Oxide Deposited Layered Double Hydroxide for Enhancing Flame Retardancy of Waterborne Epoxy Coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628: 127368.
- [13] 牛梅, 薛宝霞, 杨雅茹, 等. 核壳型碳微球和碳纳米管的制备及其阻燃性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 132-139.
- NIU M, XUE B X, YANG Y R, et al. Preparation of Core-Shell Structural Carbon Microspheres and Carbon Nanotubes and Their Flame Retardant Properties[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 132-139.
- [14] 李茁实, 程文华, 董春, 等. 微胶囊化膨胀型阻燃剂与有机蒙脱土协效阻燃乙烯-醋酸乙烯共聚物性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2546-2553.
- LI Z S, CHENG W H, DONG C, et al. Synergistic Properties of Microencapsulated Intumescent Flame Retardant-Organically Modified Montmorillonite/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2546-2553.
- [15] CHEN C L, XIAO G Q, ZHONG F, et al. Dendritic-hydroxyzinc Stannate Loaded Carbon Nanotubes for Enhancing Flame Retardancy of Composite Coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648: 129329.
- [16] WANG M T, XIAO G Q, CHEN C L, et al. Combining Layered Double Hydroxides and Carbon Nanotubes to Synergistically Enhance the Flame Retardant Properties of Composite Coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 638: 128315.
- [17] XIAO G Q, YANG Z W, CHEN C L, et al. Novel Carbon Nitride@Polydopamine/Molybdenum Disulfide Nanoflake Retardant Improves Fire Performance of Composite Coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 630: 127575.
- [18] PENG H Y, WANG D, FU S H. Biomimetic Construction of Highly Durable Nacre-Like MoS₂ Bio-nanocomposite Coatings on Polyacrylonitrile Textile for Intumescent Flame Retardation and Sustainable Solar-Thermal-Electricity Conversion[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 215: 108742.
- [19] HE L X, CHU F K, ZHOU X, et al. Cactus-like Structure of BP@MoS₂ Hybrids: An Effective Mechanical Reinforcement and Flame Retardant Additive for Waterborne Polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 202: 110027.
- [20] MA Y W, HE Q. Preparation of Superhydrophobic Conductive CNT/PDMS Film on Paper by Foam Spraying Method[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648(21): 129327.
- [21] LI B W, HAN Q, YU Z B, et al. Fabrication of 3D Ordered Mesoporous MoS₂/C Composite with Few-Layered MoS₂ for Electrochemical Hydrogen Evolution[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(10): 1288-1298.
- [22] ZHANG X J, YU S J, LI M H, et al. Enhanced Performance of IPMC Actuator Based on Macroporous Multilayer MCNTS/Nafion Polymer[J]. Sensors and Actuators A Physical, 2022, 339: 113489.
- [23] NANDHAGOPAL P, SHINDE N B, SENTHIL KUMAR E, et al. Probing the Interfacial Interactions of N719 with MoS₂ Using Intrinsic Surface Enhanced Raman Scattering[J]. Applied Surface Science, 2022, 604: 154581.
- [24] MART X, NEZ M T, CALLEJAS M A, et al. Sensitivity of Single Wall Carbon Nanotubes to Oxidative Processing: Structural Modification, Intercalation and Functionalisation[J]. Carbon, 2003, 41(12): 2247-2256.
- [25] YANG Z W, XIAO G Q, CHEN C L, et al. Mussel Inspired Polydopamine@KH560-Linked Hexagonal Boron Nitride and CNTs Nanoflake Retardants Improve Fire Performance of Composite Coatings[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 631: 127717.
- [26] PENG H Y, WANG D, FU S H. Tannic Acid-Assisted Green Exfoliation and Functionalization of MoS₂ Nanosheets: Significantly Improve the Mechanical and Flame-Retardant Properties of Polyacrylonitrile Composite Fibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 384: 123288.
- [27] CHEN L M, ZENG S H, XU Y, et al. Epoxy-Modified Silicone Resin Based N/P/Si Synergistic Flame-Retardant Coating for Wood Surface[J]. Progress in Organic Coat-

- ings, 2022, 170(10): 106953.
- [28] PENG H Y, WANG D, ZHANG L P, et al. Amorphous Cobalt Borate Nanosheets Grown on MoS₂ Nanosheet for Simultaneously Improving the Flame Retardancy and Mechanical Properties of Polyacrylonitrile Composite Fiber[J]. *Composites Part B Engineering*, 2020, 201: 108298.
- [29] YANG N, YUAN R Q, YOU D, et al. Dual Fire-Alarm LBL Safeguarding Coatings with Flame-Retardant, EMI Shielding and Antibacterial Properties[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643(11): 128763.
-
- (上接第 199 页)
- [16] JIANG D, LIU Y Z, LI B, et al. Insight into Degradation and Mechanical Performance of Polyelectrolytes-Induced Hydroxyapatite Interlocking Coating on Mg-3Nd-1Li-0.2Zn Alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614: 156041.
- [17] ZHANG Z Q, WANG H Y, WANG L, et al. Protein Conformation and Electric Attraction Adsorption Mechanisms on Anodized Magnesium Alloy by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(11): 3143-3155.
- [18] WANG K F, WANG M H, WANG Q G, et al. Computer Simulation of Proteins Adsorption on Hydroxyapatite Surfaces with Calcium Phosphate Ions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(6): 2509-2520.
- [19] RUIZ HERNANDEZ S E, AINSWORTH R I, DE LEEUW N H. Molecular Dynamics Simulations of Bio-Active Phosphate-Based Glass Surfaces[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 451: 131-137.
- [20] CURRY N A, JONES D W. Crystal Structure of Brushite, Calcium Hydrogen Orthophosphate Dihydrate: A Neutron- Diffraction Investigation[J]. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1971: 3725.
- [21] BEEVERS C A. The Crystal Structure of Dicalcium Phosphate Dihydrate, CaHPO₄·2H₂O[J]. *Acta Crystallographica*, 1958, 11(4): 273-277.
- [22] ABBONA F, CHRISTENSSON F, ANGELA M F, et al. Crystal Habit and Growth Conditions of Brushite, CaHPO₄·2H₂O[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1993, 131(3/4): 331-346.
- [23] 王贵林, 于爱兵, 袁建东, 等. 金刚石/Ti 热压扩散过程的分子动力学模拟[J]. *表面技术*, 2022, 51(8): 435-442.
- WANG G L, YU A B, YUAN J D, et al. Molecular Dynamics Simulation of Hot Pressing Diffusion Process between Diamond/Ti Interface[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(8): 435-442.
- [24] SONG Y, ZHANG S X, LI J N, et al. Electrodeposition of Ca-P Coatings on Biodegradable Mg Alloy: In Vitro Biomineralization Behavior[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1736-1742.
- [25] FU T, FAN J T, SHEN Y G, et al. Hydrothermal Calcification of Alkali Treated Titanium in CaHPO₄ Solution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 189: 105-110.
- [26] 周广刚, 卢贵武, 矫玉秋, 等. KDP 晶体固-液界面吸附行为的分子模拟研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(1): 23-30.
- ZHOU G G, LU G W, JIAO Y Q, et al. A Molecular Simulation Study on Adsorption Behavior of Solid-Liquid Interface in KDP Crystal[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(1): 23-30.
- [27] YUAN R, LI P, XU B H, et al. Graphene Oxide Effectively Removes Polyacrylamide from Aqueous Solution: Molecular Dynamics Simulation and Experimental Analysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106615.
- [28] YUAN R, YUAN J, WU Y P, et al. Synthesis and Characterization of Functionalized Graphene Oxide/Polyacrylamide Nanocomposites Using Physical Adsorbing and Chemical Grafting and Their Applications in Polyimide Matrix[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(16): 11460-11472.