

学校编码：10384

分类号：_____ 密级：__

学 号：200036002

UDC：_____

厦门大学硕士学位论文

膨胀型钢结构防火涂料研究

宋晓晖

指导教师：戴李宗 教授

(厦门大学化学化工学院材料科学与工程系)

申请学位级别：硕 士

专业名称：高分子化学与

物理

论文提交日期：2003 年 7 月

论文答辩日期：2003 年 7

月

答辩委员会主席：

审阅人：

2003 年 7 月

Study on Intumescent Steel Structure Fire-retardant Coatings

A Thesis Presented for the Degree of Master of Science
at Xiamen University

by

Advisor: Prof. Dai Lizong

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

July 2003

膨胀型钢结构防火涂料研究

摘 要

火灾是当今世界上常发性灾害中发生频率较高的一种灾害,在世界各国的火灾事故中,建筑物火灾居于首位;为减少人们在火灾中的危险,建筑业中最简便且最有效的一项安全措施就是采用功能型涂料——防火涂料。近年来,大跨度和超高层建筑物均广泛采用钢结构。钢材虽是不燃物,但导热系数大,随着温度的升高,钢材的机械力学性能迅速下降(失效临界温度 540);未加防火保护的钢结构,遭遇火灾只需 10 多分钟,自身温度就可达 700 以上,在纵向压力和横向拉力作用下,钢结构扭曲变形、跨塌损毁。要满足 1~3 小时的耐火极限要求,必须实施防火保护。防火保护的目的是,就是遇高温时,能迅速在钢结构表面建立一个轻质泡沫绝热保护层,减缓温度向钢结构基体的传导,使之达到规范规定的耐火极限要求,以利于人员安全疏散和消防灭火,避免和减轻火灾损失。

膨胀型防火涂料主要由基料树脂、脱水成炭催化剂、成炭剂、发泡剂和无机颜填料等原料构成。脱水成炭催化剂、成炭剂以及发泡剂组成了“磷 - 氮 - 碳”防火膨胀体系。膨胀型防火涂料涂层较薄,在火焰和高温下涂层可膨胀炭化,形成均匀而致密的蜂窝状或海绵状炭质泡沫绝热层,该泡沫层是原来涂膜厚度的几倍至几十倍,能很好的隔绝氧气和热传导。

本文制备了多系列的高性能膨胀型钢结构防火涂料,分别研究防火涂料基料树脂含量、成炭剂种类、成炭剂含量、双组分成炭剂配比、复合发泡剂含量及配比、无机颜填料含量、及各种不同颜填料对防火涂物理化性能与防火性能的影响。

通过高温燃烧实验,本论文研究了各因素对膨胀型防火涂料的阻燃隔热性能的影响。

膨胀型防火涂料防火性能受膨胀炭层厚度的影响较大,通过对涂层膨胀倍数的测试,讨论了各因素对防火涂料膨胀度的影响:一定范围内,随基料树脂含量的减小炭层的膨胀程度越高;成炭剂 1 对涂层膨胀度的促进性远高于成炭剂 2、成炭剂 3;合适双组分成炭剂的配比能提高膨胀炭层的质量;复合发泡剂含量及配比在适当范围时,涂层膨胀程度较高。

膨胀炭层结构、孔径大小也是膨胀型防火涂料防火性能的主要影响因素,本文采用日本 Nikon Opti mas 光学显微镜对膨胀炭层的显微结构进行研究,讨论各因素对膨胀炭层显微结构的影响,为得到具备结构紧密、孔径均一的蜂窝状膨胀炭层结构提供了基础,该方法具备一定的新颖性。

膨胀炭层来自于固相和熔融相的混合物。因此,对炭层形成过程中的粘弹性行为进行研究,就显得十分重要;本文采用美国 Rheometric scientific DMTA IV 动态力学热分析仪研究成炭剂的种类及对比对膨胀型防火涂料动态力学热行为的影响,目前国内外较少此类报道;DMTA 不仅能研究防火涂料的膨胀过程,而且能研究施压情况下,膨胀炭层的强度。因为在施压过程中,成炭材料的粘性变化影响到表层膨胀发泡形态,以及与此有关的防火阻燃性能。DMTA 研究表明:双组分成炭剂中成炭剂 1、2 含量相匹配时涂膜具较好高温粘弹性,为涂料膨胀炭层内部压力的均匀化创造了条件,使炭层不产生裂缝,获得孔径均一、抗压性能好,具蜂窝状结构的绝热膨胀炭层。

膨胀炭层的化学组成在很大程度上能影响膨胀型防火涂料的防火性能。本论文利用多晶转靶 - X 射线衍射仪对所形成的膨胀炭层内外层结构进行研究,得到一些有意义的结论,这方面的工作,国内外也鲜有报道;XRD 研究表明:防火涂料内部膨胀炭层的 XRD 衍射谱呈非晶漫射峰,是典型的无定形炭等有机物的衍射图;而表面膨胀炭层的衍射谱则是由非晶漫射峰与尖锐衍射峰的

组合,可知表面膨胀炭层是高分子链段与防火助剂、无机颜填料在高温的作用下通过互相作用产生了新的链段,而新链段中所包含的一些结晶型结构则在防火阻燃隔热效能中发挥了重要的作用;为了获得良好的绝热效果,需要获得一个具有高强度的膨胀炭层;本文采用 XRD 进一步研究了无机颜填料含量、不同无机颜填料种类对表面膨胀炭层化学组成的影响,期望通过衍射图谱了解某种对膨胀炭层质量强度有着显著作用的化合物。

综合以上各实验结果,本文采用复合基料树脂与经功能化改性的氨基树脂拼混做为基料树脂,发泡剂 1、2 拼混复合而成的发泡剂,并首次采用双组分成炭剂、具抑烟性及增加膨胀炭层强度的功能性填料,得到具备孔径均一、致密,发泡完整、蜂窝状结构的绝热膨胀炭层的高性能膨胀型钢结构防火涂料,大幅度提高其防火阻燃隔热性能。

关键词：防火涂料；超薄膨胀型；钢结构。

Study on intumescent steel structure fire-retardant coatings

Abstract

Fire loss is one of the major tragedies of modern civilization, and the construction fire hold the first place in conflagrations all over the world. The efficient fire-retardant coatings are used to reduce the severity of fire or delay its effect.

The use of steel framework as a method of building construction is commonplace. Much of the world's steel production goes into building construction. Steel framed buildings offer many advantages over traditional methods of construction but suffer one major disadvantage, namely that in the event of fire in the building the temperature of unprotected steel quickly increases to a point where the steel "soften", loses its rigidity and compromises the integrity of the structure. With time, the building will collapse but long before this happens the flexing of the structure will cause paneling, cladding etc to break loose posing a significant hazard to people trying to evacuate the building and to fire fighters trying to contain the blaze. The simplest and effective way to try to overcome the above mentioned disadvantages of steel framework is in some way to insulate the steel. Intumescent coatings are the most useful insulation systems in common usage.

To intumesce means to swell and to char. In simple terms, when exposed to heat, intumescent coatings become plastic and produce non-flammable gases such

as carbon dioxide and ammonia; the gases are trapped by the film converting it to a foam several or less than 100 times as thick as the original coat film on the surface of the steel; at this stage the system solidifies, resulting in a thick, highly-insulating layer of carbon, which effectively protects the substrate from the fire. The major benefit of these intumescent materials over the various other options available is that under normal conditions they take up virtually no space (typical coating thicknesses are in the region of 1mm) and they add virtually no additional weight to the structure.

The intumescent part of the fire resistant coating system comprises three distinct components, namely a catalyst, a charring agent and a blowing agent. The three component intumescent material, a rheology modifier and a filler are mixed with an organic polymeric binder.

Several series of intumescent steel structure fire-retardant coatings (ISSFRC) was prepared. The objective of this dissertation was to study the influence of polymeric binder's amount, charring agent's amount, charring agent's types, the ratio of compound charring agent, compound blowing agent's amount and ratio, filler's amount and types on the properties of ISSFRC.

Each sample's fire-resistance was determined by exposing the painted panels to Bunsen burner flame.

The fire-protective properties of intumescent coatings depend on the char cap height. The effect of each factor on ISSFRC's dilatibility was studied: the dilatibility increases with the polymeric binder's amount decreasing; NO.1 charring agent is superior to No.2&3 in improving ISSFRC's dilatibility; the proper ratio of compound charring agent is the most important factor to improve the ISSFRC's dilatibility; and the expected result is to be got if the blowing agents amount & ratio in optimum range.

The foams' structure and porosity are the important factors of the

fire-protective properties of intumescent coatings. Nikon Optimas optical microscope was used to study the influences of each factor on the micro-structure of foamed chars, which provides strong base to attain the honeycomb foam, and this measurement is novelty in some extent.

Since the intumescent shield consists of a mixture of a solid and a liquid phase, the importance of the visco-elastic properties of this layer is evident, the effect of the ratio of the compound charring agents on the dynamic mechanics thermal properties of ISSFRC was studied by Rheometric scientific DMTA IV, which is rare in open literatures.

The chemical structure of the foam takes great effect to the fire-protective properties of intumescent coatings as well. some significative results was obtained through using X-ray diffraction to study the influence of each factor on the exterior & interior of the foam, and these works have not yet been reported before.

Based on the above series of experiments, some helpful results and rules were derived in this dissertation. And the optimal composition of ISSFRC is as the following: compound polymeric binders, compound blowing agent, compound charring agents which are first to adopt, and the function fillers which can restrain smoking and strengthen the foamed char.

Key words: fire-retardant coatings; ultrathin intumescent; steel structure.

第一章 防火涂料与钢结构防火涂料	1
1.1 防火涂料发展的历史沿革	2
1.2 防火涂料的分类	3
1.3 钢结构防火涂料研究开发现状	4
1.4 钢结构防火涂料存在的问题及发展趋势	5
第二章 钢结构防火涂料的作用原理	7
2.1 膨胀型防火涂料作用机理	7
2.1.1 涂料防火基本原理	7
2.1.2 膨胀型防火涂料防火阻燃机理	8
2.2 功能性填料在膨胀型防火涂料中的作用	11
2.2.1 基体树脂的选择	11
2.2.2 防火助剂的选择	11
2.2.3 无机颜填料	13
2.2.4 抑烟剂	13
2.2.5 涂料助剂	15
2.3 膨胀型防火涂料膨胀炭层的性能	15
2.4 本论文的研究工作	19
第三章 实验材料、仪器和实验方法	20
3.1 主要原料	20
3.2 主要实验仪器	20
3.3 实验方法	20
3.3.1 产品的制备	20
3.3.2 性能测试	21
第四章 基料树脂对钢结构防火涂料性能的影响	26
4.1 防火涂料制备	26
4.2 防火涂料的理化性能	27
4.3 燃烧实验	28

4.3.1 钢板背部温度	28
4.3.2 涂层膨胀倍数	28
4.4 炭层显微结构	29
第五章 成炭剂对钢结构防火涂料性能的影响	32
5.1 成炭剂种类对防火涂料性能的影响	32
5.1.1 防火涂料的制备及理化性能	32
5.1.2 燃烧实验结果	33
5.1.3 膨胀炭层密度	35
5.1.4 炭层显微结构	36
5.2 成炭剂含量对防火涂料性能的影响	38
5.2.1 成炭剂 1 对涂料防火性能的影响	38
5.2.2 成炭剂 2 对涂料防火性能的影响	41
5.3 双组分成炭剂中成炭剂配比的影响	45
5.3.1 防火涂料的制备及其理化性能	46
5.3.2 燃烧实验结果	46
5.3.3 炭层显微结构	47
5.4 双组分成炭剂对膨胀型防火涂料动态力学 热行为性能的影响	50
5.4.1 防火涂料的制备	50
5.4.2 防火涂料的动态力学热行为分析	51
5.5 脱水成炭催化剂的选择	54
第六章 发泡剂对钢结构防火涂料性能的影响	56
6.1 发泡剂含量对防火涂料性能的影响	57
6.1.1 防火涂料的制备及其理化性能	57
6.1.2 燃烧实验结果	58
6.1.3 炭层显微结构	60
6.2 复合发泡剂对比对防火涂料性能的影响	62
6.2.1 防火涂料的制备及其理化性能	63
6.2.2 燃烧实验结果	63
6.2.3 炭层显微结构	64

第七章 无机颜填料对钢结构防火涂料性能的影响	67
7.1 无机颜填料含量的影响	67
7.1.1 防火涂料的制备及其理化性能	67
7.1.2 燃烧实验结果	68
7.1.3 炭层显微结构	69
7.1.4 膨胀炭层的 XRD 研究	71
7.2 无机颜填料种类的影响	72
7.2.1 填料 1 含量对防火涂料性能的影响	72
7.2.2 填料 2 含量对防火涂料性能的影响	80
7.2.3 填料 3 含量对防火涂料性能的影响	83
第八章 防火涂料的中试研究	89
8.1 防火涂料的制备	89
8.2 高温燃烧实验	89
8.3 产品膨胀炭层的 XRD 研究	90
8.4 配方优化	93
8.4.1 防火涂料的制备	93
8.4.2 大板燃烧实验	93
第九章 结论	96
参考文献	100
致谢	105
附录	107

第一章 防火涂料与钢结构防火涂料

火灾是常发性灾害中发生频率较高的一种灾害，在世界各国的火灾事故中，建筑物火灾居于首位，随着经济和城市建设的发展，单起火灾所造成的损失越来越大。在建筑业中最简便有效的一项安全措施，就是采用功能型涂料——防火涂料；防火涂料除具备通用涂料装饰、防腐作用外，还具有使被保护基材着火难，遇火后蔓延慢，产烟率低等功能，从而为扑救初始火灾和人员的撤离赢得时间。

近年来，现代化厂房、机场候机楼、影剧院、体育馆、大型超市等大跨度建筑物广泛采用钢结构。钢材作为主要结构材料，具有跨度大、自重轻、可预制加工等诸多优点。由于钢材自身不燃，因此钢结构的防火隔热保护问题曾一度被人们所忽视；据国内外相关资料报道和专业机构的试验结果显示，钢结构建筑的耐火性能远比砖石结构和钢筋混凝土结构差。钢材的力学性能是温度的函数，机械强度随温度的升高而降低；钢材失去承载能力时的温度，定义为钢材失效的临界温度；通常建筑用钢材的临界失效温度为 540 。对于建筑火灾，温度大多在 800 ~ 1200 之间。

国际标准火灾升温曲线公式为^[1]：

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

式中 T - 火场温度 ()， T_0 - 火灾前室温 ()， t - 时间 (min)

由上式可知，在火灾发生的 10 分钟内，火场温度可高达 700 以上。

对于裸露的钢构件，只需几分钟，温度就可达到临界值，在纵向压力和横向拉力作用下，钢结构扭曲变形、跨塌毁坏。由此可见，不作防火保护的钢结构，遭遇火灾时的危险性是非常大的。

根据 GBJ6 建筑设计防火规范、GB50045 高层民用建筑设计防火规范、GB50160 石油化工企业设计防火规范等有关规定，钢构件的耐火极限不应低于表 1-1 的规定。

表 1-1 工业、民用建筑构件的耐火极限要求

范 围 耐 火 等 级 耐 火 极 限 /h 构 件 名 称	高层民用建筑			一般工业与民用建筑				
	柱	梁	楼板 屋顶 承重 构件	支承 多层的 柱	支承 单层的 柱	梁	楼板	屋顶 承重 构件
一级	3	2	1.5	3	2.5	2	1.5	1.5
二级	2.5	1.5	1	2.5	2	1.5	1	0.5
三级	-	-	-	2.5	2	1	0.5	-

钢结构防火涂料是涂覆于钢结构建筑物或构筑物表面的一种涂料，具有一定的装饰作用，遇火灾时能迅速膨胀形成耐火绝热保护层，以满足建筑设计防火规范的要求。

1.1 防火涂料发展的历史沿革

世界上第一款防火涂料问世于 1924 年，这是一类以石棉、氟化钠、立德粉和高岭土等为主要原料的非膨胀型防火涂料^[2]。随着防火阻燃技术的发展，防火涂料从非膨胀型发展到膨胀型。1937 年，Tramm 等第一次提出以磷酸二铵为催化剂，二氰二铵为膨胀发泡剂，甲醛为碳化剂的膨胀型防火涂料^[3]；1948 年，Jones、Juda 和 Soll 提出了典型的膨胀型防火涂料配方：多聚甲醛（11.8%）、磷酸一铵（65.7%）、尿素（14.7%）、淀粉（7.8%）^[4,5]；此后 Nielson 对其作了改进，用难溶性的聚磷酰胺代替可溶的磷酸一铵或磷酸二铵，提高其耐水性；1953 年，Jones、Juda 和 Altman 发现了磷酸蜜胺盐在高温时（750℃）的碳化阻燃特性，提出含磷酸蜜胺的膨胀型防火涂料^[6]；1965 年美国

Monsanto 公司和 Vandersal I 实验室将聚磷酸胺引入防火涂料配方中，至上世纪 70 年代初期，膨胀型防火涂料成炭催化剂发展成磷酸一铵（二铵），磷酸蜜胺和聚磷酸胺为主的三大体系。

1.2 防火涂料的分类

防火涂料品种繁多，依防火机理不同可分为非膨胀型与膨胀型两类；依涂层厚度可分为厚型（H）、薄型（B）及超薄型（CB）三类。

表 1-2 防火涂料的分类及其性能

涂料类型	涂层厚度 (mm) 及 耐火极限(h)	性能特点	
		优点	缺点
H 类	7 < 45 0.5 ~ 3	耐火极限高，可达 3h；主要组分为无机材料，耐久性相对较好；原材料来源广，价格低，产品单位质量价格较低；遇火后不会放出有毒气体和烟雾；袋装出厂运输方便。	涂层厚、自重大，粘结力不好时极易剥落；表面粗糙，装饰性差；涂层厚，施工时需用金属丝网夹棍，增加施工费用，施工周期长；水泥基涂料需养护。
B 类	3 < 7 0.5 ~ 1.5	涂层薄、质轻、粘结力好；表面光滑，可调出各种颜色，装饰性好；单位面积用量少，价格低；施工简便，无需金属丝网加固，干燥快；抗震动，抗挠曲性强；耐火极限最高可达 2h。	耐火极限较厚型涂料低；主要组分为有机材料，遇火时可能会释放出有害气体及烟雾，有待研究；因主要组分为有机材料，耐老化、耐久性有待进一步研究；用于室外的产品不多。
CB 类	3 0.5 ~ 1.5	涂层更薄，装饰性较薄型涂料更好，颜色丰富，可达到一般建筑涂料的效果；兼具薄型涂料的优点。	具有薄型涂料的缺点。

非膨胀型防火涂料由难燃性粘合剂、无机轻质材料、增强材料组成，具有成本较低的优点。可在无机粘合剂（如水玻璃等）中掺入云母、硼化物之类的无机盐；也可在含卤素的热塑性树脂中掺入卤化物和锑化物等加工而成；这种涂料通过本身的难燃或不燃性来达到阻燃目的，燃烧时形成的保护层比较薄，

隔热较差，只能抗瞬时的高温和火焰，且涂层较厚，在一定程度上减少了钢结构的承载能力。

膨胀型防火涂料是以高分子树脂为基料，添加发泡剂、脱水成炭催化剂、炭化剂等防火组分构成，涂层较薄。涂层在火焰和高温下可迅速膨胀炭化，形成均匀而致密的蜂窝状或海绵状炭质泡沫绝热层，该泡沫层是原来涂膜厚度的几十至上百倍，能很好的隔绝氧气和降低热传导。从阻燃、装饰效果，轻质及经济等方面考虑，膨胀型防火涂料都更具有优越性。

根据 GB14907-2002，防火涂料按其涂层厚度可分为三类(见表 1 - 2)。

1.3 钢结构防火涂料研究开发现状

西方发达国家上世纪 60 年代起就致力于钢结构防火涂料的研究，已取得积极的成效。早期的产品主要是各种无机防火涂料，如德国研制的以多孔石墨、水玻璃等为主要成分的钢结构防火涂料；芬兰研制开发的以磷硅酸盐、高炉渣为主要原料的无机膨胀型钢结构防火涂料；随后，日本开发出以有机树脂为粘结剂的钢结构防火涂料^[7]。目前，有关防火涂料的研究依然非常活跃，欧洲、美国、日本的研究最具代表性。如英国 Nullifire 钢结构防火涂料 S605，表面装饰性能极佳，膨胀倍数可达 30 ~ 50，粘结强度高达 0.55MPa，当涂料干膜厚度分别为 0.17mm，0.84mm，1.60mm，2.32mm 和 3.10mm 时，其耐火极限分别为 30 min，60 min，90 min，120 min 和 150 min；德国的 Unitherm 佑民生赫柏兹钢结构防火涂料 38091 (B 型)，涂层厚度 0.68mm、2.42mm，耐火极限 51min、124min^[8]；美国 Flame Control Coating 公司的 50 号钢结构防火涂料；日本 Nichias 公司的矿纤维喷涂材料等^[9]。

我国的防火涂料研究工作起步较晚，1984 年公安部四川消防研究所率先开展了钢结构防火涂料的研究，1985 年研制出无机类厚涂型 LG 钢结构防火隔热涂料；稍后，又推出了薄涂型 LB 膨胀防火涂料^[10-12]。超薄膨胀型防火涂料（涂层厚度 3mm）由于涂层薄，施工方便，装饰性好等优点，在国内外市场

倍受青睐，由此也掀起了研制开发超薄膨胀型防火涂料的热潮。

近年来，我国开发的防火涂料不断涌现。例如，华南理工大学瞿金清等人（2002）采用氨基树脂与丙烯酸树脂混合物为基料的防火涂料，当涂料的干膜厚度为 1mm 时，其耐火极限为 60min^[13]；华南理工大学化工学院陈国栋等人（2001）对涂料配方进行改进，当涂料干膜厚度为 1mm 时，其耐火极限达 60min 以上^[14]；北京石油化工学院吕九琢等人研制的涂料，涂层厚度 2.09mm，耐火时间 66min^[15-17]；海洋化工研究院王华进等（2001）报道研制成超薄型钢结构防火涂料，当涂料厚度 3mm 时，其耐火极限为 95min^[18]；公安部四川消防科研所研制的 SCB 超薄膨胀型防火涂料，涂层厚度 2.67mm，耐火极限达 147min；广州白云山雷威化工厂开发出的 GWB 室外钢结构防火涂料；扬州金陵特种涂料厂推出的 BSC - A 钢结构防火涂料等^[19]。

本文围绕超薄型钢结构防火涂料开展研究，研制开发了高性能膨胀型钢结构防火涂料，并已成功实现产业化。

1.4 钢结构防火涂料存在的问题及发展趋势

目前，国内外防火涂料种类繁多，但普遍存在以下一些问题：（1）价位高，钢材作为结构材料价位低于钢筋混凝土结构材料，但经防火保护处理后价位有时会高于钢筋混凝土结构，这样限制了钢结构材料的应用；（2）防火效能持久性的测定，由于火灾发生的不可预料性，防火涂料防火效能的持久性在实际生活中具有重要的意义；（3）装饰性不强，防火涂料的颜色较为单一。

钢结构防火涂料发展速度很快，随着国家建设部对建筑物防火涂料使用规范的建立，为具有低污染、高性能钢结构防火涂料的发展提供了良机^[20]。

随着高分子材料科学的发展，防火涂料在合成技术、基料选择等方面也获得了新的契机：

（1）通过对树脂的改性来改善防火涂料的防火性能及理化性能；如采用 UV 固化树脂作为基料具有高固化速度、环保等一系列优点^[20, 21]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库