

学校编码: 10384
学 号: 200336007

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

隧道防火涂料及基于纳米插层技术
涂层的研究

Studies of Tunnel Fireproof Coatings and Surface Layers Based
On Technology of Intercalation Nanocomposites

张卓

指导教师姓名: 戴李宗 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2007 年 10 月

论文答辩时间: 2007 年 12 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 10 月

隧道防火涂料及基于纳米插层技术涂层的研究

张卓

指导教师: 戴李宗 教授

厦门大学

**Studies of Tunnel Fireproof Coatings and Surface Layers Based
On Technology of Intercalation Nanocomposites**



*A Dissertation Submitted to the Graduate School in Fulfillment
of the Requirements for the Degree of Master of Science
at Xiamen University*

by

Zhuo Zhang

Supervised by

Prof. Lizong Dai

Department of Materials Science & Engineering

Xiamen University, Xiamen

Oct 2007

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学博硕士

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 前言	1
1.1 隧道火灾的特点	1
1.2 隧道防火保护现状	2
1.3 隧道防火涂料	3
1.3.1 防火机理	3
1.3.2 研究发展现状	4
1.3.3 研制原则	4
1.4 聚合物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料	5
1.4.1 聚合物/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料的阻燃机理	6
1.4.2 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法	7
1.4.3 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究现状	9
1.5 本课题研究内容	11
参考文献	12
第二章 实验材料、仪器及方法	18
2.1 主要原料	18
2.2 主要实验仪器	18
2.3 隧道防火涂料试样的制备	18
2.4 防火涂料性能测试	19
2.4.1 耐火性	19

2.4.2 粘结强度	19
2.4.3 密度计算	20
2.4.4 耐水性测试	20
2.5 氨基树脂/蒙脱土纳米复合物的制备	20
2.5.1 有机蒙脱土的制备	20
2.5.2 氨基树脂/蒙脱土纳米复合物的制备	20
2.6 氨基树脂/蒙脱土纳米复合物测试与表征	20
2.6.1 X射线衍射 (XRD)	20
2.6.2 红外光谱 (FTIR)	21
2.6.3 扫描电子显微镜 (SEM)	21
2.6.4 透射电子显微镜 (TEM)	21
2.6.5 耐水性	21
2.6.6 耐腐蚀性	21
第三章 隧道防火涂料的配方研制	22
3.1 隔热骨料及阻燃剂对涂料性能的影响	22
3.1.1 膨胀蛭石对耐火性的影响	22
3.1.2 膨胀珍珠岩对耐火性的影响	24
3.1.3 三水合氧化铝对涂料耐火性的影响	25
3.1.4 氢氧化镁对涂料性能的影响	26
3.2 粘结剂对涂料性能的影响	28
3.2.1 无机粘结剂对涂料性能的影响	28
3.2.2 聚合物粘结剂对涂料性能的影响	28

3.3 填料对涂料性能的影响	30
3.4 纤维对涂料性能的影响	31
3.5 本章小结	31
参考文献	32
第四章 有机蒙脱土与氨基树脂/蒙脱土纳米复合物的制备与表征	34
4.1 蒙脱土的有机化	34
4.1.1 蒙脱土的结构特征	34
4.1.2 插层剂的选择	35
4.1.3 有机蒙脱土的红外表征	36
4.1.4 有机化蒙脱土的XRD表征	37
4.2 蒙脱土有机化的影响因素讨论	37
4.3 氨基树脂与有机蒙脱土的插层	41
4.3.1 混合时间对层间距的影响	41
4.3.2 有机蒙脱土含量对层间距的影响	42
4.3.3 固化条件对层间距的影响	43
4.4 氨基树脂/蒙脱土纳米复合物的 SEM 及 TEM 分析	47
4.5 本章小结	49
参考文献	50
第五章 氨基树脂/蒙脱土纳米复合物性能测试	51
5.1 氨基树脂/蒙脱土纳米复合物的力学性能	51
5.2 氨基树脂/蒙脱土纳米复合物耐水性及耐腐蚀性	52

5.2.1 耐水性能	52
5.2.2 耐酸性能	55
5.2.3 耐碱性能	56
5.2.4 耐盐水性能	57
5.2.5 腐蚀后的试样形貌比较	58
5.3 涂覆纳米复合物的隧道防火涂料性能测试分析	59
5.3.1 耐火性能	60
5.3.2 粘结性	60
5.3.3 耐水性	61
5.4 本章小结	61
参考文献	62
第六章 结论	63
6.1 在隧道防火涂料配方研究方面	63
6.2 在氨基树脂/蒙脱土纳米复合物制备方面	63
6.3 在氨基树脂/蒙脱土纳米复合物耐水性及耐腐蚀性测试方面	64
6.4 在氨基树脂/蒙脱土纳米复合物应用于隧道防火方面	64
硕士期间参与研究课题	65
硕士期间研究成果	66
致谢	67

摘要

隧道火灾引起的毁损主要是由热量及腐蚀性燃烧气体的大量扩散造成。火灾不仅导致物资的毁损、设施的破坏，严重危及隧道内人员的安全；还会破坏隧道的结构，降低隧道的稳定性，甚至导致坍塌。因此，隧道火灾的防治日益重要。从性能、成本及施工的方便性考虑，防火涂料是隧道各种防火保护措施中的最佳选择之一。隧道防火涂料属无机非膨胀厚涂型防火涂料，主要依靠材料自身的不燃性、低导热性来保护隧道中的钢筋混凝土结构及强度在耐火极限内不被破坏，为人员疏散、消防灭火赢得时间，并减少维修费用、缩短工程修复时间。

本课题包括以下研究内容：

在隧道防火涂料方面，着重于研究隧道防火涂料配方对涂层耐火、粘结性能的影响，具体工作如下：

1.采用膨胀蛭石和膨胀珍珠岩作为主要的隔热填料，提高涂层的耐火性能。二者含量增多有利于提高涂层耐火性，降低涂层密度。但含量过大会损害涂层的粘结强度，导致涂层易脱落。综合考虑各种因素，膨胀蛭石的最佳含量应控制在25~45 wt%，膨胀珍珠岩的最佳含量控制在15~25 wt%。

2.外加无机阻燃剂（三水合氧化铝、氢氧化镁）进一步提高涂层的耐火性能。三水合氧化铝和氢氧化镁在高温下脱水，此过程会吸收一部分燃烧热，使体系的温度降低；此外，脱出的水吸热变成的水蒸气还可抑制烟气的生成。由于分解温度的不同，三水合氧化铝的阻燃效果主要体现在燃烧初期（燃烧时间<10 min），而氢氧化镁的阻燃效果主要体现在燃烧中后期（燃烧时间>15 min）。二者最佳含量均不宜超过15 wt%。

3.聚合物粘结剂、无机粘结剂复配使用，提高涂层粘结性能。聚合物粘结剂的加入会损害耐火性，故聚合物粘结剂含量宜控制在10 wt%以下，无机粘结剂含量控制在5~20 wt%。

4.利用纤维在涂层内部形成三维乱向网状结构增强涂层的稳定性。

5.采用轻质碳酸钙作为填料降低成本。

6.确定了综合性能良好的隧道防火涂料配方：无机粘结剂:聚合物粘结剂:轻

质碳酸钙:膨胀蛭石:膨胀珍珠岩:三水合氧化铝:氢氧化镁=3:1:4:7:3:2:1
(wt/wt/wt/wt/wt/wt/wt)。

在氨基树脂/蒙脱土纳米复合物制备方面,具体工作如下:

1.利用正交实验获得蒙脱土有机化的最佳工艺条件:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与蒙脱土的质量比为0.5、温度40℃、搅拌时间4h。

2.利用X射线衍射研究氨基树脂/蒙脱土纳米复合物中有机蒙脱土含量对插层效果的影响。在有机蒙脱土含量小于6wt%时,提高有机蒙脱土含量有利于得到层间距较大的纳米复合物。并利用电子扫描显微镜与电子透射显微镜对纳米复合物的微观结构进行了研究。

3.利用X射线衍射研究不同固化条件对插层效果的影响。以对甲苯磺酸做酸性固化催化剂时,随着固化温度的升高,纳米复合物中有机蒙脱土的层间距呈增大趋势;以邻苯二甲酸酐为酸性固化催化剂时,温度升高层间距反而减小。固化时间的延长均不利于插层反应的进行。

4.研究了氨基树脂/蒙脱土纳米复合物的耐水性;并以酸、碱、盐水作为腐蚀介质,对氨基树脂/蒙脱土纳米复合物的耐腐蚀性能进行了检测。结果表明,氨基树脂/蒙脱土纳米复合物耐水性、耐腐蚀性均随有机蒙脱土含量的增加呈增强趋势。

关键词: 隧道防火涂料,氨基树脂/蒙脱土纳米复合物,插层,耐水性,耐腐蚀性

ABSTRACT

The damage of tunnel fire is mainly caused by the diffusion of heat and released corrosive gases. Tunnel fire not only destroy the facilities in the tunnel, endanger people's life, but also weaken the tunnel's construction, decrease its stability and even lead to collapse. Thus prevention of tunnel fire is of great importance. Fireproof coatings for tunnel is regarded as one of the best choices for its high performances in terms of simple application, reliable fire resistance and low cost such tunnel fireproof coatings is non-intumescent and inorganic with favorable capabilities of incombustibility and poor diathermancy so as to extend the fireproof limit and protect the steel-cement structure of the tunnel when on fire, thereby winning more time for help and decreasing financial loss greatly. The compositions of a tunnel fireproof coatings were optimized in our study and main conclusions were listed as follows:

1. Intumescent vermiculite and perlite were chosen as the primary adiabatic filling to improve the fireproof capability of the tunnel coatings. The content of intumescent vermiculite and perlite were optimized to be 25~45 wt% and 15~25 wt%, respectively.

2. Flame retardant agents such as $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ were used for further improvement of the fireproof capability of tunnel coatings. The flame retardant efficiency of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was fully developed in the early period (burning time < 10 min) while that of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was represented in the middle and latter period (burning time > 15 min) because of different decomposing temperatures. The optimum content of both flame retardant agents in fireproof coatings was no more than 15 wt% .

3. The compound of inorganic and polymeric binding agents were applied to improve the adhesion property of tunnel coatings. Favorable concentration of polymeric binding agent was below 10 wt% and that of inorganic binding agent was 5~20 wt%.

4. For a better stability of the tunnel coatings, a three-dimensional nonuniform

netlike structure was developed by using fiber in the coatings. The holes made by the adjust fiber can emanate the vapor and heat. Thus avoiding the craze of coatings under high pressure.

5. Light CaCO_3 as paddings could decrease the coatings' density so that reduce its cost and improve its fireproof capability.

6. A favorable formula for tunnel fireproof coatings was presented: inorganic bin-ding agent:polymer: CaCO_3 :intumescent vermiculite: intumescent perlit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ =3:1:4:7:3:2:1(wt/wt/wt/wt/wt/wt/wt).

Besides, some achievements in amino resin/ montmorillonite nanocomposites were presented here as well.

1. By orthogonal experiments, the reaction conditions for the synthesis of amino resin/ montmorillonite nanocomposites were optimized: cetyltrimethyl ammonium bromide:montmorillonite =0.5(wt/wt), 40 °C,4 h for agitation.

2. The effect of montmorillonite's mass content in resin/ montmorillonite nanocomposite on intercalation was investigated with X-ray diffraction. Better intercalation was observed with the increase of montmorillonite content when montmorillonite's mass content in nanocomposite is less than 6%.Electronic scanning microscope and electronic transmission microscope were applied for further study on the microstructure.

3. The effect of solidification conditions on intercalation was investigated with X-ray diffraction. Better intercalation was developed with the increase of the temperature when using p-tokyebesykfibuc acid as the catalyst for solidification. But high temperature would lead to poor intercalation when using phthalic anhydride as solidification catalyst. The extension of solidification time is unfavorable to intercalation with either of the catalysts for solidification.

4. Waterproof property of amino resin/ montmorillonite nanocomposites was studied together with its acid-resistant alkali-resistant and brine-resistant properties. Results showed that waterproof and erosionproof capabilities of the nanocomposites increased with the enhancing content of organic montmorillonite.

Key words: tunnel fireproof coatings; amino resin/montmorillonite nanocomposites; intercalation; waterproof; erosion resistance

厦门大学博硕

第一章 前言

为了缓解地面交通的压力，地下空间被有效利用，全世界的公路、铁路、地铁隧道越来越多。据最新统计，欧洲地区交通隧道网络总长超过 10000 公里；我国仅公路隧道就有 1780 余座，总长度达 800 公里；而铁路隧道有 6875 余座，总长度达 3700 多公里，均列世界第一^[1]。在未来 10~15 年内，中国将有更多的隧道进行施工和规划，其中包括几条超长海底隧道^[2]，如：广深港客运专线隧道工程（难度最大的海底隧道工程），全长 10.8 公里；厦门东通道工程（中国大陆第一条海底隧道），全长 9 公里；上海崇明隧道（世界上直径最大的海底隧道）总长 25.5 公里。

隧道不仅用于交通运输，还用于光纤电缆、电力电缆、输油、输水管的通道^[3~5]；随交通流量的增长、危险品运输量的增多、车辆行驶速度的加快，隧道火灾的危险性呈上升趋势。关于隧道火灾频率，各地区统计资料变化幅度较大^[6]，近十年各国发生的隧道重大火灾事故如表 1-1 所示：

表1-1 各国重大隧道火灾事故统计

序号	发生时间	隧道名称	伤亡、损失情况
1	1995.10	阿塞拜疆地铁	289 人死亡
2	1996.11	英法海底隧道	财产损失重大
3	1999.03	法国及意大利边界 Mont Blanc 隧道	39 人死亡
4	1999.05	奥地利 Tauern 隧道	12 人死亡，49 人受伤
5	2001.10	瑞士圣哥达隧道	13 人死亡
6	2001.11	奥地利某旅游隧道	172 人死亡
7	2003.2	韩国大邱地铁	196 人死亡，140 余人受伤
8	2003.1	英国伦敦地铁	至少 32 人受伤
9	2005.8	法国巴黎地铁	19 人受伤
10	2005.5	瑞典斯德哥尔摩地铁	12 人受伤
11	2006.8	美国纽约地铁	10 余人受伤

1.1 隧道火灾的特点

隧道火灾的毁损主要由热量及腐蚀性燃烧气体的大量扩散造成。火灾的发生会严重危及隧道内人员的安全，并导致物资的毁损、设施的破坏。火灾的危害性还在于破坏隧道的结构，降低隧道的稳定性，甚至导致坍塌。

隧道火灾具有以下特点^[7~13]：

- 1.火焰温度高。
- 2.烟气毒性大，大量烟雾充斥整座隧道，能见度低。
- 3.温度和烟雾迅速传播，炙热的空气把热量传递到任何易燃或可分解的材料，火源迅速扩散。
- 4.封闭环境造成人员疏散、救援、排烟及灭火困难。
- 5.隧道表面的混凝土在高温下发生爆裂导致钢筋裸露在火焰中，其力学性能随温度的升高迅速降低，最终导致隧道跨塌。

1.2 隧道防火保护现状

隧道的墙壁和拱顶由不耐高温的钢筋混凝土构成。未加保护的钢结构的耐火极限约为15 min；温度达到250 °C时钢材塑性和冲击韧性降低；300 °C时钢材的弹性模量急剧下降，屈服平台消失；400 °C时钢材的屈服应力开始急剧下降；600 °C时钢材的屈服应力和极限应力已降到常温的1/3以下，结构已破坏^[14]。图1—1是钢材的标准耐火升温曲线（依据ISO—834），表达式为：

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

式中：T—时间t时的火焰温度，°C；

T_0 —试验开始时的环境温度，°C；

t—试验经历的时间，min。

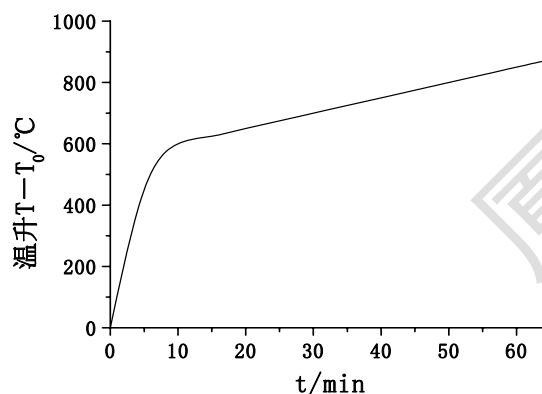


图1—1 钢材的标准耐火升温曲线^[13]

混凝土在高温作用下同样会丧失强度，高温下混凝土强度与温度关系见图1—2。

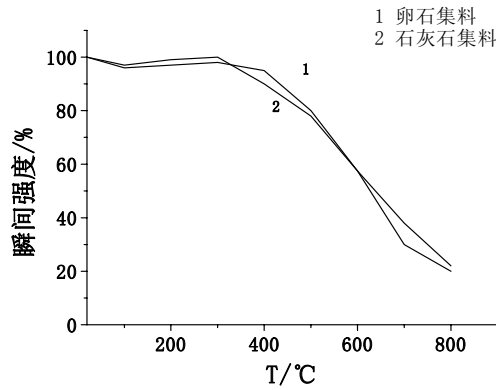


图1-2 高温下混凝土的强度与温度关系曲线^[13]

混凝土强度在300 °C以下无明显变化，而温度超过300 °C时，强度随着温度升高而降低，至600 °C时已下降50%。混凝土受热变化过程如下：受热初期，混凝土中水泥石的自由水和结合水开始脱出，同时发生热膨胀；温度升至200 °C，水化硅酸盐胶体的结晶水开始脱出，体积发生收缩，但混凝土整体膨胀和收缩处于相对平衡状态；300 °C时水化铝酸钙的结晶水开始脱出，400 °C时水合氧化钙开始脱水，混凝土收缩加剧，平衡状态被破坏。以上变化极大地损害了混凝土的强度，导致隧道坍塌，造成人员伤亡^[16]。

为此，世界各国就隧道防火保护工作展开了广泛研究。隧道防火保护的关键在于尽可能地阻止外界的热量向钢筋混凝土传递。目前采取的主要措施有^[17]：提供额外厚度的混凝土、在混凝土中添加聚丙烯纤维、安装喷淋灭火系统、在隧道衬体上喷涂防火涂料等。从性能、成本及施工的方便性考虑，隧道防火涂料是最佳选择。

1.3 隧道防火涂料

防火涂料一般分为膨胀型和厚涂型两种。膨胀型防火涂料主要由基料树脂、脱水炭化剂、成炭剂、发泡剂、填料等组成，涂层在火焰或高温下发生膨胀炭化，形成一个比原来厚几十倍甚至上百倍的蜂窝状隔热层，从而阻止热量的传递。薄、轻及具有装饰性是其优点，但潮湿环境下不易膨胀，不适合在隧道内使用。厚涂型防火涂料利用无机矿物材料本身的绝热性及防火添加剂的阻燃作用来起到防火隔热的作用^[18]，宜用于隧道防火。隧道防火涂料多属于无机厚涂型防火涂料。

1.3.1 防火机理

隧道防火涂料的防火机理包括以下几点^[19~20]：

- (1) 涂料本身的难燃性或不燃性能避免被保护基体与空气接触，有效地延缓热量

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.

廈門大學博碩