

防火涂层材料研究及产业化中的关键技术 开发的研究进展

罗伟昂, 谢 聪, 许一婷, 何凯斌, 刘新瑜, 曾碧榕, 戴李宗*

(厦门大学 材料学院, 福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建省固体表面涂层

材料技术开发基地, 福建 厦门 361005)

摘要: 综述了近年来钢结构建筑防火涂料、隧道防火涂料领域的国内外研究进展, 重点叙述了本课题组在该领域近 10 年来取得的研究成果和产业化情况. 在防火涂层材料的研究中, 本课题组凝练出以下关键技术: 功能性填料复配技术, 提高功能组分的协同作用; 功能性填充料的表面处理技术, 解决了涂料相结构稳定性和膨胀炭层强度、均匀性、膨胀倍率等制约涂层防火性能的关键技术; 聚合物/层状硅酸盐纳米插层技术在隧道防火涂料领域的首次应用; 聚合物粘结剂和无机凝胶材料复配技术, 提高涂层粘结性能的高温连续性, 改善涂层耐水性、柔韧性; 复合纤维自替代技术, 实现耐火性能的连续性; 超细活性粉料低温烧结技术, 使涂层在较宽的温度下烧结形成陶瓷面(体), 极大地提高了涂层高温下的强度和耐火性能.

关键词: 钢结构建筑防火涂料; 隧道防火涂料; 关键技术; 产业化

中图分类号: TQ 635

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)02-0365-13

随着我国国民经济建设和城市化进程的加快, 为了有效利用空间, (超) 高层或大跨度钢结构建筑、隧道工程等集约型建筑得到大力发展. 但是, 火灾的不可预见性就成为这些大体量建筑的安全隐患, 特别是钢结构建筑和钢筋混凝土建筑的主体材料的抗压强度、承载能力和力学性能随温度升高急剧降低, 可能导致建筑物部分或全部坍塌毁坏, 造成重大人员伤亡和财产损失, 这使防火保护显得十分重要. 国际上, 涂装防火涂料已经成为钢结构建筑和隧道防火保护有效而通用的做法. 从近年来防火涂层材料的研究文献可以看出, 主流研究主要集中在钢结构建筑和隧道防火涂料等领域. 尽管研究者在如何改善膨胀炭层结构, 如何提高涂层耐火性能、涂层与基材之间的粘结力、涂层的装饰性、耐候性、防水、耐腐蚀性等方面进行了一系列的研

究, 但大都停留在配方设计上, 对其中所涉及的材料物理化学问题、高温氧化燃烧机制的探讨仍不够深入, 使得一些关键技术无法充分发挥作用. 本课题组针对其中存在的一些问题, 通过对功能原材料的分析, 将一些前沿技术引入到防火涂料的研制中, 如聚合物-无机材料复配技术、层状矿材料纳米插层技术、复合纤维自替代技术、无机活性粉体低温烧结技术等, 使涂层的综合性能显著提高, 达到国内领先乃至国际先进水平, 实现了防火涂料的关键技术升级, 促进了防火涂层行业的技术进步.

1 钢结构建筑防火涂料

1.1 超薄型钢结构建筑防火涂料

1.1.1 研究现状

钢结构建筑防火涂料按照国家标准 GB 14907—2002, 可以分为厚型($7\text{ mm} < \text{涂层厚度} \leq 45\text{ mm}$)、薄型($3\text{ mm} < \text{涂层厚度} \leq 7\text{ mm}$)、超薄型($\text{涂层厚度} \leq 3\text{ mm}$) 3 类. 不过目前市场上使用得比较多的是厚型和超薄型, 薄型作为过渡类型, 曾在一段时期占有很大比例, 但随着超薄型钢结构建筑防火涂料的出现, 其市场份额逐渐萎缩; 在厚型、超薄型钢结构建筑防火涂料市场的竞争中, 超薄型钢结构建筑防火涂料也逐渐占有优势, 占据了大约 80% 的市场份额^[1]. 从 20 世纪 60

收稿日期: 2010-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(50873082); 福建省重大科技平台建设基金(2009J1009); 福建省产学研重大专项(2010H6021); 福建省科技重点项目(2007T0013, 2008H0033); 福建省自然科学基金项目(2010J01306); 福建省产学研联合开发(省属)专项(闽经贸计财[2009]602号); 福建省省级工商发展资金(闽经贸计财[2010]691号); 厦门市科技项目(3502Z20031078, 3502Z20041054, 3502Z20070010, 3502Z20073006, 3502Z20081045, 3502Z20103004)

* 通信作者: lz dai@xmu.edu.cn

年代起,西方发达国家就致力于钢结构防火涂料的研究,并取得了积极的成效,至今方兴未艾.20世纪90年代中期,以德国为首的国际市场上涌现出超薄膨胀型防火涂料,该涂料粒度细、涂层薄、施工方便、装饰性更好,在满足钢结构防火要求的同时,也能满足人们对高装饰性的要求,其代表性产品如英国的 Nullifer 钢结构防火涂料 S605,涂层厚度 3.6 mm 时,耐火极限为 168 min;涂层厚度 2.24 mm 时,耐火极限为 106 min;德国的佑民生赫柏兹钢结构防火涂料 38091(B 型),涂层厚度 0.68 mm 时,耐火极限为 51 min;涂层厚度 2.42 mm 时,耐火极限为 124 min^[2].我国在钢结构建筑防火涂料方面的研究要比国外晚 20 年左右,1984 年四川消防研究所研制出第一款厚涂型钢结构防火涂料——LG 钢结构防火涂料,1994 年该所又推出 SCB 超薄型防火涂料,其耐火极限达到 2 h 以上,掀起了国内超薄膨胀型防火涂料研发的高潮.随着国家经济建设的快速发展,对钢结构的防火保护要求越来越高,即防火涂料在保持现有基本理化性能的基础上,需进一步提高其防火性能、涂膜质量,并且要方便施工、节省资源、适应环境,同时提高装饰性、耐候性、耐水性等,以期达到更好地保护钢结构,尽可能减少灾害损失的目的.

检索分析 2000 年至今钢结构建筑防火涂料方面的研究资料,目前超薄膨胀型防火涂料主要采用聚磷酸铵(双)季戊四醇-三聚氰胺(APP-(D)PER-MEL)阻燃膨胀体系,相关研究开发主要集中在以下几个方面:

1) 无机填料改善钢结构建筑防火涂料性能

为了提高防火涂料的耐火性、耐候性、机械力学性能等综合性能,通常采用往涂料中添加无机填料的方法来实现,其中涉及的部分纳米填料主要有:纳米 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等^[4-6].最近,Zhang 等采用微波结晶法新制备了防火 Mg-Al 双氢氧化物层状纳米晶(nano-LDHs),nano-LDHs 能催化 APP 和 PER 之间的酯化反应,热分解后形成炭、混合金属氧化物(Al_2O_3 和 MgAl_2O_4) 穿插的纳米结构.这种交错的纳米结构有效阻碍了氧气向基体的扩散,从而提高阻燃性;同时,防火涂层的力学机械性能也显著提高^[7-9].纳米 TiO_2 突出的紫外线和湿气阻隔能力,能有效地改善防火涂料的耐老化、防水、抗菌性能^[10-11].邱军等利用双亲性聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行改性,并将改性 MWCNTs 应用到膨胀型防火涂料体系中,研究结果表明,适量的改性 MWCNTs 可以提高防火涂料受火后的炭化层强度和膨胀倍率,降低涂层背面温度升高速率,增强涂层的

抗开裂性能^[12]. MoSi_2 覆盖在开放性多孔炭层上形成陶瓷层,使涂层的耐火性和抗氧化性得到显著提高^[13]; MoO_3 能降低 APP/PER 和树脂涂料的分解速度,增加残炭量,并且随 MoO_3 含量的增加,残炭量增加,膨胀炭层的热稳定性提高, MoO_3 还可以与 APP 发生反应,最终生成 MoOPO_4 ;可膨胀石墨(EG)通过自身膨胀产生“蠕虫”结构显著改善炭层结构; MoO_3 和 EG 之间还可以产生明显的协同增效作用^[14-16],因此 MoSi_2 、 MoO_3 和 EG 共混可以成为防火性能优良的填料.钼酸铵(AM)与 EG 也能协同改性延长防火涂层的耐燃时间,提高残炭量^[17].此外,海泡石、表面改性的绢云母、超细莫来石、硼酸锌等都可以提高钢结构防火涂料涂层的防火性能^[18-23].

2) 基体树脂对钢结构建筑防火涂料性能的影响

近年来,以 APP-PER-MEL 为膨胀阻燃体系,改变基体树脂制备了一系列新型的膨胀型钢结构防火涂料^[24-31],见表 1.

3) 阻燃机理及燃烧过程模拟研究

Duquesne 研究了 APP 在聚氨酯中的防火阻燃机理,发现一方面 APP 的添加在加速本体树脂分解的同时导致高温残留物质量增加,这种稳定的残留物在防火过程中起到绝热层的作用,另一方面 APP 存在时,APP 与聚氨酯发生反应,形成磷-碳-多芳香结构,这种芳香碳结构在高温下浓缩氧化形成炭层^[32].Wang 等研究了硼酸在木材上的防火化学机理:硼酸催化木材在相对低温下脱水、脱氧,并且可能催化新生成的聚合物异构化,形成芳香结构,从而提高木材的炭化和防火性能^[33].Griffin 等综述了利用数学模型进行聚合物基膨胀阻燃涂料的热阻性预测的研究,这种通过膨胀涂层暴露在辐射热源下温度的变化曲线建立的数学模型,对开发新型膨胀型防火涂料有重要指导意义^[34].Jimenez 等分析和模拟了在碳氢化合物和喷射火焰条件下膨胀型钢结构建筑防火涂料的热分解动力学,该研究以含硼酸和 APP 阻燃剂的热固性环氧-氨基树脂体系为研究对象,探讨了不同加热速率(500 ~ 800 °C/min)下涂层的热解并建立了热解动力学模型^[35].Zhou 等运用燃烧条件下室内温度时间关系和混凝土非线性分析方法,研究了混凝土界面的温度分布及负载能力,讨论了混凝土高温安全性的影响因素^[36].王卫永等使用层间应力理论预测钢构件上防火涂料在外荷载作用下的破损,分析了拉伸和弯曲作用下防火涂料和钢板件之间的层间正应力分布规律,并对有限元分析层间正应力结果进行了验证.结果表明:不论弯曲或弯剪,防火涂料与钢板件间层间正应力的

表 1 由不同基体树脂制备的膨胀性钢结构防火涂料

Tab. 1 Intumescent fire-retardant coating for steel structure prepared by different matrix resins

基体树脂	阻燃剂	颜填料	性能	参考文献
环氧和硅丙的混合乳液	APP-PER-MEL	TiO ₂ /高岭土/石墨	硅丙质量分数达 14% 时, 钢板背面温度为 243 ℃, 耐酸时间达 219 h	[24]
改性高氯化聚乙烯、丙烯酸树脂、有机硅树脂混拼	APP-PER-MEL、氯化石蜡、EG	Sb ₂ O ₃ 、空心玻璃微珠、纳米复合铁钛粉	涂层厚度为 2.13 mm 时, 耐火时间 2.1 h, 耐酸、碱、盐雾性优异	[25]
丙烯酸本体杂化乳液	APP-PER-MEL	金红石型钛白粉	与 SCM-3 涂料* 比较, 点燃时间延长了 41%, 总产烟量下降了 70%, 总释烟量下降了 69%	[26]
丙烯酸接枝 SBR 树脂/ HCPE	APP-PER-MEL	Sb ₂ O ₃ 、Al(OH) ₃ 、ZnB ₄ O ₇	膨胀倍率为 14~ 15 倍	[27]
聚有机硅氧烷乳液与自交联纯丙乳液的混合乳液	APP-PER-MEL	硅酸铝纤维、TiO ₂ 、高岭土	膨胀倍率为 16.8 倍, 试样背面平衡温度为 235 ℃	[28]
热塑性丙烯酸树脂和脲醛树脂	APP-PER-MEL	Sb ₂ O ₃ 、Mg(OH) ₂ 、高岭土	涂层厚度为 2.13 mm 时, 耐火时间为 105 min	[29]
有机硅改性丙烯酸乳液	APP-PER-MEL	TiO ₂ 和凹凸棒石	涂层厚度为 3 mm 时, 耐火极限为 60 min	[30]
溴碳酚醛树脂	APP-PER 胶囊-MEL	Sb ₂ O ₃ 和 TiO ₂	耐火性、耐水性良好	[31]

注: * SCM-3 为溶剂型超薄钢结构防火涂料(海洋化工研究院生产)。

最大值只与防火涂料端部钢板件上的弯矩有关,进而采用层间引力理论对弯剪作用下最大粘结正应力进行计算,提出了一个简化计算公式^[37]。Sakumoto 等研究了膨胀型钢结构防火涂料的耐久性,发现湿气是影响耐久性的根本因素,提出了一种在高温高湿气环境下膨胀涂料的耐久性评估方法^[38]。Duquesne 等研究认为聚氨酯涂料中 EG 诱导的阻燃机理主要是一种物理阻燃行为,即 EG 填充了涂层在燃烧过程产生的裂缝和孔洞,从而阻碍了氧气的扩散以及火焰和聚合物本体之间热量和质量的传递^[39]。

1.1.2 超薄膨胀型钢结构建筑防火涂料的研究

在建筑防火阻燃材料的研发与产业化方面本课题组开展了一些具有创新性的工作,主要包括超薄膨胀型钢结构建筑防火涂料、水性薄型钢结构建筑防火涂料、厚涂型(超)高层钢结构建筑防火涂料的研制。

本课题组主要通过通过对超薄膨胀型钢结构建筑防火涂料中各组分的合理设计,在树脂、成炭剂、发泡剂、催化剂等之间形成最佳的协调效果,得到了一种性能优良的钢结构防火涂料^[4041]。研究成果均成功实现产业化,产品已投放市场并产生了良好的经济和社会效益。

1) 复合基料树脂对防火涂料性能的影响

通常膨胀型防火涂料的基料树脂有: 丙烯酸树脂、氯化橡胶、氨基树脂、醇酸树脂等。通用氨基树脂耐候性差、抗老化性不理想,且脆性较大,不宜直接作为基料树脂;但由于氨基树脂带有 N 元素,在高温下与合适的填充料反应,可能形成 G-N-P 防火阻燃体系。因此,对通用氨基树脂进行功能化改性,并与第 2 种基料树脂混拼,可获得适合于膨胀型防火涂料制备的理想基料树脂。图 1 为复合基料树脂质量分数为 21% 的防火涂料炭化层的显微结构图,可以看出膨胀炭层孔径均匀、致密,三维结构完整、呈蜂窝状;模拟大板燃烧实验中,钢板上涂层的膨胀倍率随树脂含量减少而增大(表 2),钢板背面温度随树脂含量减小而降低(图 2)。

2) 助剂对防火涂料性能的影响

(i) 成炭剂的影响 本课题组采用二元成炭剂复合体系,获得了厚且致密的膨胀炭层。从实验结果可以看出,随成炭剂用量增加,膨胀倍率增大,防火隔热性能加强,钢板背面温度逐渐降低。复合体系中两种成炭剂的分解温度十分接近,在狭小的温度范围内,两者相互协同,几乎同时失水,使熔体体系粘度增大,且产生较多的过饱和气体,因此可以得到孔径均一、致密,发泡完整的蜂窝状结构的膨胀炭层^[4042]。

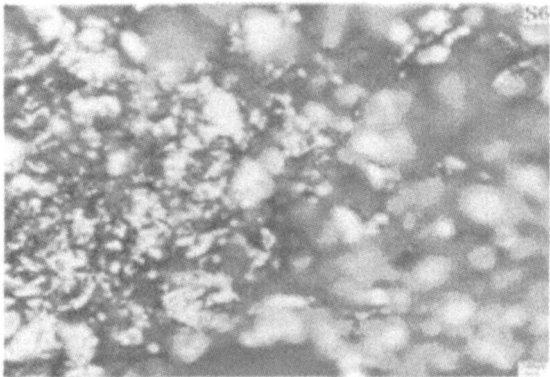


图 1 膨胀炭层显微图
Fig.1 SEM image of intumescent char

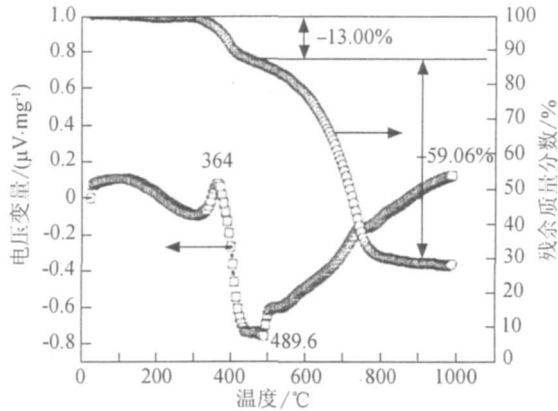


图 3 脱水成炭催化剂的 TG, DTA 曲线
Fig.3 TG and DTA curves of dehydration peat-forming catalysts

表 2 复合基料树脂含量对防火涂料性能的影响*			
Tab.2 Effect of composite matrix resin content on the properties of fire-retardant coating*			
样品号	$\omega(\text{树脂})/\%$	涂层光亮程度	膨胀倍率
S1	33	4	2.5
S2	31	4	3.7
S3	28	3	4.2
S4	25	2	10.2
S5	23	1	12.5
S6	21	1	14.5

注: * 试验温度: 430 ℃, 1、2、3、4 分别表示涂层很光亮、光亮、较光亮、亚光。

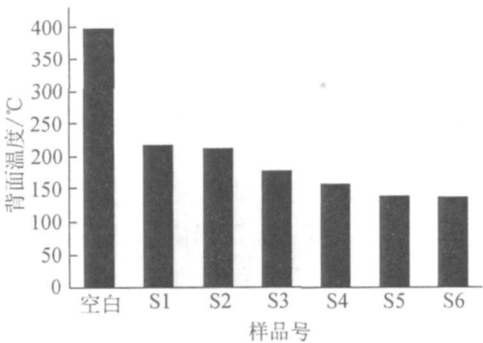


图 2 不同样品的钢板背面温度
Fig.2 Back temperatures of different samples

(ii) 脱水成炭催化剂的影响 常用的脱水成炭催化剂有磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三聚氰胺、APP 等。磷酸二氢铵和磷酸氢二铵的水溶性较高, 它们在涂料成膜时会发生重结晶, 在涂膜表层发生盐析作用, 可能影响涂层外观, 并使涂层的耐候性下降。本课题组采用的催化剂水溶性低、含磷量高, 从热失重分析结果

(图 3) 可知, 该成炭催化剂在 316.8 ℃ 时分解, 至 781.73 ℃ 这一温度范围内连续失重, 稳定了酸催化剂的浓度; 至 1 000 ℃ 其质量仍保持原来质量的 28.13%, 这部分残留物参与了“G-N-P”防火膨胀炭层体系的形成, 可看出这是一种优良的脱水成炭催化剂^[42-43]。

(iii) 发泡剂的影响 为了在较大温度范围内释放出不燃性气体和延长释放气体时间, 以获得满意的发泡效果, 本课题组采用含氯与含磷化合物混拼, 从固相到气相广泛抑制燃烧的进行, 并且由于氯、磷两元素产生协同效应, 燃烧时生成密度大于空气的气体化合物 PCl_3 , POCl_3 等, 在基质的表面形成较均匀的覆盖层, 使空气与可燃物隔离, 抑制或阻止燃烧的进行。实验结果表明, 在发泡剂含量较少时, 仍可获得良好的膨胀效果, 形成了蜂窝状膨胀炭层, 且具有三维立体网状结构, 防火阻燃效果好。

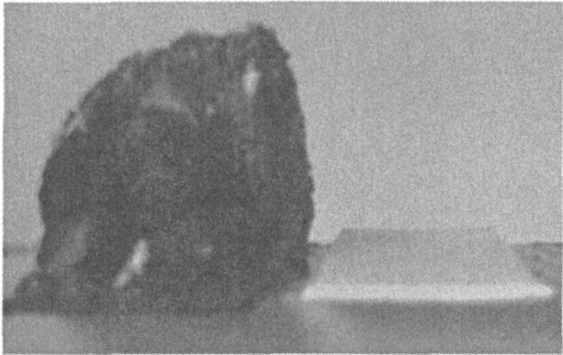
(iv) 无机颜填料的影响 XRD 研究表明该防火涂料中无机颜填料在高温下互相作用生成了结晶型无机化合物焦磷酸钛 (TiP_2O_7), TiP_2O_7 通过固相阻燃在防火隔热效能中发挥重要作用, 使涂层防火、隔热性能显著提高。

3) 膨胀型防火涂料的防火机理

膨胀型防火涂料的储存、使用与通用装饰性涂料相同, 区别之处在于遇火时, 涂层发生软化熔融, 在催化剂作用下, 膨胀炭化形成海绵状或蜂窝状炭化层, 能很好的隔绝氧气和热传导, 如图 4 所示。

膨胀型防火涂料是由脱水成炭催化剂、成炭剂以及发泡剂组成的高温下具有膨胀炭化功能的防火涂料体系, 该膨胀阻燃体系形成泡沫炭化层的主要反应机理如下:

(i) 脱水成炭催化剂受热分解释放出阻燃性气体



左为高温膨胀后, 右为膨胀前.

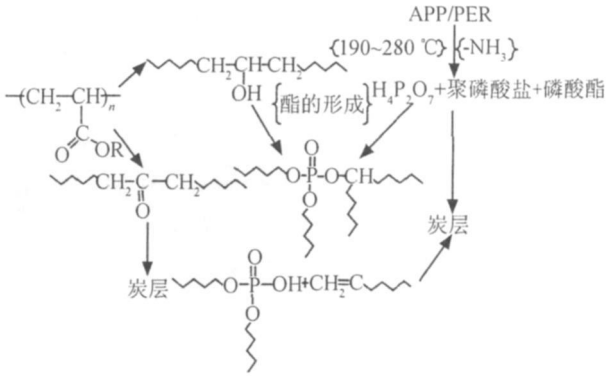
图 4 超薄膨胀型钢结构建筑防火涂料涂层膨胀前后对比
Fig. 4 The comparison of ultrathin intumescent fire retardant coating before and after intumescence

和水(吸热)的同时, 产生酸性成炭催化剂, 催化成炭剂按照一定的路线分解, 最终形成具有“G-N-P”结构的炭层(图 5)^[44], 打破了可燃材料高温分解生成 CO₂ 和 H₂O 的传统反应机理.

- (ii) 多羟基成炭剂在酸催化下脱水分解成炭.
- (iii) 发泡剂热分解释放出不可燃性气体, 基料树脂受热熔融, 在发泡剂作用下膨胀发泡, 同时进一步形成炭化层.

基料树脂与防火阻燃膨胀体系在不同温度下的协

同反应机理如下:



随着温度升高, 炭环密度增加(见图 5), 同时 MEL 放出的氨气使由固相和熔融相组成的炭质发泡, 形成膨胀多微孔泡沫炭层. 涂层膨胀后形成的多孔泡沫炭层的厚度要比膨胀前的厚度大几十倍至 100 倍, 有时甚至达 200 倍, 根据热传导公式, 泡沫炭化层增厚, 传导的热量减小, 从而有效地阻止了外部热源向被保护基体的传递; 此外, 涂层在膨胀发泡时, 发生吸热反应, 消耗大量热量, 降低了体系的温度; 生成的不可燃性气体, 有效地隔绝氧气, 使可燃性气体的浓度降低, 从而使基材受到最大限度的防火、隔热保护.

此外, 本课题组还研究了炭化层的形成过程, 高温下泡沫成型经历了 3 个阶段: (i) 形成气泡核, 该过程

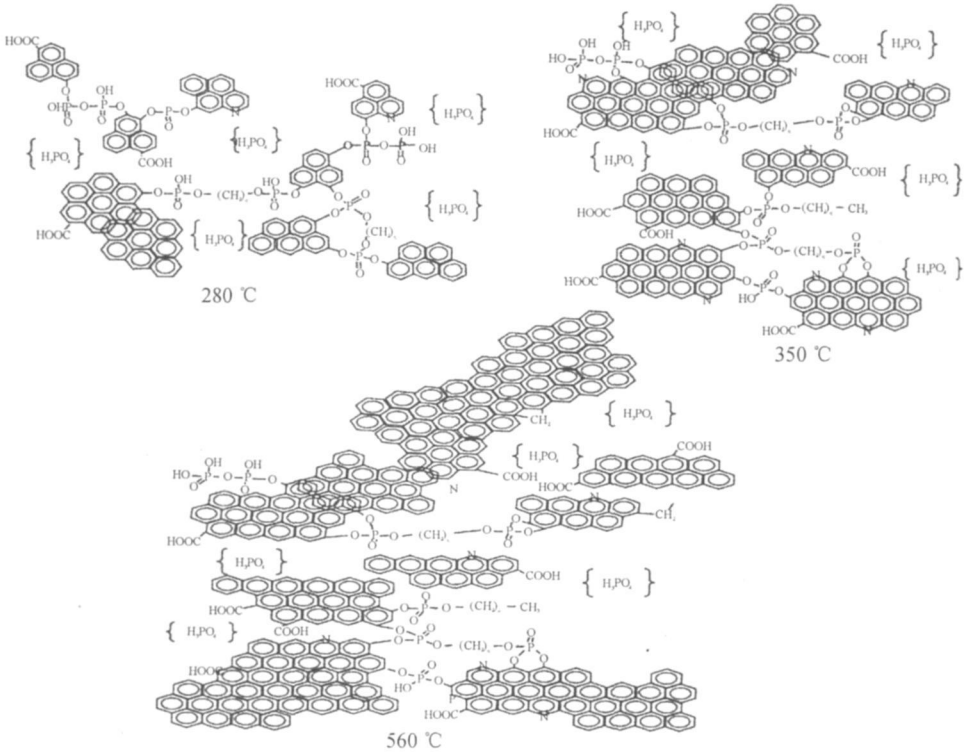


图 5 280、350 和 560 °C 膨胀炭层结构示意图^[44]

Fig. 5 Schematic diagram of intumescent char structure at 280, 350 and 560 °C^[44]

对最终产品的膨胀炭层孔密度和分布起决定作用; (ii) 气泡核的成长, 主要受气体在体系中的扩散速率和渗透速率的影响, 直接影响泡体的几何形状; (iii) 泡体的定型. 在这 3 个阶段中, 以第 1 阶段的反应最为重要: 在同一温度范围的熔体中同时出现大量均匀分布的气泡, 则得到的发泡体中的泡孔均匀细密, 炭化层优良; 反之, 若泡核逐步形成, 且延续时间较长, 则泡孔稀疏孔径不均, 炭化层易发生脱落.

这部分的研究工作获得的涂料的综合技术性能达到国际先进水平. 其创新性、先进性在于: (i) 配方上: 采用多元复合成炭剂、发泡剂, 具抑烟性及增加膨胀炭层强度的功能性填料复配技术, 提高功能组分的协同作用; (ii) 合成工艺上: 采用功能性填充料表面处理技术, 解决了涂料相结构稳定性和膨胀炭层强度、均匀性、膨胀倍率等制约防火涂料性能的关键技术; (iii) 作用机理上: 通过成炭催化剂设计, 有效控制了高温下涂层的反应历程, 使反应向形成具有“G-N-P”结构的炭层方向进行, 在减少焦油、醛、酮等可燃性物质产生的同时, 降低了发烟量和毒害气体的逸出; 解决了炭层升温、膨胀不均、膨胀倍率小、炭残流量少等技术难题. 并且通过复合抑烟剂设计, 可在不同温度区间控制发烟量和毒害性气体的逸出, 有效减少火场可燃性气体和毒害性气体产生.

研制的超薄型防火涂料已在厦门市大平公司中试并实现产业化生产, 目前已具备年产 2 500 万 t 的生产能力. 研制的产品在具备了良好表面装饰功能的同时, 涂层薄且耐火极限长, 经国家防火建材质量监督检测中心的检测, 各项性能均满足或超过国家标准要求, 涂层厚度为 0.47 mm (含防锈漆厚度 0.07 mm)、2.02 mm 时, 耐火极限分别为 60 和 137 min. 该产品实现了国内超薄型钢结构防火涂料的技术升级, 促进了该行业的技术进步, 使我国大跨度钢结构建筑的安全防火技术达到国际先进水平, 填补了我国高性能防火涂料制造领域的空白; 项目产品已在包括国家重点工程在内的 500 余项大型大跨度钢结构建筑中得到应用.

1.1.3 水性薄型钢结构建筑防火涂料研究¹

本课题组以一种环保型乳液为主要成膜物质, 以高温下能形成 G-N-P 结构膨胀炭层的成炭催化剂、成炭剂和发泡剂组成防火阻燃体系, 再配以阻燃助剂、炭层增强剂等有关助剂合成具有耐水性的室外水性薄型钢结构建筑防火涂料. 该防火涂料具有以下优点: 1)

采用环保型乳液作为成膜物质, 以水作为介质, 环境友好; 2) 采用粒径范围 10~180 μm 的空心微珠为炭层增强剂, 空心微珠由于密度小, 在涂层成膜的过程中能够自发的迁移到涂层表面, 并且经高温燃烧熔融后能够在表层硬化成二氧化硅网状骨架, 此骨架在高温下强度几乎不会降低. 白色坚硬二氧化硅层覆盖在炭层上(图 6), 有效改善了炭层在火灾现场容易脱落的缺点, 提高了防火性能.

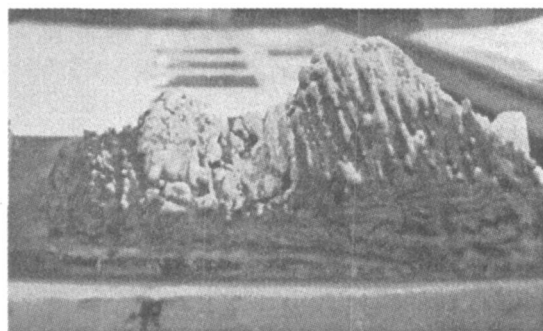


图 6 表层具有白色二氧化硅坚硬层的防火炭层
Fig. 6 Fire-retardant carbonaceous char coated with a white SiO_2 hard layer

1.2 厚涂型钢结构建筑防火涂料

1.2.1 研究现状

对于高层民用建筑的支撑柱、一般工业与民用建筑中支撑多层的柱、石油化工工程等, 多采用耐火极限超过 2 h 的厚涂型钢结构防火涂料进行保护. 国外厚涂型钢结构建筑防火涂料的代表产品有: 英国 Grace Construction Products 的 Monokete Fireproofing UK-6 钢结构防火涂料, 涂层厚度为 47.7 mm 时, 耐火极限为 2.5 h; 美国美商华人企业股份有限公司的 AD 钢结构防火涂料, 涂层厚度为 33.7 mm 时, 耐火极限为 3 h; 可护固欧洲有限公司的 CAFOB-LAZE SHIELD II 钢结构防火涂料, 涂层厚度为 18 和 34 mm 时, 耐火极限分别为 1.88 和 3.8 h; 该公司的 CAF0300 钢结构防火涂料, 涂层厚度为 35 和 41 mm 时, 耐火极限可达 4.5 和 5 h 以上. 1987 年公安部四川消防科研所推出的厚涂型 LG 隔热防火涂料, 涂层厚度为 10~40 mm, 耐火极限可达 1~3 h. 程俊华等采用稻壳炭化处理得到的稻壳焦制备了一种厚涂型防火涂料, 实验研究表明这种涂料在高温环境和酸性介质中具有较高的力学强度和优良的体积稳定性. 稻壳焦的多孔性、其炭质粒子的红外阻隔作用、硅质粒子的化学和高温稳定性赋予其制品优良的隔热效应和耐酸耐热特性, 其 SiO_2 粒子所具有的水硬胶凝性起着增强作用, 提高了隔热制品的

¹ 戴李宗, 廖翌釜. 具有立体网络结构水性薄型钢结构防火涂料: 中国; 申请中[P].

力学强度,它是一种具有红外阻隔能力的低导热材料.与膨胀珍珠岩和漂珠相比,稻壳焦防火涂料在防火隔热性能等方面具有较突出的优点,当涂膜厚度为28 mm时,其耐火极限达180 min^[45].

1.2.2 厚涂型(超)高层钢结构建筑防火涂料的研制

厚涂型钢结构建筑防火涂料是一类非膨胀型防火涂料,由粘结剂、无机隔热材料、增强纤维、助剂等组成.在对钢结构、(超)高层建筑、防火涂料等基本概念分析的基础上,针对厚涂型钢结构建筑防火涂料的国内外研究现状,本课题组认为此类涂料还存在以下几个较难解决的问题:1) 产品形式方面:由于粘结剂、添加剂等原料形态的限制,厚涂型防火涂料往往为多组分形式,通常为双组分,生产、运输、施工不便;2) 涂层密度方面:厚涂型钢结构建筑防火涂料主要由无机物组成,涂层自重较大,要使密度达到 $\leq 0.5 \text{ g/cm}^3$ 的国家标准,往往要牺牲涂层的抗压强度;3) 涂层粘结性及粘结稳定性能方面:常见的无机硅酸盐粘结剂对提高涂层与钢板及底漆的粘附效果不明显,并且容易使涂层密度超标,因而需要聚合物等改性剂增进涂层对基底材料的粘结性能,但聚合物在高温下易分解炭化,危害涂层的高温粘结性能,因此,在提高涂层常温粘结性能的同时还必须考虑高温粘结的稳定性;4) 涂层稳定性能方面:组分中的无机粘结剂水化产生的收缩、涂层在高温时结合水气化散发不及时以及组分间的热应力等因素,极易导致涂层空鼓或开裂,必须从技术上来提高涂层的稳定性;5) 涂料的合理化性能方面:厚涂型防火涂料组成多为无机矿物,具有一定的耐火、隔热功能,但需要较为合理的搭配,获得优良的综合性能.

针对厚涂型钢结构防火涂料存在的问题及研究基础,本课题组将一系列创新技术应用于配方组成、性能研究、施工生产工艺中,体现在:

1) 产品形态上全部采用单组分形式,避免了乳液粘结剂与干粉料分开包装所带来的不便,简化了生产、运输、施工,并精确配料,稳定性能.

2) 聚合物-无机复合粘结体系的建立.借鉴聚合物改性技术,以硅酸盐类凝胶材料为主粘结剂,选用可再分散聚合物及水玻璃对主粘结剂进行改性,改善主粘结剂的粘结、固化效果.本研究还借鉴了水玻璃固化改性技术,水玻璃是一种无机基质的反应型凝胶材料,反应主要生成硅氧键结构的硅酸凝胶,耐热性能优良,且对大多数的无机酸、有机酸、酸性气体有良好的耐腐蚀稳定性;水玻璃材料通常的使用温度能达300℃,和耐火骨料相配,使用温度可达1000℃.采用聚合磷酸铝为主的复合固化剂,与水玻璃按1:5质量比配成改

性水玻璃.研究表明,水玻璃的添加会显著提升涂层的耐火性能,随着水玻璃含量的增加,涂层的粘结性能、抗压性能都逐渐增强;但当其质量分数超过8%时,表干时间超过24 h,密度超过 0.5 g/cm^3 ,达不到GB 14907—2002.5.2.1技术指标^[46-49].

3) 复合纤维自替代技术^[50-51].以硅酸铝纤维为增强纤维的同时选用混凝土用聚丙烯纤维(即PP纤维)掺入防火涂料中,改进涂层的内部结构.研究表明,掺入复合纤维的涂层力学、耐火性能均得到改善,涂层结构更加均匀、牢固^[50].复合纤维的主要作用在于:(i) 在涂层内形成的三维乱向网状细微结构以物理、化学的形式形成二级增强体系,增加涂层内物料间的团结、握裹.分布均一的柔性纤维网能分散来自涂层内外部的应力,阻滞裂纹产生和限制裂纹的发展,提高脆硬性水泥基材料的抗折、抗冲击、抗震等性能^{④⑨};(ii) 纤维对微小孔隙的填充作用减少了涂层内的孔隙总量,阻断了连续性孔隙的增长并使孔隙分散更均匀,提高不同使用环境下涂层的抗渗、抗冻、耐久等性能;(iii) 高温受火时能阻止、延缓低熔点无机盐熔融后在基材表面汇集成融滴,防止因融滴的流动性和涂层的自重造成涂层与基材粘结失效、涂层剥落;(iv) 低熔点纤维高温炭化后留出了一定的空间,减少了涂层因内部水分、空气、骨料急速受热膨胀、水化物体体积收缩、毛细管破裂形变导致涂层结构破坏,极大地改善了涂层的抗裂防渗及高温防爆性能.

4) 骨料的表面改性及级配技术.轻质骨料经表面憎水处理后,减少了骨料对水的过量吸附,有效减轻涂层自重;采用膨胀蛭石、膨胀珍珠岩、漂珠三元复合骨料,通过调节体系中三者的配比,改善骨粉料的级配,原料级配技术的应用在节约原料的基础上大大减轻了涂层干密度,并提高耐火性能.

5) 超细活性粉料低温烧结技术^[51].多种亚微米、纳米尺度的无机填充材料除赋予涂层填充修饰功能外,重点在于能降低涂层陶瓷面(体)的烧结温度,能在较宽的温度范围烧结成陶,极大地提高涂层强度,特别是保证涂层耐火性能的发挥和粘结性的延续、提高.

6) 施工时采用微养护技术,减少维护成本,缩短工期.

所研制的厚涂型钢结构建筑防火涂料已实现产业

④戴李宗,等.聚合物改性水泥基防火涂料及其制备方法:中国,200810074932.5[P].

⑨戴李宗,等.一种防火涂料及其制备方法:中国,200810074933.X[P].

化,产品经“国家防火建筑材料质量监督检验中心”检测,当涂层厚度为 18 mm 时,耐火性能时间为 2.2 h,粘结强度为 0.11 MPa,产品各项性能指标均达到或超过了 GB 14907—2002 标准要求.该产品已应用于钢结构建筑工程,钢柱耐火极限 3 h,钢梁耐火极限 2 h.

1.3 钢结构建筑防火涂料的研究趋势及展望

随着钢结构建筑防火涂料研究的深入开展,涂料综合性能不断提高,新型功能涂料也相继开发出来.在钢构件表面喷涂防火涂料虽然具有较好的经济性和实用性,但还存在一些问题有待进一步解决.

一般说来,一个钢结构建筑的使用年限至少有数十年,单纯使用防火涂料对钢结构建筑进行防火保护能否满足如此长的年限要求?是否会给钢结构建筑埋下安全隐患?这些都值得研究者去思考.目前,所报道的防火涂料的性能都是施工前测试的结果,施工后所使用的环境(包括:磨损、干湿冻融循环、潮湿、冲击、工业气体、盐雾、气流速度、紫外线和震动等)对防火涂料的耐久性影响很大.因此,超耐候性能防火涂料的研究已成为必然.应向东等研制的超薄型钢结构防火涂料专用保护面漆,可保证防火涂料对钢结构建筑的保护有效期超过 40 年^[52].此外,开展有关涂层老化、破损等一些关系到防火涂料能否正常发挥作用,钢结构能否受到合理保护的关键问题的研究,也将成为未来防火涂料研究的一个重要方向.

2 隧道防火涂料

2.1 研究现状

据交通运输部统计,截至 2009 年底,我国有公路隧道 6 139 座,长度达 3 942 km,其中特长隧道 190 座,821.1 km,长隧道 905 座,1 500.7 km^[53].中国已建成的铁路隧道总长度超过 7 000 km,在建铁路隧道总长约 4 600 km.到 2020 年前,规划建设 5 000 座隧道,长度超过 9 000 km.目前我国已成为世界上隧道和地下工程最多,隧道结构最复杂,隧道建设发展速度最快的国家之一.隧道不仅是交通运输的通道,而且还是光纤电缆、电力电缆、输油管、输水管的通道.随交通流量的不断增长,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,隧道安全防火的重要性也越发凸显,鉴于隧道火灾的破坏性和危害性,在隧道砌体上涂装防火涂料已成为国际上通用的做法.隧道防火涂料的应用研究在我国起步较晚,2005 年之前隧道防火涂料的检测均套用 GA 98—1995《预

应力混凝土楼板防火涂料通用技术条件》,2005 年 10 月国家技术监督局颁布了 GA 98—2005《混凝土结构防火涂料》国家标准,实现了对隧道防火涂料的专业监督、检测.本课题组成员作为全国消防标准技术委员会委员参与了隧道防火涂料相关国家标准的制定,并率先介入隧道防火涂料研究.2003 年本课题组申请了我国第 1 个隧道防火涂料领域的国家发明专利^[54-55];本课题组研制的隧道防火涂料也是新标准颁布后国内第 1 批接受国家防火建材质量监督检测中心型式检验的产品.

近年来,国内外就隧道防火涂料研究已开展了大量的工作.毛朝君等研制了一种以无机胶凝材料为主的耐潮湿环境的水硬性隧道防火涂料,涂料的粘结强度为 0.4 MPa,耐水性大于 20 d,烟气毒性 A Q1 级;涂层厚度 21 mm 时,混凝土的耐火极限大于 3.0 h,该产品已工业化生产并应用于一些标志性隧道工程^[56].郭金强等研制的隧道专用环保型防火涂料,干膜厚度 20 mm 时,耐火极限超过 200 min,粘结强度为 0.3 MPa,该涂料已应用于 2008 年上海市三项重点工程之一的上中路隧道防火保护层^[57].刘成楼以有机-无机复合粘结剂为凝胶材料,以玻化微珠、空心玻璃微珠、膨胀蛭石、岩棉、硅酸铝纤维、EG 为隔热填料,在多种功能助剂的配合下,合成了隧道防火涂料,涂料干膜厚度 18~20 mm 时的耐火时间为 3 h^[58].Yao 等以高铝水泥为粘结剂,可再分散粉末为助粘剂,APP 为防火阻燃剂,蛭石为隔热填充物,氢氧化镁为辅阻燃剂,制备了一种新型硅酸盐隧道防火涂料^[59-60].目前市面上的隧道防火涂料绝大部分是非膨胀型涂料^[61].随着人们对隧道防火涂料装饰性要求的提高,膨胀型隧道防火涂料凭借其涂层薄、耐火极限高、施工速度快、损耗小、养护期短等优点,成为非膨胀型隧道防火涂料必要的、有益的补充.何世家研制了一种可在潮湿环境下使用,绿色的膨胀型隧道防火涂料,该涂料干膜为 3 mm 时的耐火时间可达 188 min,粘结强度为 0.45 MPa^[61].

针对应用和研究现状,特别是隧道发展的要求,本课题组认为隧道防火涂料还存在以下主要问题:涂料组分中含有较多轻质多孔无机矿材料,主粘结剂为无机硅酸盐,极易吸水使涂层受潮;防火涂层外表面易受汽车所排放的酸性尾气的腐蚀;隧道内壁山体渗水的预防性处理等.如果能通过聚合物对涂层组分中的层状矿材料进行插层处理,在保证涂层防火性能的基础上提升涂层的阻隔性能、机械强度、附着力、防腐性和耐候性等理化性能,或将成为隧道防火涂料的一个发展方向.

2.2 高性能隧道防火涂料的研制

2.2.1 隧道防火涂料的制备

根据高分子和无机材料的特点, 本课题组采用高分子聚合物改性硅酸盐、磷酸盐无机粘合剂, 再配合耐高温的硅酸铝纤维的增强作用制备隧道防火涂料, 具有以下特点: 1) 提高了防火涂层与隧道钢筋混凝土内壁的粘结性能; 2) 提高了防火涂层的抗张、抗弯曲强度; 3) 减少了防火涂料固化过程中体积收缩、龟裂等问题; 4) 柔性聚合物的存在, 提高了隧道防火涂料对自然环境高低温变化的耐受性, 即减少了热胀冷缩可能带来的涂层剥落; 5) 固化过程中, 聚合物填充了无机凝胶内存在的细小空隙, 形成了连续凝胶化结构, 抑制固化过程中水的迅速蒸发, 保证水合作用完全(缓凝, 有利于水泥熟化); 与此同时, 聚合物乳液还有减水、防水等功能, 进而获得性能优良的防火涂层^[54].

2.2.2 基于纳米表面处理技术的隧道防火涂料的研制

本课题组研发了一种适合于隧道使用的, 具有优良的阻燃、温度阻隔、防污、增强等作用的基于纳米表面处理技术的隧道防火涂料, 这种涂料包括防火涂料和具表面功能性修饰的纳米涂料两部分. 纳米涂层由不燃性聚合物基料(改性氨基树脂和氯化橡胶的混合树脂)、纳米材料(碳纳米管, 纳米 TiO_2 的混合物)、表面改性剂(氨基硅烷) 等组分制备而成. 本研究充分利用了纳米粒子的低温烧结特性, 所制备的涂料具有以下优点: 1) 遇高温时, 复合纳米材料逐步烧结, 晶体结构变化, 消耗大量能量, 可延缓隧道防火涂层的温升, 进而阻止隧道钢筋混凝土砌体的温升; 2) 纳米材料分布在聚合物涂膜中, 由于纳米粒子对聚合物树脂的比表面大, 结合力强, 特别是碳纳米管超大的长径比, 对涂层起到增强、增韧作用, 可显著提高涂层的物理机械性能; 3) 纳米涂层可与隧道防火涂料表面产生强大而持久的界面作用力, 提高粘结强度; 4) 纳米材料在一定能量作用下, 产生自由电子-空穴对, 使空气中的氧活化, 产生自由基, 当汽车尾气等有机污染物吸附于其表面时, 就会与自由电子或空穴结合, 发生氧化还原反应, 达到减少污染, 提高隧道防火涂料耐腐蚀性、耐候性的目的^[55].

2.2.3 基于纳米插层技术的隧道防火涂料的研制^[62-64]

为了进一步提高隧道防火涂料的防水、耐腐蚀性, 本课题组提出将具有包覆成膜功能的聚合物对多孔无机矿材料进行表面修饰, 提高耐水性; 同时, 在防火涂

层内表面涂覆聚合物层状硅酸盐纳米复合涂料, 改善涂层的耐水性及耐酸碱性能.

1) 氨基树脂/有机蒙脱土(OMMT) 复合涂层的制备及表征

本课题组利用插层剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 对钙基蒙脱土(MMT) 进行有机化改性, 得到 OMMT, 再采用混醚化氨基树脂(丁醚化氨基树脂夹杂少量甲醚化氨基树脂) 插层 OMMT. 图 7 是氨基树脂/OMMT 纳米复合物的 XRD 图, 可以看出, 分别经 CTAB 有机化和氨基树脂插层后, MMT 的衍射峰由 5.90° ($d(001) = 1.497 \text{ nm}$) 负移至 2.36° ($d(001) = 3.745 \text{ nm}$), 表明氨基树脂已进入 MMT 片层间, 使其层间距进一步增大. 从 OMMT 质量分数为 6% 的纳米复合物的 TEM 图片(图 8) 可以看出, 复合物中的 OMMT 片层长约 14 nm, 宽约 1.5 nm, 两个片层之间的平均距离约为 4.3 nm, 从另一个角度证明 OMMT 层片已被氨基树脂撑开, 插层过程确实发生^[62-63].

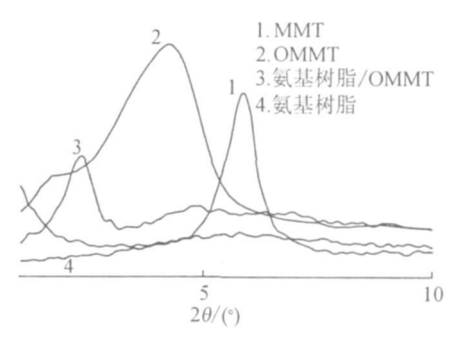


图 7 MMT 及氨基树脂/OMMT 纳米插层复合物的 XRD 图
Fig.7 XRD curves of MMT and amine resin/OMMT nanocomposite

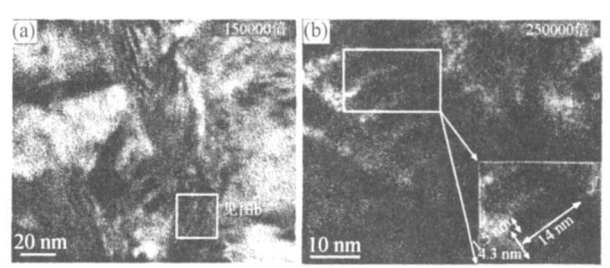


图 8 氨基树脂/OMMT 纳米插层复合物的 TEM 图
Fig.8 TEM images of amine resin/OMMT nanocomposite

2) 氨基树脂/OMMT 复合涂层的性能分析^[61]

(i) 力学性能 在纳米插层复合材料中, OMMT 以纳米单元分散在氨基树脂中, 当质量分数为 2% 时, 与纯氨基树脂比较, 拉伸强度提高了 3.18%. 关于刚性颗粒对树脂的增韧, 主要通过阻止裂纹发展和诱导屈

服,吸收能量这两种途径来实现.虽然 OMMT 的质量分数仅为 2%,但 OMMT 在固化后的氨基树脂基体中呈纳米单元的片层状分布,片层厚度为 1 nm,表面积较大,与树脂间有较强的界面粘结作用,受到外力作用时 MMT 片层可作为应力集中物引发大量的银纹,吸收延展功.另外,OMMT 与树脂的牢固界面结合也可导致良好的应力传递,促使树脂发生塑性形变.再次,MMT 片层具有一定的刚度和强度,能有效阻止裂纹的发展,迫使裂纹终止或转移.因此与纯氨基树脂相比,纳米插层复合物的拉伸强度有较大的提高.

(ii) 耐水性及耐腐蚀性 氨基树脂/OMMT 纳米复合物试样在浸水 216 h 后均保持完好,但质量变化率随 OMMT 含量的增加呈变小的趋势;在酸、碱、盐腐蚀液作用下,试样的质量变化率随 OMMT 含量的增加呈变小的趋势,其中 OMMT 的质量分数为 6% 时所制得的纳米复合物质量变化率最小,耐腐蚀性最好.经腐蚀液浸泡 72 h 后,拉伸强度下降的幅度随 OMMT 含量的增加呈减小的趋势;OMMT 含量一定时,腐蚀溶液的浓度越大,拉伸强度下降越大.

3) 涂覆氨基树脂/OMMT 复合材料的隧道防火涂料研究

将氨基树脂/OMMT 纳米插层复合物均匀涂装在已养护好的隧道防火涂料上(隧道防火涂料涂装在钢板表面),待纳米插层复合物固化后,得到基于纳米插层技术的隧道防火涂料.将防火涂层作为迎火面,置于酒精喷灯上方,测试钢板背面温度随时间的变化.由图 9 知,曲线 1、2 的升温曲线趋势相仿,说明氨基树脂/OMMT 纳米插层复合物对隧道防火涂料表面的修饰,不会降低涂层的防火性能^[64].将聚合物/OMMT 纳米插层复合物应用于隧道防火涂料底涂可以获得良好的阻隔性能,防止山体渗水带来的防火涂层性能劣化以及酸性物对防火涂层的腐蚀.从图 10 耐水性曲线可知,氨基树脂/OMMT 纳米插层复合涂层能有效提高防火涂层的耐水性,在水中浸泡 100 h,质量变化率明显低于未修饰纳米复合物的防火涂层.此外,采用具有包覆成膜功能的聚合物对多孔无机矿材料进行表面封闭可以提高耐水性.聚合物复合改性降低涂层密度,提高粘结强度和防火性能,承受隧道所处的强风和震动环境.经国家防火建材质量监督检验中心检测:涂层厚度为 22 mm 时,耐火时间达 198 min,粘结强度为 0.3 MPa.这是聚合物/OMMT 纳米插层技术在隧道防火涂料领域的首次应用^[54, 62-64].

4) 隧道防火涂料的产业化情况

自 2005 年 DP-3 型混凝土隧道防火涂料在厦门

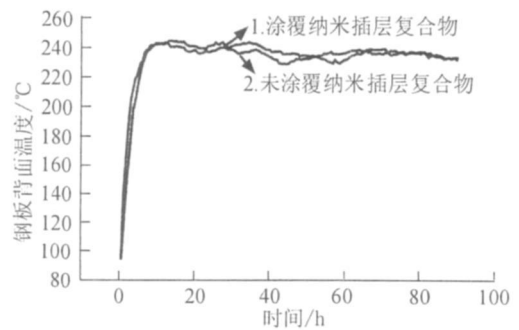


图 9 涂覆与未涂覆纳米插层复合物隧道防火涂料的温度-燃烧时间曲线

Fig. 9 Temperature-burning time curves of nanocomposite coated and uncoated tunneling fire retardant coatings

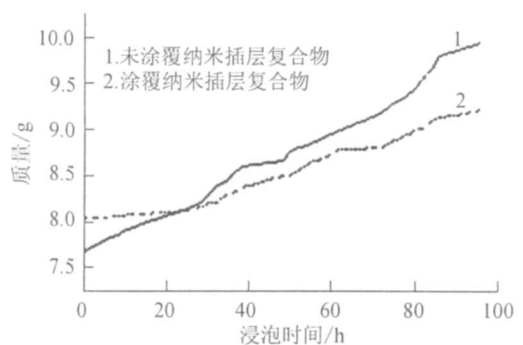


图 10 涂覆与未涂覆纳米插层复合物隧道防火涂料的耐水性

Fig. 10 Waterproof curves of nanocomposite coated and uncoated tunneling fire retardant coatings

大平公司实现产业化生产,已应用于数十项隧道工程的防火涂装,均一次性通过项目验收,获得优良评价.厦门岛大部分隧道都使用了 DP-3 型隧道防火涂料;并且在福建省内外也得到广泛应用,如漳州南靖县山梅公路甘芳隧道;江西瑞赣高速于都隧道、峡山隧道;安徽合巢芜高速公路高山隧道 B 线等国家重点工程中.此外,本课题组还研制了一种铺设在隧道内壁的防火板,研制中采用工作温度较高(1 000 °C 以上)的无机纤维,同时配合聚合物纤维改进防火板的内部结构及性能,两者复配,实现隧道防火板不同温度梯度下耐火性能的互补^[65].该隧道防火板已应用于湖北沪蓉西高速公路隧道工程和于都峡山右线等防火保护工程的防火涂装.

2.3 隧道防火涂料的发展趋势

为了满足不同环境和不同用途的需求,隧道防火涂料的发展主流在于摆脱传统厚涂型防火涂料研发的束缚,进行隧道防火涂料的创新性研发^[56, 66]:

1) 薄型、超薄型隧道防火涂料的研制.由于现今地铁将成为城市交通的主力,因此人们对隧道防火涂

料的装饰性有了更高的要求. 将纳米技术、聚合物改性技术、多元复配技术等引入到隧道防火涂料研究中, 成为新型隧道防火涂料的研发内容之一.

2) 超长耐火极限隧道防火涂料的研制. 阻燃体系的复配是阻燃领域发展的趋势, 这样更能提高阻燃效率, 合成新型阻燃剂也是隧道防火涂料创新的方向.

3) 阻燃-消烟协同效果和阻燃增效剂的研发. 统计结果表明, 在火灾中 85% 以上的死亡者是死于烟气的影响, 其中大部分是吸入了烟尘及有毒气昏迷后而死的. 因此, 高效阻燃-抑烟剂的研究及应用势在必行.

4) 现有隧道防火涂料的改性, 产品系列化, 如高强抗裂、抗冻性、绿色环保等.

3 结束语

面对气候变化的严峻挑战, 节能减排、低碳环保成为材料研究及其使用过程中必须特别关注的问题, 环保型功能涂料以及涂料的装饰性能和耐候性将是钢结构建筑防火涂料和隧道防火涂料未来研究的热点之一; 防火机理的进一步深入研究对开发新型功能防火涂料具有积极的指导作用; 鉴于火灾破坏的特点, 高效阻燃-抑烟剂的研究及应用也势在必行; 防火涂层的老化、失效, 也是值得深入研究的课题之一.

参考文献:

- [1] 时虎, 胡源, 时晨旭, 等. 无机材料对超薄型钢结构防火涂料性能的影响[J]. 消防技术与产品信息, 2008, 9: 18-21.
- [2] 李春镐. 浅谈我国建筑物钢结构防火涂料保护[J]. 消防技术与产品信息, 1999, 12: 20-21.
- [3] 咸才军, 孟惠民, 孙冬柏, 等. 纳米材料在水性超薄膨胀型钢结构防火涂料中的应用[J]. 材料工程, 2006, 8: 40-44.
- [4] Wang Z Y, Han E H, Ke W. Thermal degradation and fire performance of water-based intumescent coatings with flake fillers in humid tropical conditions[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2007, 46(1): 89-94.
- [5] Wang Z Y, Han E H, Liu F C, et al. Fire and corrosion resistances of intumescent nano-coating containing nano-SiO₂ in salt spray condition[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(1): 75-81.
- [6] Wang Z Y, Han E H, Ke W. Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(9): 1937-1947.
- [7] Zhang Z J, Xu C H, Qu F L, et al. Study on fire-retardant nanocrystalline Mg-Al layered double hydroxides synthesized by microwave-crystallization method[J]. Science in

China Series B: Chemistry, 2004, 47(6): 488-498.

- [8] Wang Z Y, Han E H, Ke W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 53(1): 29-37.
- [9] Wang Z Y, Han E H, Ke W. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(20/21): 5706-5716.
- [10] 邹敏, 王琪琳, 马光强, 等. 纳米 TiO₂ 改善钢结构防火涂料的性能研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2006, 43: 864-867.
- [11] 邹敏, 王琪琳. 采用 ZnO 晶须/纳米 TiO₂ 复合粒子改善钢结构防火涂料的性能[J]. 纳米技术与精密工程, 2009, 7: 25-30.
- [12] 邱军, 张世红, 王国建, 等. 多壁碳纳米管的表面改性及其在防火涂料中的应用[J]. 新型炭材料, 2009, 24: 344-348.
- [13] Li G X, Liang G Z, He T S, et al. Effects of EG and Mo-Si₂ on thermal degradation of intumescent coating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(4): 569-575.
- [14] 王国建, 纪振鹏. 可膨胀石墨在膨胀型钢结构防火涂料中的应用研究[J]. 涂料工业, 2009, 39: 1-5.
- [15] 杨秦莉, 李国新, 周文英, 等. MoO₃ 对膨胀型防火涂料残炭的影响[J]. 涂料工业, 2006, 36(5): 24-28.
- [16] 李国新, 梁国正, 何廷树, 等. MoO₃ 与可膨胀石墨改性聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺防火涂料研究[J]. 现代化工, 2006, 26: 28-33.
- [17] 霍海凤, 张爱黎, 赵磊, 等. 钼酸铵与可膨胀石墨改性超薄型钢结构防火涂料的研究[J]. 涂料工业, 2008, 38: 27-29.
- [18] 王国建, 高堂铃, 刘琳, 等. 海泡石对水性钢结构防火涂料性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2007, 10: 459-462.
- [19] 王琪琳, 邹敏. 绢云母改善钢结构防火涂料性能研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(2): 5-7.
- [20] 赵小颖, 傅晓波. 超细莫来石在钢结构防火涂料中的应用[J]. 金华职业技术学院学报, 2007, 7: 19-23.
- [21] Chou C S, Lin S H, Wang C I. Preparation and characterization of the intumescent fire retardant coating with a new flame retardant[J]. Advanced Powder Technology, 2009, 20(2): 169-176.
- [22] Thirumal M, Khastgir D, Singha N K, et al. Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(5): 2586-2594.
- [23] Belousova R G, Schwartz E M, Zarina I E, et al. Low-toxicity, boron-containing fire-retardant additives for pol-

- ymeric coatings[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2010, 83(2): 328-331.
- [24] Wang G J, Yang J Y. Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(8): 1186-1192.
- [25] 刘成楼. 超薄型钢结构防火防腐涂料的研制[J]. 新型建筑材料, 2009, 2: 84-85.
- [26] 王华进, 赵薇, 王丹, 等. 丙烯酸本体杂化乳液超薄型钢结构防火涂料的研制[J]. 上海涂料, 2008, 46: 1-3.
- [27] 杨保平, 郭军红, 周应萍, 等. 丙烯酸接枝 SBR-HCPE 防火涂料的研制与阻燃机理探讨[J]. 中国建材科技, 2007, 2: 18-23.
- [28] 王国建, 杨家云. 水性超薄膨胀型钢结构防火涂料用基料的研究[J]. 建筑材料学报, 2008, 11: 678-683.
- [29] 高虹, 杨勤峰, 赵春英. 新型氨基树脂型钢结构防火涂料的制备[J]. 电镀与精饰, 2008, 23: 22-25.
- [30] 季宝华, 陶建清. 膨胀型钢结构防火涂料膨胀炭质层的研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(5/6/7): 21-23.
- [31] 杜勇, 崔锦峰, 郭军红, 等. 超薄型溴碳酚醛钢结构防火涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12: 15-20.
- [32] Duquesne S, Le Bras M, Bourbigot S, et al. Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(13): 3262-3274.
- [33] Wang Q W, Li J, Winandy J E. Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood[J]. Wood Science and Technology, 2004, 38(5): 375-389.
- [34] Griffin G J. The modeling of heat transfer across intumescent polymer coatings[J]. Journal of Fire Science, 2010, 28(3): 249-277.
- [35] Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S. Kinetic analysis of the thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(3): 404-409.
- [36] Zhou X, Zhang J. A theoretical study of the effect of coatings on concrete members under fire[J]. Magazine of Concrete Research, 2003, 55(2): 143-149.
- [37] 王卫永, 李国强, 李大华. 防火涂料和钢板之间的层间应力[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2009, 34(4): 451-455.
- [38] Sakumoto Y, Nagata J, Kodaira A, et al. Durability evaluation of intumescent coating for steel frames[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2001, 13(4): 274-281.
- [39] Duquesne S, Le Bras M, Bourbigot S, et al. Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings[J]. Fire and Materials, 2003, 27(3): 103-117.
- [40] 戴李宗, 黄晓平, 宋晓晖, 等. 超薄膨胀型钢结构防火涂料及其制造工艺: 中国, CN 1544557[P]. 2004-11-10.
- [41] 戴李宗, 黄晓平, 宋晓晖, 等. 基于功能材料复配技术的膨胀型钢结构防火涂料及其制备方法: 中国, CN 1546587[P]. 2004-11-17.
- [42] 李阳, 宋晓晖, 许一婷, 等. 基于成炭剂复配技术的膨胀型钢结构防火涂料的性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 284-287.
- [43] 王国建. 无机填料种类对膨胀型钢结构防火涂料性能的影响[M]//防火涂料科学与技术. 北京: 中国石化出版社, 2007: 88.
- [44] Bourbigot B, Le Bras M, Delobel R, et al. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system[J]. Carbon, 1995, 33(3): 283-294.
- [45] 程俊华, 闻荻江, 焦宝祥, 等. 稻壳焦厚涂型防火涂料的制备和性能研究[J]. 涂料工业, 2008, 38: 25-28.
- [46] 蔡建坤, 郑毅芳, 瞿波, 等. 复合粘接材料对钢结构防火涂料性能的影响[J]. 消防科学与技术, 2008, 9(27): 671-674.
- [47] 张小玲, 郑毅芳, 庄勋港, 等. 聚合物改性剂对防火涂料性能的影响[J]. 中国西部科技, 2007, 98: 38-41.
- [48] 戴李宗, 庄勋港, 吴明联, 等. 聚合物改性水泥基厚涂型钢结构防火涂料: 中国, ZL200410085382. 9[P]. 2007-01-24.
- [49] 郑毅芳, 庄勋港, 雷光财, 等. 水玻璃粘接改性剂对防火涂料性能的影响[C]//2007 年中国消防协会防火材料行业分会年会暨防火材料新产品、新技术论文集. 丽江: [出版者不详], 2007: 109-112.
- [50] 雷光财, 郑毅芳, 庄勋港, 等. 复合纤维技术在防火涂料中的应用[C]//2007 年中国消防协会防火材料行业分会年会暨防火材料新产品、新技术论文集. 丽江: [出版者不详], 2007: 59-62.
- [51] 戴李宗, 庄勋港, 吴明联, 等. 基于超细粉体低温烧结和自替代复合纤维技术的钢结构防火涂料: 中国, ZL200410087822. 4[P]. 2006-09-13.
- [52] 应向东, 丁光平. 超薄型钢结构防火涂料专用保护面漆的研制及应用[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10: 13-14.
- [53] 中华人民共和国交通运输部. 2009 年中国公路水路交通行业发展统计公报[J]. 交通财会, 2010, 5: 90-93.
- [54] 戴李宗, 黄晓平, 李阳, 等. 隧道防火涂料及其制造工艺: 中国, ZL200310115526. 6[P]. 2006-01-11.
- [55] 戴李宗, 黄晓平, 李阳, 等. 基于纳米表面处理技术的隧道防火涂料及其制造工艺: 中国, ZL200310115525. 1[P]. 2009-02-18.
- [56] 毛朝君, 何世家, 兰彬, 等. 环保型隧道防火涂料的研究[J]. 安全与环境学报, 2005, 5: 97-100.

- [57] 郭金强, 周福根, 胡世进, 等. 新型水性无机隧道专用防火涂料的研制及应用[J]. 上海涂料, 2009, 47: 7-9.
- [58] 刘成楼. 隧道防火涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 12: 8-11.
- [59] Yao Y D, Yin G F, Cheng X W, et al. Design and properties of fire-proof coating for tunnels[J]. Key Engineering Materials, 2007, 336/337/338: 1753-1755.
- [60] Cheng X W, Yao Y D, Yin G F, et al. Polymer-modified fireproof coating for tunnel by redispersible powders[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37: 671-674.
- [61] 何世家. 膨胀型隧道防火涂料的研究[J]. 涂料工业, 2009, 39: 52-54.
- [62] 戴李宗, 张卓, 庄勋港, 等. 基于聚合物/粘土插层改性技术的隧道防火涂料修饰剂及其制备方法: 中国, ZL200510085694. 4[P]. 2007-06-27.
- [63] 张小玲, 邓远名, 张卓, 等. 纳米插层氨基树脂表面改性隧道防火涂料[J]. 消防科学与技术, 2010, 29(2): 138-141.
- [64] 张卓, 邓远名, 彭小亮, 等. 隧道防火涂料用纳米插层复合防腐涂层制备研究[C]//第一届全国防火涂料学术和技术研讨会, 中国消防协会防火材料分会. 上海: [出版者不详], 2007: 21-22.
- [65] 戴李宗, 谢聪, 许一婷, 等. 一种隧道防火板及其制备方法: 中国, ZL200810071616. 2[P]. 2010-05-27.
- [66] Ni T X, Xu Z S, Li X B. Development of NPD fireproof coating for tunnel lining[C]//Progress in Safety Science and Technology Series. Beijing: [s. n.], 2008: 952-955.

Advances in Key Technologies Utilization in the Investigation and Industrialization of Fire-retardant Coating Materials

LUO Wei+ang, XIE Cong, XU Yi+ting, HE Kai+bin, LIU Xin-yu,
ZENG Bi+rong, DAI Li+zhong*

(Key Laboratory for Fire Retardant Materials of Fujian Province, Fujian Provincial Technology Development Base of Solid Surface Coating Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this paper, recent research progress in fire-retardant coating for (super) high-rise steel structure building and tunnel was reviewed. The recent 10 years' research on these two aspects of authors' group and its industrialization were introduced in detail. In the industrialization of fire-retardant materials, we used a series of key technologies as follows: surface treatment and synergistic technology of functional fillers and its synergistic effect, which improved the key factors that limit the fire-retardance, such as structural stability, intensity, uniformity, and intumescent multiplying power of intumescent char configuration; polymer/montmorillonite (MMT) nanocomposites prepared by intercalated technology were first utilized in tunnel fire retardant coating; the continuing adhesion at high temperature, waterproof, flexibility of coating were improved by synergistic technology of polymer and silicate binders; the continuing fire retardance of coating was realized via self-replacing of compound fibers; sintering technics at low temperature of superfine active power made ceramic surface form under a wide range of temperature, which enhanced the intensity and retardance of coating tremendously.

Key words: steel structure fire retardant coating; tunnel fire-retardant coating; key technology; industrialization