

无机成膜剂对膨胀型钢结构防火涂料成膜及防火性能影响的研究

刘承友 但建明 乔 浩 齐 誉 乔秀文 洪成林 李洪玲*

(石河子大学化学化工学院,新疆兵团化工绿色过程重点实验室,省部共建国家重点实验室培育基地,材料化工新疆维吾尔自治区重点实验室,石河子 832003)

摘 要 以硅酸盐水泥、硫酸盐水泥、石膏、内墙腻子、熟石灰、液体硅酸钠这 6 种粘结剂作为成膜剂,通过添加其他助剂制备钢结构防火涂料,考察粘结剂种类对防火涂料成膜性能及高温膨胀防火性能的影响。实验结果表明:液体硅酸钠比较适合做无机防火涂料的成膜剂;将模数为 1.0 的固体硅酸钠、模数为 3.0 的液体硅酸钠按照硅酸钠固液质量比为 1:7 混合,在添加量为 40%(质量分数)时,制备的无机防火涂料成膜性及高温膨胀性能优异,具有良好的防火性能。

关键词 无机成膜剂,钢结构,防火涂料,成膜性,防火性能

Influence of inorganic film-forming agent on film property and flame retardant of intumescent fire-resistive coating for steel structure

Liu Chengyou Dan Jianming Qiao Hao Qi Yu Qiao Xiuwen Hong Chenglin Li Honglin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, Engineering Research Center of Materials-Oriented Chemical Engineering of Xinjiang Production and Construction Corps, Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Shihezi 832003)

Abstract The effect of film forming agent with different kinds and recombination on film formation and high temperature expansion of inorganic fireproof coatings for steel structure were researched. The experimental results showed that the film-forming agent was a complex agent in which the mass ratio of solid sodium silicate and liquid sodium silicate was 1:7, and the modulus of sodium silicate in solid and liquid state was 1 and 3 respectively. The obtained coating with 40% of such film-forming agent, in which a large number of organic materials were placed by inorganic materials, not only significantly reduced the release of toxic flue gas when the flame retardant, but also its film coating and high temperature expansion were excellent, in which good flame retardant property was performed.

Key words inorganic film-forming agent, steel structure, fire resistive coating, film property, flame retardant property

钢结构具有韧性好、强度高、质轻、施工方便等优点,被大量应用于建筑业,钢结构的应用也符合建筑工业化、绿色化的发展方向^[1-2]。但钢结构承载能力和结构强度会随温度的上升而迅速下降,根据 ISO 834 中温度曲线^[3],火灾现场的环境温度可在 15min 内升至 540℃,钢结构在此温度下会迅速升温、强度下降,进而导致建筑物倒塌,造成人员伤亡

和财产损失^[4-5],故提高钢结构耐火性能至关重要^[6]。实践证明,在钢结构表面涂覆防火涂料是提高钢结构耐火性能最直接有效的方法^[7-8]。

在钢结构防火涂料组成中,成膜剂(基料)是组成涂料的基础,对涂料性能起着关键性作用。首先,基料起粘结作用,把涂料中各个组分粘合成整体,涂料干燥成膜后形成涂层;其次,涂层遇火时,有机基

基金项目:国家自然科学基金项目(51563021)

作者简介:刘承友(1993-),男,硕士研究生,研究方向为绿色化学工艺。

联系人:李洪玲(1971-),女,教授,从事绿色化学工艺研究工作。

料炭化分解形成炭化骨架层。根据涂料基料的不同可将钢结构防火涂料分为有机防火涂料和无机防火涂料,有机防火涂料多为膨胀型涂料,无机防火涂料多为非膨胀型涂料^[9]。目前,市场上防火涂料以有机膨胀型防火涂料为主^[10]。

有机膨胀型防火涂料通常选用聚磷酸铵作为酸源,三聚氰胺作为发泡剂,季戊四醇作为成炭剂,即传统的 P-N-C 膨胀体系^[11-12]。有机膨胀型防火涂料基料为合成树脂类有机聚合物,易老化降解,在防火时会排放大量有毒烟气,危害人类健康,同时污染环境^[13-14]。与有机防火涂料相比,无机防火涂料具有环保、价廉、防火时间长、耐老化等优点,采用大量无机防火材料可减少有毒烟气的排放^[15-16]。但无机防火涂料的粘结力差,大部分无机刚性材料变形较小,可能影响高温膨胀形态及防火性能,故选择适宜的无机成膜剂对无机防火涂料性能起着至关重要的作用。

依据泡沫玻璃的发泡原理,本研究以低熔点玻璃粉为无机膨胀型防火涂料的高温熔剂,以氢氧化铝等作为阻燃剂,可再分散乳胶粉为辅助粘结剂,固液混合硅酸钠为成膜剂,制备出既具有良好成膜性能,又具有优异防火性能 of 无机膨胀型钢结构防火涂料,为无机膨胀型防火涂料的研究提供理论基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

可再分散乳胶粉,上海锆源化工科技有限公司;氢氧化镁、碳酸镁、氢氧化铝、碳酸钙、氧化铝,均为分析纯,均购自天津市致远化学试剂有限公司;低熔点玻璃粉,山西富宏矿物制品有限公司;磷酸三丁酯,分析纯,购自天津市北联精细化学品开发有限公司;固体硅酸钠,分析纯,购自天津市福晨化学试剂厂;液体硅酸钠,工业级,购自永清县聚利得化工有限公司;实验钢板,工业级,购自石河子建材市场。

XY 系列精密电子天平,常州市幸运电子设备有限公司;恒星球磨仪(PM100 型),德国莱驰公司;表面热电偶(NR-81533B 型),泰州利友电热有限公司;酒精喷灯,江苏联合教学设备有限公司;自制小室燃烧装置。

1.2 实验方法

1.2.1 涂料的基本组成

通过大量前期实验研究,确定的无机膨胀型超薄钢结构防火涂料基本配方如表 1 所示。

表 1 无机膨胀型超薄钢结构防火涂料基本配方

可再分散 乳胶粉/%	低熔点玻 璃粉/%	Mg(OH) ₂ / %	MgCO ₃ / %	Al(OH) ₃ / %
10	7	15	5	10
CaCO ₃ /%	Al ₂ O ₃ /%	助剂/%	成膜剂/%	
6	6	1	40	

注:配方中各组分均为质量分数。

1.2.2 基底钢板的预处理

用洗洁精清洗钢板(200mm×100mm×1mm)除去表面油渍后,将其放入体积分数 5% 的稀盐酸中浸泡 30min 除去表面铁锈,浸泡结束后取出,用去离子水洗去表面酸性物质,再经细砂纸打磨光滑,用去离子水洗净后,用吹风机将钢板吹干待用。

1.2.3 防火涂料样品的制备与养护

根据配方称量固相组分,于球磨仪中研磨干混 5min,再称量液相组分,加入助剂和适量水,于球磨仪中研磨湿混 10min,将所得涂料浆液静置 30min 后涂抹在预处理的钢板上,形成约 100mm×100mm 的涂覆面,涂料层厚度为(3±0.1)mm,每个配方制备 3 个样品。

根据 GB 14907—2002《钢结构防火涂料》,样品在湿度 60%±5%、温度 25℃ 条件下进行养护,养护 14d 后测试样品的成膜性能及防火性能。

1.2.4 涂料性能测定

(1) 涂层干燥时间的测试

使用指触法测定涂层干燥时间。用手指轻轻触碰涂层表面,无黏粘,认为表面干燥。

(2) 涂层外观

按 GB/T 9779—1988 检测涂层外观,目测检查常温养护中涂层表面形态并拍摄照片,有无裂纹出现,利用九宫格法计算裂纹数。

(3) 防火性能测试

通过自制小室燃烧装置对样品进行耐火时间测试。使用酒精喷灯对涂覆涂料的钢板进行灼烧,火焰温度 1000℃ 以上,距离涂层 5cm,以模拟火灾现场温度,然后观察记录钢板背面的温度,实验时间 60min,每隔 3min 记录一次温度,以钢板背面最高温度、膨胀倍数及灼烧后形态判定涂料的耐火能力。

2 结果与讨论

2.1 粘结剂种类对防火涂料成膜性能及防火性能的影响

使用硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、石膏、内墙腻

子、熟石灰、液体硅酸钠这 6 种粘结剂作为成膜剂,考察粘结剂种类对防火涂料成膜性能及防火性能的影响。结合表 2 和图 1 可知,使用石膏、内墙腻子、熟石灰做成膜剂时,防火涂料存在严重开裂现象,故这 3 种粘接剂不宜做成膜剂。使用水泥和液体硅酸钠做成膜剂制备的防火涂料样品无开裂现象,将 3 个样品同时从 1m 处自由落下,用水泥制备的防火涂料样品出现裂痕,而用液体硅酸钠制备的涂料样品完好,未开裂,说明液体硅酸钠与钢板间的粘结力更优,故液体硅酸钠更适合做无机防火涂料成膜剂。

表 2 粘结剂种类对防火涂料成膜性能的影响

项目	内墙腻子	石膏	熟石灰	硅酸盐水泥	硫铝酸盐水泥	液体硅酸钠
用水量(固液质量比)	1.5:1	1:1	1:1	2:1	2:1	1.3:1
裂缝数/(条·cm ⁻²)	1.5	1.5	1.7	0.17	0	0
裂缝长/cm	0.5	0.5	0.7	—	—	—
裂缝宽/cm	0.1	0.1	0.2	—	—	—
固化时间/h	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤1
1m 自由落下粘结性能	脱落	脱落	脱落	开裂	开裂	未开裂

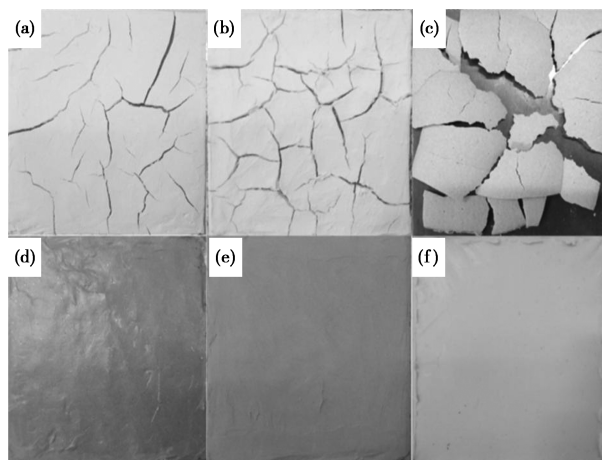


图 1 粘结剂种类对防火涂料外观的影响
[(a)内墙腻子;(b)石膏;(c)熟石灰;(d)硅酸盐水泥;
(e)硫铝酸盐水泥;(f)液体硅酸钠]

分别使用硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、液体硅酸钠做成膜剂,对使用不同成膜剂制备的防火涂料进行防火性能测试,考察无机成膜剂对涂料样品防火性能的影响(见图 2)。

由图 2 可知,使用水泥作成膜剂制备的防火涂料样品在防火测试时间为 15min 时,钢板背面温度已达 380℃,且温度持续上升,涂料失去防火能力;而使用液体硅酸钠做成膜剂的涂料样品在防火测试时间超过 15min 后升温缓慢,60min 时钢板背面

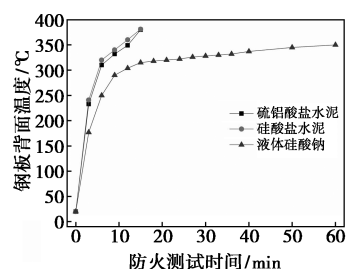


图 2 无机成膜剂对涂料样品防火性能的影响

温度稳定在 350℃左右,说明涂料样品防火性能良好。这是由于使用水泥做成膜剂制备的防火涂料在防火时,涂层未发生膨胀且出现严重开裂脱落现象,使钢板裸露而使温度迅速升高[见图 3(a)、图 3(b)];而使用液体硅酸钠做成膜剂制备的防火涂料在防火时发生膨胀且未出现开裂脱落现象,膨胀层附着在钢板[见图 3(c)],延缓了火焰的热量传递,达到良好的防火效果。

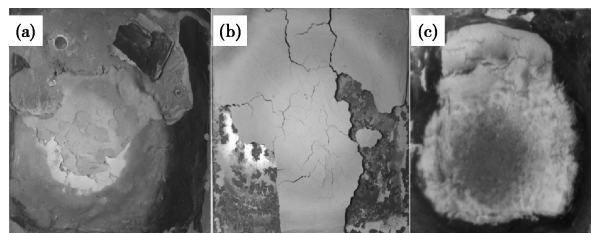


图 3 使用不同成膜剂制备的涂料样品防火外观对比图
[(a)硅酸盐水泥;(b)硫铝酸盐水泥;(c)液体硅酸钠]

2.2 液体硅酸钠模数对防火涂料成膜性能及防火性能的影响

选用模数为 1.5、2.0、2.5、3.0、3.3 的液体硅酸钠作成膜剂,考察液体硅酸钠模数对防火涂料成膜性能和防火性能的影响。由表 3 可知,随着液体硅酸钠模数的增大,防火涂料样品固化时间缩短,膨胀倍数变小,这与硅酸钠自身性质有关。液体硅酸钠模数大于 3.0 时,由于干燥过快,防火涂料样品表面出现褶皱。

表 3 液体硅酸钠模数对防火涂料成膜性能的影响

项目	液体硅酸钠模数				
	1.5	2.0	2.5	3.0	3.3
用水量(固液质量比)	1.3:1	1.3:1	1.3:1	1.3:1	1.2:1
成膜情况	光滑	光滑	光滑	稍有	稍有
	平整	平整	平整	褶皱	褶皱
固化时间/h	>96	>48	>24	1	1
膨胀倍数	14	12	10	9	8

分别用模数 2.0、2.5、3.0、3.3 的液体硅酸钠作

成膜剂,考察防火涂料的防火性能,结果如图 4、图 5 所示。结合图 4、图 5 可知,用模数为 2.0、2.5、3.0、3.3 的液体硅酸钠作成膜剂制备的防火涂料样品均发生膨胀,说明涂料具有一定的防火能力,60min 内钢板背面最高温度稳定在 350℃ 左右,但用模数低的液体硅酸钠制备的防火涂料样品存在较严重的烧穿现象[见图 5(a)]。这是由于用低模数液体硅酸钠制备的防火涂料样品膨胀倍数大,膨胀层壁薄,强度偏低,在火焰的猛烈冲击下,出现熔穿,而随着液体硅酸钠模数的增大,防火涂料样品膨胀层强度也增大,但膨胀性能降低。综合分析认为,以模数为 3.0 的液体硅酸钠作成膜剂制备的防火涂料性能较优,

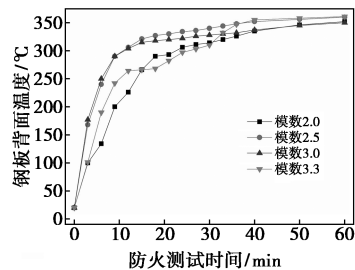


图 4 液体硅酸钠模数对涂料防火性能的影响

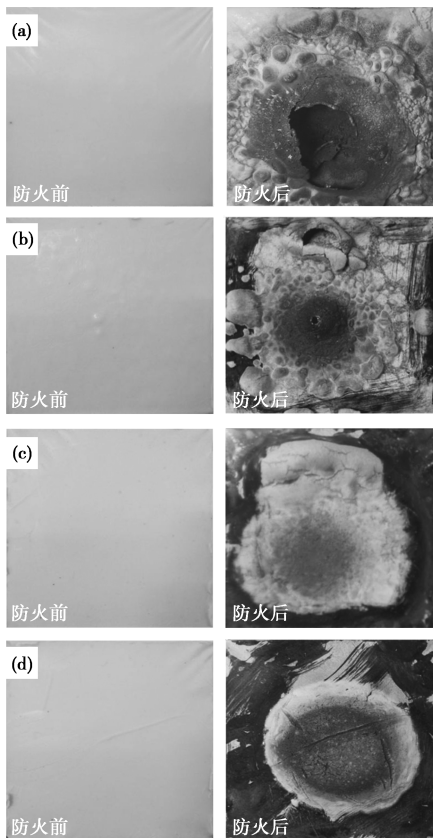


图 5 模数不同的液体硅酸钠制备的
涂料样品防火前后外观对比图
[(a)模数 2.0;(b)模数 2.5;(c)模数 3.0;(d)模数 3.3]

但其成膜性及防火性能仍存在问题,如涂料样品表面存在褶皱,防火性能有待进一步提高。

2.3 硅酸钠固液质量比对涂料成膜性能及防火性能的影响

硅酸钠是最理想的无机成膜剂,但不论液体硅酸钠还是固体硅酸钠做成膜剂时,均存在缺陷。为制备成膜性能及防火性能最佳的超薄钢结构防火涂料,同时尽可能地降低含水量(由于在干燥失水的过程中,防火涂料体积收缩会导致开裂),根据实验结果将模数为 3.0 的液体硅酸钠、模数为 1.0 的固体硅酸钠混合作为钢结构防火涂料的成膜剂,考察硅酸钠固液质量比为 0:40、1:39、1:12、1:7、1:5 时对涂料成膜性能及防火性能的影响。

结合表 4 和图 6 可知:未加固体硅酸钠时,防火涂料样品表面有褶皱;随着固液硅酸钠质量比的增大,即固体硅酸钠添加量的增大,防火涂料样品表面逐渐光滑,膨胀倍数也随之增大;当硅酸钠固液质量比为 1:7 时,防火涂料样品外表光滑平整,成膜性能最佳,而且膨胀层为多层结构,说明具有优异的防火性能。这是由于加入低模数固体硅酸钠,可以充分发挥高模数液体硅酸钠成膜性好及低模数固体硅酸钠膨胀性好的优点,使样品成膜良好,既保留了膨胀层强度又提升了涂料膨胀性。

表 4 硅酸钠固液质量比对防火涂料成膜性能的影响

项目	固液质量比				
	0:40	1:39	1:12	1:7	1:5
成膜情况	稍有褶皱	褶皱严重	稍有褶皱	光滑平整	光滑平整
固化时间/h	1	1.5	2	2	6
膨胀倍数	9	9	10	11	13

由图 7 可知:随着硅酸钠固液质量比的增加,涂料防火性能得到较大提升,未加固体硅酸钠时,60min 内钢板背面温度缓慢升至约 350℃;当硅酸钠固液质量比为 1:7 时,60min 内钢板背面温度升至约 280℃,与未添加固体硅酸钠相比,钢板背面温度降低约 70℃,显示出更优异的防火性能。这主要是因为低模数固体硅酸钠与高模数液体硅酸钠混合后,不仅具有高模数硅酸钠的膨胀层强度,而且兼具低模数硅酸钠的膨胀性,使涂层具有更优异的防火性能。但当固体硅酸钠添加量过高时,由于膨胀层强度的降低导致钢板烧穿,使涂料防火性能下降。故用模数 1.0 的固体硅酸钠与模数为 3.0 的液体硅酸钠(固液质量比 1:7)作为成膜剂,在添加量为 40% 时制备的超薄钢结构防火涂料性能最佳。

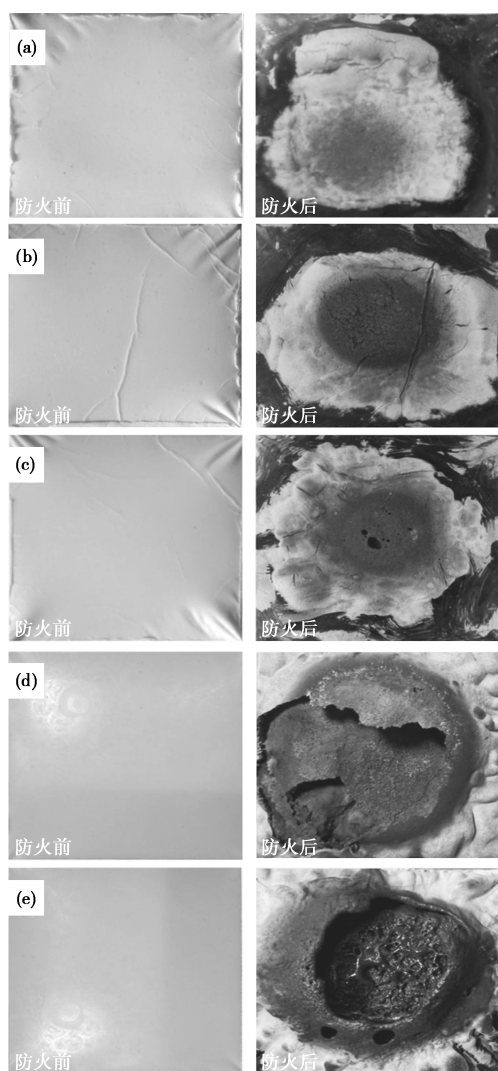


图 6 用固液质量比不同的硅酸钠制备的涂料样品防火前后外观对比图

[(a)0:40;(b)1:39;(c)1:12;(d)1:7;(e)1:5]

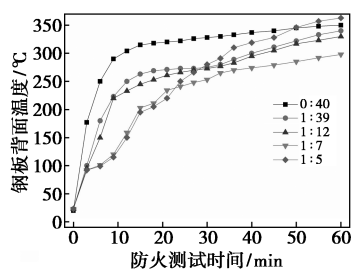


图 7 硅酸钠固液质量比对涂料防火性能的影响

3 结论

(1)与其他类型粘结剂相比,液体硅酸钠更适合做无机防火涂料的成膜剂。

(2)用低模数液体硅酸钠做成膜剂制备的防火涂料膨胀性好,但膨胀层强度较低,经过综合对比确定液体硅酸钠模数为 3.0。

(3)将模数 1.0 的固体硅酸钠与模数 3.0 的液体硅酸钠混合(硅酸钠固液质量比为 1:7)作为成膜剂,制备的超薄钢结构防火涂料显示出优异的成膜性能及防火性能,防火测试时间为 60min 时,钢板背面温度稳定在 280℃左右,与液体硅酸钠单独做成膜剂制备的防火涂料相比,钢板背面温度降低了约 70℃。

参考文献

- [1] 徐晓楠,周政懋.防火涂料[M].北京:化学工业出版社,2004:80-87.
- [2] 马洪涛.钢结构防火涂料现状及其发展趋势[J].山东建材,2007(3):37-41.
- [3] ISO 834 Fire-resistance tests: elements of building construction[S].2000.
- [4] Ya D X, Shi P Z, Wen L Y, et al. Influence of expanded vermiculite on fire protection of intumescent fireproof coatings for steel structures[J]. Coat Technol Res, 2015, 12(2): 357-364.
- [5] 张仁忠.磷酸盐低熔玻璃的制备及其在无机薄型钢结构防火涂料中的应用研究[D].石河子:石河子大学,2015:3.
- [6] 刘淑英,杨传蜀.超薄膨胀型钢结构防腐防火涂料的研制[J].材料保护,2004(7):1-3.
- [7] Chuang Y J, Chen P H, Chuang Y H, et al. Indicative fire tests to investigate heat insulation scenario of wired glasses sprayed with intumescent coatings[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2012, 9(2): 143-150.
- [8] Mostashari S M, Baie S. Thermogravimetric investigation on the flame retardancy of lithium Bromide added to cotton fabric[J]. Cellul Chem Technol, 2009, 43(4/5/6): 193-197.
- [9] GB 14907—2002 钢结构防火涂料[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [10] Jia Liwei, Yin Bo, Yang Boming, et al. The Effects of vinyl acetate and polyoxyethylene on the properties of halogen-free flame retardant EVA composites[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2012, 51(9): 1822-1837.
- [11] Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S, et al. Intumescent fire protective coating: toward a better understanding of their mechanism of action[J]. Thermochimica Acta, 2006, 449(1): 16-26.
- [12] Dong Y, Wang G, Su Q, et al. Influence of nano-boron nitride on anti-aging property of waterborne fire-resistive coatings[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2014, 11(5): 805-815.
- [13] 张军,纪奎江,夏延致,等.聚合物燃烧与防火技术[M].北京:化学工业出版社,2005:94-98.
- [14] Xie Rongcai, Qu Baojun. Synergistic effects of expandable graphite with some halogen-free flame retardants in polyolefin blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71(3): 75-80.
- [15] 崔学军,李国军,任瑞铭.无机非膨胀型防火涂料的现状及其发展的可行性[J].上海涂料,2007,45(1):30-31.
- [16] 张小良,陈建华,刘英学,等. ZJR 型涂料的制备及特性研究[J].中国安全科学学报,2006,16(11):70-74.

收稿日期:2017-09-21

修稿日期:2018-10-18