

溴化环氧对聚氨酯涂料的阻燃改性研究

曾凡辉, 姜其斌, 蒋华

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

关键词: 溴化环氧 聚氨酯涂料 阻燃涂料 氧指数

聚氨酯涂料是一种综合性能优异的高分子复合材料, 它具有良好的耐候性、耐化学品性, 机械性能良好, 干燥速度快等优点, 已广泛应用到人们生活的各个领域。但聚氨酯作为一种有机高分子材料, 在空气中是可燃的, 其极限氧指数 (LOI) 仅为 18 左右^[1]。溴化环氧树脂是一种含溴量比较高的有机阻燃剂, 已被广泛应用到工程塑料和电气行业的阻燃, 在涂料中的应用却不多见。本文通过选用 EC 型溴化环氧对聚氨酯涂料进行阻燃改性, 并选用 Sb_2O_3 作为协同阻燃剂, 结果表明当溴化环氧树脂用量为 10%, 协同阻燃助剂 Sb_2O_3 的用量为 3% 时, 可将聚氨酯涂料的极限氧指数从 18 提高到 30。在保证聚氨酯涂料优良性能的前提下, 制得了具有阻燃功能的聚氨酯涂料。

溴化环氧的用量对聚氨酯涂料的阻燃性能和漆膜机械性能影响如 Fig. 1 所示。

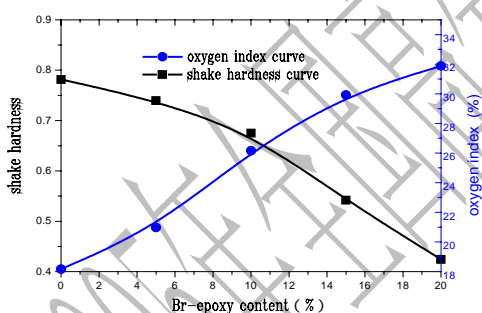


Fig.1 Ration of the property with Br-epoxy content

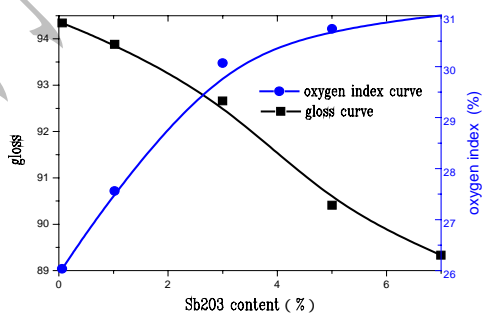


Fig.2 Ration of the property with Sb_2O_3 content

由 Fig. 1 可知, 随着溴化环氧用量的增大, 聚氨酯涂料的氧指数随之增大, 但漆膜硬度却逐渐降低。这是因为本研究选用的是某 EC 型溴化环氧树脂, 其溴含量高达 50%, 在高温下溴化环氧分解, 释放出含溴的气体, 含溴的气体可以降低成为火焰进展原因的 $OH\cdot$ 与 $H\cdot$ 的浓度。溴化氢又是一种高密度的气体, 它覆盖在可燃气体上, 隔绝了它与空气中氧的接触^[2], 所以涂料的氧指数随其用量增大。另一方面, 由于 EC 型溴化环氧的羟基含量较少, 且主要是一些仲羟基, 反应活性

只有伯羟基活性的三分之一，和聚氨酯固化剂中的异氰酸根(-NCO)反应速度慢，交联密度低，故漆膜硬度有所下降。从图中可看出，溴化环氧的最佳用量为 10% 左右，此时既可保证聚氨酯涂料具有良好的硬度，又可较大幅度提高涂料的阻燃性能。

在溴化环氧的加入量为 10% 的条件下，考察协同剂 Sb_2O_3 用量对涂料阻燃性能的影响。结果如 Fig. 2 所示。由 Fig. 2 可知，随着 Sb_2O_3 用量的增加，涂料的氧指数逐渐增加，光泽度却逐渐下降。这是因为溴化环氧分解出来的溴与 Sb_2O_3 形成溴化锑和氧卤化锑，它们作为自由基的终止剂，改变了燃烧分解与成长的过程^[2]，提高了涂料的氧指数。由于 Sb_2O_3 作为一种重要的阻燃协同助剂，单独使用时作用很小，但和卤素并用时可大大提高卤素阻燃剂的性能，随着 Sb_2O_3 用量的进一步增大，过量的 Sb_2O_3 不仅没有明显的阻燃作用，还降低了涂料的光泽度。因为 Sb_2O_3 作为一种无机填料，它具有一定的吸油量，它的加入，增大了涂料的体积颜料浓度 (PVC)，导致漆膜光泽下降^[3]。故当溴化环氧用量为 10% 时，从图中可看出， Sb_2O_3 的最佳用量约为 3% 左右，此时聚氨酯涂料具有较好的光泽和较高的氧指数。

试验中还发现，溴化环氧的加入虽然降低了漆膜硬度，但它作为一种有机树脂，在一定程度上又提高了聚氨酯涂料的光泽。而协同剂 Sb_2O_3 的加入虽然对涂料光泽有一定影响，但它作为一种无机填料，对涂料又有一定的补强作用，在一定程度上又提高了涂料的硬度。由于它们性能上的互补作用，使聚氨酯涂料在提高了阻燃性能的同时，其它常规性能仍维持在一个良好水平。

Fig. 3 和 Fig. 4 分别是纯丙烯酸聚氨酯涂料、用溴化环氧进行阻燃改性的聚氨酯涂料的热失重曲线图。

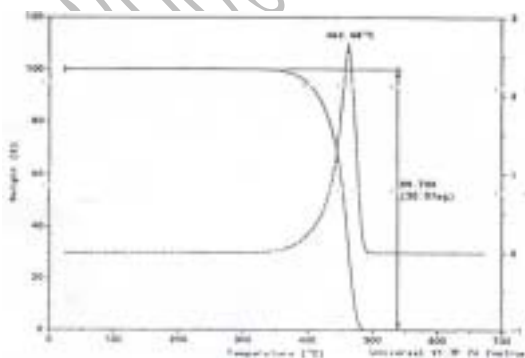


Fig.3 TGA image of PU coating

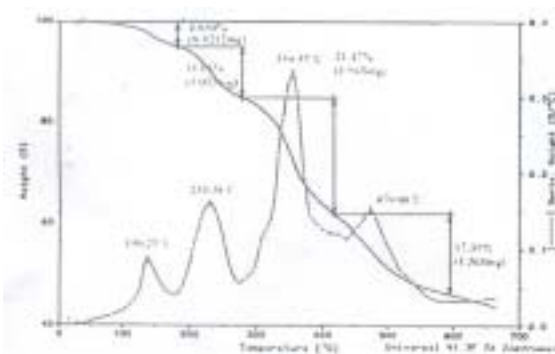


Fig.4 TGA image of PU coating modified by Br-epoxy

从 Fig. 3 可以看出, 纯丙烯酸聚氨酯的热降解温度区间是 205 ~ 485 , 但在 205 ~ 400 之间, 丙烯酸聚氨酯的热降解还比较慢, 400 ~ 485 才是丙烯酸聚氨酯真正热降解的高峰区, 在这个温度范围内, 丙烯酸聚氨酯失重率达到 99.79%。从 Fig. 4 可以看出, 加了溴化环氧进行阻燃改性的聚氨酯涂料, 它的分解区间在 195 ~ 550 之间, 在 300 ~ 500 达到了分解的高峰区, 正好将丙烯酸聚氨酯的热分解区间完全覆盖, 此时阻燃剂的热分解区间和聚合物基体的热分解区间匹配性好^[4], 所以表现出良好的阻燃效果。

参考文献

- [1] 王锦成等, 新型聚氨酯防火涂料的阻燃机理. 高分子材料科学与工程. 2004 :20(4)168-172
- [2] 涂料工艺编委会, 涂料工艺. 化学工业出版社. 第三版. 2001, 326 ~ 340
- [3] 洪啸吟, 冯汉保, 涂料化学. 第一版. 科学出版社. 2003. 8
- [4] 于永忠等, 阻燃材料手册. 第二版. 群众出版社. 1997 : 284 ~ 290

Study on anti-combustibility of the Polyurethane Coating modified by Br-epoxy

ZENG Fan-hui, JIANG Qi-bin, JIANG Hua

(Zhuzhou Times New Material Technology Co.,LTD , Zhuzhou Hunan ,412007)

Abstract : In this paper, an anti-combustible Polyurethane Coating was investigated by incorporating Br-epoxy into the system. the effect of the dosage of Br-epoxy and Sb_2O_3 on anti-combustibility, hardness and gloss of polyurethane coating was studied. It showed that as the dosage of Br-epoxy and Sb_2O_3 was 10% and 3% respectively, the limit Oxygen Index of the polyurethane coating increased from 18 to 30. and the assurance that the additive would not deteriorate the excellent machine capability of the polyurethane coating.

Key words : Br-epoxy Polyurethane coating Anti-combustibility coating Oxygen Index.