

阻燃型喷涂聚脲涂料的制备与性能表征

吴文文^{1,2}, 崔洪犁^{1,2}, 刁振峰^{1,2}, 杨春嘉^{1,2}

(1.海洋化工研究院 青岛佳联研发生产基地, 山东 青岛 266071;

2.海洋涂料国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要:目的 制备力学性能、热稳定性和表面形貌等相比普通喷涂聚脲涂料都无较大差异的阻燃型喷涂聚脲涂料。方法 以异氰酸酯预聚物为 A 组分、聚醚多元醇及胺基扩链剂为 B 组分, 采用高压无气喷涂方法制备普通喷涂聚脲涂料。将溶剂型阻燃剂和无机填料型阻燃剂分别加入 A、B 组分中, 采用同样的方法制备阻燃型喷涂聚脲涂料。通过极限氧指数和明火点燃的方式表征两种涂料试样的阻燃性能, 并对比分析二者的力学性能、热力学性能和表面形貌。结果 相比普通喷涂聚脲涂料, 阻燃型喷涂聚脲涂料的极限氧指数从 18%提高至 28%, 拉伸强度从 12.5 MPa 变为 11.3 MPa, 断裂伸长率从 430%下降至 422%。虽然阻燃型喷涂聚脲涂料的力学强度有所下降, 但是下降幅度很小且在使用范围内, 而且涂料的极限氧指数升高, 热稳定性和表面形貌均良好。另外, 阻燃型喷涂聚脲涂料在明火点燃后离火自熄, 无浓烟, 无滴落物。结论 采用在 A、B 组分中添加阻燃剂的方法成功制备了阻燃型喷涂聚脲涂料, 得到了力学性能和热稳定性良好的喷涂聚脲产品。

关键词: 阻燃型喷涂聚脲涂料; 阻燃性能; 力学性能; 表面形貌分析; 热稳定性

中图分类号: TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0022-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.004

Preparation and Characterization of Flame-retardant Spray Polyurea Coating

WU Wen-wen^{1,2}, CUI Hong-li^{1,2}, DIAO Zhen-feng^{1,2}, YANG Chun-jia^{1,2}

(1.Qingdao Jialian Research and Production Division, Marine Chemical Research Institute, Qingdao 266071, China;

2.State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare the flame-retardant spray polyurea coating with similar performance with the spray polyurea coating in mechanical property, thermal stability and surface appearance. **Methods** The spray polyurea coating was prepared mainly from isocyanates (A component), polyether polyols and amine chain expanding agent (B component) by high-pressure airless spraying. We added the solvent flame retardants in A component, and the inorganic filler type flame retardant in B component. The method to prepare the flame-retardant spray polyurea coating was the same as that of the spray polyurea coating. Limiting oxygen index (LOI) test, tensile machine and differential scanning calorimetry (DSC) were taken to evaluate the flame retardant property, mechanical property and thermal stability of the spray polyurea coating and the flame-retardant polyurea coating, respectively. The two coatings were also analyzed by scanning electron microscope. Moreover, flame ignition was employed to test the flame retardant property of the two coatings directly. **Results** The LOI of the coating

收稿日期: 2016-01-06; 修订日期: 2016-03-01

Received: 2016-01-06; Revised: 2016-03-01

作者简介: 吴文文(1984—), 女, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为涂料技术。

Biography: WU Wen-wen (1984—), Female, Master, Assistant engineer, Research focus: coating technology.

containing flame-retardant could be increased from 18% to 28%, the tensile strength was decreased from 12.5 MPa to 11.3 MPa, and the elongation from 430% to 422%. Although the mechanical strength of polyurea flame retardant coating was declined, the decline rate was not very small and still in the range of use. Furthermore, the LOI of the flame-retardant spray polyurea coating was elevated, and the thermal stability and the surface appearance were excellent. The flame-retardant property of the coating was good, which was self extinguishing, generating no smoke and no dripping after flame ignition. **Conclusion** The addition of flame-retardant could effectively improve the flame-retardant performance, and we successfully prepared the flame retardant spray polyurea coating.

KEY WORDS: flame-retardant spray polyurea coating; flame retardancy; mechanical property; surface morphology analysis; thermal stability

喷涂聚脲涂料以其柔韧性好,强度高,固化速度快,对环境温度、湿度不敏感,一次施工可达到厚涂层等诸多优点而得到广泛应用^[1-4]。然而,该涂料是由异氰酸酯与端羟基聚醚反应生成的半预聚物及端氨基聚醚、胺基固化剂等组成的,作为一种高分子材料,很容易起火燃烧,并散发出大量有毒气体,造成大量人员伤亡,因此研制与开发阻燃型喷涂聚脲涂料尤为重要^[5-10]。

提高喷涂聚脲涂料的阻燃性有两条途径^[11]:一是改变涂料的化学结构,通常是在聚醚中引入卤素、磷、锑等阻燃元素;二是向涂料中添加含上述阻燃元素的阻燃剂。向体系中添加阻燃剂,尽管对体系的力学性能有所影响,但具有较好的实用性和经济性。阻燃剂分为无机阻燃剂和有机阻燃剂^[12-17]。无机阻燃剂主要有镁系、铝系和硼系等,虽然环保,但添加量大,并且与聚脲涂料的相容性差。有机阻燃剂分为卤系、磷系、氮磷系、氮系。卤系阻燃剂以其性价比高受到人们的青睐,但燃烧时容易释放 HCl、HCN 和 CO 等有毒气体,并有可能产生对人体有致癌作用的二恶英物质^[16-17]。文中采用有机溶剂型磷系阻燃剂和无机填料型氮系阻燃剂,这两种阻燃剂的协同作用既能满足环保要求,又能达到很好的阻燃效果。

相对于普通喷涂聚脲涂料而言,喷涂阻燃体系要兼顾到黏度、两组分比例和力学性能等因素,其研制难度要比其他体系大得多,主要体现在以下三个方面^[11]: 1) 喷涂聚脲涂料技术要求两组分的黏度相当,若黏度相差太大,会导致混合不均; 2) 喷涂聚脲涂料技术设定两组分的体积比为 1:1,而引入阻燃剂后可能使配方设计难度增大; 3) 阻燃剂的加入,在一定程度上对力学性能有不利影响。因此在配方设计时,要充分考虑到混合性、阻燃性和力学性能的综合平衡,以确定最佳配方。

1 实验

1.1 涂料及涂层试样制备

所用原料见表 1。分别制备 A 组分(预聚体)和 B 组分。制备 A 组分方法为:将聚醚加热至 90 ℃,真空搅拌 1~2 h,除去所存在的湿气,在氮气保护下冷却至一定温度,然后将异氰酸酯单体加入反应釜中,将温度升至(80±4) ℃并保持 2 h,确保反应完全。整个反应要求在氮气保护下进行,生成的预聚物也必须冲入氮气进行密封。

表 1 原料

Tab.1 Raw material

名称	参数	厂家
聚醚多元醇 (N220、N330)		天津石化三厂
MDI-100	$M_n/f_n=125$, 4,4'-MDI 质量分数≥99%	万华化学(北京)有限公司
MDI-50	$M_n/f_n=125$, 2,4'-MDI 质量分数≥50%	万华化学(北京)有限公司
端胺基聚醚 Jefamine T-5000	官能度 $f=3$, $M_n=5000$	万华化学(北京)有限公司
端胺基聚醚 Jefamine T-2000	官能度 $f=2$, $M_n=2000$	美国 Huntsman 公司
二乙基甲苯二胺 (Ethacure 100)	官能度 $f=2$, $M_n=178$	美国 Huntsman 公司
有机溶剂型磷系阻燃剂		外购
无机填料型氮系阻燃剂		外购

制备 B 组分的方法是:将一定量的颜料、填料、阻燃剂、助剂及适量胺基聚醚混合,在三辊机上研磨,达到一定细度要求后,将研磨浆料投入反应釜中,加入胺基聚醚和扩链剂,混合均匀后出料,出料过程中用 200 目筛网过滤物料。

普通喷涂聚脲涂料的基础配方(以质量份计):A 组分(NCO 质量分数 13%)110;B 组分为 Jeffamine T-5000 56.0、Jeffamine D-2000 22.9、Ethacure 100 22.1。异氰酸酯指数为 1.08。

阻燃型喷涂聚脲涂料基础配方(以质量份计):A 组分(NCO 质量分数 13%)97.4,有机溶剂型磷系阻燃剂 12.6;B 组分配方为 Jeffamine T-5000 43.6、Jeffamine D-2000 28、Ethacure 100 20,无机填料型氮系阻燃剂 8.4。异氰酸酯指数也为 1.08。该配方中阻燃剂添加量(质量分数,后同)为 10%。另外,阻燃剂添加量在 5%和 15%时,具体配方在基础配方的基础上稍加改变。

所用喷涂设备是美国 Graco 公司生产的 H-xp3 主机和 Fusion-AP 喷枪。主要工艺参数为:液压压力 2000~2500 psi,物料温度 60~66 °C,两组分混合体积比为 1:1。喷涂底材为 PVC 板,涂料厚度为 1.5~2.0 mm。喷涂样片在 50 °C 下养护 2 天,备用。

1.2 测试方法

1) 极限氧指数(LOI)。按照 GB/T 2406—2008 测试,样品尺寸为 100 mm×6.5 mm×3 mm。

2) 力学性能。参照 HG/T 3831—2006 测试,所用仪器为 TY8000 系列电子式万能试验机。

3) 微观形貌。先对燃烧后的试样喷金,然后在 JOEL JSM-6390LV 场发射扫描电镜(SEM)下观察。

4) DSC 分析。采用 NETZSCH-DSC204F1 型示差扫描量热仪,在 N₂ 氛围下进行测试,样品从室温下升温至 300 °C。

2 结果及分析

2.1 极限氧指数

极限氧指数(LOI)是表征材料阻燃性能的重要指标之一。将溶剂型阻燃剂加入到 A 组分中,

将无机填料型阻燃剂加入到 B 组分中,不仅可以减小两组分的黏度差,使得两组分混合均匀,而且填料的加入也会使材料的力学性能不会受到太大影响。文中综合体系的黏度、LOI 值、力学性能以及材料的阻燃性能等方面来确定最终配方。

图 1 为阻燃剂添加量分别为 0%、5%、10%和 15%的四种样品的 LOI 值。从 LOI 值的变化可以看出,阻燃剂的加入提高了喷涂聚脲涂料的阻燃性能,且随着添加量的增加,LOI 值增大。另外还可以看到,阻燃剂添加量从 0%增加至 10%时,LOI 值迅速升高;而当阻燃剂添加量从 10%继续升至 15%时,LOI 值虽然升高,但升高的速率变慢。根据参考文献中所述,当阻燃剂的量从 15%继续增加时,LOI 值升高的趋势放缓。从喷涂要兼顾黏度、两组分比例及力学性能出发,实验中阻燃剂的添加量最高为 15%。

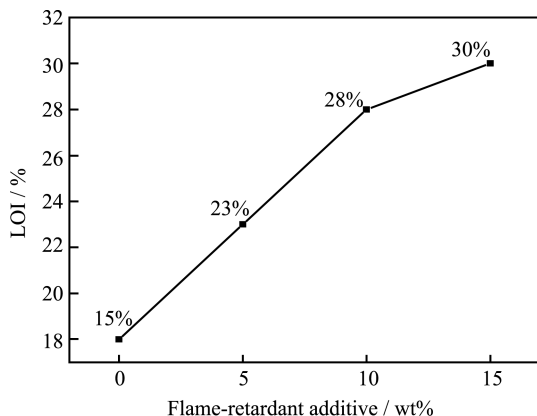


图 1 喷涂聚脲涂料的 LOI 值

Fig.1 LOI of spray polyurea coatings

2.2 力学性能

阻燃型喷涂聚脲涂料的主要力学性能包括拉伸强度和断裂伸长率,其测试结果如图 2 所示。用拉力机测得普通喷涂聚脲涂料的初始拉伸强度为 12.5 MPa,伸长率为 430%。由图可以看出,随着阻燃剂添加量的增加,喷涂聚脲涂料的力学性能有所下降。当阻燃剂添加量在 10%以内时,体系的力学性能虽有下降,但是下降幅度很小;当阻燃剂添加量增加至 15%时,涂料的力学强度急剧下降。结合 LOI 值认为,当阻燃剂的添加量在 10%时,涂料的综合性能最好。

实验结果中,阻燃型喷涂聚脲涂料的拉伸强度和断裂伸长率比普通喷涂聚脲涂料低,解释如下:A 组分中加入的有机溶剂型阻燃剂在聚脲涂料中

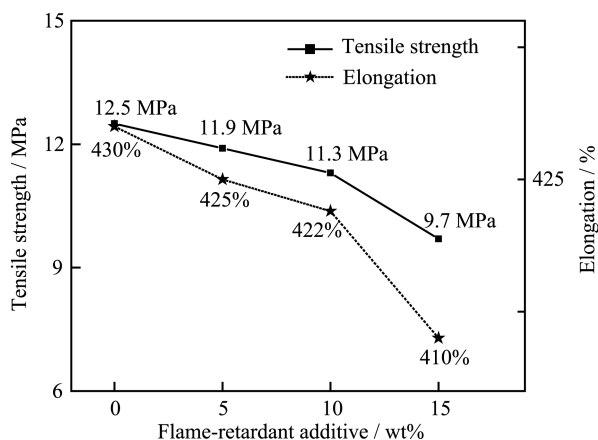


图 2 喷涂聚脲涂料的力学性能

Fig.2 Mechanical property of spray polyurea coatings

起到增塑剂的作用,使涂料的拉伸强度下降,断裂伸长率升高;B组分中加入的无机填料型阻燃剂一方面作为阻燃剂使用,另一方面还能起到填料的作用,使涂料的拉伸强度升高,断裂伸长率下降;这两种阻燃剂协同作用,使得阻燃型喷涂聚脲涂料的拉伸强度和断裂伸长率升高或降低。本实验中制备的阻燃型喷涂聚脲涂料的拉伸强度稍有下降,断裂伸长率也下降,但是阻燃剂的添加量在10%时,涂料的拉伸强度为11.3 MPa,断裂伸长率为422%,符合HG/T 3831—2006中的喷涂聚脲防护材料技术要求。

2.3 燃烧测试

根据喷涂聚脲涂料的LOI值和力学性能,选择阻燃剂添加量为10%的配方制备阻燃型喷涂聚脲涂料,对普通型和阻燃型喷涂聚脲涂料两种体系进行了燃烧测试,结果如图3所示。可以看出,普通喷涂聚脲涂料在明火下点燃,离火后继续燃烧且燃烧旺盛;而阻燃型喷涂聚脲涂料能达到离火自熄,无浓烟,无滴落物。由此可见制备的阻燃型喷涂聚脲涂料是成功的,而且效果很好。

2.4 表面形貌

对普通喷涂聚脲涂料和阻燃型喷涂聚脲涂料试样的表面和断面进行SEM分析,结果见图4。如图4a所示,普通喷涂聚脲涂层表面形态均匀,结构连续,无明显网络缺陷,说明其表面形貌很好,软硬段在一定程度上的相容性很好。如图4c所示,阻燃型喷涂聚脲涂层表面有些不连续,有断裂的地方出现。这可能是因为阻燃剂的添加影响了软硬段

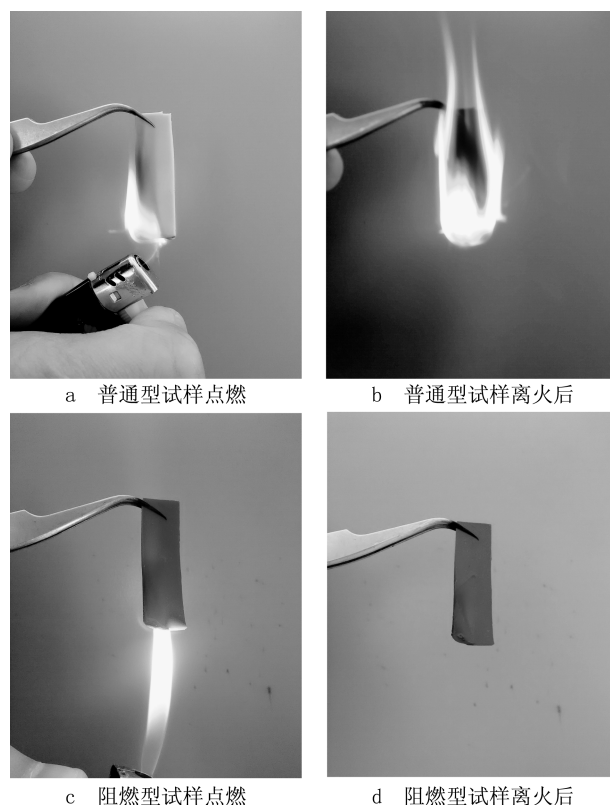


图 3 喷涂聚脲涂料试样的燃烧测试

Fig.3 Combustion test of spray polyurea coatings: a) ordinary coating igniting, b) ordinary coating left the flame, c) flame-retardant coating igniting, d) flame-retardant coating left the flame

的相容性,在一定程度上改变了原来表面的有序结构。这也是其力学强度比普通喷涂聚脲涂料低的原因之一。

从图4b、d中看出,两种涂料都存在分层现象,且相差不大。图中的一些小颗粒是由于对涂料取断面时的操作引起的,不是涂料本身的缺点。从断面来看,两种涂料的层间无差异,由此可见阻燃剂的加入对聚脲涂料的形貌没有大的影响。

断面分层的现象可以解释为:由于聚脲涂料在产生聚合物网络结构时,异氰酸酯会与周围环境中的水分反应而生成气体,气体的存在会阻断材料网络结构的连续性,从而出现图中所示的断层现象。

2.5 热力学性能

对普通喷涂聚脲涂料和阻燃型喷涂聚脲涂料两种体系进行了热力学性能测试,其DSC结果如图5所示。从图中可以看出,190℃左右有吸热峰,说明聚脲涂料在此温度下硬段相熔融。阻燃型喷涂聚脲涂料的熔融峰更加明显,说明加入阻燃剂后的

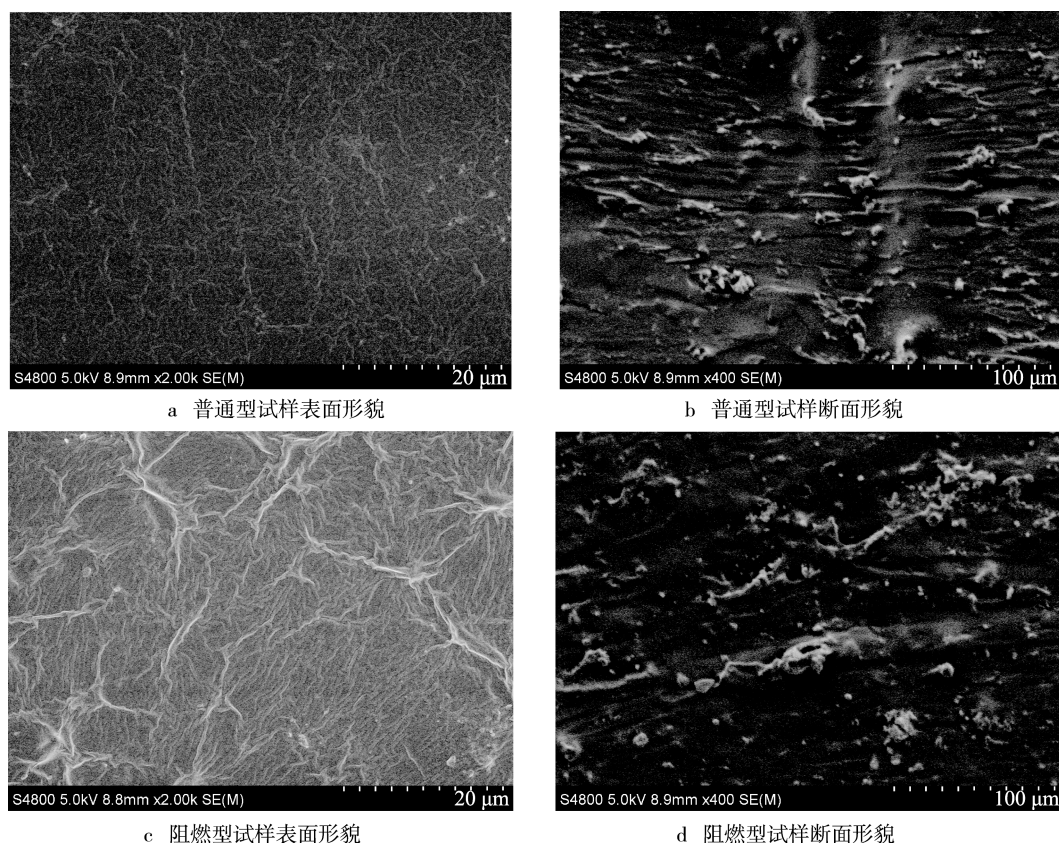


图4 喷涂聚脲涂料试样的 SEM 分析

Fig.4 SEM analysis of spray polyurea coatings: a) surface appearance of ordinary coating, b) section appearance of ordinary coating, c) surface appearance of flame-retardant coating, d) section appearance of flame-retardant coating

聚脲涂料硬段结晶程度更高,热稳定性更好。分析表明,加入阻燃剂之后的阻燃型喷涂聚脲涂料的热力学性能没有大的变化,热稳定性良好。

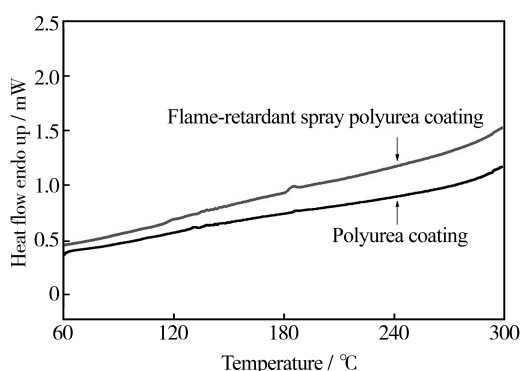


图5 喷涂聚脲涂料的 DSC 曲线

Fig.5 DSC of spray polyurea coatings

3 结论

1) 在 A 组分中加入有机溶剂型磷系阻燃剂,在 B 组分中加入无机填料型氮系阻燃剂,成功制备了阻燃型喷涂聚脲涂料。根据 LOI 值、力学性

能等方面,确定阻燃剂添加量为 10%。该阻燃型喷涂聚脲涂料的阻燃性能良好,表面形貌很好,热力学性能稳定。

2) 阻燃型喷涂聚脲涂料在配方设计时,不仅要兼顾到普通喷涂聚脲涂料须考虑的两组分的粘度差和比例,而且阻燃剂的加入使得配方设计的难度增加,还会影响涂料的力学性能。文中采用的溶剂型阻燃剂和填料型阻燃剂协同作用的方法不但可以使涂料的阻燃性能提高,而且对其力学性能没有大的影响,具有良好的经济性和实用性。

参考文献

- [1] 黄微波. 喷涂聚脲涂料技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
HUANG Wei-bo. Spray Polyurea Coatings Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 刘厚钧. 聚氨酯涂料手册[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2012.
LIU Hou-jun. Polyurethane Coating Manual [M]. Second Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [3] 王宝柱, 刘培礼. 关于聚脲热点问题的探讨[J]. 中国涂

- 料, 2009, 24(10): 23—26.
- WANG Bao-zhu, LIU Pei-li. Discussion on the Hot Issue of Polyurea[J]. China Coatings, 2009, 24(10): 23—26.
- [4] 陈和江, 王嵩森. 喷涂聚脲新型脂肪族扩链剂性能研究[J]. 中国建筑防水, 2012(1): 11—13.
- CHEN He-jiang, WANG Song-sen. Performance Research of Sprayed Polyurea New Type Aliphatic Chain Extender[J]. China Building Waterproofing, 2012(1): 11—13.
- [5] 吕励耘, 潘万华, 孙利明. 无卤阻燃热塑性聚氨酯的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(4): 29—32.
- LV Li-yun, PAN Wan-hua, SUN Li-ming. Preparation and Characterization of Halogen Free Flame Retardant Thermoplastic Polyurethane[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(4): 29—32.
- [6] 许弟, 崔正, 赵欣, 等. 国外聚氨酯材料无卤阻燃技术现状与发展趋势[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(4): 1—4.
- XU Di, CUI Zheng, ZHAO Xin, et al. The Review and Prospect on the Halogen-free Flame-retardant Technology Status of Polyurethane in Abroad[J]. Polyurethane Industry, 2012, 27(4): 1—4.
- [7] 王学川, 王莉, 强涛涛, 等. 阻燃聚氨酯的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(2): 90—94.
- WANG Xue-chuan, WANG Li, QIANG Tao-tao, et al. Research Progress in Flame-retardant Polyurethane[J]. Materials Review, 2013, 27(2): 90—94.
- [8] 张伶俐, 陈博远, 黄汉裕, 等. 阻燃型聚脲防水涂料的制备及其应用[J]. 中国建筑防水, 2011(13): 16—23.
- ZHANG Ling-li, CHEN Bo-yuan, HUANG Han-yu, et al. Preparation of Flame Retardant Polyurea Waterproofing Coating[J]. China Building Waterproofing, 2011(13): 16—23.
- [9] 王新锋, 刘子康, 李红英, 等. 阻燃型喷涂聚脲弹性防水涂料的研制与应用[J]. 中国建筑防水, 2013(16): 12—14.
- WANG Xin-feng, LIU Zi-kang, LI Hong-ying, et al. Development and Application of Flame-retardant Spray Polyurea Waterproof Coating[J]. China Building Waterproofing, 2013(16): 12—14.
- [10] 王紫潇, 文庆珍, 朱金华. 用于聚氨酯材料的无卤添加型阻燃剂研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(3): 31—34.
- WANG Zi-xiao, WEN Qing-zhen, ZHU Jin-hua. Research Progress of Halogen-free Flame-retardants in Polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(3): 31—34.
- [11] 陈酒姜, 黄微波, 杨宇润, 等. SPUA-301 喷涂聚脲阻燃材料的研制[J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(2): 17—20.
- CHEN Jiu-jiang, HUANG Wei-bo, YANG Yu-run, et al. Study on Flame-retardant Spray Polyurea Elastomer SPUA-301[J]. Polyurethane Industry, 2000, 15(2): 17—20.
- [12] 陈业中, 管会彬, 彭华乔, 等. 新型含磷氮硫阻燃剂的合成及其在聚氨酯中的应用[J]. 塑料工业, 2013, 41(5): 116—119.
- CHEN Ye-zhong, GUAN Hui-bin, PENG Hua-qiao, et al. Synthesis of Novel Intumescent Flame Retardant and Its Application in Polyurethane[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(5): 116—119.
- [13] 王文娟. 有机硅、聚磷酸铵协效阻燃水性聚氨酯的燃烧性能研究[J]. 有机硅材料, 2015, 29(3): 175—178.
- WANG Wen-juan. Study on Combustion Performance of Waterborne Polyurethane with Organosilicon and Ammonium Polyphosphate Synergistic Flame Retardant[J]. Silicone Material, 2015, 29(3): 175—178.
- [14] 李跃文, 陈兴华. 聚氨酯阻燃改性研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(5): 53—56.
- LI Yue-wen, CHEN Xing-hua. Research Advance of Flaming Retarding Modification of Polyurethane[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(5): 53—56.
- [15] 张浩, 曾智, 董洪海, 等. 橡胶表面用无卤协同阻燃聚氨酯脲的性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2013, 28(3): 35—38.
- ZHANG Hao, ZENG Zhi, DONG Hong-hai, et al. Study on Performance of Halogen-free Synergistic Flame-retardant Polyurethane Urea Coatings Used in Rubber Elastomers[J]. Polyurethane Industry, 2013, 28(3): 35—38.
- [16] 王威, 葛义, 李超. 阻燃聚醚型单组分聚氨酯防水涂料的研制[J]. 中国建筑防水, 2014(24): 22—28.
- WANG Wei, GE Yi, LI Chao. Development of Flame-proof Polyether Type Single Component Polyurethane Waterproofing Coating[J]. China Building Waterproofing, 2014(24): 22—28.
- [17] 何祥燕, 杨建军, 吴庆云, 等. 零 ODP 且无卤阻燃型聚氨酯硬泡的制备及性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(3): 33—37.
- HE Xiang-yan, YANG Jian-jun, WU Qing-yun, et al. Preparation and Properties of Foaming Agent without ODP Used for Rigid Polyurethane Foam Containing Halogen-free Flame Retardant[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(3): 33—37.