### 无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆的制备与应用

于钦萍 王成樵 吴朝强 邓宽 张腾

中国京冶工程技术有限公司

中冶建筑研究总院有限公司

北京市工业建筑特种材料工程技术研究中心

北京 100088

关键词：模型环氧 无溶剂 阻燃 灰浆

摘要

目前主题公园在国内得到大力发展，而主题公园的造型材料尤其是有机材料大多靠国外进口，国内尚无此类产品的生产与应用，本文开发了一种可用于翻模、修补、模型安装雕的无溶剂阻燃环氧树脂灰浆，成功应用于上海迪斯尼主题乐园。

### Preparation of Solvent-free Fire-retardant Epoxy Resin Putty

#### Yu Qinping, WangWei

#### China Jingye Engineering Co.，Ltd

#### Central Research Institute of Building and Construction Co.，Ltd

#### Beijing Engineering Research Center of special substance of industrial building

Beijing 100088

Key word: Model epoxy resin, solvent-free, fire retardant, putty

Abstract

With the development of theme park at home and abroad, more and more themes were constructed in recent years, while most organic materials used in theme park were foreign products, There is no domestic production and application of such products, in this paper we introduce an fire-retardant epoxy resin material which can be used for modeling and mending. It has been applied in Shanghai Disney Theme Park successfully.

前言

作为一种新型的旅游目的地, 主题公园(themepark)正以其独特的文化内涵、丰富的科技含量和强大的娱乐功能, 吸引着越来越多的大众游客。自1955年DISNEY 开创了第一个真正意义上的主题公园以来, 在美国、欧洲和日本等地迅速形成了较大的规模。

我国现代真正意义上的第一个主题公园，当属深圳锦绣中华。锦绣中华于1989年9月建成开园，并很快被市场所接受，它的巨大成功，使得全国各地如雨后春笋般的大量涌现出主题包装类、民俗类的主题公园。2000年前后，以欢乐谷为典型的主题公园的诞生。在主题的基础上加进了娱乐的元素，核心的东西是游乐设备，但是做了很好的包装。在2005年以后，随着迪斯尼、环球影城在全世界布局，大量高科技，比如声光电的运用，也大大提升了游客的参与性与感受性。

主题公园的繁荣，带动了主题包装材料的发展，传统的主题包装造型材料不能满足现代主题公园主题包装造型的要求。在主题包装设计的艺术领域，材料作为表现手法，都有着不同的存在形式。在主题包装设计中，主题包装材料作为表达设计概念的基本要素和主要媒介，必然与设计之间存在着密不可分的关系。随着科技的发展和时代的进步，不断更新的主题包装材料，为主题设计提供了更加灵活的表达途径[1]。

国内主题包装用环氧树脂造型材料的生产处空白阶段，仍需进口，而且价格昂贵。无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆为国内主题包装造型提供新材料。该材料能够实现造型的翻模、安装、修补，施工成本低，在制备过程中，所有组分都符合无毒环保的要求。具有阻燃、轻质、高强度、雕刻性能优良、生产工艺简单等特点。为发展循环经济，推动绿色文化产业发展做出新的贡献，因此具有广泛的应用前景。

1 实验部分

###### 1.1 实验材料

双酚F环氧树脂F51，台湾南亚树脂厂；双酚A环氧树脂128，中国蓝星；聚氨酯改性环氧树脂，日本进口；AGE，安徽恒远化工有限公司；改性固化剂，美国空气化工产品有限公司；阻燃剂：进口；上海硅烷偶联剂KH560：南京曙光化工集团有限公司；消泡剂BYK-052N、 BYK-412：德国毕克化学；有机硅树脂微球，美国进口。

###### 1.2 无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆的制备

预制环氧液：

将加入环氧树脂128、环氧树脂F51、聚氨酯改性环氧树脂、活性稀释剂、消泡剂、分散助剂和硅烷偶联剂，加入到真空搅拌器，常压分散20min至均匀；阻燃剂、阻燃填料常压分散20min,真空分散2min,称重出料得无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆甲组份；

将环氧树脂固化剂、阻燃填料加入到真空搅拌器，分散20min，真空分散1-2min，称重出料，得无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆阻燃乙组分。

按比例将甲乙两组分进行混合至均匀，熟化10min。

2 结果与讨论

###### 2.1 性能检测

表1 无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆性能

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 检测项目 | | 测试指标 | 检测标准 |
| 不挥发物（A、B组分混合后），% | | ≥99 | GB/T 1725-2007 |
| 密度（A、B组分混合后），g/cm3 | | 1.3~1.4 | GB/T 1756-1979 |
| 干燥时间，h | 表干 | ≤6 | GB/T1728-1979 |
| 实干 | ≤16 |
| 抗压强度，MPa | | ≥75 | GB/T 2569-1995 |
| 钢-钢粘接强度，MPa | | ≥33 | GB/T 7124-2008 |
| 抗弯强度，MPa | | ≥50 | GB/T 2570-1995 |
| 断裂伸长率，% | | ≥1.5 | GB/T 2568-1995 |
| 粘接强度，MPa（与环氧层的粘接强度） | | ≥10 | GB/T 6329-1996 |
| 抗拉强度，MPa | | ≥15.0 | GB/T 2568-1995 |
| 抗流挂性 | | ≥10mm | GB/T 9264-1988 |
| 阻燃等级，级 | | B1 | GB/T 8624-2012 |

###### 2.2 实验结果与讨论

2.2.1环氧树脂的选择

环氧树脂是泛指含有两个或者两个以上环氧基，以脂肪族、脂环族或芳香族链段为主链的高分子预聚物。环氧树脂是一种重要的热固性合成树脂，主要有双酚A型、双酚F型、酚醛型、溴化、脂环族环氧树脂等品种，目前国内外大量生产和应用的是双酚A型环氧树脂。因其优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐化学腐蚀性能、耐热及粘接性能 [2-6]。

高颜料体积浓度时的材料粘度控制至关重要，同时低分子环氧树脂本身存在韧性及易燃的问题，这些特点严格关系到材料的生产、施工及产品性能。因此，主要考虑的因素有以下几个：环氧树脂、活性稀释剂、助剂、固化剂、阻燃剂等的选择及材料体系综合性能。

环氧树脂的选择最为重要，决定了整个体系的粘度、其他成分的添加量、施工性、物理性能等。因此，环氧树脂的选择尤为慎重，本文中选择使用了双酚F环氧树脂和双酚A环氧树脂混合使用，两种树脂结构相似（如下图），其特点双酚F环氧树脂黏度更低，约为双酚A环氧树脂的1/3，其固化物的性能与双酚A型环氧树脂几乎相同，甚至更高。

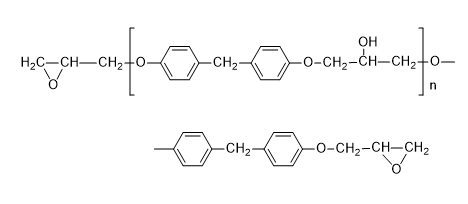
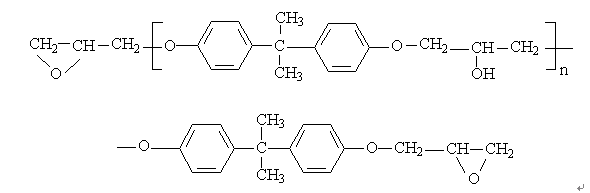
 

图1 双酚F环氧树脂F51与双酚A环氧树脂128结构图

单独使用环氧树脂128、环氧树脂128与双酚F环氧树脂F51复配后的稀释效果对比：



图2 不同树脂-活性稀释剂体系的混合物的粘度对比

上图是不同的环氧树脂体系稀释后的粘度对比，从上图可以看出，复配使用两种树脂后，活性稀释剂的添加量在树脂量的3%时混合粘度已经能够满足使用要求，而单独使用环氧树脂128需要活性稀释剂的添加量大于7%才能满足粘度需求。因此，采用两种树脂混合使用，更容易实现产品的最终粘度控制。

2.2.2活性稀释剂的选择

活性稀释剂可以降低胶粘剂粘度，使胶粘剂有良好的浸透力和流动性，从而改进其工艺性能，环氧树脂体系中引入单环氧基的活性稀释剂或双环氧基的活性稀释剂后，活性稀释剂-环氧树脂体系的反应热降低，树脂适用期延长。不同的活性稀释剂自身粘度不同，对环氧树脂的稀释效果也不尽相同，下图是不同活性稀释剂对环氧树脂128的稀释效果对比曲线：



图3 不同活性稀释剂对环氧树脂128的稀释效果对比

从上图数据可以看出来，不同的活性稀释剂对环氧树脂的稀释效果差异很大，其中，丁基缩水甘油醚对环氧树脂的稀释效果最为明显，但由于其稍有气味，因此，选择使用稀释效果比较好且无味的AGE作为稀释剂。

2.2.3 增韧剂及阻燃填料的选择

增韧剂的加入能够改善材料的脆性，但厚涂的无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆体系中主要存在以下问题：①少量加入对涂层的韧性改善不明显；②添加量多对环氧树脂固化物的性能影响大，尤其粘接性能。因此选择使用参与反应的聚氨酯改性环氧树脂来改善韧性，不同的添加量对抗压强度、抗拉强度和粘接强度有一定的影响。通过实验筛选选择合适的添加量，即能满足力学性能要求，又能改善韧性，同时不会出现相分离的现象。

2.2.4 阻燃剂的选择

燃烧反应的三要素,燃烧物质,热源和氧,缺其一燃烧便不能发生，阻燃剂的作用机理就是在发生燃烧时抑制一种或几种燃烧要素的发生,达到阻止或减缓燃烧的目的，树脂材料的阻燃是指在较低温度下或者在火源放出的热量较小的情况下,树脂不易维持燃烧的性质。阻燃剂的选择既要满足阻燃要求，又不能带来环境污染，卤系阻燃剂因其用量少、阻燃效率高且应用范围广,成为市场的主流,但阻燃的同时也产生大量的腐蚀性和有毒气体,由此引发的二噁英等问题而受到人们的广泛关注。本文中选择使用磷系阻燃剂，其具有磷系阻燃剂具有低卤、无卤、低毒的特性,其用量少、效率高的特点,并配合使用阻燃填料，协助阻燃，阻燃氢氧化物填料中，氢氧化镁在燃烧过程中易出现飞溅物，不建议使用。下表是不同的填料同阻燃剂复合使用后的阻燃效果对比:

表2 填料对无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆阻燃性的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 填料名称 | 超细阻燃级氢氧化铝 | 普通阻燃级氢氧化铝 | 超细阻燃剂氢氧化镁 | 普通阻燃级氢氧化镁 | 滑石粉 | 云母粉 | 硅微粉 |
| 自熄性 | +++ | ++ | +++ | ++ | \_ | \_ | \_ |
| 飞溅物 | 无 | 无 | 有 | 有 | 无 | 无 | 无 |

2.2.5 轻质材料的选择

目前常用的轻质材料是空心微球，包括空心玻璃微珠、有机硅树脂微球等，空心玻璃微珠具有熔点高、电绝缘性好、密度低、流动性好、收缩率小、稳定性强，具有耐磨、表面光滑、匀称等优点。有机硅树脂微球是一种内核为空气或其它气体、外层为酚醛树脂的具有特殊中空结构的化工新材料。中空微球具有密度小、导热率低、热性定性优异、高压下具有低吸湿性等特点。



图4 空心微球对抗压强度的影响



图5 空心微球对抗拉强度的影响

从抗压强度和抗拉强度来看，漂珠对抗压强度和抗拉强度的影响较小，有机硅树脂微球对强度的影响稍大，但添加量为6%能够满足材料对力学强度的要求，同时，6%的有机硅树脂微球能够带来无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆优良的施工手感，即轻质、滑爽、易造型、可带水施工、工具易清洗（用水清洗）。

2.2.6 固化剂的选择

环氧树脂作为线性结构的热塑性材料，其本身并没有使用价值，在应用时必须加入第二组分的物质，通过二者结构中基团间的聚合反应或催化聚合反应使线性结构的环氧树脂转化为三维网状的立体结构，不溶不熔的聚合物(固化产物)后，方才呈现出一系列优越的性能，固化剂对环氧树脂组成物的工艺性和固化产物的最终性能起决定性的作用。固化剂的选择要根据应用需要综合考虑其与环氧树脂的相容性、适用期、性状、粘度、挥发性、毒性等。

在实际应用中我们还会遇到各种问题，比如沿海城市夏季高温高湿、冬季低温高湿的气候中施工，对材料有着更严格的要求，保证材料的冬季施工的固化，又要确保材料的修补、安装的粘接性，因此，选择使用改性聚酰胺固化剂，增加材料的韧性外，还能保证低温高湿环境中的施工性。

3总结

本论文主要研究并开发出的主题公园用无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆，具有轻质、阻燃、可调节的操作时间，粘接性强度高等特点，适用于翻模、手雕、修补及模型安装使用。在研发过程具有以下几个特点：

① 将双酚F环氧树脂和双酚A环氧树脂混合使用，成本有小幅度增加，但性能得到大幅度提高，使无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆不粘刀、不拉丝；

② 将有机硅树脂微球应用到环氧造型材料当中，并获得了优异的雕刻性、可水洗性；

③ 使用韧性环氧树脂和韧性固化剂共同作用，提高了无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆的韧性，具有优良耐高低温老化性能；

④ 通过选择合适添加型阻燃剂及阻燃填料，实现了环氧树脂体系的B1级阻燃；

⑤ 通过添加助剂、触变性优良的填料，实现了厚涂触变性及优异的雕刻性。

本论文阐述的作为主题公园的雕塑造景所需材料，迪斯尼的栏杆、扶手、栈道，使用无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆进行造型，能够适应翻模、修补、手雕等施工工艺。无溶剂阻燃模型环氧树脂灰浆具有独特的技术优势，绿色、环保、节能、施工高效，得到了迪斯尼业主和施工方的好评，是一种很受业主欢迎的新型建筑材料，符合我国大力发展绿色文化产业的方向。

**参考文献**

[1] 徐措宜，现代主题包装设计中的硬质主题包装材料的选择与应用[D]，南京林业大学，2009

|  |  |
| --- | --- |
| [2] | Xiaodong Wanga\*, Qiang Zhangb .Synthesis, characterization, and cure properties of  Phosphorus -containing epoxy resins for flame retardance[J].European Polymer Journal  40(2004) 385–395 |
| [3] | Lee H, Neville K, editors. Handbook of epoxy resins[J]. NewYork: McGraw-Hill; 1972 |
| [4] | G Lubin G, editor. Handbook of composites[J]. NewYork: Van Nostrand Reinhold; 1982 |
| [5] | Liaw DJ. J Polym Sci, Part A: Polym Chem[J]. 1997;63:895 |
| [6] | 王德中.环氧树脂生产与应用[M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社，2001. 1-282 |