

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180200705

阻燃剂对聚氯乙烯/聚酯复合材料性能的影响

赵青华^{1,2}, 毛秦岑², 梅涛¹, 牛应买², 王栋^{1,2,3}

(1. 武汉纺织大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430200; 2. 湖北省纺织新材料及其应用重点实验室, 湖北武汉 430200; 3. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要 为解决聚氯乙烯(PVC)/聚酯(PET)复合材料阻燃性能相对于纯聚氯乙烯、聚酯阻燃性能下降的问题,在聚氯乙烯/环己酮溶液中添加 5 种不同阻燃机制的阻燃剂,利用自动涂膜机将其涂覆在聚酯机织物上制备得到极限氧指数大于 28% 可应用于建筑领域的聚氯乙烯/聚酯复合材料。借助极限氧指数测试仪、接触角测试仪、可见光透过率测试仪对 PVC/PET 复合材料的性能进行表征。结果表明:主要成分为烯丙基苯并三唑的阻燃剂对 PVC/PET 复合材料有良好的阻燃效果,当 PVC 涂层中阻燃剂质量分数为 10%、涂层厚度为 1.35 mm 时,其透光率为 5%、极限氧指数为 30%,可满足建筑膜材料的使用要求。

关键词 聚氯乙烯/聚酯复合材料; 阻燃性能; 极限氧指数; 透光率
中图分类号: TS 106.5 文献标志码: A

Effect of flame retardant on properties of polyvinyl chloride/polyester composites

ZHAO Qinghua^{1,2}, MAO Qincen², MEI Tao¹, NIU Yingmai², WANG Dong^{1,2,3}

(1. Material Science and Engineering Institute, Wuhan Textiles University, Wuhan, Hubei 430200, China; 2. Hubei New Textile Material & Application Key Laboratory, Wuhan, Hubei 430200, China; 3. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract In order to solve the problem that the flame retardant performance of polyvinyl chloride (PVC)/polyester (PET) composites was lower than that of PVC and polyester. The PET fabric-reinforced PVC composites with the limit oxygen index greater 28% were prepared by adding different retardants in the PVC/cyclohexanone solution, and coating an polyester fabric. The properties of flame retardant, light transmission and self-cleaning of PVC/PET composites were evaluated by a limiting oxygen index tester, a contact angle tester and a visible light transmittance tester, respectively. The results demonstrate that flant redardant mairhly containg allyl benzotriazole (WSA-105) has good flame-retardant performance for PVC/PET composites. Moreover, the effects of different concentrations of WSA-105 and different thicknesses of PVC coating on limiting oxygen index, contact angle and light transmittance of the PVC/PET fabric composite were studied, and the results indicate that the light transmittance is 5% and the limiting oxygen index is 30% with the flame retardant concentration of 10% and the coating thickness of 1.35 mm for construction membrane materials.

Keywords polyvinyl chloride/polyester composite; flame-retardancy; limit oxygen index; light transmittance

聚氯乙烯(PVC)/聚酯(PET)复合材料是一种以 PET 机织物作为骨架材料增强 PVC 塑胶的复合材料,具有较高的强度、高模量、耐疲劳、工程设计性强的特点,同时保持了良好的织物柔软性,广泛应用

于工程建设、容器制造等领域^[1]。在工程建设领域被誉为“第六代”建筑材料,具有极好的应用前景^[2]。

目前,关于 PVC/PET 复合材料成型工艺研究

收稿日期: 2018-02-01 修回日期: 2018-10-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0206101)

第一作者: 赵青华(1984—),男,中级实验师,硕士。主要研究方向为纤维织物复合材料成型与制备。E-mail: zhaogh108@126.com

较多,余杰峰等^[1]采用层压法制备出 PET 机织物增强 PVC 复合材料,并研究了复合工艺中温度、压力、时间对复合材料性能及制品外观的影响。针对 PVC 配比对织物复合材料性能影响研究较少。

PVC/PET 复合材料具有优异的力学性能、耐候性,但其阻燃性易受到 PET 骨架材料的影响。在燃烧过程中易形成“灯芯效应”而加速燃烧^[3-5],使得 PVC/PET 复合材料的阻燃性能下降,因此,为了提高 PVC/PET 复合材料的综合性能,本文研究了不同类型的阻燃剂对 PVC/PET 复合材料极限氧指数的影响,并结合建筑膜材料的使用特点,讨论了阻燃剂对 PVC/PET 复合材料的接触角、透光性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚氯乙烯(SG8,新疆天业集团公司);聚酯经编布(线密度为 1 500 dtex),浙江德嘉新材料有限公司;环己酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

阻燃剂:二乙基(三氯甲基)膦酸酯(TF-VI,江西腾发新材料有限公司);甲基二氯亚磷酸酯(TF-VI/B,江西腾发新材料有限公司);氢氧化铝(SW-101,东莞市三威化工有限公司);磷酸三丙酯(SW-614,东莞市三威化工有限公司);烯丙基苯并三唑(WSA-105,嘉兴市万斯安化工有限公司)。

1.2 仪器与设备

ZY-TB-B 型自动涂膜机,山东中仪仪器有限公司;GB-1632 型旋转黏度计,上海化科实验器材有限公司;MARS40/60 型旋转流变仪,美国赛默飞世尔科技公司;DSA30S 型接触角测试仪,德国 KRUSS 公司;XZT-100 A 型氧指数测试仪,承德市科承试验仪器有限公司;SDR850B 型透光率测试仪,东莞市海达国际仪器有限公司。

1.3 PVC/PET 复合材料的制备

首先称取一定质量的环己酮溶液和 PVC,按照质量比 1:3 进行混合,在 60 °C 条件下搅拌,配制成 PVC/环己酮均匀溶液。然后在该溶液中添加质量分数为 10% 的 5 种阻燃剂,搅拌均匀并进行真空脱泡。最后将脱泡好的 PVC 混合溶液置于裁剪好的 PET 机织布上,采用自动涂膜机进行双面刮涂,刮膜速度为 50 mm/min,控制膜的厚度制备得到不同阻燃剂 PVC/PET 复合材料^[6-7]。

同理,在 PVC/环己酮溶液中添加占 PVC 质量分数的 1%、3%、5%、7%、9% 的阻燃剂 WSA-105,采用上述工艺制备得到不同 WSA-105 质量分数的

阻燃 PVC/PET 复合材料。

1.4 表征与测试

1.4.1 PVC/环己酮溶液的表观黏度测试

将 PVC/环己酮溶液及含有不同阻燃剂的 PVC/环己酮溶液放置于 50 mL 的烧杯中,在 25 °C 条件下,采用旋转黏度计对溶液的黏度进行测试。

1.4.2 PVC/环己酮溶液的流变性能测试

将 PVC/环己酮溶液及含有不同质量分数阻燃剂的 PVC/环己酮溶液放置于旋转流变仪测试台上,在 25 °C 条件下,采用旋转流变仪对溶液进行流变性能测试。

1.4.3 PVC/PET 复合材料透光率的测试

将制备好的 PVC/PET 复合材料放置于透光率测试的样品台上,按照 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率雾度测定》测试其可见光透过率。

1.4.4 PVC/PET 复合材料接触角的测试

按照 GB/T 30159.1—2013《纺织品 防污性能检测和评价》,采用接触角测试仪测试复合材料的接触角。

1.4.5 PVC/PET 复合材料极限氧指数的测试

按照 GB 8624—2012《建筑材料及其制品燃烧性能分级》,采用氧指数测试仪测试各试样的极限氧指数(LOI)。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂种类对阻燃性能的影响

由实验可知,添加 TF-VI、TF-VI/B、SW-101、SW-614、WSA-105 阻燃剂的聚氯乙烯/聚酯复合材料的极限氧指数分别为 23.2%、30.0%、26.0%、28.0%、30.0%。其中,WSA-105 阻燃剂涂层制备的复合材料的极限氧指数最高,为 30.0%,属于难燃的范围。其他种类阻燃剂制备的复合材料的极限氧指数在 23%~28% 之间,属易燃材料。这是因为氮系阻燃剂在燃烧过程中,可产生大量的氨气或氮气,使材料在一定程度上隔绝了氧气,从而达到阻燃效果。当阻燃剂中的 N 含量越高,产生的氨气、氮气的量就越多,其阻燃剂的阻燃效果也越好^[8]。综上,选择 WSA-105 阻燃剂进行下一步研究。

2.2 阻燃剂添加量对 PVC 溶液流变性的影响

对添加不同质量分数(依次为 0%、1%、3%、5%、7%、9%) WSA-105 阻燃剂的 PVC/环己酮溶液进行流变性能测试,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着剪切速率的增加,几种 PVC 溶液的黏度均呈下降趋势,且在下降过程存在 2 个阶段:在第 1 阶段(剪切速率在 10~800 s⁻¹)时,随着

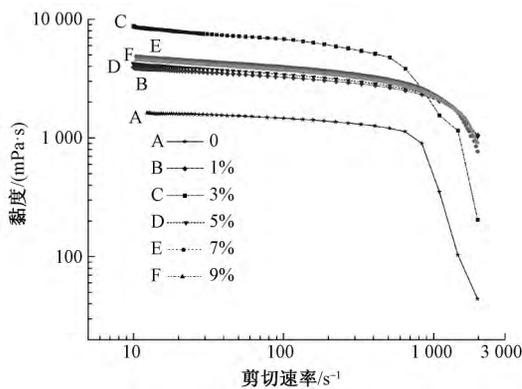


图 1 不同阻燃剂质量分数 PVC 溶液的流变性能
Fig.1 Rheological properties of PVC solution with different flame retardant content

剪切速率的增加,溶液黏度缓慢下降;第 2 阶段(剪切速率在 800 s^{-1} 以上)时,溶液的剪切黏度急剧下降。这是由于在较低剪切速率下,PVC 高分子链段缠结严重,随着剪切速率的增加,PVC 链段开始解连接;当剪切速率继续增大,增大至 $800\sim 1\,000\text{ s}^{-1}$ 范围内时,PVC 高分子链段解缠结显著,使得高分子溶液黏度急剧变稀。这是由于阻燃剂的添加在一定程度上可缓解高分子溶液剪切变稀的趋势,阻碍了高分子的解缠结,增加了高分子溶液的黏度。当阻燃剂的质量分数为 $5\%\sim 9\%$ 时,几种 PVC 溶液的流变曲线十分接近,PVC 溶液的流变性能几乎不变^[9]。

2.3 阻燃剂质量分数对 PVC 溶液黏度的影响

对不同 WSA-105 阻燃剂质量分数的 PVC 环己酮溶液进行黏度测试,结果如图 2 所示。

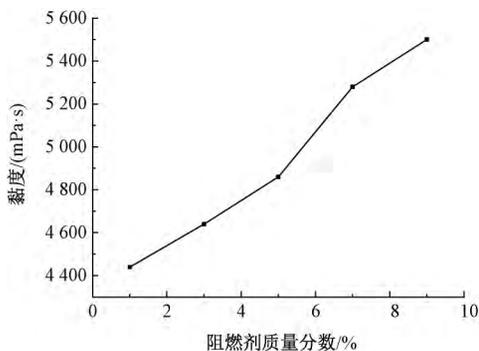


图 2 WSA-105 质量分数对 PVC 溶液黏度的影响
Fig.2 Effect of flame retardant WSA-105 content on viscosity of PVC polymer solution

从图 2 可知:随着阻燃剂 WSA-105 质量分数的增加,PVC 溶液的黏度逐渐增大,当阻燃剂质量分数为 3% 时,黏度达到 $4\,640\text{ mPa}\cdot\text{s}$,当阻燃剂质量分数为 9% 时,溶液黏度为 $5\,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。这是由于随着阻燃剂质量分数的增加,PVC 溶液中的粒子数也增加,高分子链段的运动变得相对困难,使得 PVC 溶

液的黏度增大。

2.4 阻燃剂质量分数对透光率的影响

图 3 示出 WSA-105 质量分数分别为 $1\%\sim 9\%$ 的 PVC/PET 复合材料的可见光透过率测试结果。可以看出,PVC/PET 复合材料的可见光透过率随着阻燃剂质量分数的增加而下降,主要是由于阻燃剂 WSA-105 为烯丙基苯并三唑有机粉体,添加到 PVC 的高分子溶液中会对 PVC/环己酮溶液的透明性有所影响,而当阻燃剂质量分数增加时,PVC 溶液的透明性越差,即 PVC/PET 复合材料的可见光透过率越差。

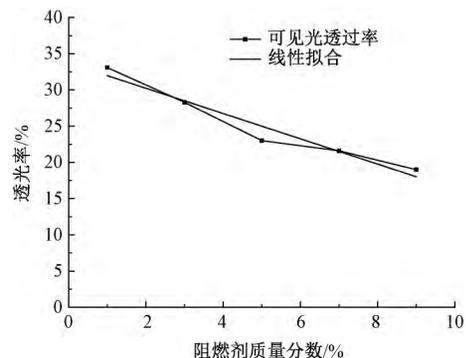


图 3 阻燃剂质量分数对 PVC/PET 复合材料透光率的影响
Fig.3 Effect of flame retardant concentration on light transmittance of PVC/PET fabric composite

根据线性模拟,得到 PVC/PET 复合材料的透光率与阻燃剂质量分数的线性方程:

$$y = -1.74x + 33.7$$

式中: y 为 PVC/PET 复合材料的可见光透过率,%; x 为 PVC 涂层材料中阻燃剂的质量分数,%。

由拟合曲线可知,当阻燃剂质量分数为 0% 时,纯 PVC/PET 复合材料的可见光透过率为 33.7% ,而经实验测试得到 PVC/PET 复合材料的可见光透过率为 35.2% ,与模拟得到数值接近。

2.5 阻燃剂质量分数对阻燃性能的影响

图 4 示出质量分数对 PVC/PET 复合材料极限氧指数的影响。可知,当 PVC/PET 复合材料中阻燃剂 WSA-105 的质量分数为 1% 时,复合材料的极限氧指数为 22.7% ,而当阻燃剂质量分数为 9% 时,复合材料的极限氧指数为 27.3% ;即随着 PVC 涂层中阻燃剂含量的增高,PVC/PET 复合材料燃烧时产生的自由基被阻燃剂吸收,其极限氧指数逐渐提高。

根据线性模拟,得到极限氧指数与阻燃剂质量分数的线性方程:

$$m = 0.61n + 22.01$$

式中: m 为 PVC/PET 复合材料的极限氧指数,%; n 为 PVC 涂层材料中阻燃剂的质量分数,%。

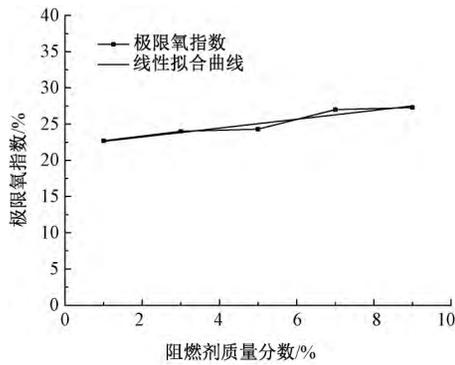


图 4 WSA-105 质量分数对 PVC/PET 复合材料极限氧指数的影响

Fig.4 Effect of WSA-105 mass fraction on limiting oxygen index of PVC/PET fabric composite

由拟合曲线可知,阻燃剂质量分数为 0% 时,纯 PVC/PET 复合材料的极限氧指数为 22.01%。经实验测得 PVC/PET 复合材料的极限氧指数为 22%,与模拟得到数值相符。根据以上模拟计算得到的线性方程可知,为制备建筑用 PVC/PET 复合材料,使其极限氧指数达到 30%,所需的阻燃剂 WAS-105 的质量分数为 10% 左右。

2.6 阻燃剂质量分数对接触角的影响

图 5 示出 WSA-105 质量分数对 PVC/PET 复合材料接触角的影响。

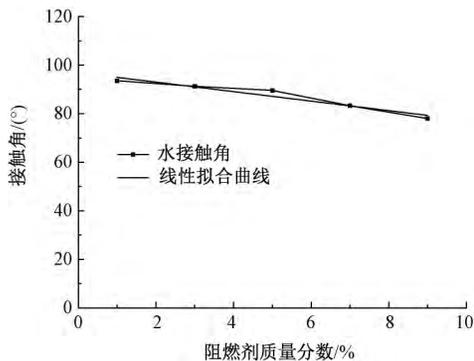


图 5 WSA-105 质量分数对 PVC/PET 复合材料接触角的影响

Fig.5 Effect of WSA-105 concentration on contact angle of PVC/PET fabric composite

从图 5 可知,随着涂层中阻燃剂质量分数的增加,PVC/PET 复合材料的接触角逐渐减小。这是由于随着涂层中阻燃剂质量分数的增加,复合材料表面的阻燃剂含量增多,从而逐渐增大了 PVC 膜材料对水的表面张力,使得 PVC/PET 复合材料对水的接触角也逐渐减小。

当阻燃剂质量分数为 0% 时,经实验测得 PVC/PET 复合材料的表面接触角为 100°,与上述拟合结果接近。

2.7 复合材料厚度对 LOI 值与透光率的影响

配制阻燃剂 WSA-105 的质量分数为 10%,通过调节自动涂膜机中的刀刮涂层厚度,制备不同厚度的 PVC/PET 复合材料。PVC/PET 复合材料的厚度与接触角、极限氧指数的关系如图 6 所示。

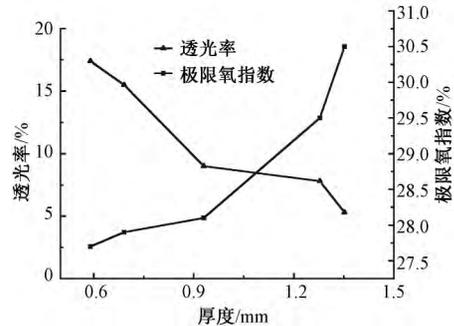


图 6 PVC/PET 复合材料极限氧指数和透光率与 PVC 涂层厚度的关系

Fig.6 Relationship between limiting oxygen index and light transmittance of PVC/PET fabric and PVC coating thickness

由图 6 可知,随着 PVC/PET 复合材料中 PVC 涂层厚度的增加,其极限氧指数逐渐增大,但极限氧指数的增大程度较小。这是由于 PVC 涂层中,阻燃剂质量分数均为 10%,但随着涂层厚度的增加,PVC/PET 复合材料的比表面积减小,与氧气接触的比面积也随之减小,即同样燃烧的 PVC/PET 复合材料需要的氧气浓度更高,极限氧指数也随之增大。另外,随着 PVC/PET 复合材料涂层厚度的增加,其透光率也逐渐减小^[10],当涂层膜厚度为 1.35 mm 时,其透光率可达 8%,极限氧指数为 30%,可满足建筑领域要求。

3 结论

通过对 5 种阻燃剂阻燃 PVC/PET 复合材料研究发现,主要成分为烯丙基苯并三唑的阻燃剂 WSA-105 对 PVC/PET 复合材料具有良好的阻燃效果。当 WSA-105 的质量分数在 5%~9% 之间时,PVC/环己酮溶液的流变性能几乎不变,对刀刮涂层工艺影响不大;当阻燃剂 WSA-105 质量分数为 10%,PVC 涂层厚度为 1.35 mm 时,PVC/PET 复合材料的极限氧指数可达 30%,透光率可达 8%,满足建筑材料的防火使用要求。 FZXB

参考文献:

[1] 余洁峰,俞建勇,王善元. PET 机织物增强 PVC 复合材料成型工艺探讨 [J]. 中国纺织大学学报, 1995(4): 10-15.

- YU Jiefeng , YU Jianyong , WANG Shanyuan. Discussion on forming process of PET woven fabric reinforced PVC composites [J]. Journal of China Textile University , 1995(4) : 10-15.
- [2] 谈青豹, 王小林. 高压聚乙烯膜复合布的研制 [J]. 产业用纺织品, 2002(6) : 19-21.
TAN Qingbao , WANG Xiaolin. Development of high pressure polyethylene film composite fabric [J]. Technical Textiles , 2002(6) , 19-21.
- [3] 皮红, 郭云. PVC 阻燃抑烟研究进展 [J]. 聚氯乙烯, 2001(4) : 28-33.
PI Hong , GUO Yun. Research progress of flame retardant and smoke suppressant of PVC [J]. Polyvinyl Chloride , 2001(4) : 28-33.
- [4] 尹朝露, 李风, 张翔, 等. 无卤阻燃抗静电聚丙烯复合材料的研究 [J]. 功能材料, 2015, S1(46) : 30-34.
YI Zhaolu , LI Feng , ZHANG Xiang , et al. Study on halogen-free flame retardant and antistatic polypropylene composites [J]. Journal of Functional Materials , 2015 , S1(46) : 30-34.
- [5] 马敬红, 龚静华, 杨曙光, 等. 分子内阻燃 PET 纤维的结构性能 [J]. 纺织学报, 2012, 33(6) : 61-64.
MA Jinghong , GONG Jinghua , YANG Shuguang , et al , Structural properties of flame retardant PET fibers in the molecule [J]. Journal of Textile Research , 2012 , 33(6) : 61-64.
- [6] 刘日华, 周荣星, 胡红. 涂层工艺对经编多轴向膜结构复合材料性能的影响 [J]. 上海纺织科技, 2005(1) : 61-64.
LIU Rihua , ZHOU Rongxing , HU Hong. Effect of coating technology on the properties of multiaxial film structure composites made by warp knitting [J]. Shanghai Textile Technology , 2005(1) : 61-64.
- [7] 张丽芝, 苏玉兰. 产业用多功能涂层织物的开发和应用 [J]. 产业用纺织品, 1999(4) : 6-10.
ZHANG lizhi , SU Yulan. Development and application of industrial multifunctional coated fabrics [J]. Technical Textiles , 1999 (4) : 6-10.
- [8] 任元林, 张悦, 曾倩, 等. 织物阻燃涂层新工艺的研究进展 [J]. 纺织学报, 2017, 38(9) : 168-173.
REN Yuanlin , ZHANG Yue , ZENG Qian , et al. Research progress on new technology of fabric flame retardant coating [J]. Journal of Textile Research , 2017 , 38(9) : 168-173.
- [9] 金日光, 华幼卿. 高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 200-207.
JIN Riguang , HUA Youqing. Polymer Physics [M]. Beijing: Chemical Industry Press , 1999: 200-207
- [10] 任国宏, 段予忠. PVC 压延制品性能影响因素分析 [J]. 塑料开发, 2000, 26(4) : 1454-1456.
REN Guohong , DUAN Yuzhong , Influencing factors of PVC calendered product performance [J]. Plastic Development , 2000 , 26(4) : 1454-1456.