

# 阻燃增塑剂对 PVC 材料阻燃性能影响的研究

康 迷<sup>1a</sup>, 韩 建<sup>1a,b</sup>, 丁新波<sup>1a,b</sup>, 徐国平<sup>1a,b</sup>, 于 斌<sup>1a,b</sup>, 徐长亚<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 浙江省产业用纺织材料制备技术重点实验室, 杭州, 310018;

2. 浙江锦达新材料股份有限公司, 浙江海宁, 314419)

**摘 要:** 使用不同比例的阻燃增塑剂磷酸二甲苯二苯酯(DPK)与常规增塑剂苯二甲酸二异壬酯(DINP)增塑 PVC 树脂, 制得相应的 PVC 建筑膜材涂层材料。考察两者对 PVC 材料阻燃及加工性能的作用效果, 通过热重分析法研究 DPK 对 PVC 材料热降解过程的影响, 并利用扫描电镜对材料残碳形貌进行观察, 分析 DPK 的阻燃机理。结果表明: 阻燃增塑剂 DPK 能促进 PVC 脱氯化氢气体, 使材料表面形成一层致密的碳化膜, 具有优异的阻燃性; 且  $w(\text{DPK}) : w(\text{DINP}) = 10 : 50$  复合使用时, 能有效改善 PVC 涂层材料的阻燃性和可加工性。

**关键词:** 阻燃增塑剂; 阻燃性能; 粘度; PVC 材料

**中图分类号:** TB334 **文献标志码:** A

## 0 引 言

PVC 建筑膜材是以高强纤维织物为骨架材料、表面涂覆聚氯乙烯涂层的新一代复合材料, 广泛应用于各类建筑物屋顶材料中<sup>[1]</sup>。如今, 人们对建筑材料的要求不断提高, 材料耐老化、阻燃、抗风载雪及自洁等性能随之备受关注。PVC 本身具有良好的阻燃性能, 但由于在加工应用中需添加增塑剂等助剂, 导致其制品的阻燃性能大幅度下降, 且制品燃烧时产生大量的黑烟及释放有毒气体, 造成环境污染并威胁着人类的生命及财产安全<sup>[2]</sup>。因此, 对 PVC 建筑膜材阻燃抑烟性能的研究具有重要的意义。

目前, 提高 PVC 材料阻燃性能的方法主要有采用阻燃增塑剂代替常规增塑剂, 添加无机阻燃剂, 采用交联技术等<sup>[3]</sup>。由于采用阻燃增塑剂代替常规增塑剂及添加无机阻燃剂具有操作方便、成本较低等优点, 因此常被应用于企业生产中。其中, 软质 PVC 常用的阻燃增塑剂为烷基二芳基磷酸酯和三芳基磷酸酯, 品种主要有磷酸二甲苯二苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯异辛(癸)酯等。阻燃增塑剂 DPK 是一种环保型耐水解的磷酸盐增塑剂,

具有优秀的阻燃性能, 适合与多种类型聚合物使用, 而其对 PVC 建筑膜材涂层材料阻燃性能及加工性能的具体影响尚未见报道。

本文将对比分析阻燃增塑剂 DPK 与常规增塑剂 DINP 对 PVC 材料燃烧性能及加工性能的影响, 并考察两者以不同比例复合使用增塑 PVC 后, 材料综合性能的变化。利用热重分析法及扫描电镜分析探讨阻燃增塑剂 DPK 的阻燃机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器设备

材料: 聚氯乙烯糊树脂(P-450); 碳酸钙(超细重质); 苯二甲酸二异壬酯(DINP); Ba-Zn 稳定剂; 磷酸二甲苯二苯酯(DPK); 图 1 为 DPK( $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ )和 DINP( $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$ )增塑剂的化学结构式。



图 1 DPK 与 DINP 化学结构式

收稿日期: 2013-04-06

作者简介: 康 迷(1988-), 女, 湖南株洲人, 硕士研究生, 主要从事产业用纺织品的开发与应用研究。

通信作者: 韩 建, 电子邮箱: hanjian8@zstu.edu.cn

仪器设备:DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);D90-2F 型电动搅拌机调速器(杭州仪器电机厂);TA1003N 电子天平(上海青海仪器有限公司);平板硫化机;YG-813 型极限氧指数测定仪(常州第一纺织设备有限公司);Pyris 1 型热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司);旋转式粘度计(同济大学机电厂)。

## 1.2 试样制备

将 PVC 树脂与碳酸钙、各种助剂及阻燃剂混合,搅拌均匀后注入模具中置于 105℃ 的烘箱中烘烤 5~7 min,冷却后取适量所得材料利用平板硫化机进行压模,加工成所需测试样品。

实验样品的基础配方为(以重量计):PVC 100 份,碳酸钙 20 份,Ba-Zn 2.2 份,增塑剂为变量。

## 1.3 测试方法

1.3.1 粘度测试 将 PVC 树脂与各助剂调成糊状,搅拌均匀后静置 24 h,用粘度计测试并记录粘度值。

1.3.2 燃烧性能测试 极限氧指数:测定按照 GB/T 2406.2—2009 进行。发烟量:通过观察进行比较评价。残碳表面形貌分析:将燃烧后的残碳进行真空镀金,采用 ULTRA55 型场发射扫描电镜进行观察分析,电压为 3 kV,保护气体为氮气。

1.3.3 热重分析 热重实验在氮气气氛中进行测试,流速为 20 mL/min,升温速率为 20℃/min,温度范围为 50~650℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃增塑剂 DPK 对 PVC 材料粘度及阻燃性能的影响

分别将不同量的 DPK 与 DINP 添加于 PVC 树脂中,制成相应的样品,测试材料的粘度与极限氧指数(LOI),结果如图 2、图 3 所示。由图 2 可知,随 DINP、DPK 用量的增加,其对应的 PVC 涂层材料粘度均逐渐降低,两者用量相同时,经 DPK 增塑的材料粘度值远大于经 DINP 增塑的材料。这是因为 PVC 为强极性聚合物,具有较强的分子间作用力,增塑剂作用于 PVC 树脂主要是增塑剂分子插入到聚合物分子链之间,使 PVC 分子间作用力降低、分子链柔顺性增强、材料粘度下降,且随增塑剂用量增加,体积效应增大,材料粘度随之降低<sup>[4]</sup>;而经 DPK 增塑的材料粘度值明显大于经 DINP 增塑的材料,这主要是因 DPK 有三个刚性的苯环组成,作为增塑剂加入 PVC 中时,虽可在一定程度扩散 PVC 大

分子链的距离,降低分子间的作用力,起到增塑的作用,但是其存在较大的空间位阻,导致 PVC 大分子链移动困难,故其增塑效果不及由柔性长链组成的 DINP。

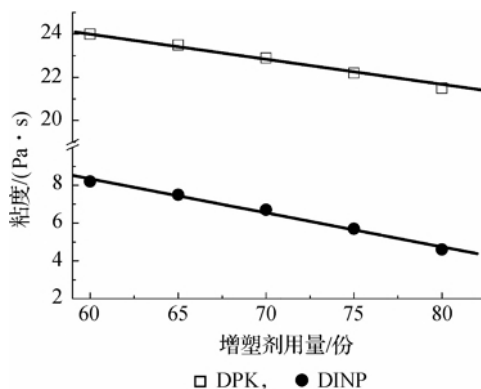


图2 DPK 与 DINP 用量对 PVC 材料粘度的影响

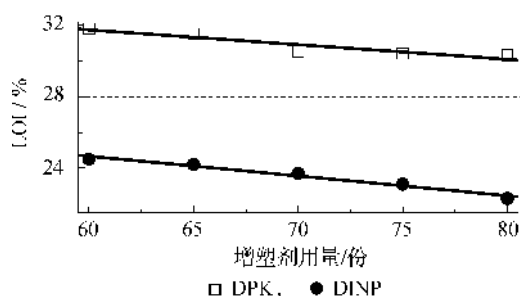


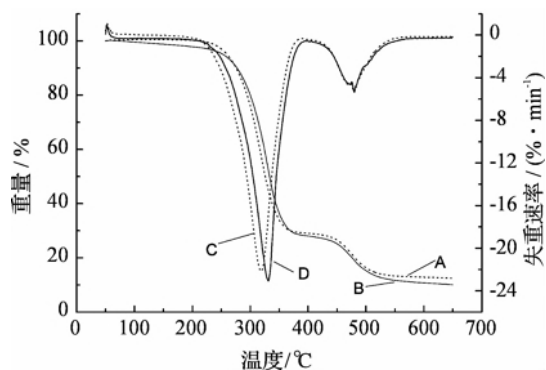
图3 DPK 与 DINP 用量对 PVC 材料阻燃性能的影响

由图 3 可知,随着增塑剂含量的增加,相应材料的 LOI 值均逐渐降低,但下降程度略有不同。比较两者的回归直线的斜率可知,经 DINP 增塑的材料 LOI 值下降的幅度略大于经 DPK 增塑的材料;当增塑剂含量为 60 份时,DPK 增塑材料的 LOI 值约为 32.0,大于 28,为难燃;而 DINP 增塑材料的 LOI 值约为 24.5,为易燃,表明增塑剂 DPK 对 PVC 具有优异的提高阻燃的性能。此外,观察两者的燃烧情形时发现,经 DPK 增塑的材料其燃烧时的发烟量略大于经 DINP 增塑的材料。这主要是因为有机物燃烧时的发烟量与其分子碳氢比值密切相关<sup>[5]</sup>,分子的碳氢比值越大,材料燃烧时发烟量也越大,DPK 分子的碳氢比值约为 1.12,而 DINP 分子的碳氢比值只有 0.62,故经 DPK 增塑的材料其燃烧时的发烟量略大于经 DINP 增塑的材料。

### 2.2 阻燃增塑剂 DPK 阻燃机理分析

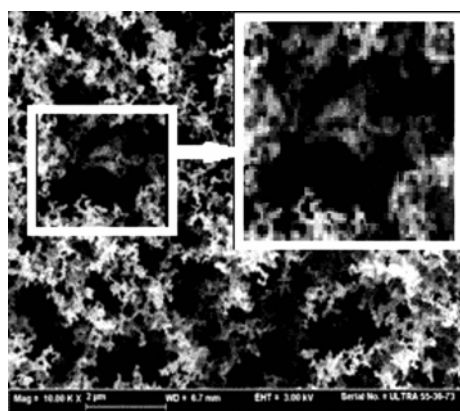
图 4 分别为添加 60 份 DINP 和 DPK 的 PVC 材料的热重曲线。由 TG-DTG 曲线可知,添加不同增塑剂的 PVC 材料的基本热解行为相似,热解过程中均出现两个失重峰。第一阶段发生在 210~360℃ 间为初级热解,失重为 70%~75%,主要是失

去氯化氢。初级热解后,在 360~450℃ 间有一个相对稳定的阶段,有利于 PVC 的交联成炭。第二阶段约发生在 450~500℃ 间,失重较小,主要是 PVC 大分子链段部分发生结晶、同分异构化、交联和芳环化等结构重整反应<sup>[6]</sup>。虽然两种材料的基本热解行为相似,但其具体的热解性能存在一定的差异。从失重量上比较,经 DPK 增塑的 PVC 材料在第一阶段的失重量略高于经 DINP 增塑的材料,但其最终残余量略高于经 DINP 增塑的材料。从热失重峰上看,

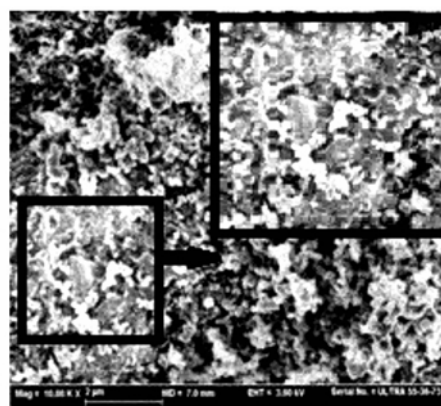


TG A:DPK, B:DINP; DTG C:DPK, D:DINP

图 4 分别添加等量 DINP 与 DPK 增塑的 PVC 材料的热重曲线



(a) PVC100份+DINP60份



(b) PVC100份+DPK60份

图 5 分别添加等量 DINP 与 DPK 增塑的 PVC 材料燃烧后的残碳形貌

### 2.3 DPK/DINP 复合增塑剂对 PVC 的粘度及其阻燃性能的影响

虽然 DPK 具有较好的阻燃性能,但由于 DPK 分子柔顺性较低,其增塑效果不及 DINP,若用 DPK 全部代替 DINP 易导致粘度过大,后道工序加工困难,所制得的样品发硬,手感较差,难以达到实际生产和使用要求。因此,需将两者混合使用以改善材料的综合性能。

保持总增塑剂用量为 60 份,将不同质量比的 DPK 与 DINP 的混合物添加到 PVC 树脂中,制得相应样品,测试材料的粘度与极限氧指数,结果如图

与经 DINP 增塑的 PVC 材料比较,经 DPK 增塑的材料第一个峰的温度有所提前而第二个峰的温度略有所推迟。以上结果表明:阻燃增塑剂 DPK 在材料燃烧初期能促进 PVC 脱氯化氢气体,有利于材料交联成炭,后期又延缓了 PVC 的降解,使所得的碳结构稳定性有所提高,从而改善了材料的阻燃性能。

图 5 为添加 60 份 DINP 和 DPK 的 PVC 材料燃烧后残碳的 SEM 图。由图 5 可知,经 DINP 增塑的材料燃烧后其残碳的表面结构较为松散,孔洞化现象严重,表明燃烧过程中,PVC 的分解和降解明显;而经 DPK 增塑的 PVC 材料燃烧后,其残碳的表面结构较为紧实,形成了明显的致密保护层,有效地阻止了 PVC 基材在高温燃烧过程的分解,表现为较好的阻燃性能。这与利用极限氧指数来研究 DINP 和 DPK 用量对 PVC 材料阻燃性能影响的实验结果相一致。因 DPK 主要成分为磷酸酯类,其在受热时会分解成磷酸,磷酸受热聚合生成聚偏磷酸,由于聚偏磷酸具有很强的脱水性,在聚合物表面能形成一层致密的碳化膜,而这种致密的结构即为一种保护层,能够抑制热量和可燃气体进入 PVC 材料体系,从而在一定程度上能提高材料的阻燃性能<sup>[7]</sup>。

6、图 7。由图 6 可知,材料的粘度值随着 DPK 含量的增加而增大,由于粘度是流体粘滞性的一种量度,是流体流动力对其内部摩擦现象的一种表示,粘度值过大时,流体内部摩擦力大易导致加工困难;反之,则涂料较稀而难以涂覆于织物上,涂覆效果差。因此,通常需结合产品的具体指标选择合适的粘度值。由图 7 可知,材料的 LOI 值随 DPK 含量的增加亦呈增大的趋势,当其添加量为 25 份时,材料 LOI 值可提高 2.6%,但此时增塑效果较差,燃烧时的发烟量也较大,综合考虑材料各方面的性能,可选取添加量为 10 份,即 DPK 与 DINP 的质量比为 10:50,此时,材料

LOI 值可由 24.5% 提高到 26%, 材料粘度适中。

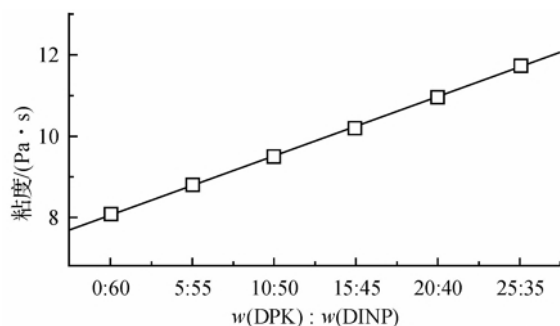


图6 DPK 与 DINP 混用对 PVC 材料粘度的影响

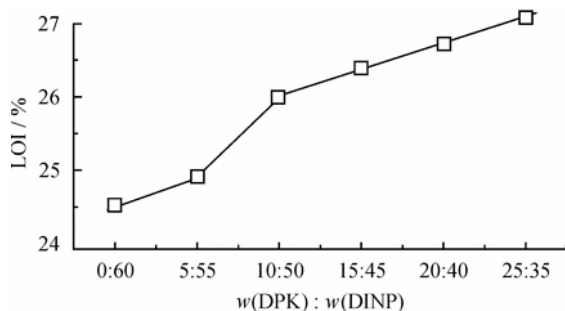


图7 DPK 与 DINP 混用对 PVC 材料阻燃性能的影响

### 3 结 论

(a) 阻燃增塑剂 DPK 具有良好的阻燃性能, 在材料燃烧初期能促进 PVC 脱氯化氢气体, 有利于材料交联成炭, 后期可延缓 PVC 的降解, 提高所得的炭结构稳定性, 从而改善材料的阻燃性能。

(b) 从 PVC 材料燃烧后残碳形貌分析可知, DPK 燃烧分解后在聚合物表面能形成一层致密的碳化膜, 能够抑制热量和可燃气体进入 PVC 材料体系, 从而提高材料阻燃性能。

(c) 将 DPK 与 DINP 复合增塑 PVC, 随 DPK 含量的增加材料粘度值与材料 LOI 值均增大, 当 DPK 与 DINP 质量比为 10 : 50 时, 能有效地改善材料的阻燃性及加工性。

### 参考文献:

- [1] 邓 燕. 现代建筑膜结构材料在我国的发展及应用[J]. 产业用纺织品, 2004(4): 1-3, 10.
- [2] 刘志璋. 阻燃抑烟软 PVC 材料的研究[J]. 辽宁化工, 2005, 34(3): 108-110.
- [3] 屈红强. PVC 材料的阻燃与消烟研究[D]. 保定: 河北大学. 2004: 5-15.
- [4] 刘小琼. 聚氯乙烯环保增塑剂探析[J]. 中国科技信息, 2012(10): 131.
- [5] 徐应麟. 高聚物材料的实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 30.
- [6] Saeed L. Pyrolysis and combustion of PVC, PVC-wood and PVC-coal mixtures in a two-stage fluidized bed process[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(14): 1565-1583.
- [7] Xu J Z. Zinc hydroxystannate and zinc stannate as flame-retardant agents for flexible poly(vinyl chloride)[J]. Wiley Inter Science, 2005(3): 1470-1475.

## Study on Influence of Flame-retardant Plasticizer on Flame Retardation

KANG Mi<sup>1a</sup>, HAN Jian<sup>1a,b</sup>, DING Xin-bo<sup>1a,b</sup>, Xu Guo-ping<sup>1a,b</sup>, YU Bin<sup>1a,b</sup>, Xu Chang-ya<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Industrial Textile Materials and Manufacturing Technology in Zhejiang, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Jinda New Materials Co., Ltd., Haining 314419, China)

**Abstract:** This study plastifies PVC resin by using flame-retardant plasticizer diphenyl benzyl phosphate (DPK) and normal plasticizer DINP with different proportions and makes the corresponding coating material for PVC building membrane materials; investigates their effect for flame retardation and processing performance of the material; studies the influence of DPK on thermal degradation process of PVC material with thermogravimetric analysis method; uses scanning electron microscope to observe the morphology of carbon residue of the material and analyzes the flame-retardant mechanism of DPK. The result shows that flame-retardant plasticizer DPK can promote PVC gas dehydrochlorination and form a dense carbonization membrane on the surface of the material and has excellent flame retardation. In complex use  $w_{\text{(DPK)}} : w_{\text{(DINP)}} = 10 : 50$ , it can effectively improve the flame retardation and workability of PVC coating material.

**Key words:** flame-retardant plasticizer; flame retardation; viscosity; PVC materials

(责任编辑: 张祖尧)