

# 玻璃粉对陶瓷化 PVC 复合材料性能影响

郑雨欣<sup>1</sup>, 肖红杰<sup>2</sup>, 梁国超<sup>2</sup>, 黄兆阁<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042;

2. 广东祥利科技有限公司, 广东 广州 527400)

**摘要:** 探讨了玻璃粉用量对陶瓷化聚氯乙烯 (PVC) 复合材料性能的影响。结果表明, 添加 60 份自制玻璃粉, PVC 复合材料综合性能较好, 材料硬度 (邵氏 D) 可达 41, 氧指数达到 30%。随着玻璃粉含量增大, 复合材料内部孔隙增多自支撑力改变, 在 600 °C 烧蚀 30 min 后所形成的陶瓷体成瓷效果好, 结构密实且强度高、自支撑能力强、内部孔隙少、瓷化作用明显。

**关键词:** 聚氯乙烯; 低熔点玻璃粉; 陶瓷化

**中图分类号:** TQ314.3

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1009-797X(2024)02-0042-04

**DOI:** 10.13520/j.cnki.rpte.2024.02.010

## 0 前言

人们对于防火耐火、阻燃环保材料的要求越来越高, 改性陶瓷化材料作为一种在常温下能保持原本性能, 在高温或燃烧后能够转变成结构强度高、自支撑能力强且有很好的防火耐火能力的陶瓷体材料, 在多领域得到应用, 如电线电缆的防火护套、防火涂料等。LI 等人<sup>[1]</sup>采用乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 为基体制备陶瓷化聚烯烃, 当玻璃粉: EVA: OMMT: 云母粉 = 23:55:5:17 的质量比时, 所制备的陶瓷化聚烯烃的最大的断裂伸长率能达到 79%, 拉伸强度达到 8.5 MPa, 650 °C 以上时弯曲强度可达 11.8 MPa。

聚氯乙烯是目前仅次于聚乙烯的世界前第二大通用结构塑料, 其成本低, 来源广, 并且力学性能较优, 抗张强度能达到 60 MPa<sup>[2]</sup>, 但是稳定性差, 加工性能低<sup>[3]</sup>, 可以在 PVC 基体中加入阻燃剂、稳定剂、成瓷填料等改善 PVC 复合材料的性能, 使其满足人们的需要和电线电缆的加工要求。相关研究表明<sup>[4]</sup>, 几种不同的阻燃剂与其他的助剂复配使用时, 具有很好的协同阻燃作用, 对材料的阻燃性能、力学性能等有所改善。贡玉圭等人<sup>[5]</sup>研究结果表明: 增加云母粉中含量能够显著改善硅橡胶产品的表面物理特性交联密度和硬度。赵田贵等人<sup>[6]</sup>研究表明, 适量的氧化锂 (Li<sub>2</sub>O) 和氧化锌 (ZnO), 能够有效的降低低熔点玻璃粉的始熔温度; 引入适量的氧化钠 (Na<sub>2</sub>O)、氧化硼 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 也会有效的降低玻璃粉的始熔温度, 这大大的降低了陶瓷化基体成瓷所需要的高温条件。

本文将 PVC 作为基体, 添加合适比例的成瓷填料 (云母和硼酸锌)、阻燃剂 (氢氧化镁、氢氧化铝、三氧化二锑)、助熔剂碳酸钠、偶联剂、增塑剂 DOTP 等等, 并通过改变填料和助剂的配比, 制备出陶瓷化 PVC 复合材料。实现了 PVC 材料的陶瓷化阻燃, 可以在防火耐热的同时也很好地保证了一定的结构强度和自支撑能力, 从而有效地保护了电线电缆等设施的正常使用, 使电路系统的信号不会立刻中断。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

聚氯乙烯 (S-1000), 齐鲁石化公司; DOTP, 齐鲁增塑剂股份有限公司; 硬脂酸锌 (工业级), 青岛红星化工集团自力实业有限公司; Ca-Zn 稳定剂 (CZ-1160), 江苏联盟化学有限公司; 氧化镧 (工业级), 郑州生裕化工有限公司; 绢云母 (20 μm), 安徽格锐新材料科技有限公司; 硼酸锌 (化学纯), 山东星苑锌业科技有限公司; 碳酸钠 (食品级), 青岛碱业发展有限公司; Mg(OH)<sub>2</sub> (2.1 μm), 寿光市辉煌化工股份有限公司; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (工业级), 济南金盈泰化工有限公司。

### 1.2 仪器与设备

D 型邵氏硬度计, 高铁科技股份有限公司; 电子

作者简介: 郑雨欣 (1999-), 女, 硕士研究生, 主要从事高分子材料高性能化。

收稿日期: 2022-09-29

拉力试验机, 10 kN, ZWICK 公司; 氧指数测定仪 (TTechISO4589), 泰思泰克 (苏州) 检测仪器科技有限公司; 体视显微镜 (SMZ1500), 日本尼康公司; 马弗炉 (SX<sub>2</sub>-2.5-12), 龙口市电炉厂; 压力成型机 (XLB-D), 浙江湖州东方机械有限公司; 双辊开炼机 (160B), 上海橡胶机械厂; 高速混合机 (SHR-10), 青岛德信塑料机械有限公司。

### 1.3 样品制备

自制玻璃粉: 硼酸锌与云母粉按质量比 1:1 混合均匀后取混合物 100 份, 氢氧化镁 10 份, 氧化镧 3 份和碳酸钠 2 份混匀。

基本配方, PVC 100; DOTP 50; 热稳定剂 5; PE 蜡 1; 硬脂酸锌 0.5; 硬脂酸 0.5; 自制玻璃粉用量分别为 40 份、50 份、60 份、70 份、80 份。

按配方称量后在 95 °C 高速混合机混合 20 min; 混合好的物料在 160 °C 双辊开炼机塑炼均匀下片后再在温度为 160 °C, 压力 10 MPa 的平板中预热 5 min, 排气 2 次, 加压保持 3 min 后冷压 5 min, 制备标准试片。

### 1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T1040.2—2006 规定进行, 采用 1 BA 型试样, 试验速度 100 mm/min; 硬度按照 GB/T2411—2008 标准进行, 15 s 读数; 氧指数按 GB/T 2406.2—2009 标准进行; 成瓷性, 将 90 mm×10 mm×4 mm 放在 600 °C 马弗炉中烧蚀为 30 min, 冷却至室温观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃粉用量对材料拉伸性能的影响

由图 1 发现, 随着玻璃粉含量的增加, 陶瓷化 PVC 复合材料的拉伸强度逐渐降低, 在 50~70 份之间下降幅度较缓, 整体下降趋势明显; 断裂拉伸应变随着玻璃粉含量的增加显著下降。这是因为玻璃粉是由粒径为 800 目的云母粉和硼酸锌组成的, 随着玻璃粉用量的增大, 在 PVC 基体中分散性逐渐降低, 容易团聚形成薄弱点, 导致分子间作用力降低, 从而降低了材料的拉伸强度和断裂拉伸应变。

### 2.2 玻璃粉用量对材料邵氏 D 硬度的影响

由图 2 可以看出, 随着玻璃粉用量的增加, 材料邵氏 D 硬度出现一直增大的情况, 玻璃粉含量为 90 份时, 硬度 (邵氏 D) 可达到 44。造成这种变化的原因是玻璃粉作为无机填料, 相较于作为基体的陶瓷化

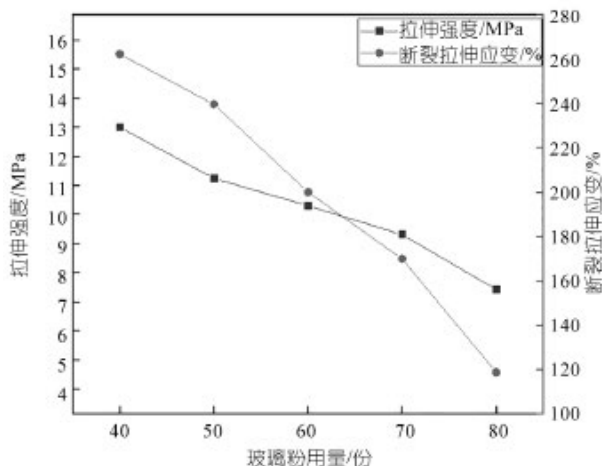


图 1 玻璃粉用量对 PVC 拉伸性能影响

PVC 材料本身就有较大的硬度, 因此添加的玻璃粉的量越多, 陶瓷化 PVC 材料的硬度越高。

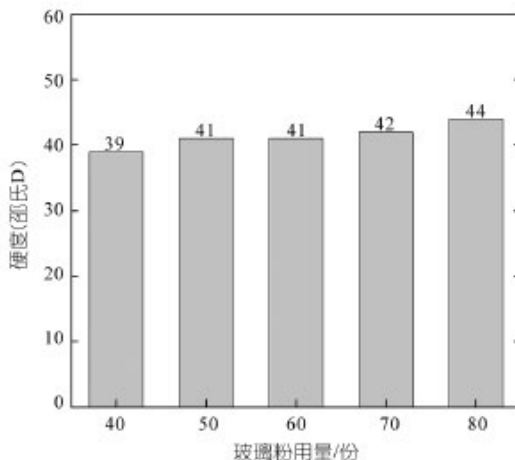


图 2 玻璃粉用量对 PVC 硬度 (邵氏 D) 影响

### 2.3 玻璃粉用量对材料极限氧指数的影响

由图 3 可以看出, 随着玻璃粉含量的增加, 极限氧指数逐渐增大, 当加入 60 份左右的低熔点玻璃粉时, 氧指数达到 30%, 这是由于玻璃粉是由硼酸锌与云母粉复配而成, 将其加入相当于加入无机阻燃剂, 能够降低复合材料中可燃物的含量, 提高阻燃效率, 复合材料的氧指数因此逐渐增大。但因为随着玻璃粉含量的增加, 在基体材料中分散性变差, 同时作为无机阻燃剂效率也较低, 所以材料的氧指数升高不大。

### 2.4 玻璃粉用量对材料成瓷性能的影响

由图 4 可以看出, 试样烧结后均形成了带有一定孔洞的致密性良好的陶瓷体层状结构, 而且不会出现塌陷的现象。这是因为在高温下 PVC 聚合物分解, 成瓷填料在玻璃粉的作用下瓷化, 形成耐高温陶瓷体层

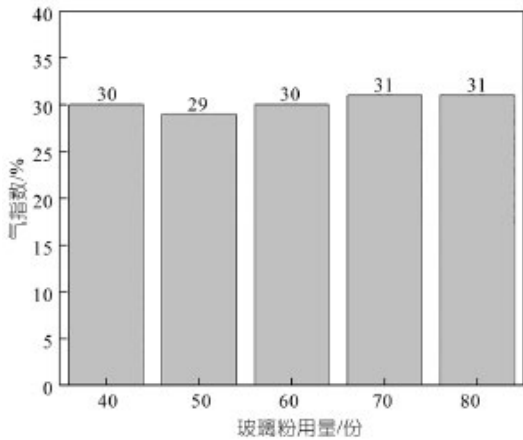


图3 玻璃粉用量对材料极限氧指数影响

状结构。随着玻璃粉的含量的增大,试样表面的平整度和光滑度越来越好,且强度越来越大,结构更加致

密,60份用量时形成的壳儿体的自支撑能力显著提高。玻璃粉作为助熔剂,在烧结过程中能够帮助复合材料在较低温度下生成液相物质,当玻璃粉过多时,材料会在烧结过程早期形成大范围液相,导致出现过多的孔洞,对材料的支撑不利。

从图5可以看出,陶瓷化材料烧结后形成的壳体内部有着大小和密度不同的孔洞,这是因为在600℃的高温下烧结30min,PVC基体发生分解形成气体溢出,冷却后形成了内部带孔洞的陶瓷体。随着玻璃粉用量的增加,在烧结早期生成液相,导致材料内部孔洞越来越小,结构显得更加密实,但实际上因为孔洞过多,在一定程度上影响了材料的自支撑力。玻璃粉用量为60份的陶瓷体孔洞清晰密实但不会过多,自支撑力好。

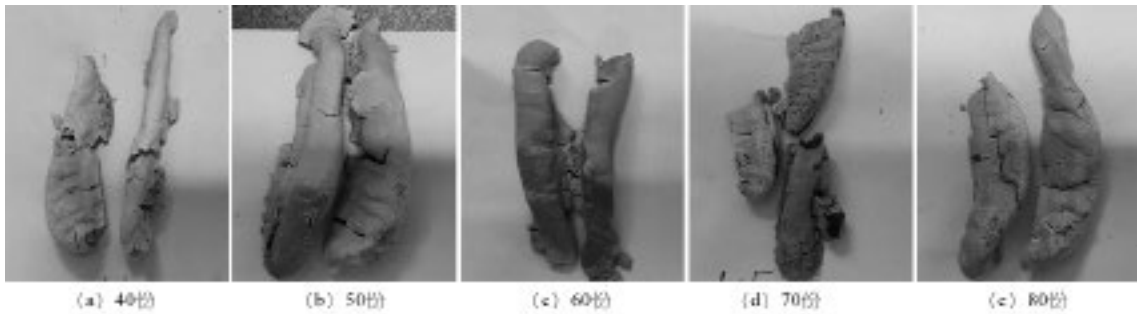


图4 不同玻璃粉用量的陶瓷化材料烧结后表面形貌

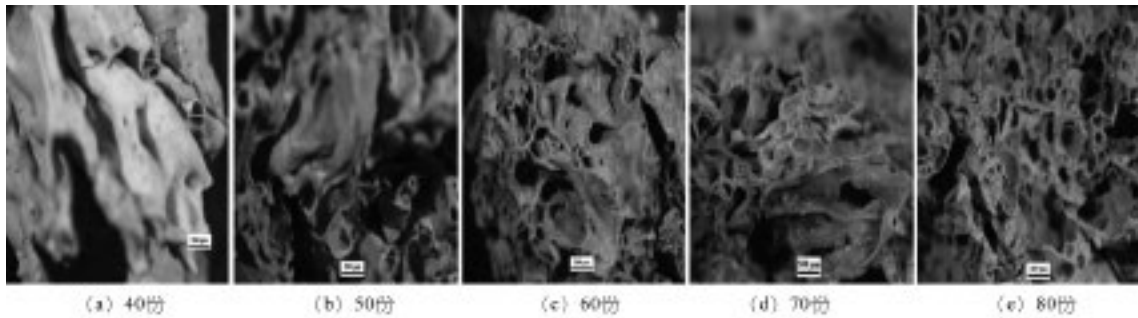


图5 不同玻璃粉用量材料断面结构照片

### 3 结论

玻璃粉的加入能有效改善PVC材料的成瓷性能和阻燃性能,且成瓷性能和阻燃性能与自制玻璃粉的含量成正比,自制玻璃粉用量为60份,在600℃烧蚀30min后所形成的陶瓷体综合性能最好。

#### 参考文献:

[1] LI Y M, DENG C, WANG Y Z. A novel high-temperature-resistant polymeric material for cables and insulated wires via the ceramization of mica-based ceramifiable EVA

composites[J]. Composites Science and Technology, 2016, 132:116-122.

[2] 秦天良. 卫生间墙地面PVC装饰卷材技术应用[J]. 科学与财富, 2013(10):218.  
 [3] 张键, 高自建, 玄成英. 国内PVC行业的生产现状及发展趋势[J]. 中国氯碱, 2021,(10):1-5+32.  
 [4] 郑康奇, 姜宏伟. 导热阻燃软质PVC的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2016,49(09):42-46.  
 [5] 贡玉圭, 吴超. 云母粉对陶瓷化耐热硅橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2017,38(04):15-17+39.  
 [6] 赵田贵, 王美兰, 徐和良. 不同助熔剂对低熔点玻璃粉始熔温度的影响[J]. 陶瓷, 2017,(08):19-22.

## Effect of glass powder on the properties of ceramic PVC composite materials

Zheng Yuxin<sup>1</sup>, Xiao Hongjie<sup>2</sup>, Liang Guochao<sup>2</sup>, Huang Zhaoge<sup>1</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, Shandong, China;  
2. Guangdong Chemlead Technology Co. LTD., Guangzhou 527400, Guangdong, China)

**Abstract:** This article explores the effect of glass powder dosage on the properties of ceramic polyvinyl chloride (PVC) composite materials. The results showed that adding 60 parts of homemade glass powder resulted in better comprehensive performance of PVC composite materials, with a material hardness (Shore D) of 41 and an oxygen index of 30%. As the content of glass powder increases, the internal pores of the composite material become more numerous, and the self-supporting force changes. The results show that the ceramic body formed after 30 minutes of ablation at 600 °C has a good ceramic forming effect, a dense and high strength structure, strong self-supporting ability, fewer internal pores, and a significant ceramic effect.

**Key words:** polyvinyl chloride; low melting point glass powder; ceramization

(R-03)

## 欧洲轮胎协会呼吁建立车内数据监管框架

The European Tire Association calls for the establishment of a regulatory framework for in-car data

目前，欧洲轮胎和橡胶制造商协会（ETRMA）再次呼吁建立欧盟范围内的车内数据访问监管框架。

这一呼吁是独立服务提供商联盟向欧盟委员会主席乌尔苏拉·冯德莱恩请愿书的一部分。该文件敦促欧盟的监管机构迅速采取行动，通过“关于获取车内数据的特定行业立法提案”。

ETRMA 秘书长 Adam McCarthy 表示，“轮胎行业已经在开发数据驱动的应用程序，为道路安全和环境性能带来实实在在的好处。然而，在缺乏欧盟框架的情况下，分散的数据共享方法可能会推迟在整个地区部署联网和自动驾驶的进程。”

ETRMA 在声明中表示，“关键是公平获取车内数据，实现产品的连续性和新商业模式的部署。”

Adam McCarthy 指出：“目前正在设计未来五年市场上的车辆。现在越来越不确定所有必要的车辆数据是否会在新车型上提供。”

ETRMA 表示，目前正在观察到车载诊断（OBD）端口正在逐步关闭，车载诊断端口是目前车辆中第三方可访问的唯一入口。

满足网络安全要求的“分层义务”进一步加剧了这种情况；遵守高风险人工智能原则；并确保对用户个人数据的保护。

ETRMA 指出，一些利益相关者建议以间接方式访问车内数据，如基于云的解决方案，作为保护车辆网络安全的一种方式。然而，该协会认为，仅间接的车内数据访问限制了 TaaS（轮胎即服务）的能力，可能扼杀所有现有和潜在的创新。

对间接访问的限制，还包括：可用的数据有限，访问主要由车辆制造商控制和监控；实时或高频数据访问不足；与驾驶员没有直接的双向通信。

关于网络安全问题，该协会表示，没有证据表明基于云的解决方案比车载本地访问更安全。

此外，欧盟标准将在独立网络安全治理的背景下确保认证和授权方的车内访问。ETRMA 建议，建立一个“强有力的欧盟法律框架”，允许访问车内数据。

ETRMA 坚持认为，欧盟还应允许流动生态系统中的所有参与者进行公平竞争，包括明确要求 OEM 作为车辆制造商和移动服务提供商的职责分离。

编自“世界橡胶展”

(R-03)