

一种空间复合材料界面粘结剂的制备与应用研究

何超金

(福建思嘉环保材料科技有限公司, 福建 福州 350024)

摘要: 本研究针对空间复合材料的界面粘结剂优化需求, 开发了一种新型 PVC 增塑糊剂。通过系统考察配方中主要组分对糊剂黏度的影响, 探究了该增塑糊剂的流变和粘结性能。研究过程中, 观察了利用不同配方糊剂制备空间复合材料后的粘丝现象, 对复合后的剥离强度进行测试, 同时利用 SEM 对聚酯纤维网布上糊后的表面微观形貌进行表征分析。结果表明: 在微悬浮法 PVC 糊树脂中加入乳液法糊树脂, 可有效提高糊剂体系黏度。当乳液法糊树脂含量在 50%, 纳米碳酸钙含量在 5~8 PHR 时, 增塑糊体系不仅初始黏度较高, 而且黏度变化相对稳定, 生产时无需加气相二氧化硅增稠。此外, 该材料还具有不粘丝、剥离强度高的使用效果。

关键词: PVC; 增塑糊剂; 黏度; 空间复合材料

中图分类号: TQ330.387

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)10-0020-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.10.005

0 引言

空间复合材料, 又称拉丝料, 是一种具有 3D 立体空心结构的软质材料。与常规夹网材料不同, 它具有三维结构, 表面两层是基布层, 中间有拉丝支撑, 两面则涂覆热塑性薄膜。该材料具有优异的物理强度、良好的气密性和尺寸稳定性, 广泛用于制备水上浆板、冲浪板、体操垫、充气帐篷等产品。

PVC 材质的空间复合材料因性价比高而在市场上得到普遍应用, 它以聚酯纤维网布作为增强骨架, 表层复合 PVC 薄膜而成。由于聚酯纤维网布与 PVC 薄膜无法直接加热粘合, 目前普遍采用 PVC 增塑糊作粘结剂层进行复合; 但空间复合材料的基布中间层有大量拉丝存在, 为避免拉丝粘结影响成品使用, 通常需在增塑糊剂体系中加入大量的气相二氧化硅 (简称气硅) 以提高黏度至 6 000 CPS 以上, 借此防止糊剂渗透基布表层引起粘丝。然而气硅添加粉尘大, 对环境及工人健康有不利影响, 给生产操作带来诸多困扰。

针对传统的糊剂配方体系黏度低、需大量添加气硅的问题, 本研究从糊树脂、填充剂两大成份对增塑糊体系黏度的影响入手, 探寻最佳组合及配比, 力求实现低成本、不加或微量添加气硅的目标。通过新糊剂配方体系进行成品复合实验, 观察拉丝粘结情况、测试剥离强度, 并利用扫描电镜表征上糊后空间聚酯

纤维网布的表面微观形貌。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC 糊树脂 (PSH-10 沈阳化工股份有限公司, P440 内蒙古君正化工有限责任公司); 增塑剂 DINP, 珠海联成化学工业有限公司; 重质碳酸钙, CC-1500, 江西广源化工有限责任公司; 纳米碳酸钙, CCR-4, 广西华纳新材料股份有限公司; 钡锌复合稳定剂, LF-1319, 江苏联盟化学有限公司; PVC 交联剂, TP-301, 广元瑞峰新材料有限公司; PVC 薄膜, 厚度 0.50 mm, 自制。

1.2 实验仪器

数字式黏度计, NDJ-8S, 上海尼润智能科技有限公司; 悬臂式电动搅拌器, LC-OES-150FR, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; 电子万能试验机, UTM6104, 深圳三思纵横科技股份有限公司; 场发射扫描电子显微镜 (SEM), SU8010, 日本日立公司;

作者简介: 何超金 (1986-), 男, 学士, 工程师, 主要从事 PVC 复合材料的技术与工艺研发工作。

基金项目: 福建省技术创新重点攻关及产业化项目 (2023G032)

平板硫化机, XH-406, 广东锡华机械有限公司。

1.3 增塑糊剂的制备

按配方称取 PVC 糊树脂、增塑剂 DINP、填充剂 CaCO_3 及液体稳定剂 LF-1319, 混合后在容器中浸泡 1.5~2 h, 高速搅拌 20 min 将糊树脂、填充剂分散均匀, 然后进行研磨得到流动性良好的 PVC 增塑糊剂。涂覆使用时, 取一定量的增塑糊剂, 添加总重量 8% 的 PVC 交联剂, 搅拌均匀备用。

1.4 空间复合材料的制备

用刮棒在聚酯纤维空间网布表面涂覆配制好的 PVC 增塑糊剂, 放入烘箱烘干, 烘箱温度 170 $^{\circ}\text{C}$, 时间 3 min; 取出后与自制的 PVC 薄膜在平板硫化机上进行层压贴合, 温度 175 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 2 MPa、时间 30 s; 冷却后得到空间复合材料。

1.5 性能测试与表征

剥离强度测试: 按照标准 ISO 2411-2017 方法进行测试, 试样的长 $\times$ 宽为 150 mm $\times$ 50 mm, 拉伸速度为 100 mm/min。SEM 分析: 对聚酯空间网布表面进行涂刮上糊处理, 观察上糊后的网布正反面的表面形貌变化。

2 结果与讨论

2.1 不同配方对增塑糊剂黏度的影响

2.1.1 不同种类糊树脂对增塑糊剂黏度的影响

如图 1 所示, 对比了两种不同厂家牌号的糊树脂对增塑糊剂黏度的变化情况。从图中可以看出: P440 的糊剂黏度在 20~60 min 内呈快速上升趋势, 且没有趋于稳定, 不适合应用于连续化生产。而 PSH-10 的糊剂初始黏度低, 增长缓慢, 在 60 min 后黏度也不到 2 500 CPS; 但黏度太低, 实际生产中需要添加大量气硅。两种糊树脂聚合方法不同, PSH-10 采用微悬浮法聚合工艺, 而 P440 采用种子浮液法聚合工艺, 实验结果表明不同聚合方法的糊树脂对糊剂黏度的影响较大。

研究表明, 采用微悬浮法生产的糊树脂具有较大的初级粒子粒径, 其比表面积相对较小, 这一特性导致其对增塑剂的吸收能力较弱。因此, 该工艺制备的 PSH-10 糊树脂体系表现出较低的初始黏度, 同时具有良好的黏度稳定性^[1]。

2.1.2 混合糊树脂对增塑糊剂黏度的影响

图 2 所示为 P440 与 PSH-10 两种糊树脂复配对

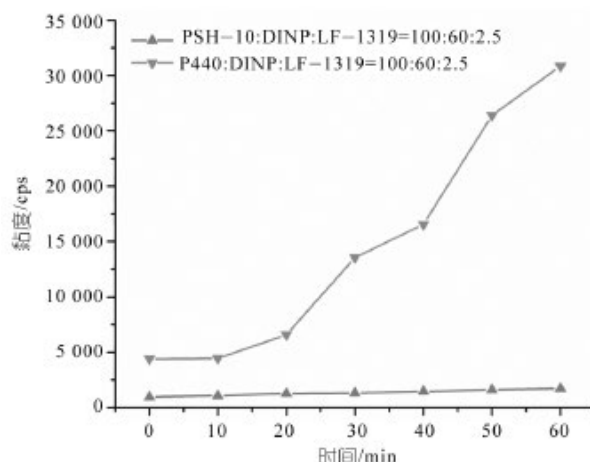


图 1 不同种类糊树脂对增塑糊剂黏度的变化情况

增塑糊剂黏度的变化情况。从图中可以看出, 四组配方糊剂黏度均有明显的增长, 但当 P440 含量高于 PSH-10 时, 40 min 后糊剂黏度增长过快, 可能导致不可控风险, 不适合连续化生产。其余 3 种 P440 糊树脂含量在 50% 以内的配方变化趋势较一致, 特别是两者比例为 1:1 时, 30~60 min 内黏度变化稳定可控, 初始黏度也仅有 4 480 cps。研究表明, P440 糊树脂对增塑糊剂有提高黏度的作用, 可选择 PSH-10 与 P440 复配的方式以调节糊剂黏度, 且 P440 糊树脂添加量在 20~50 份范围内较为合适, 可在有效降低气相二氧化硅添加量的同时实现糊剂黏度稳定可控, 有助于连续化生产。与微悬浮法树脂相比, 乳液法树脂颗粒更小, 表面多孔, 比面积更大, 对增塑剂的吸附能力更强, 导致初始黏度较高^[2]; 且乳液聚合工艺中在树脂表面会残留较多乳化剂, 增强了体系的胶体稳定性和增大颗粒流动阻力, 从而进一步提高糊剂体系的黏度^[3]。

2.1.3 碳酸钙种类对增塑糊剂黏度的影响

图 3 所示为碳酸钙对增塑糊剂黏度的影响。从图中可以看出, 配方中添加不同类型碳酸钙均可提高糊剂的黏度, 且在同样添加量 5 份的情况下, 纳米碳酸钙 CCR-4 的增粘效果优于重质碳酸钙 CC-1500。研究表明碳酸钙粒径大小对 PVC 增塑糊剂的黏度有较大影响, 添加纳米碳酸钙可得到初始黏度较高的增塑糊剂, 相较于常规增塑糊剂, 可减少增稠剂用量, 并起到一定降本作用。这是由于纳米钙酸钙的比表面积大, 与 PVC 树脂及增塑剂间产生更强的物理吸附与分子链缠结作用; 同时纳米颗粒在增塑糊中均匀分散后, 通过“空间位阻效应”形成三维网络结构, 显著限制体

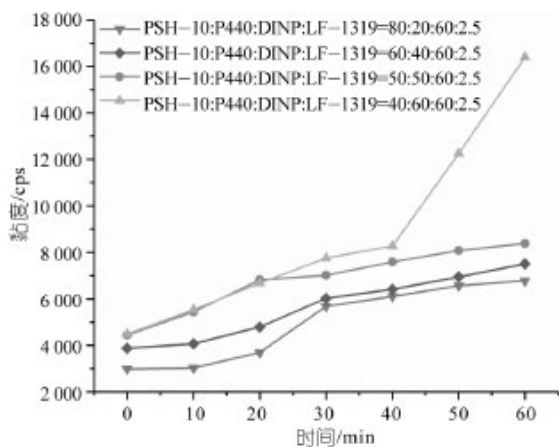


图2 不同比例的混合树脂对增塑剂黏度的变化情况

系流动,从而实现更高效的增稠效果^[4]。

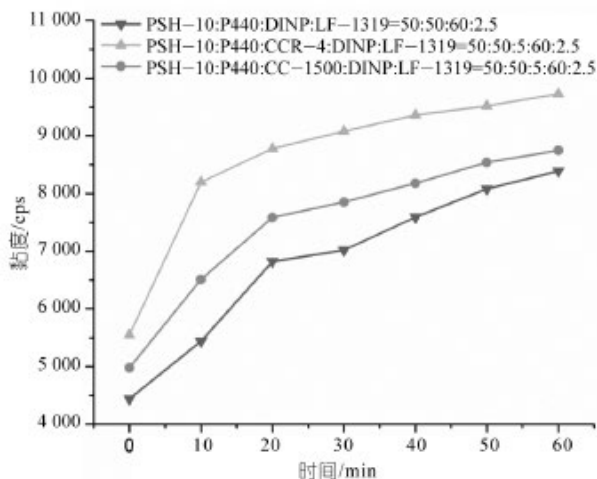


图3 碳酸钙对增塑剂黏度的变化情况

2.1.4 纳米碳酸钙含量对增塑剂黏度的影响

图4为不同的纳米碳酸钙含量对增塑剂黏度的影响。从图中可以看出,添加5或8份的纳米碳酸钙对体系黏度的影响相近,二者上升幅度均较稳定;但添加10份时,糊剂体系黏度上升很快,黏度的急剧变化不利于连续化生产。这表明在增塑剂体系中,过高的纳米碳酸钙含量会导致团聚-分散平衡被打破,致使具有极高表面能的纳米碳酸钙通过范德华力或氢键作用形成团聚体,从而破坏体系均匀性并导致黏度快速上升^[5]。因此,在本项目中纳米碳酸钙的添加可有效提高糊剂初始黏度(5 000~10 000 CPS),且添加量以5~8份为宜,过高则存在不可控的生产风险。

2.2 空间复合材料的粘丝效果及剥离强度性能分析

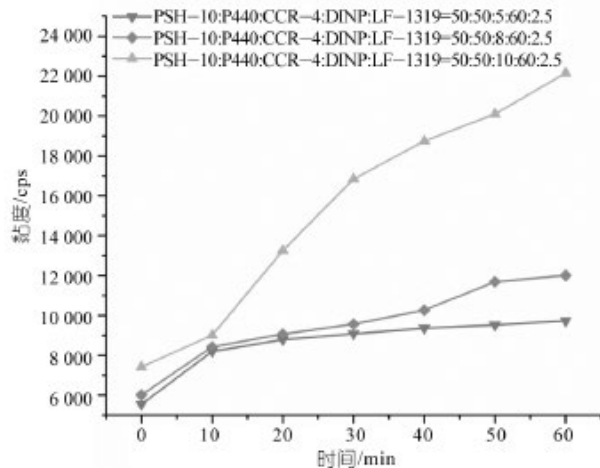


图4 纳米碳酸钙含量对增塑剂黏度的变化情况

表1 空间复合材料的界面粘结剂配方

编号	PSH-10 /份	P440 /份	DINP /份	纳米碳酸钙 /份	LF-1319/ 份	TP-301/%
A	100	0	60	0	2.5	8
B	50	50	60	5	2.5	8

对表1的两种配方进行测试,取市面常见的经编拉丝网布,表面组织500D×500D×16×23,表层涂刮增塑剂,上糊量控制在180~200 gsm,按空间复合材料的制备方法实验压片出2种样品,分别对样品测试剥离强度,及观察中间拉丝粘连情况。结果见下表2:

表2 两种配方的复合效果

配方	增塑剂黏度 /CPS	粘丝情况	剥离强度 /[N·(5 cm) ⁻¹]
A	1 800	严重粘丝	146
B	7 300	不粘丝	137

从表2可以看出,虽然A组配方纯PSH-10糊剂体系剥离强度更高,但存在严重粘丝问题,实际无法正常生产成品,需要加入大量的气硅才能应用。而B组配方PSH-10与P440复配组成的糊剂体系,尽管剥离强度稍低,但也达到137 N/5 cm,满足即时剥离强度大于125 N/5 cm的标准;同时不粘丝,不用加气硅,整体应用效果优于A组配方。

2.3 涂覆糊剂的聚酯纤维空间网布表面形貌分析

根据2.2实验,取两种涂覆糊剂未贴膜的空间网布做扫描电镜,表面形貌变化如图5所示。从图中可以看出,空间网布涂覆两种不同的糊剂配方后的表面形貌差异,两种基布外侧(正面)效果基本一致,都是糊剂均匀覆盖;但基布内侧(反面,有拉丝部位)可以明显看到不同,配方A表面可以看到纤维被糊剂大量包覆,表明有较多的糊剂渗透到基布内侧;而配方B表面纤维轮廓清晰,仅有少量糊剂包覆纤维的痕

迹,表明基本没有糊剂渗透。研究结果进一步表明配方中加入 P440 糊树脂和纳米碳酸钙后,有效提高糊

剂黏度,减少糊剂的渗透,从而避免拉丝粘结。

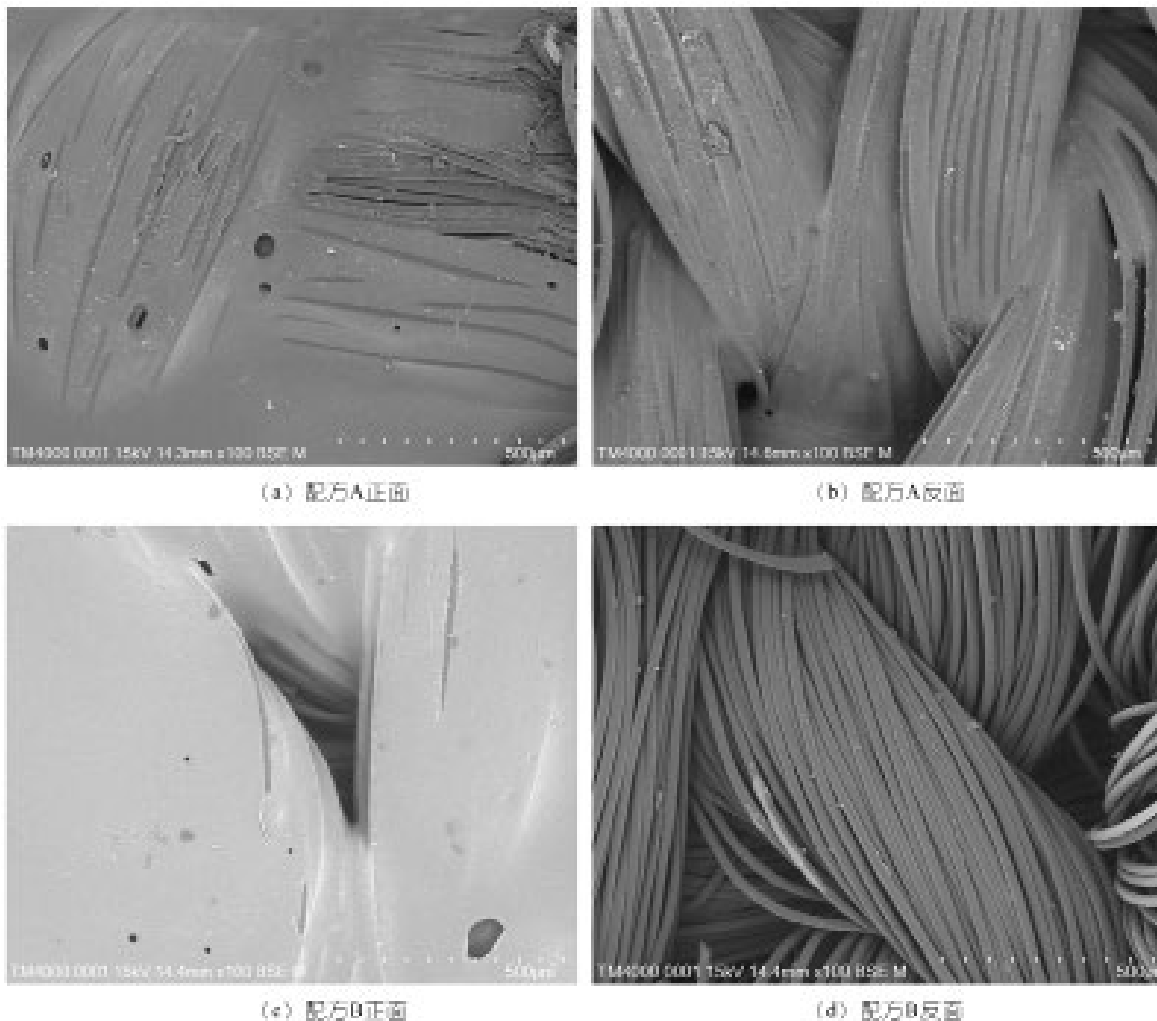


图 5 涂覆不同配方糊剂的空间网布表面形貌对比

3 结论

(1) 乳液法 PVC 糊树脂与微悬浮法糊树脂复配,可有效提高增塑糊剂的初始黏度;且配方中比例不超过 50% 时,增塑糊剂的黏度变化相对稳定。

(2) 同等重量份数条件下,添加纳米碳酸钙对提高糊剂的黏度效果优于重质碳酸钙。

(3) 在本项目中,最理想的增塑糊剂配方比例是 PSH-10:P440:CCR-4:LF-1319=50:50:5-8:2.5;按此配方制备的糊剂初始糊剂黏度较高,且黏度变化相对稳定,可大幅减少气硅的用量;制备的空间复合材料剥离强度满足要求,不拉丝,综合性能优异。

(4) 高黏度的增塑糊剂涂覆空间网布,糊剂更不

容易渗透基布,贴合后更不易引起拉丝。

参考文献:

- [1] 蒋石生.一种浸渍用 PVC 增塑糊的制备与应用研究[J].化学工程与装备,2011,(12):59-61.
- [2] 吉玉碧,谭红,张敏敏,等.颗粒形态对 PVC 增塑糊黏度的影响[J].高分子材料科学与工程,2011,27(04):40-43.
- [3] 朱晓静,马欣.乳化剂用量对 PVC 糊树脂性能的影响[J].聚氯乙烯,2019,47(07):5-7.
- [4] 邹海魁,陈建峰,刘润静,等.纳米 CaCO_3 -PVC 增塑糊流变性能的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2002,(03):5-8.
- [5] 刘文静,王德玉,王兴元,等.纳米 CaCO_3 改性 PVC 糊及其软制品力学性能研究[J].塑料助剂,2010,(04):41-43.

Preparation and application study of an interfacial binder for space composites

He Chaojin

(Fujian Sijiatex Environmental Protection Material Technology Co., Ltd, Fuzhou350024, Fujian, China)

Abstract: In this study, a new PVC plasticizing paste was developed to address the need for optimization of interfacial binders for space composites. The rheological and bonding properties of the plasticized paste were investigated by systematically examining the effects of the main components of the formulation on the viscosity of the paste. In the course of the study, the phenomenon of sticky filaments after the preparation of spatial composites using different formulated pastes was observed, the peel strength of the composites was tested, and the surface micromorphology of the polyester fiber mesh after the paste was applied was also characterized and analyzed using SEM. The results show that the viscosity of the paste system can be effectively improved by adding the emulsion method paste resin to the micro-suspension method PVC paste resin. When the content of emulsion paste resin is 50% and the content of nano calcium carbonate is 5~8 PHR, the plasticized paste system not only has a high initial viscosity, but also the viscosity change is relatively stable, and there is no need to add fumed silica for thickening during production. In addition, the material also has the use effect of non-stick silk and high peel strength.

Key words: PVC; plasticizing paste; viscosity; space composites

(R-03)

圣奥开发高端橡胶防老剂关键原材料甲基异戊基酮

Sennics develops methyl isopentyl ketone, a key raw material for high-end rubber antioxidants

2025 年 9 月 1 日，圣奥化学发布高端橡胶防老剂关键原材料甲基异戊基酮 (MIAK)。该产品采用自主研发的领先工艺，不仅有助于圣奥化学橡胶添加剂业务延链补链，也填补了国内行业相关产品空白，将进一步增强化工新材料产业链供应链韧性。

MIAK 具有良好的溶剂属性以及低密度、低挥发速度、易生物降解等特性，可用于生产高端橡胶防老剂、环保油漆涂料、数字印刷油墨等。圣奥化学于 2020 年 3 月成立项目组，确立合成 MIAK 的工艺路线。经过数年研发创新，技术团队突破新型催化剂研制、反应工艺流程优化、过程技术强化和复杂组分分离提纯四大技术难题，成功开发出 MIAK 合成工艺，并于 2023 年实现 MIAK 连续稳定生产，2024 年推进工业化扩产，2025 年首期 3 000 t/年 MIAK 产能落地。

圣奥化学将绿色理念融入 MIAK 生产全链条，通过全方位升级技术体系，打磨“反应温和、本质安全、低耗少排”的绿色生产工艺，实现原料绿色化，“三废”近零排放。目前，圣奥化学针对该技术工艺已提交发明专利申请 3 项、实用新型专利申请 2 项，制定发布 Q/AS971-2022《甲基异戊基甲酮》企业标准，并受中国石油和化学工业联合会委托，牵头起草《工业用甲基异戊基甲酮》团体标准。

圣奥化学宣布，MIAK 的共线产品甲基正戊基酮 (MAK) 将于 2026 年投产。MAK 是一种无色且具有香味的稳定液体，具有高溶剂活性、低蒸发速率、低表面张力和高沸点等特征，作为溶剂可用于涂料、油墨、清洁剂、制药工业等领域。

圣奥化学 供稿

(R-03)