

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.003

PVC/中空二氧化硅原位聚合树脂的制备及性能

赵中华¹, 许聪², 杨健², 刘招², 陈凯^{2,3,4}, 丁国军^{1,2}, 王贺云^{2,3,4}, 于二雷^{1,2,3,4}, 黄东¹

(1. 新疆天创科技有限责任公司, 新疆石河子 832003; 2. 石河子大学化学化工学院, 新疆石河子 832003;
3. 新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆石河子 832003; 4. 新疆兵团材料化工工程技术研究中心, 新疆石河子 832003)

摘要: 聚氯乙烯(PVC)具有耐油、耐腐蚀、化学稳定性好等优点,在整个电线电缆行业中占有很大比例。然而,由于PVC冲击强度低、介电损耗较高等缺陷,使其应用受到限制。为解决这些问题,将经乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂(VTES)表面改性的中空二氧化硅纳米颗粒(HNs)与氯乙烯进行原位悬浮聚合,合成PVC/HNs树脂,然后加入稳定剂和润滑剂制备复合材料。使用改性HNs增强PVC复合材料的介电性能和力学性能等,并探究改性HNs添加量对复合材料性能的影响。结果表明:随着改性HNs纳米颗粒添加量的增加,在不影响PVC复合材料介电常数的情况下,PVC/HNs复合材料介电损耗在HNs质量分数为3%时达到最低,为0.053。此外,随着改性HNs添加量的增加,PVC/HNs复合材料的体积电阻率先增大后减小,HNs质量分数为3%时,体积电阻率最大,为 $2.9 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ 。从力学性能的变化来看,随着改性HNs添加量的增加,冲击强度先增大后减小,HNs质量分数为1%时,PVC/HNs复合材料的冲击强度最大,为2.8 kJ/m²,且拉伸强度高于53 MPa。差示扫描量热分析表明,改性HNs可以提高PVC的热稳定性,玻璃化转变温度从79.5 °C提升至89.3 °C,提升了近10 °C。综上所述,VTES改性HNs可以有效改善PVC的电绝缘性、冲击强度以及热稳定性。

关键词: 聚氯乙烯; 乙烯基硅烷偶联剂; 中空二氧化硅纳米颗粒; 介电性能; 力学性能

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0017-09

Preparation and properties of hollow silica/PVC in-situ polymerization resin

ZHAO Zhonghua¹, XU Cong², YANG Jian², LIU Zhao², CHEN Kai^{2,3,4},
DING Guojun^{1,2}, WANG Heyun^{2,3,4}, YU Erlei^{1,2,3,4}, HUANG Dong¹

(1. Xinjiang Tianchuang Technology Co., Ltd., Shihezi 832003, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China; 3. Key Laboratory of Green Chemical Process of Xinjiang Corps, Shihezi 832003, China;
4. Engineering Research Center of Materials and Chemical Engineering of Xinjiang Construction Corps, Shihezi 832003, China)

Abstract: PVC has the advantages of oil resistance, corrosion resistance, and good chemical stability, and accounts for a large proportion of applications in the entire wire and cable industry. However, due to the defects of polyvinyl chloride such as low impact strength and high dielectric loss, its application is limited. Therefore, in order to solve these problems, PVC/HNs resins were synthesized by in-situ suspension polymerization with the hollow silica nanoparticles (HNs) modified by vinyl triethoxysilane coupling agent (VTES) and vinyl chloride, then the stabilizers and lubricants were added into the resins to prepare composites. The dielectric properties and mechanical properties of polyvinyl chloride (PVC) composites were enhanced by modified HN nanoparticles, and the effects of modified HN nanoparticles on their properties were explored. The results show that with the increase of the addition amount of modified HN nanoparticles, the dielectric loss of the PVC/HNs composites reaches the lowest at 3 wt% without affecting the dielectric constant of the PVC composites, which is 0.053; Volume resistivity of PVC/HNs composites first increases and then decreases, which is $2.9 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ when mass fraction of 3% is added. From the perspective of mechanical properties, with the increase of modified HN nanoparticles, the impact strength first increases and then decreases, which is the highest at a 1% mass fraction, which is

基金项目: 兵团重大项目(2024AA006), 中央引导地方项目(2025YD002)

通信作者: 王贺云, 教授, 主要从事功能PVC材料聚合和应用研究

收稿日期: 2025-09-01

引用格式: 赵中华, 许聪, 杨健, 等. PVC/中空二氧化硅原位聚合树脂的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11): 17-25.

ZHAO Zhonghua, XU Cong, YANG Jian, et al. Preparation and properties of hollow silica/PVC in-situ polymerization resin[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 17-25.

2.8 kJ/m², and the tensile strength is higher than 53 MPa. DSC test results show that the modified HNs improve the thermal stability of PVC molecular chains, and the glass transition temperature increases from 79.5 °C to 89.3 °C, an increase of 10 °C. In summary, VTES modified HNs can effectively improve the volume resistivity, impact strength and thermal stability of PVC.

Keywords : polyvinyl chloride ; vinyl silicane coupling agent ; hollow silica nanoparticles ; dielectric property ; mechanical property

聚氯乙烯(PVC)作为全球第二大通用合成树脂^[1-2],基于其卓越的电气性能、耐腐蚀性能及阻燃性能,广泛应用于电子封装、通讯工程、电缆外皮建筑、包装、化学设备^[3-6]等领域。PVC树脂原料来源广泛、制备工艺与加工工艺成熟,价格低廉,且综合力学性能优异,阻燃、电绝缘性好、耐化学腐蚀,在工业生产与生活中应用广泛,但其热稳定性能相对较低^[7-9]。PVC分子链在较低温度条件下易发生氯化氢(HCl)脱除反应,此过程会进一步在PVC分子链内部诱发热不稳定结构,或直接形成带有结构缺陷的聚合物分子链片段^[10],导致PVC最高连续使用温度仅为60~70 °C,极大限制了其应用领域^[11]。同时,其分子链中大量的极性基团导致介电常数和介电损耗较高,易引发空间电荷集中、发热、绝缘性能劣化及信号衰减等问题,使其使用寿命降低,并在一定程度上限制其应用。为改善PVC性能,通常向PVC中添加填料,并采用反应性原位聚合的方式来改善填料与PVC基体之间的相容性和分散性。

PVC常用的填料类型涵盖无机填料(SiO₂, CaCO₃等)^[12-13]与有机填料(玻璃纤维、纤维素等)^[14]。与微米级粒子相比,纳米粒子具备较大比表面积,能够有效转移聚合物基体所承受的外界应力,而且即便添加量较少,也能让聚合物的力学性能得到显著提升^[15]。其中,纳米SiO₂不仅拥有出色的物理与化学特性(高强度、高硬度、优良的耐热性及抗氧化性等),还具备纳米粒子独有的二次功能特性(比表面积大、比表面能高等),其中,中空SiO₂纳米颗粒(HNs)凭借更高的比表面积、更低的密度以及携带较多的空气,可以有效改善复合材料的介电损耗和体积电阻率等。然而,纳米颗粒具有较大的表面积与较高的表面能,处于能量不稳定状态,易发生团聚,造成PVC的介电性能、力学性能等性能变差,因此改性纳米颗粒以提升其分散性和相容性至关重要^[16]。张国平等^[17]采用氨基硅烷偶联剂(GAS)对SiO₂开展表面改性处理,然后将改性SiO₂与PVC熔融共混制备出复合材料,其研究发现,当改性SiO₂质量分数为1.0%时,复合材料的拉伸强度、弯曲强

度和断裂伸长率分别达到49.33, 92.67 MPa和187.34%。田爱娟等^[18]采用原位聚合方法,借助表面经修饰后带有不同基团的DNS-2, RNS-D两种型号纳米SiO₂与氯乙烯聚合制备出纳米SiO₂/PVC改性树脂, RNS-D/PVC改性树脂在RNS-D质量分数为0.1%时,缺口冲击强度的提升幅度最为显著。

基于此,笔者通过将经乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂(VTES)表面改性的HNs与氯乙烯进行原位悬浮聚合制备PVC/HNs复合材料。针对复合材料的介电性能、体积电阻率、力学性能等进行一系列测试表征,探讨HNs添加量对其性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氯乙烯:聚合级,新疆天辰化工有限公司;
纯水:新疆天辰化工有限公司;
乙醇:AR,天津市盛奥化学试剂有限公司;
VTES、硅酸四乙酯(TEOS)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP):AR,上海Macklin公司;
氨水:天津国药集团化学试剂有限公司
碳酸氢铵:AR,天津国药集团化学试剂有限公司;
聚乙烯醇(PVA 1):7524,中国台湾台昌树脂企业股份有限公司;
聚乙烯醇(PVA 2):7507P,中国台湾台昌树脂企业股份有限公司;
羟丙基甲基纤维素(HPMC):山东瑞泰化工有限公司;
过氧化新癸酸异丙苯酯(TX-99):天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司;
过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)(EHP):W-50,天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司;
有机锡稳定剂:181G,云南锡业有限公司;
硬脂酸润滑剂:1801,上海倍特化工有限公司;
增塑剂DOP:AR,天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

5 L高压聚合釜:瑞士Büchi AG公司;

恒温器:Ministat 240,德国Huber公司;

双辊开炼机:ZG-160,正工机电设备科技有限公司;

平板硫化仪:YJ-LH22B,东莞市仪通检测设备有限公司;

万能制样机:东莞市仪通检测设备有限公司;

电子天平:BSA224S,德国Sartorius集团;

干燥箱:DZF-1,北京市永光明医疗仪器厂;

电热鼓风干燥箱:DHG-9246A,上海精宏实验设备有限公司;

油浴锅:DF-101S,上海锦赋实验仪器设备有限公司;

磁力加热搅拌器:IKA RCT,上海肯强仪器有限公司;

循环水泵:SC50-E-1250S,深圳市中科机电有限公司;

离心机:TG18G-II,湖南凯达科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Bruker Vertex 70,德国Bruker公司;

高绝缘电阻测量仪:ZC36,上海安标电子有限公司;

阻抗分析仪:德国Bruker公司;

万能拉伸试验机:INSTRON 3366,美国Instron公司;

常温凝胶色谱仪:ALLIANCF2695,美国沃特世(Waters)公司;

塑胶冲击试验机:GT-7045-MDL,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6490LV,日本电子株式会社;

透射电子显微镜(TEM):Tecnai G2 F20,美国FEI公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Netzsch DSC-200F3,德国Netzsch集团;

热重(TG)分析仪:Netzsch STA 449F3,德国Netzsch集团。

1.3 试样制备

1.3.1 聚苯乙烯(PS)模板乳液制备

在45 mL H₂O中加入5 mL纯化苯乙烯单体和0.75 PVP,于三口烧瓶中室温搅拌30 min。升温至80 °C后,边搅拌边逐滴滴加12 mL的过硫酸铵溶液

(含0.2 g过硫酸铵),持续搅拌反应9 h,得到白色PS模板乳液。

1.3.2 HNs颗粒制备及表面改性

在1 L三口烧瓶中加入30 mL上述PS乳液,6 mL氨水、600 mL无水乙醇,充分搅拌,升温至70 °C并保持,逐滴滴加50 mL TEOS。持续搅拌反应12 h,得到SiO₂包覆PS复合微球。将样品离心分离,所得固体用无水乙醇洗涤三次,80 °C干燥24 h,最后于800 °C煅烧3 h,得到HNs颗粒。

在1 L三颈烧瓶中加入15 g HNs、300 mL无水乙醇、30 mL纯水和30 mL VTES。常温搅拌30 min后,加入30 mL氨水,升温至50 °C后持续搅拌反应3 h。然后过滤,用无水乙醇洗涤3次,50 °C下干燥24 h,得到VTES表面改性HNs。

1.3.3 PVC及PVC/HNs树脂制备

在5 L不锈钢高压釜(含双层三叶桨)中进行氯乙烯的悬浮聚合。首先,通入氮气排出高压釜内空气,至少三次,以降低高压釜中的残氧浓度。随后,使用真空泵抽走高压釜中的气体,至压力为-0.6 MPa;启动搅拌系统,转速为300 r/min。启动加料系统,依次加入去离子水、质量分数0.1%复合分散剂(PVA1,PVA2,HPMC质量比2:1:0.7)、1 g碳酸氢铵缓冲溶液、质量分数0.12%复合引发剂(TX-99,EHP质量比1.3:1)到高压釜中。再次抽真空5 min进行二次除氧。启动搅拌系统,将1 kg氯乙烯单体快速加入到高压反应釜中。将转速提高至1 000 r/min,室温混合30 min,启动温度控制系统,升高温度,使温度保持在57.5±0.2 °C。当压力降为0.2 MPa时,聚合反应完成。通过离心去除残留的氯乙烯单体,所得PVC树脂在50 °C下干燥24 h。之后按照同样的方法,在进料的同时加入质量分数1%,3%和6%的改性HNs,合成PVC/HNs-1%树脂、PVC/HNs-3%树脂、PVC/HNs-6%树脂。

1.3.4 PVC及PVC/HNs复合材料的制备

向上述PVC及PVC/HNs树脂中添加有机锡稳定剂、硬脂酸润滑剂,各样品中添加剂用量见表1,用高速混合器在80 °C下混合10 min,转速为150 r/min。随后,将混合物在双辊开炼机上于160 °C,35 r/min下炼塑5 min,将树脂炼塑成片。将所得片材裁剪称重,放入模具在160 °C,15 MPa下进行热压5 min,热压结束后立即进行冷压定型。

表1 PVC 及 PVC/HNs 复合材料配方
Tab. 1 Formulations of PVC and PVC/HNs composites

phr			
Samples	Resins	Organotin stabilizers	Stearic acid lubricant
PVC	PVC resin	3	0.6
PVC/HNs-1%	PVC/HNs-1% resin	3	0.6
PVC/HNs-3%	PVC/HNs-3% resin	3	0.6
PVC/HNs-6%	PVC/HNs-6% resin	3	0.6

1.4 测试与表征

SEM 分析:将样品放入液氮中进行冷冻脆断,样品经喷金处理后用 SEM 观察颗粒内部的初级粒子聚集情况和断面的情况。

TEM 分析:将干燥好的 HN_s 颗粒分散到无水乙醇中,超声 5 min,之后用滴管将液体滴到铜网上(覆膜面),待干燥后进行测试。

FTIR 测试:测试范围为 4 000~400 cm⁻¹。

DSC 测试:N₂ 氛围,升温至 240 °C,降温至 25 °C 后,再次升温至 240 °C,升温速率设定为 10 °C/min。

TG 测试:N₂ 氛围,升温范围 20~800 °C,升温速率设为 10 °C/min。

介电性能测试:将复合材料裁剪为 12 mm×12 mm×2 mm 的矩形小块,上下均匀涂覆银漆,在烘箱中 50 °C 烘干 1 h。在相对介电常数的测试过程中,所获取的数值为电极中间纳米复合材料的电容值,而相对介电常数的计算公式见式(1)。

$$\epsilon_r = (C \cdot d) / (\epsilon_0 \cdot S) \quad (1)$$

式中:ε_r为相对介电常数;C为电容,单位F;d为平行板之间的距离,即电介质材料的厚度,单位m;ε₀为真空介电常数,取值 8.854×10⁻¹² F/m;S为平行板的面积,单位m²。

体积电阻率测试:将机器预热 30 min,将复合材料裁剪成矩形(12 mm×12 mm×2 mm),随后放入电阻箱中进行测试,测试时间 1 min,电压 500 V。调节倍率旋钮至指针指示中间位置,读数并记录,最后结果为读数×0.5×106.9。

电导率测试:根据 GB/T 2915-2013,称取(2.00±0.01) g 树脂样品,用高纯水润湿锥形瓶,加入试样和 5.0 mL 异丙醇润湿树脂,加入(100±1) mL 高纯水,在电炉上加热至沸腾后保持 5 分钟,冷却至(23±1) °C,待树脂沉降。将电导电极浸入上层清液,静置 30 秒后读取水萃取液的电导率值(K₁),用相同步骤测量仅含 5.0 mL 异丙醇和 100 mL 高纯水的空白溶液电导率(K₀)。单位质量树脂的电导率(K)计算

见式(2)。

$$K = (K_1 - K_0) / m \quad (2)$$

式中:K为单位质量树脂的电导率,单位 μS/(cm·g);K₁,K₀分别为萃取液和空白水电导率,单位 μS/cm;m为试样质量,单位g。

拉伸性能测试:根据 ASTM D638-2003,通过电子万能试验机测定复合材料的拉伸性能,拉伸速率为 10 mm/min。

冲击强度的测定:根据 GB/T 1043.1-2008,通过塑胶冲击试验机测定。

PVC 树脂分子量测定:分子量采用凝胶渗透色谱测试,称取 7.5 mg 的样品于 25 mL 的样品瓶中,加入 5 mL 色谱级四氢呋喃进行溶解,放置 24 h 溶解完全后过有机滤膜待用。在凝胶渗透色谱仪上,以四氢呋喃为流动相,在温度为 25 °C、流速为 1 mL/min 的条件下对样品进行测定。根据样品在凝胶柱的停留时间不同,对比分析分子量的大小。

2 结果与讨论

2.1 HN_s 的微观形貌和结构

HN_s 的 TEM 照片如图 1a 所示,HN_s 呈现典型的覆盆子状形貌,其结构由直径约 10 nm 的 SiO₂ 微球通过自组装聚集构成,形成平均直径约 200 nm 的单分散空心微球,且纳米颗粒分散均匀,无显著团聚现象。随后使用激光粒度仪对其进行测量,结果表明 HN_s 的平均粒径为 235 nm。HN_s 的 FTIR 谱图如图 1b 所示。图 1b 同时列出运用 VTES 对 HN_s

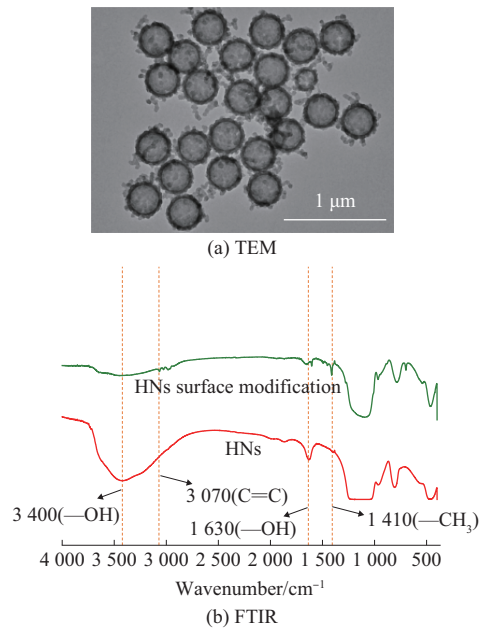


图1 HN_s 的微观形貌和结构表征

Fig. 1 Microscopic morphology and structural characterization of HN_s

开展表面改性处理后得到的改性HNs的谱图。在 $3\,070\text{ cm}^{-1}$ 附近出现碳碳双键上氢的伸缩振动峰;在 $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 附近出现甲基中氢的弯曲振动峰;在 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 附近羟基的弯曲振动峰和在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近羟基的伸缩振动峰有明显减弱,结果证明表面改性成功。

HNs的接枝率(R)可以通过式(3)计算。表面改性后HNs的接枝率为30%。

$$R=(m_2-m_1)/m_1\times 100\% \quad (3)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为接枝前、后HNs的质量。

2.2 HNs的添加量对PVC悬浮聚合过程的影响

2.2.1 PVC及PVC/HNs树脂的FTIR分析

PVC/HNs树脂的红外光谱如图2所示。各组分均在 $2\,970\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 附近出现亚甲基氢的伸缩振动峰,在 691 cm^{-1} 和 618 cm^{-1} 附近出现碳氯键的伸缩振动峰,这些现象证明了PVC的存在。纯PVC树脂在 $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰是烯丙氯基结构中 $\text{C}=\text{C}$ 的振动峰,中空粒子的添加有效减少了PVC悬浮聚合中烯丙基结构的出现,提高了PVC悬浮聚合质量。 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 附近 $\text{Si}-\text{O}$ 键吸收峰不明显,可能是被 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动峰($1\,099\sim 1\,064\text{ cm}^{-1}$)覆盖。

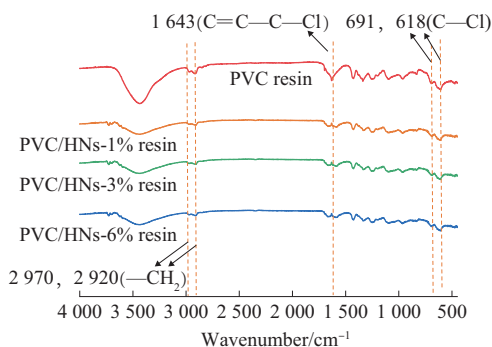


图2 PVC及PVC/HNs树脂的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of PVC and PVC/HNs resin

2.2.2 PVC/HNs树脂及其复合材料的SEM分析

PVC及PVC/HNs树脂的SEM照片如图3所示,其分子量和初级粒子参数见表2。随HNs添加量的增加,分子量先增加后减少,在HNs质量分数为3%时,分子量最高为70 110,纯PVC最低为67 725;粒子半径从纯PVC的 $110\text{ }\mu\text{m}$ 提升至质量分数为3%时的 $130\text{ }\mu\text{m}$;粒径分布从纯PVC的1.53提升至质量分数为3%时的1.68。结果表明,HNs颗粒的加入未阻碍初级粒子的生长与并聚,树脂颗粒半径稍大于纯PVC。且分子量、初级粒子数目和尺寸无显著

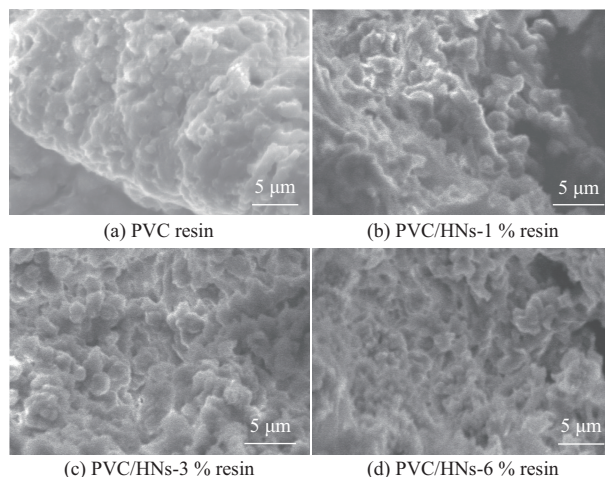


图3 PVC及PVC/HNs树脂的SEM照片

Fig. 3 SEM photos of PVC and PVC/HNs resins

表2 PVC及PVC/HNs树脂的分子量和初级粒子参数

Tab. 2 Molecular weight and primary particle parameters of PVC and PVC/HNs resin

Samples	Number-average molecular weight	Radius / μm	Particle size distribution
PVC resin	67 725	110	1.53
PVC/HNs-1% resin	69 440	127	1.64
PVC/HNs-3% resin	70 110	130	1.68
PVC/HNs-6% resin	68 031	130	1.67

变化,证明HNs颗粒的加入对氯乙烯的聚合影响较小。

PVC及PVC/HNs复合材料断面的SEM照片如图4所示。随着HNs添加量的增加,断面银纹增多,表示材料的韧性增加,在添加的质量分数为3%时效果最好,继续添加则因HNs团聚导致银纹减少,韧性下降。断面观察显示,分散相HNs的粒径在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右且数量有限,表明掺入到PVC树脂的聚合

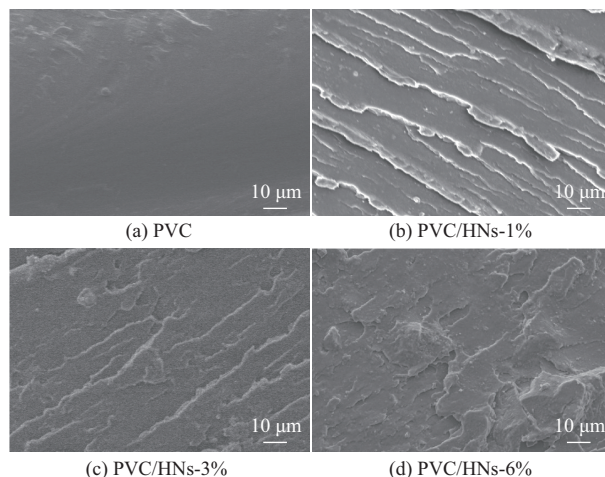


图4 PVC及PVC/HNs复合材料断面SEM照片

Fig. 4 Cross-section SEM photos of PVC and PVC/HNs composites

体系中的HNs含量较少^[19-21]。

2.3 HNs的添加量对PVC复合材料介电性能的影响

电导率可以判断在交流电场下电荷流动的能力。PVC作为非晶态的线性极性高分子,由于氯元素的存在,展现出强烈的分子间相互作用,这使得PVC具有较高的耐电压和绝缘电阻^[22]。对于PVC/HNs复合材料,其电导率主要源于交变电场激发的界面电荷。因此界面性能对电导率起着决定性作用。

PVC及PVC/HNs复合材料的电导率如图5a所示。在添加的HNs质量分数为3%时,复合材料的电导率最小,为 3.38×10^{-11} S/cm。结果表明,HNs的添加对复合材料电导率的降低不明显,原因在于HNs的比表面积较小,经偶联剂改性后,在低添加量(质量分数1%)下,改性HNs与PVC树脂缠结不足,无法有效限制偶极子在交变电场下的转动,导致电导率上升;在高添加量(质量分数为6%)下,HNs大规模团聚劣化界面性能,同样无法有效限制

偶极子在交变电场下的转动,导致电导率上升。在添加的HNs质量分数为3%时,HNs上面的双键与氯乙烯单体共聚形成有效的高分子链的缠结,在界面性能劣化较小的情况下,HNs阻碍了偶极子的转动,导致电导率较纯PVC有小幅度下降。

PVC/HNs树脂的介电性能如图5b所示。在50 Hz下,在添加HNs后PVC/HNs复合材料的介电常数变化不显著(稳定在20左右),介电常数主要与低介电填料中的空气含量有关。原因主要归结于进入原位聚合体系的中空粒子较少,所携带的空气不足,或者HNs本身携带的空气量不够,导致介电常数基本不变。在添加HNs后,介电损耗($\tan\delta$)产生波动。这个波动趋势与复合材料的电导率的变化趋势相同。说明在50 Hz下,介电损耗以电导损耗为主且与电导率正相关。在添加的HNs质量分数为3%时,PVC/HNs复合材料的介电损耗为0.053,界面载流子密度降低导致电导率下降,降低了电导损耗,从而使整体的介电损耗明显降低。

2.4 HNs的添加量对PVC复合材料体积电阻率的影响

PVC及PVC/HNs复合材料的体积电阻率如图6所示。体积电阻率反映的是在直流电压下对电流的阻碍情况。PVC由于较多的碳氯键,导致具有较高的分子间作用力,使得分子链段在电场下定向移动较为困难,宏观表现为体积电阻率较高,为 $1.2 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ 。

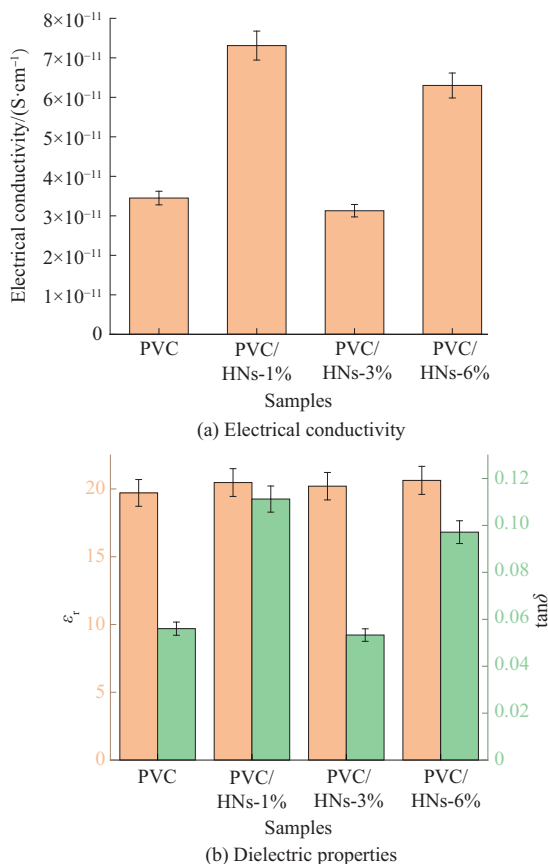


图5 PVC及PVC/HNs复合材料的电导率和介电性能

Fig. 5 Electrical conductivity and dielectric properties of PVC and PVC/HNs composites

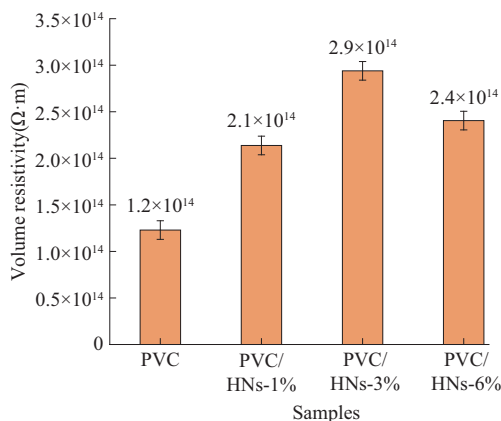


图6 PVC及PVC/HNs复合材料的体积电阻率

Fig. 6 Volume resistivity of PVC and PVC/HNs composites

随着HNs添加量的增多,复合材料的体积电阻率表现出先升后降的趋势。当HNs为质量分数3%时,体积电阻率最高为 $2.9 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ 。体积电阻率的提升源于PVC/HNs树脂界面形成相互作用区和

界面层(浅陷阱),限制电子等载流子的运动。载流子在输运过程中,浅陷阱捕获载流子,使其进行入陷与脱陷过程,降低迁移率。过量的HNs会形成团聚,破坏界面结构,造成导电通路;同时,HNs/PVC树脂界面层的势能陷阱变浅,带电离子易脱陷入陷,HNs减弱对载流子的限制作用,导致体积电阻率下降。

2.5 HNs的添加量对PVC复合材料热稳定性的影响

添加不同含量HNs的PVC复合材料的TG和DTG曲线如图7所示。复合材料均存在两个热失重平台。第一个失重平台(250~370 °C)对应PVC基体脱除活泼氯原子,进而生成HCl与共轭多烯的过程,第二个失重平台(400~510 °C)是脱去HCl后含有共轭双键的PVC基体进行交联和形成残炭的过程。

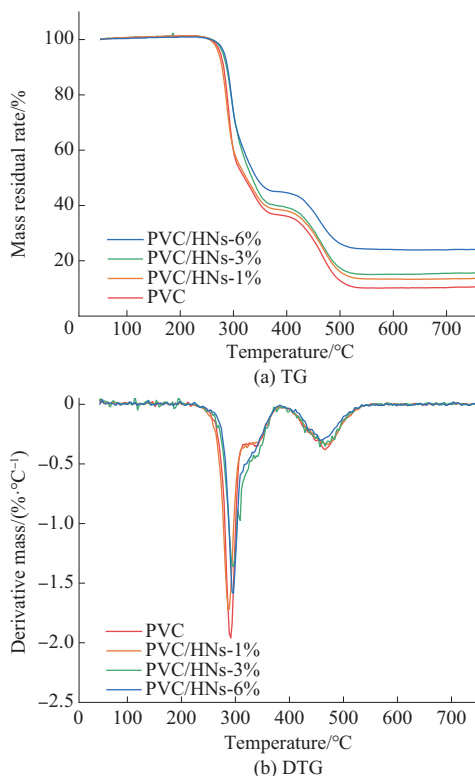


图7 PVC及PVC/HNs复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of PVC and PVC/HNs composites

PVC/HNs复合材料的热稳定性参数见表3。随着HNs添加量的增加,复合材料的热失重温区向高温区移动,残炭率提升。起始分解温度(T_{d1})、质量损失5%时的温度($T_{5\%}$)、终止分解温度(T_{d2})分别在添加的HNs质量分数为6%,3%,1%时达到最高。 T_{d1} 从275.5 °C提升到282.5 °C, $T_{5\%}$ 从290.6 °C提升到295.5 °C, T_{d2} 从465.3 °C提升到470.7 °C, 600 °C时的

残炭率在添加的HNs质量分数为6%时达到最高为24.11%。结果表明,HNs通过吸收HCl来抑制PVC释放HCl,提高第一阶段热稳定性,在添加的HNs质量分数为6%时,初始降解温度最高;在第二阶段,过量的HNs起到相反作用,作为交联反应的节点;在形成残炭的阶段,过量的HNs在PVC基体内充当“隔热墙”结构,阻碍氧自由基的传递,提高复合材料的残炭率。热稳定性的提升证明HNs在PVC基体中的均匀分散与良好相容性。

表3 PVC及PVC/HNs复合材料的热稳定性数据

Tab. 3 Thermal stability data of PVC and PVC/HNs composites

Samples	$T_{d1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d2}/^{\circ}\text{C}$	$R_w(600^{\circ}\text{C})/\%$
PVC	275.5	290.6	465.3	10.60
PVC/HNs-1%	272.4	287.4	470.7	13.59
PVC/HNs-3%	279.8	295.5	465.8	15.62
PVC/HNs-6%	282.5	295.3	457.8	24.11

Notes: T_{d1} is temperature at which the main decomposition reaction of the material initiates; $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; T_{d2} is terminal decomposition temperature; $R_w(600^{\circ}\text{C})$ is char yield at 600 °C.

2.6 HNs的添加量对PVC复合材料玻璃化转变温度(T_g)的影响

PVC/HNs复合材料的DSC曲线如图8所示。随着HNs的质量分数从0%增加到6%,复合材料的 T_g 从79.5 °C提升到了89.3 °C,提升幅度高达近10 °C。当HNs的含量继续增加时, T_g 始终维持在89 °C附近。经VTES改性的HNs,表面上接枝的双键与PVC基体相容性较好,部分双键与氯乙烯进行反应性原位聚合,与PVC树脂分子链形成缠结及少量化学交联,有效限制分子链段的运动,从而提高复合材料的 T_g 而未出现相分离。

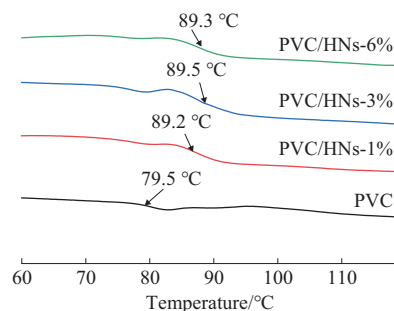


图8 PVC及PVC/HNs复合材料的DSC曲线

Fig. 8 DSC curves of PVC and PVC/HNs composites

2.7 HNs的添加量PVC复合材料力学性能的影响

复合材料力学性能如图9所示。HNs的添加对PVC复合材料的拉伸强度影响甚微,对冲击强度有一定提升,体现了刚性粒子增韧作用。HNs的质量

分数为1%时,冲击强度最大,为 2.8 kJ/m^2 ,且拉伸强度高于 53 MPa 。在基体连续相中均匀分散的中空粒子,会诱发应力集中与大量银纹,进而促使粒子周围的基体发生塑性变形并吸收冲击能,产生韧性,同时中空粒子能有效钝化和阻碍银纹发展,起到增韧效果。

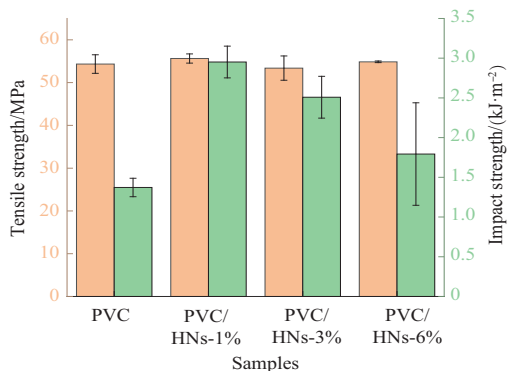


图9 PVC及PVC/HNs复合材料的力学性能

Fig. 9 Mechanical properties of PVC and PVC/HNs composites

3 结论

通过对经VTES表面改性的HNs与氯乙烯进行原位悬浮聚合,合成PVC/HNs树脂,进一步制备PVC/HNs复合材料。对PVC/HNs复合材料的介电性能与力学性能开展增强研究,并系统探究经表面改性处理的HNs添加量对材料综合性能的影响规律。随着改性HNs添加量的增加,在不影响PVC复合材料介电常数的情况下,其介电损耗在HNs质量分数为3%时达到最低,为0.053。此外,随着改性HNs添加量的逐步增加,PVC复合材料的体积电阻率先增大后减小,在质量分数3%时,体积电阻率最大为 $2.9 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$ 。从力学性能的变化来看,随着改性HNs添加量的增加,冲击强度先增大后减小,在HNs质量分数1%时,PVC复合材料的冲击强度最大,为 2.8 kJ/m^2 ,且拉伸强度高于 53 MPa 。DSC试验表明,改性HNs提高了PVC分子链热稳定性,玻璃化转变温度由 79.5°C 升高至 89.3°C ,升高幅度达近 10°C 。

参考文献

[1] ZHANG X, ZHANG Y, ZHANG X L, et al. Interface design and dielectric response behavior of SiO_2/PB composites with low dielectric constant and ultra-low dielectric loss[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 22. DOI:10.1016/j.surfin.2020.100807.

[2] 马允,张传银.改性纳米碳酸钙填充PVC的机械性能研究[J].成都工业学院学报,2017,20(1):24-26.

MA Yun, ZHANG Chuanyin. Research on the mechanical properties of PVC filled with modified nanocalcium carbonate[J]. *Journal*

of Chengdu Technological University, 2017, 20(1):24-26.

[3] 李子豪,王健龙,刘文龙,等.综述PVC复合材料的应用及研究进展[J].天津化工,2025,39(4):13-16.

LI Zihao, WANG Jianlong, LIU Wenlong, et al. Review on application and research progress of PVC composites[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2025, 39(4):13-16.

[4] WANG H, XIE G Y, FANG M H, et al. Mechanical reinforcement of graphene/poly(vinyl chloride) composites prepared by combining the in situ suspension polymerization and melt-mixing methods [J]. *Composites Part B:Engineering*, 2017, 113:278-284.

[5] KHALEGHI M, DIDEHBAN K, SHABANIAN M. Effect of new melamine-terephthaldehyde resin modified graphene oxide on thermal and mechanical properties of PVC[J]. *Polymer Testing*, 2017, 63:382-391.

[6] 韩荣,王云鹤.碳纤维增强PVC复合材料的力学性能和热学性能研究[J].塑料科技,2025,53(9):78-82.

HAN Rong, WANG Yunhe. Study on mechanical property and thermal property of carbon fiber reinforced PVC composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2025, 53(9):78-82.

[7] YU W Q, FU J F, DONG X, et al. Highly populated and nearly monodispersed nanosilica particles in an organic medium and their epoxy nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(18):8 897-8 906.

[8] 解雁冰,周永山,魏浪浪,等. PVC树脂热稳定改性研究进展[J/OL]. 塑料科技, 2025: 1-6[2025-10-02]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1145.TQ.20250716.1005.002>.

XIE Yanbing, ZHOU Yongshan, WEI Langlang, et al. Research progress in thermal stability modification of PVC resin[J/OL]. *Plastics Science and Technology*, 2025: 1-6[2025-10-02]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1145.TQ.20250716.1005.002>.

[9] 游成,严志豪,马浩然,等. PVC用热稳定剂的研究现状与展望[J].绍兴文理学院学报,2025,45(8):72-80.

YOU Cheng, YAN Zhihao, MA Haoran, et al. Research status and prospects of heat stabilizers for PVC[J]. *Journal of Shaoxing University*, 2025, 45(8):72-80.

[10] LIU J, LV Y, LUO Z D, et al. Molecular chain model construction, thermo-stability, and thermo-oxidative degradation mechanism of poly(vinyl chloride) [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(38): 31 898-31 905.

[11] 何伟,曾杰,颜欢,等.聚氯乙烯掺混树脂质量及性能研究[J].中国氯碱,2025(3):26-32.

HE Wei, ZENG Jie, YAN Huan, et al. Study on quality and performance of polyvinyl chloride blended resin[J]. *China Chlor-Alkali*, 2025(3):26-32.

[12] 马健,苗伟,孙锋,等.聚氯乙烯/碳酸钙复合材料抗冲改性研究[J].塑料科技,2023,51(5):47-50.

MA Jian, MIAO Wei, SUN Feng, et al. Study on impact modification of polyvinyl chloride/calcium carbonate composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(5):47-50.

- [13] 刘海利,郑强,凡远洋,等. 碳酸钙晶须的改性及在PVC中的应用[J]. 塑料工业, 2023, 51(8):50–58.
LIU Haili, ZHENG Qiang, FAN Yuanyang, et al. Modification of calcium carbonate whiskers and its application in PVC[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(8):50–58.
- [14] 张凤凤,赵长森. 颗粒形态对聚氯乙烯(PVC)塑化性能及热稳定性的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40(2):306–310.
ZHANG Fengfeng, ZHAO Changsen. Effect of particle structure on plasticizing properties and thermal stability of PVC[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2022, 40(2):306–310.
- [15] 张龙,柯其宁,刘乐文,等. 氯化聚氯乙烯:从改性塑料到功能化应用的研究进展[J/OL]. 高分子学报, 2025:1–28[2025-10-02].
<https://doi.org/10.1177/j.issn1000-3304.2025.25109>.
ZHANG Long, KE Qining, LIU Lewen, et al. Chlorinated polyvinyl chloride: Research progress from modified plastics to functional applications[J/OL]. Acta Polymerica Sinica, 2025: 1–28 [2025-10-02]. <https://doi.org/10.1177/j.issn1000-3304.2025.25109>.
- [16] 文仕敏. 改性纳米二氧化硅对PVC树脂性能的影响[J]. 聚氯乙烯, 2019, 47(12):8–11.
WEN Shimin. Effects of modified nano-silica on PVC resin properties[J]. Polyvinyl Chloride, 2019, 47(12):8–11.
- [17] 张国平,祝文军. SiO₂纳米粒子增强PVC电缆材料性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(8):102–104.
ZHANG Guoping, ZHU Wenjun. Study on the properties of SiO₂ nanoparticles reinforced PVC cable materials[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(8):102–104.
- [18] 田爱娟,李小红,束华东,等. 表面改性纳米SiO₂原位聚合增强PVC树脂性能研究[J]. 中国氯碱, 2010(5):16–20.
TIAN Aijuan, LI Xiaohong, SHU Huadong, et al. Study on PVC property strengthen by polymerization in situ with surface modified nanometer SiO₂[J]. China Chlor-Alkali, 2010(5):16–20.
- [19] 张清亮,谭思颖. 工业级聚氯乙烯树脂的形成机理及形貌学特征分析[J]. 中国氯碱, 2025(7):13–17, 64.
ZHANG Qingliang, TAN Siying. Formation mechanism and morphological characteristics of industrial-grade polyvinyl chloride resin[J]. China Chlor-Alkali, 2025(7):13–17, 64.
- [20] 邴涓林,黄志明. 聚氯乙烯工艺技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.
BING Juanlin, HUANG Zhiming. PVC process technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2008.
- [21] 于楨琪,刘新,邵丽静,等. 纳米二氧化硅改性原位聚合水泥基材料的性能及强化机理[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(8):2 340–2 350.
YU Zhenqi, LIU Xin, SHAO Lijing, et al. Nano-silica modified in situ polymerized cementitious materials(iPMCM): Properties enhancement and strengthening mechanism[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2025, 53(8):2 340–2 350.
- [22] ABDEL-GAWAD N M K, EL DEIN A Z, MANSOUR D A, et al. PVC nanocomposites for cable insulation with enhanced dielectric properties, partial discharge resistance and mechanical performance[J]. High Voltage, 2020, 5(4):463–471.