

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.024

纳米 TiO₂ 与 ZnO 纳米棒协同改性 PVC 性能

王冲¹, 陈慧媛², 南辉³, 杨桂军², 王刚¹

(1. 青海民族大学化学化工学院, 西宁 810017; 2. 青海大学化工学院, 西宁 810017; 3. 青海大学机械工程学院, 西宁 810017)

摘要:将水热合成的 ZnO 纳米棒与经 KH-570 改性过的 TiO₂ 纳米球以不同比例添加到聚氯乙烯(PVC)基体当中, 研究二者协同改性 PVC 材料的性能。通过扫描电镜和 X 射线衍射可以看出 ZnO 纳米棒为棒状形貌, 长径比约 9~13, 六方晶型纤锌矿结构且结晶性良好。通过拉伸测试、动态热机械性能测试、紫外-可见吸收光谱测试及热重测试对 PVC 复合材料的性能进行表征, 结果表明:随着混合纳米粒子中 ZnO 比例的增加, PVC 复合材料的力学性能、紫外屏蔽性能、热稳定性能呈现先增加后降低的趋势。综合来看, PVC 材料各项性能最佳时纳米粒子比例为 1:4。这种变化主要是基体中纳米粒子分散状态和纳米粒子特有性质决定的。进一步通过扫描电镜看出 ZnO 纳米棒与 TiO₂ 纳米球在 PVC 中通过互相间隔的方式均匀分散在 PVC 基体当中, 这有利于促进纳米粒子与基体的界面相互作用, 形成立体交联网络来提高材料性能, 而 TiO₂ 纳米球与 ZnO 纳米棒这种分布有利于充分发挥粒子的紫外吸收和散射性能, 进而提高复合材料的紫外屏蔽性能。

关键词: 纳米 TiO₂; 氧化锌纳米棒; 协同改性; 聚氯乙烯; 紫外屏蔽

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0121-07

Performance of PVC Material Synergistic Modified by Nano TiO₂ and ZnO Nanorods

Wang Chong¹, Chen Huiyuan², Nan Hui³, Yang Guijun², Wang Gang¹

(1. Institute of Chemical Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810017, China; 2. Institute of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810017, China; 3. Institute of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining 810017, China)

Abstract: A series of polyvinyl chloride(PVC) membranes were blent with different proportion of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method and nano TiO₂ modified by KH-570. The rod-shaped morphology and length to diameter ratio of about 9~13, hexagonal wurtzite structure with good crystalline of ZnO could be seen by scanning electron microscopy and X-ray diffraction respectively. The performances of PVC composites were identified by tensile test, dynamic thermal mechanical properties, uv-vis absorption spectroscopy and thermogravimetric test. The results reveal that the material properties are improved by adding nanoparticles. The improvements show the tendency of reduce after the first increase. The PVC composites has the best performance when the ratio is 1:4. The tendency of the material properties are due to dispersity and nature of nanoparticles. Furthermore, the scanning electron microscopy was used to characterize the distribution of nanoparticles in PVC matrix. It can be seen that the nanorod and the nanoball are hybrid interval dispersed in matrix by means of interval between each other. This way is beneficial of promote the interface interaction between PVC matrix and nano particles, and form the three-dimensional cross-linking network to improve the material performance. The distribution of TiO₂ nanometer ball and ZnO nanorods are helpful to give full play to the ultraviolet absorption and scattering properties, and thus enhancing the ultraviolet shielding performance of composite materials.

Keywords: nano TiO₂; zinc oxide nanorod; collaborative modification; polyvinyl chloride; ultraviolet shielding

聚氯乙烯(PVC)材料是世界上产量最大的塑料产品之一,因具有优异耐磨、耐酸碱、抗化学腐蚀、难燃且成本低廉等优点,常被制成建筑型材管材、电线电缆、包装材料等产品而广泛用于各个行业^[1-3]。

基金项目: 青海省科技厅“科技成果转化专项”(2017-GX-106),青海民族大学青年项目(2017XJQ02)

通讯作者: 王冲,助教,主要从事 PVC 抗紫外改性研究 Email: 1009606085@qq.com

收稿日期: 2018-08-01

引用格式: 王冲,陈慧媛,南辉,等. 纳米 TiO₂ 与 ZnO 纳米棒协同改性 PVC 性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(10):121-127.

Wang Chong, Chen Huiyuan, Nan Hui, et al. Performance of PVC material synergistic modified by nano TiO₂ and ZnO nanorods[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):121-127.

但是户外使用的PVC在阳光照射下极易吸收能量而发生脱HCl反应,导致老化,使其失去其优异的性能^[4],为此,户外使用的PVC必须经过抗紫外处理才能保证长时间的使用。

纳米ZnO和纳米TiO₂是目前人们非常关注的紫外屏蔽剂,具有无毒、化学性能稳定、紫外屏蔽性能优良等优点^[5,6]。作为无机纳米氧化物,它们性质相似又各有不同,实际使用中,纳米TiO₂主要利用其紫外吸收及屏蔽性能,应用在化妆品防晒、水处理、自清洁、光催化等方面,而纳米ZnO受自身结构和形貌的影响具有更广泛地应用,除了紫外屏蔽、催化方面以外,其在磁学、力学、热稳定等方面也表现出很多优异的性能,因此广泛应用在催化、电子、陶瓷、化工、光学等许多重要的领域^[7,8]。研究发现,纳米TiO₂与纳米ZnO作为紫外屏蔽剂时的紫外屏蔽原理相似,只是对紫外线的吸收区域略有差异:纳米TiO₂对短波紫外线(330 nm~355 nm)的吸收更强,而纳米ZnO则对长波紫外线(355 nm~380 nm)具有更优秀的吸收^[9-11],若将二者结合起来,有望扩展材料的紫外吸收区域,从而提高材料的紫外吸收相关性能。

纳米材料性能相对一般材料来说对尺寸具有特殊依赖性。从维度上看,纳米ZnO具有零维(纳米球)、一维(纳米管、纳米棒等)、二维(纳米片)三种结构形式。随着纳米粒子粒径的减小,粒子表面原子数目逐渐增多,原子配位的不足和高的表面能使表面原子具有很高活性和显著的表面效应。因此纳米粒子的粒径越小,理论上对PVC基体性能提高效果越好,但是纳米粒子作为填料添加到有机物中时,由于二者极性相差很大,纳米粒子粒径越小越容易在基体中团聚^[12-13],因此笔者选用ZnO纳米棒和球状纳米TiO₂作为紫外屏蔽剂,期望通过一维纳米粒子与零维纳米粒子协同作用改善粒子在基体中的分散情况的同时,利用纳米ZnO和TiO₂的紫外屏蔽能力的协同作用,达到改善PVC性能的目的。

1 实验部分

1.1 主要原材料

金红石型纳米TiO₂(25 nm)、二水乙酸锌(ZnAc·2H₂O)、聚乙二醇(PEG) 400, KH-570型硅烷偶联剂:分析纯,阿拉丁试剂公司;

聚氯乙烯:SG-5型,青海省盐湖工业股份有限公司;

1,2-二氯乙烷、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇:

分析纯,上海晶纯试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本日立公司;

X射线粉末衍射(XRD)仪:RINT2000型,日本理学公司;

手式测厚仪:Q/DBFF2-2001型,上海六菱仪器厂;

拉伸试验机:Sans CMT2203型,中国美斯特工业系统有限公司;

动态力学分析仪:DMA 2980型,美国TA仪器;

同步热分析仪:STA 449F3型,德国NETZSCH公司;

紫外可见分光光度计:UV-3型,上海美谱达仪器有限公司。

1.3 样品制备

(1) ZnO纳米棒。

将1.1 g ZnAc·2H₂O溶解于30 mL无水乙醇中,加入7.5 mL PEG400和2 g NaOH后倒入聚四氟乙烯内衬当中,装入水热釜,然后放入120℃烘箱反应12 h。反应完毕自然冷却到室温,倒掉上层液体并分别用水、乙醇反复冲洗,离心分离,得到的粉末放到80℃烘箱下烘干24 h,取出研磨后得到ZnO纳米棒。

(2) 改性纳米TiO₂。

称取3 g纳米TiO₂,放入三口瓶中,加入50 mL无水乙醇,充分搅拌2 h后加入2 mL KH-570,继续分散2 min,将得到的浆液移至超声波清洗机中超声30 min,放入60℃水浴锅中搅拌反应6 h,反应完毕冷却一段时间,将得到的浆液用去离子水和乙醇反复清洗后离心分离,然后置于80℃的烘箱中干燥,取出研磨后即得到改性纳米TiO₂。

(3) PVC/TiO₂/ZnO复合材料。

按比例称取改性纳米TiO₂与ZnO纳米棒总量为0.02 g(分别将TiO₂:ZnO=1:1,1:2,1:3,1:4,1:5的试样编号为1[#],2[#],3[#],4[#],5[#],纯PVC编号为0[#])放入加有10 mL 1,2-二氯乙烷的三口瓶中超声分散1 h,加入2 g PVC粉末,另加60 mL 1,2-二氯乙烷,在65℃下水浴搅拌2 h,超声10 min,制得的浆液涂在玻璃片上,基本成膜后放入30℃真空干燥箱中抽真空静置一段时间,成膜后取下。

1.4 性能测试

SEM分析:加速电压为15 kV,测定粉末样品

表面特性;

XRD 测试: 角度范围: $5^\circ \sim 90^\circ$;

拉伸性能测试: 按照 GB/T1040-2006, 采用 Q/DBFF2-2001 型手式测厚仪分别测定样品的厚度, 记录并编号, 在拉伸试验机下测定其拉伸强度和断裂伸长率;

抗紫外性能测试: 扫描范围为 $190 \sim 800 \text{ nm}$, 步长 0.5 nm ; 紫外老化以紫外灯为光源, 每次取不同试样样品 1 片, 去离子水洗净晾干, 平放在自制的暗箱中紫外灯照射 90 h 后取出;

动态热机械性能 (DMA) 分析: 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度区间: $20 \sim 120^\circ\text{C}$;

热重 (TG) 分析: 氮气为保护气, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度区间: $25 \sim 500^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米棒表征

图 1 为 ZnO 纳米棒的 SEM 图, 可以看出: 其形貌为棒状, 长径比约 $9 \sim 13$, 纳米棒整体均匀, 存在有少量尺寸较大的部分, 应该由于反应过程迅速, 在反应初期釜内温度、压力尚未达到规定值时形成的, 其它细小的棒容易与尺寸大的纳米棒堆叠。

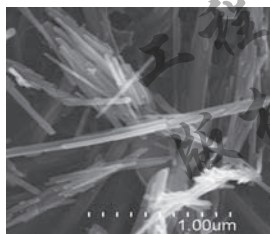


图 1 ZnO 纳米棒 SEM 图

图 2 是所制备的 ZnO 纳米棒的 XRD 谱图。

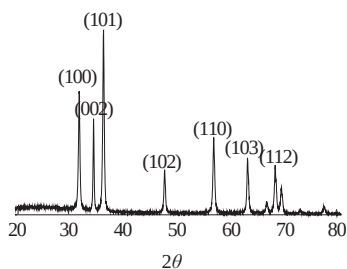


图 2 ZnO 纳米棒 XRD 图

图 2 中很清晰地看到, 衍射峰 2θ 为 31.7° , 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.6° , 62.8° , 67.9° 处分别对应于纤锌矿结构 ZnO 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) 晶面特征峰, 且图中没有其它杂峰, 而衍射峰型尖锐, 说明该物质结晶性良好。

2.2 复合材料拉伸性能

表 1 为不同比例纳米 TiO_2 与 ZnO 纳米棒制得

的 PVC 复合材料的拉伸试验结果, 可以看出, 2# 样品的拉伸强度比起纯 PVC 显著增加, 但是断裂伸长率显著降低, 继续增加 ZnO 纳米棒所占比例, 材料的拉伸强度有所降低, 断裂伸长率对应逐渐升高, 当比例为 $1:4$ 时, 材料的断裂伸长率最高, 拉伸强度也比纯 PVC 略高, 继续增加 ZnO 比例, 材料的拉伸性能整体开始下降。

纳米粒子对材料的作用主要有两方面: 一方面, 由于 PVC 分子间的范德华力很大, 使得 PVC 的分子链段运动受限, 而纳米粒子可以起到“隔离”PVC 分子间的范德华力的作用, 从而解除 PVC 分子链的互相牵制状态, 提高 PVC 的链段运动; 另一方面, TiO_2 纳米球与 ZnO 纳米棒都可以与 PVC 高分子链相互作用, 且两种粒子相互间隔存在, 容易在基体中形成交联的立体网络^[14]。当材料受力时, 纳米粒子在基体中充当应力集中体, 产生银纹吸收材料屈服产生的变形功, 并通过交联网络阻止、钝化银纹使基体不易产生破坏性开裂。纳米 TiO_2 与 ZnO 纳米棒的比例主要影响纳米粒子在基体 PVC 中的交联网络, 只有纳米 TiO_2 与 ZnO 纳米棒以合适的比例添加到基体当中时, 才能在基体形成比较大型的交联网络。另外, 过多 TiO_2 或 ZnO 存在时, 都很难形成球和棒相互间隔的效果, 多余的纳米球或纳米棒容易团聚, 在基体中造成缺陷。表 2 中 2# 样品的拉伸强度显著提高就是基体中起作用的纳米 TiO_2 多产生的, 但同时其中的团聚也较多, 造成缺陷加大, 材料变脆, 因此断裂伸长率大大降低。因此综合起来考虑, 4# 样品的力学性能最佳。

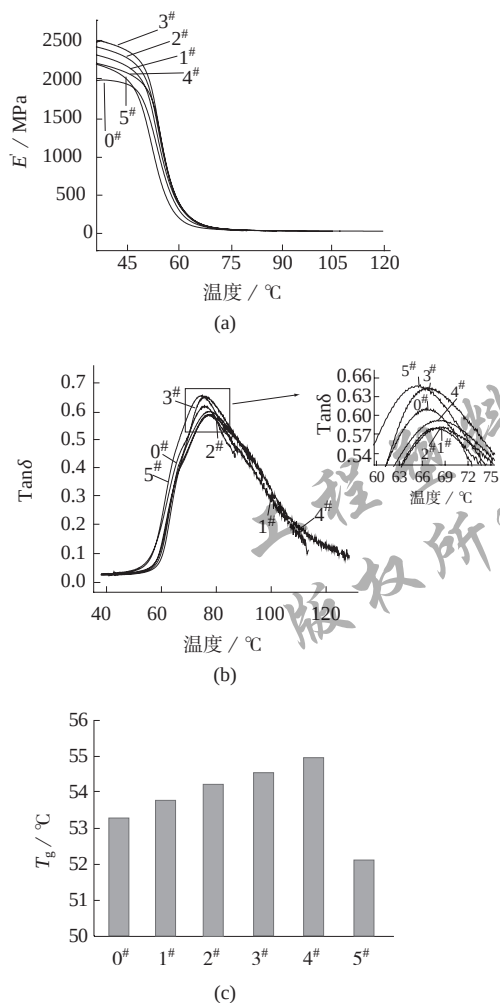
表 1 纯 PVC 和 PVC 复合材料的拉伸性能

试样编号	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa
0# (纯 PVC)	54.09	34.48
1#	17.05	32.47
2#	7.69	42.22
3#	40.67	31.55
4#	144.66	35.00
5#	53.48	37.00

2.3 DMA 分析

纯 PVC 及添加不同配比纳米粒子后的 PVC / 纳米粒子材料的 DMA 测试结果如图 3 所示。储能模量 E' 表示材料储存弹性形变能量的能力, 它是衡量聚合物材料刚性和弹性的重要指标之一, 而损失因子 $\tan\delta$ 是材料在玻璃转化过程中弹性和粘性变化的综合结果, 反映了分子链段在玻璃转化过程中的机动性和运动能力^[14]。图 3a 为纯 PVC 及 PVC 复合材料的储能模量 E' 随温度的变化情况, 由图

3a 可以看出,添加混合纳米粒子后材料的储能模量均比纯 PVC 材料升高。而损失因子 $\tan\delta$ 随温度的变化过程(图 3b),也可以看出添加比例为 1:1, 1:2, 1:4 时(即 1[#], 2[#], 4[#])材料的 $\tan\delta$ 值低于纯 PVC, 是由于纳米粒子与 PVC 链形成的交联网络结构限制了 PVC 基体的链段运动^[15], 而 1:3 和 1:5 的材料的 $\tan\delta$ 要高于纯 PVC, 这是由于该比例下纳米粒子与基体界面相互作用较差, 造成材料中过多的自由体积, 使得 PVC 链段运动能力增加。



a—储能模量 E' ; b—损失因子 $\tan\delta$; c—损耗模量 E'' 得到的 T_g

图3 样品 DMA 分析图

由损耗模量与温度的关系得到的玻璃转化温度 T_g 值见图 3c, 可以看出, 纯 PVC 的玻璃转化温度为 53.25°C, 添加纳米材料后材料的 T_g 分别为: 53.76, 54.21, 54.54, 54.95, 52.10°C。可见, 当添加比例在 1:1~1:4 之间时, 复合材料的 T_g 均大于 PVC, 整体上复合材料的 T_g 先增加然后降低, 这与前面材料拉伸性能结果相似, 说明产生这一现象的原因更多的归因于纳米粒子在基体中的分散程度,

添加比例 1:4 时, 纳米粒子在基体中分散最均匀, 而纳米粒子对 PVC 的热传导起到阻碍作用, 因此在此比例下的 T_g 最大。

2.4 热稳定性能

图 4 为各样品的热重分析图。由图 4 可以看出, PVC 热分解有两个阶段: 180~350°C 和 400~500°C, 图中所有样品两个区域热失重明显, 归因于材料中有机物的分解, 而添加纳米粒子后残余质量有所增加, 这一方面是由于纳米粒子不易分解而残留下来, 另一方面是添加的纳米粒子阻碍热分解的不断传递和发生, 从而使得有机物未完全分解。

在 PVC 基体中添加混合纳米粒子后, 材料的起始分解温度有所降低, 但是分解过程延长, 且残余质量随 ZnO 纳米棒的增加而呈逐渐增加后降低的趋势, 参与质量最多的为 4[#] 样品。原因是混合粒子在 PVC 中的均匀分散, 纳米粒子的大比表面积会引起 PVC 链的非自然构象, 同时增加 PVC 的交联点, 使分散相与基体牢固地结合在一起, 从而降低基体分子的热运动。同时球状和棒状纳米粒子的分散在不同方向阻碍了基体热分解的传导和分解产物的转移。图中可以看出 4[#] 样品的分解过程最长, 残余质量最多, 说明此时纳米粒子与基体形成的交联网络结构更多, 纳米粒子的分散最均匀, 从而有效的提高了材料的热分解性能^[16,17]。

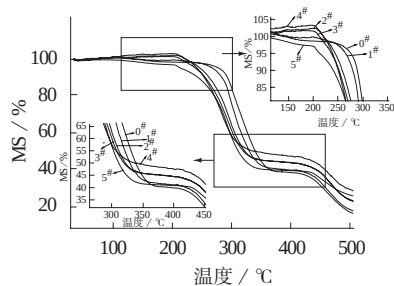


图4 纯 PVC 和 PVC 复合材料热重曲线

2.5 紫外屏蔽性能

图 5 为各比例下 PVC 材料的紫外-可见吸收光谱。图 6 为紫外灯照射前后样品的老化程度。图 7 为紫外老化 90 h 后纯 PVC 及 PVC 复合材料紫外-可见光吸收谱图。可以看出, 纯 PVC 的紫外吸收非常低, 而添加纳米粒子后材料紫外吸收程度显著增加, 特别是在波长 348~390 nm 范围, 这正是对应填料 TiO_2 和 ZnO 的紫外吸收范围。从图 6 可以看出, 所有的 PVC 材料老化均比较严重, 但是相对来说, 纯 PVC 整个材料几乎完全呈黄棕色, 老化均匀, 而添加纳米粒子的材料底部均发生了老化, 但是

老化并未蔓延至整个材料。这是 PVC 吸收紫外光能量后受激发产生的 Cl·、C 自由基等,引发材料分子的断链、交联等反应,自由基的存在还会使得此反应不断进行,将老化反应从光照射部分不断扩散到周围,从而加速材料整体的老化^[18-19]。由此可见,纳米粒子的存在能够有效地阻止老化的传递,延长材料的老化时间。

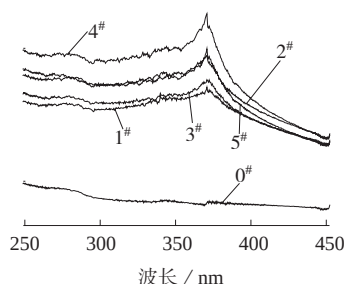


图5 纯 PVC 和 PVC 复合材料紫外-可见吸收光谱

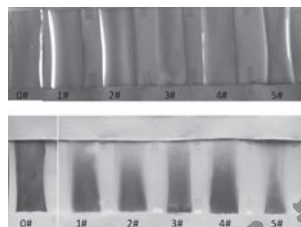


图6 纯 PVC 和 PVC 复合材料紫外灯老化 90 h 前后对比图

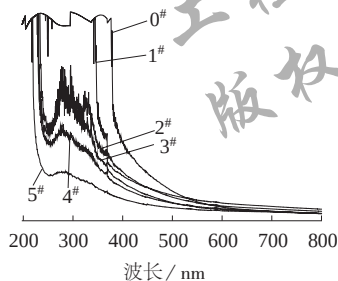


图7 紫外老化 90 h 后纯 PVC 及 PVC 复合材料紫外-可见光吸收谱图

从图7可以看出,经过 90 h 紫外光老化加速试验后的纯 PVC 在 200~450 nm 波长范围的紫外吸收显著升高,吸收最高在 300 nm 附近。比较老化前材料的紫外-可见吸收光谱图(图5)可以看到,纯 PVC 在 300 nm 附近并没有很高的紫外吸收强度,因此 300 nm 附近的吸收对应的是 PVC 老化生成的羰基等生色基团。比较添加不同纳米粒子的 PVC 材料可以看出,纯 PVC 在整个波长范围内的紫外吸收均显著提高,在 200~400 nm 范围材料的紫外吸收已经超出检测范围,说明老化程度非常严重。而添加纳米粒子后,材料的紫外吸收仍有所提高,但提高幅度降低,特别在 200~400 nm 处的吸收得到明显改善。1# 样品虽然吸收强度变化不大,但是吸收开始的位置显著蓝移,而继续增加 ZnO 纳

米棒的比例,发现材料在 300 nm 附近的紫外吸收强度也显著的降低,说明纳米粒子起到了很好的延缓材料老化的效果。比较发现,5# 样品的老化最低,说明纳米粒子添加的最佳比例为 1 : 5。

2.6 机理分析

(1) 粒子分散状态。

为了更清楚地知道纳米粒子之间的作用及在基体中的分散情况,以上述实验得到的最佳添加比例 1 : 4 时的复合材料为例,进行 SEM 分析(见图8)。图8a 为不添加 PVC,将纳米 TiO₂ 与 ZnO 纳米棒仍按照 1.3(3) 的方式处理后,将悬浮液铺在锡纸上烘干后的 SEM 图。可以看出,混合后纳米 TiO₂ 相对均匀地分散在 ZnO 纳米棒之间,不再以大块聚集的方式分布,说明混合纳米粒子有利于二者的分散,这是由于受二者表面能差异的影响, ZnO 纳米棒和纳米 TiO₂ 在基体中互相起到隔离作用,使得大块纳米棒和大块纳米球的团聚难以发生,这样的分散有两个好处,一是有利于纳米粒子在 PVC 基体当中分散更加均匀,二是由于纳米粒子表面均存在众多羟基,使纳米粒子分散于基体中时容易与基体高分子链发生相互作用,有利于纳米粒子与基体形成交联网络,进而提高材料的性能。这种分离方式及其好处在图8b 和图8c 中可以得到证明。图8b 为制得的 PVC 材料表面的 SEM 图,可以看出纳米棒在 PVC 中分散较为均匀,此外未看到大块纳米粒子的情况,说明纳米球与纳米棒在基体中分散均匀。图8c 为材料的拉伸断裂面 SEM 图,可以看出复合材料的断面表现出明显的韧性断裂特点,表面呈撕裂状态,取向杂乱,断裂处没有粒子剥离或者纳米棒拔出现象^[8],说明 ZnO 纳米棒和纳米 TiO₂ 与基体具有很好的界面结合作用,因此二者相容很好。

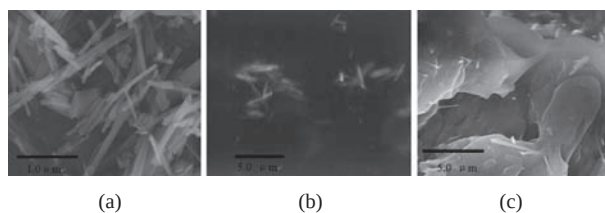


图8 样品纳米粒子分散情况 SEM 图

(2) 紫外屏蔽原理。

图9 是四种 PVC 材料是纳米粒子提高 PVC 紫外屏蔽性能的机理,其中描述了四种 PVC 材料(纯 PVC、PVC/TiO₂ 材料、PVC/ZnO 材料和 4# 样品)受到紫外光照射时发生的情况。

PVC 高分子链吸收光子能量产生 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{C}\cdot$ 自由基,自由基引发新的高分子链断裂产生新的自由基如图 9a,使得断链持续发生,不断产生对材料性质不利的基团造成材料变脆,进而使得材料性能下降。而添加了纳米粒子的 PVC 材料对紫外光有两部份作用:一是表面的纳米粒子可以吸收、散射紫外光,降低到达 PVC 基体的紫外光能量;二是对于吸收了紫外光能量而产生 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{C}\cdot$ 自由基的情况,纳米粒子起到阻碍自由基进一步传递的作用。两种作用共同发生来提高基体紫外屏蔽能量(如图 9b、图 9c)。同时添加纳米 TiO_2 和 ZnO 纳米棒后的材料(如图 9d),纳米粒子在其中的作用与图 9b 和图 9c 相似,但是作用更强,主要是由于纳米粒子在基体中分散更加均匀,使得吸收和散射紫外光的有效纳米粒子更多,而纳米粒子与基体形成的交联网络显著的阻碍了自由基的产生和传递。

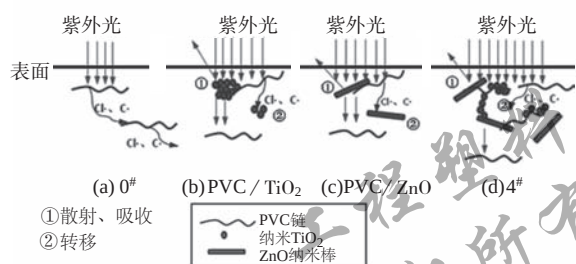


图9 纳米粒子提高材料紫外屏蔽能力原理示意图

3 结论

ZnO 纳米棒与 TiO_2 纳米球混合添加到 PVC 基体当中,制成 PVC 复合材料。因为纳米棒与纳米球表面能的差异,使得二者在基体中相互穿插地分散在基体当中,这意味着二者添加的比例合适时,纳米棒与纳米球能在基体中都分散均匀。加上纳米粒子表面众多的羟基容易与高分子链发生相互作用,分散均匀的纳米粒子便与高分子链共同形成了立体交联网络结构,这样的结构使得纳米粒子受外力、受热时能够迅速阻隔、消散这些影响。而 ZnO 与 TiO_2 在紫外吸收区域相互补充的特性,使得混合粒子的添加对 PVC 基体的紫外屏蔽效果也大为改善。综合考虑纳米粒子添加比例对 PVC 复合材料的各项性能的影响,当纳米粒子比例为 1 : 4 时 PVC 材料具有较好的力学性能、热稳定性能及紫外屏蔽性能,使得该材料在具有紫外光辐射的户外环境下也具有较好的应用。通过这一研究,在提高了 PVC 材料的使用范围和使用寿命的同时为无机纳米粒子改性高分子材料提供了新的思路。

参考文献

- [1] Jiang Zhiwei, Yao Kun, Du Zhonghui, et al. Rigid cross-linked PVC foams with high shear properties: The relationship between mechanical properties and chemical structure of the matrix[J]. Composites Science and Technology, 2014 (97):74-80.
- [2] 李经龙,焦志伟,王玮鹭,等. PVC 膜专用力学性能影响因素的探究 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10):63-69.
Li Jinglong, Jiao Zhiwei, Wang Weilu, et al. Study on factors affecting mechanical properties of pvc film special materials [J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):63-69.
- [3] Yu Zhenjiang, Liu Xuyang, Zhao Fangbo, et al. Fabrication of a low-cost nano- SiO_2 / PVC composite ultrafiltration membrane and its antifouling performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015(41267):1-9.
- [4] Shadi G M, Reza A, Ali A B. Kinetic study of the poly(vinyl chloride) / titanium dioxide nanocomposites photodegradation under accelerated ultraviolet and visible light exposure[J]. Polymer advanced technologies, 2014(25):799-808.
- [5] Deng Weihua, Ning Shangbo, Lin Qianying, et al. I- TiO_2 / PVC film with highly photocatalytic antibacterial activity undervisible light[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016(144):196-202.
- [6] 赵燕茹,马建中,刘俊莉. 可见光响应型 ZnO 基纳米复合光催化材料的研究进展 [J]. 材料工程, 2017, 45(6):129-137.
Zhao Yanru, Ma Jianzhong, Liu Junli. Research progress on visible-light responding ZnO -based nanocomposite photocatalyst[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(6):129-137.
- [7] Feng Xiaming, Xing Weiyi, Song Lei, et al. TiO_2 loaded on graphene nanosheet as reinforcer and its effect on the thermal behaviors of poly(vinyl chloride)composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2015(260):524-531.
- [8] 杨华,夏润蒲,卢秀萍,等. 纳米氧化锌的改性及其对生物高分子 P(3HB-co-4HB) 的增韧增强作用 [J]. 功能材料, 2015, 46(2):2095-2099.
Yang Hua, Xia Runpu, Lu Xiuping, et al. Toughening and reinforcing effects of modified nano- ZnO on biopolymer poly(3-HB-co-4HB)[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(2):2095-2099.
- [9] Karunakaran C, Abiramasundari G, Gomathisankar P, et al. Preparation and characterization of ZnO - TiO_2 nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible light[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46:1585-1592.
- [10] Haithem B H, Mourad B Z, Maria E G, et al. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO - TiO_2 catalysts[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, 315:25-33.
- [11] Shahin S, Nina K, Assya B, et al. Photodegradation of orange II by ZnO and TiO_2 powders and nanowire ZnO and $\text{ZnO} / \text{TiO}_2$

- thin films[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 460:408–413.
- [12] Supat B, Sumpun W, Pimpaporn S, et al. Curcumin-sensitized TiO₂ for enhanced photodegradation of dyes under visible light[J]. J Nanopart Res, 2014, 16:2 336.
- [13] Li Guoxing, Wang Ming, Huang Xingliang, et al. Effect of Zinc Maleate / Zinc Oxide complex on thermal stability of poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Applied Polymer science, 2015(41464):1–9.
- [14] 查汝华. 不同形貌氧化物的制备及性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015:118–137.
- Zha Ruhua. Nanostructured oxides with unusual morphologies: Synthesis and Properties[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015:118–137.
- [15] Abu-Abdeen M. Static and dynamic mechanical properties of poly(vinyl chloride) loaded with aluminum oxide nanopowder[J]. Materials and Design, 2011(33):523–528.
- [16] Ljerka K K, Ana P, Stjepko K, et al. Properties of UV protective films of poly(vinylchloride) / TiO₂ nanocomposites for food packaging[J]. Polymer Bulletin, 2017(74):1 387–1 404.
- [17] Baller J, Becker N, Ziehmer M, et al. Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation[J]. Polymer, 2009, 50(14):3 211–3 219.
- [18] Jeanne M H, William R C, Zhan Chen. Molecular structural changes of plasticized PVC after UV light exposure[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2013(117):16 336–16 344.
- [19] Yang Tengchun, Takafumi N, Minoru I, et al. Effect of titanium dioxide particles on the surface morphology and the mechanical properties of PVC composites during quv accelerated weathering[J]. Polymer Composites, 2016, doi:10.1002 / pc.23537.

万华宁波高性能材料项目启动

万华宁波高性能材料研究院及系列产业化项目在宁波大榭开发区举行了奠基开工典礼。该研究院项目总投资约 70 亿元, 计划在 2020 年年中竣工; 系列产业化项目计划在 2018~2021 年间陆续开工并建成。项目建成后, 万华宁波工业园产值有望在现有基础上翻一番。

据介绍, 万华宁波高性能材料研究院未来将主要从事非化学类合成的聚氨酯新材料、特种异氰酸酯、环保表面材料、高性能改性材料等系列的研究开发及产业化, 计划 5 年内形成 150 件以上发明专利、10 年内拥有 10 项达到国际一流水平的重大研发成果和 300 件以上发明专利。研究院将建立集基础研究—工艺开发—工程化—产业化—产品应用于一体的创新体系, 改变当前我国一些高端化工材料产品技术被跨国化工巨头垄断、产品大量依赖进口的局面, 树立绿色、低碳、高效的行业新形象。

大榭开发区党工委副书记、管委会常务副主任江国梁认为, 该项目将有力推动大榭建设全球最大最具竞争力的 MDI, HDI 制造中心, 中国最大的水性树脂制造基地和化工新材料应用开发中心, 将填补浙江在高端化工新材料产品、体系、市场等方面的空白。

(中国化工报)

扩大产能, 西布尔提高 TPE 产量

俄罗斯西布尔公司在沃罗涅日的工厂每年增加 5 万 t 苯乙烯基聚物热塑性弹性体 (TPE) 的产量。

通过扩建, 沃罗涅日工厂每年可生产约 8.5 万 t TPE, 并且将增加化合物和黏合剂的新等级。这些针对屋顶和道路建设终端市场的产品将使西布尔更好地满足市场对 TPE 日益增长的需求。“随着新产能的投入, 西布尔将能够完全满足未来的国内需求,” 西布尔的总经理 Pavel Lyakhovich 说, “最重要的是, 我们将继续进军欧洲 TPE 市场, 新的等级将提升我们的出口潜力。”

目前, 西布尔没有披露此次投资具体的金额, 也没有给出 TPE 扩建项目的时间表。此前, 该公司投资约 7 000 万美元用于扩大类似规模的产能。

西布尔在沃罗涅日工厂扩大 TPE 的生产的同时, 继续推进老化设备和设施的退役工作, 最近停止了乳胶生产, 减少了橡胶生产线的数量。西布尔公司表示, 腾出的空间被用于安装新设备并建立“先进的环保生产”。

西布尔是俄罗斯最大的天然气加工及石化产品公司, 目前拥有 3 座生产通用、特种合成橡胶和热塑性弹性体的合成橡胶工厂, 合成橡胶产能为 57.2 万 t/年。

(中国橡胶网)

(上接第 120 页)

- [11] 李联峰, 李凡. 我国阻燃尼龙的发展现状 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(11):89–92.
- Li Lianfeng, Li Fan. Development status of flame retardant nylon in China[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11):89–92.
- [12] 黄泽彬, 吴先明, 陈瑜, 等. 高耐热无卤阻燃尼龙 6 研究 [J]. 广东化工, 2015, 42(9):71–72.
- Huang Zebin, Wu Xianming, Chen Yu, et al. Study on high-heat, halogen free and flame retardant nylon 6[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(9):71–72.

- [13] 郝冬梅, 林倬仕, 陈涛, 等. 无卤阻燃改性增强尼龙 6 性能的研究 [J]. 塑料助剂, 2012(1):43–46.
- Hao Dongmei, Lin Zhuoshi, Chen Tao, et al. Research on halogen-free flame retardant modification to enhance the properties of nylon 6 [J]. Plastics Assistant, 2012(1):43–46.
- [14] 汤洪梅. 三聚氰胺氰尿酸盐阻燃尼龙 6 的机理研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(S2):28–30.
- Tang Hongmei. Mechanism of flame retardant nylon6 by melamine urate [J]. Plastics Industry, 2011, 39(S2):28–30.