

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.029

共混改性提高 PVC 耐热性的研究进展^{*}

张响,崔益华,殷跃洪

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

摘要:从共混高分子耐热改性剂、添加无机填料及耐热性聚氯乙烯(PVC)树脂等方面总结了提高PVC耐热性的主要方法,并对各种改性方法进行了比较。

关键词:聚氯乙烯;耐热性;共混改性

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0129-04

Research Progress on Improving Heat Resistance of PVC by Blending Modification

Zhang Xiang, Cui Yihua, Yin Yuehong

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract : The methods of improving the heat resistance of PVC were reviewed in respects of blending polymer heat resistant modifier, inorganic filler and heat resistance PVC. The advantages, disadvantages of each method were compared.

Keywords : PVC ; heat resistance ; blending modification

聚氯乙烯(PVC)是无定形高聚物,没有明显的熔点,85℃以下呈玻璃态,在80~85℃开始软化,大大限制了其应用范围。因此,为了提高PVC的使用温度,人们致力于对PVC进行耐热改性,开发耐热性好的PVC树脂。改善PVC耐热性的方法主要有交联、卤化、共聚及共混等,其中共混改性研究最多,应用最为广泛。共混改性是在PVC中添加耐热性能好的高分子材料或无机填料,通过两种及两种以上材料的共混改善PVC的耐热性能,具有操作简单,可实施性强的优点。笔者从耐热改性剂选择等角度对共混改性提高PVC耐热性的进展研究进行了综述,为高耐热性PVC树脂的开发提供参考。

1 添加高分子耐热改性剂

利用高分子共混改性是扩大聚合物用途的一种简单有效的方法。将PVC与一些耐热性好的高分子材料共混是提高其耐热性的重要手段之一,常用于PVC的耐热高分子改性剂主要分为四种:*N*-取代马来酰亚胺(*N*-MI)共聚物、 α -甲基苯乙烯(α -MeSt)共聚物、马来酸酐(MAH)共聚物和耐热工程塑料。

1.1 *N*-MI 共聚物

马来酰胺(MI)及其衍生物是一类刚性耐热单体,单体自聚的均聚物起始热失重温度一般为220~400℃,是一种耐热性好的高分子材料,其中*N*-MI最为常见。各种耐热单体因*N*-取代基的不同而有所区别,应用较多的是*N*-苯基马来酰亚胺(PhMI)和*N*-苯己基马来酰亚胺(ChMI),前者成本相对低,耐热性好,后者熔点低,在聚合物中溶解性较

好,都可作为PVC的耐热改性剂。

马莉娜等^[1]采用悬浮共聚法合成了耐热改性剂三元共聚物*N*-苯基马来酰亚胺-苯乙烯-丙烯腈(PhMI-St-AN),并将其与PVC共混通过模压发泡制备PVC/PhMI-St-AN泡沫塑料,研究了三元共聚物含量对PVC泡沫塑料热稳定性的影响。结果表明,当PhMI-St-AN含量从0增加到25%时,PVC泡沫塑料的玻璃化转变温度(T_g)逐渐升高,热稳定性增加,100℃的线性收缩率由4.5%降到1.2%。

王茂喜等^[2]制备了三元共聚物*N*-环己基马来酰亚胺-甲基丙烯酸-六氟丙烯(ChMI-MMA-HFPT),并将其作为耐热改性剂共混改性PVC。结果表明,ChMI-MMA-HFPT的最佳质量配比为35/62/3,当共混物中ChMI-MMA-HFPT的含量为10%时,共混物的耐热性能最佳,其 T_g 达到了111.8℃。

Yang C等^[3]采用乳液聚合法合成了三种含有PhMI的耐热改性剂,用于改性PVC,研究了共混物的热性能和力学性能。结果表明,当改性剂的含量由5份增加到25份时,共混物的维卡软化温度(T_{vicat})和 T_g 随着体系中PhMI含量增加而上升,力学性能随着改性剂含量增加有所增强。

1.2 α -MeS 共聚物

α -MeS本身不能自聚,但与丙烯腈(AN)和苯乙烯(St)却有很好的共聚性,将 α -MeSt共聚物与PVC共混可以改善

^{*} 江苏高校优势学科建设工程项目

联系人:崔益华,教授,博士生导师,主要从事高分子复合材料研究

收稿日期:2015-11-01

PVC 的耐热性能。 α -MeSt-St-AN 共聚物与 PVC 共混制备的共混物,其 T_{vicat} 可以在 90~100℃ 之间调节,极大提高了 PVC 的使用温度。

熊雷等^[4]选用氰基含量为 30% 的 α -甲基苯乙烯-丙烯腈(α -MSAN)与 PVC 熔融共混,研究了 α -MSAN 含量对 PVC 耐热性的影响。研究发现,当 α -MSAN 的质量分数不超过 60% 时, PVC/ α -MSAN 共混体系具有良好的相容性,体系的耐热性随着 α -MSAN 含量增加而上升, T_{vicat} 由 81.3℃ 上升到了 108℃。

张军等^[5]使用机械共混法制备了 PVC 与不同耐热改性剂的共混物,发现 α -MeSt-AN 共聚物对硬质 PVC 耐热性能的提高优于 ABS 树脂,加入 α -MeSt-AN 共聚物可使硬质 PVC 的弯曲强度、拉伸强度上升,但冲击强度有所下降。

Zhang Z 等^[6]制备了 PVC/ α -甲基苯乙烯-丙烯腈(α -MSAN)共混物,并向共混物中添加适量增韧改性剂 ACR,研究了 α -MSAN 和 ACR 对共混物耐热性的影响。结果表明,当 α -MSAN 含量为 30 份, ACR 为 0 时, PVC/ α -MSAN 的 T_g 达到了 90.9℃,比纯 PVC(84.3℃)提高 6.6℃;当 α -MSAN 含量为 30 份, ACR 的含量为 12 份时,共混物的 T_g 提升到了 97.3℃。

1.3 MAH 共聚物

MAH 与 St 等单体的共聚物(SMAH)具有优异的耐热性能,常用作聚合物耐热改性剂。MAH 与 St 共聚会生成交替共聚物,这种交替共聚物的添加量小于 10% 时,均可溶于 PVC 中,且基于 MAH 中的环状结构,使 SMAH 具有较高的 T_g 。

王玮等^[7]制备了 PVC/SMAH 共混物,并研究了 SMAH 含量对 PVC 耐热性能的影响。结果表明,当 SMAH 的含量由 0 增加到 10% 时,共混体系的 T_{vicat} 由 84.7℃ 升高到了 104.6℃,提高近 20℃。

任华等^[8]研究了 PVC 与 SMAH 的共混改性。结果表明, SMAH 的加入可以显著提高共混物的 T_{vicat} ,当 SMAH 的含量由 0 增加到 50 份时,共混物的 T_{vicat} 由 76.5℃ 升高到 93.3℃,耐热性能得到很大提高。

P. Flippo^[9]采用 SMAH 改性 PVC,研究了 SMAH 含量对 PVC 热稳定性和极性的影响。结果表明, PVC/SMAH 共混物的 T_{vicat} 可达到 100℃ 以上,且 SMAH 还可以提高 PVC 的刚性,减缓 PVC 松弛,当 SMAH 的质量分数为 30% 时, PVC 在 183℃ 和 193℃ 时的松弛量减少了 40%~70%,刚性大大提高。

1.4 耐热工程塑料

耐热工程塑料具有良好的耐热性能,向 PVC 中添加耐热工程塑料,可以在一定程度上改善 PVC 的耐热性能,虽然

该方法的改性效果不如添加耐热改性剂明显,但其优点是在提高耐热性的同时对 PVC 的其它性能基本不产生影响。常用于改善 PVC 耐热性的工程塑料有尼龙(PA)6, PA66 及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)等。

连永肖等^[10]以乙烯-丙烯酸酯-一氧化碳-马来酸酐接枝共聚物(EnBACO-g-MAH)为增容剂添加到低熔点三元共聚尼龙(NT)与 PVC 的共混体系中,制备了一种高耐热性、超韧性及高流动性的 PVC/NT 合金材料。研究表明, PVC/NT 合金的 T_{vicat} 随 NT 含量的增加而增加, NT 含量为 50 份时,合金的 T_{vicat} 达到了 115.9℃,耐热性明显改善。

张凯舟等^[11]制备了 PVC/耐热 ABS 合金,并研究了耐热 ABS 含量对合金耐热性能的影响。结果表明,当耐热 ABS 含量由 0 增加到 50 份时,合金的 T_{vicat} 由 83.5℃ 提升到 93.8℃;当 ABS 含量超过 50 份时,合金的 T_{vicat} 基本不再提高。

Xiong C 等^[12]采用气流粉碎法制备了粒径为 4~8 μm 的超细 PA6(UPA6), UPA6 相对 PA6 有更小的结晶度和粒径,且熔点仅为 175℃,能对 PVC 共混改性,并通过添加 SMAH 改善 PVC/UPA6 体系的相容性,制备了 PVC/UPA6/SMAH 共混物。研究表明, PVC/UPA6/SMAH 共混物具有较高的耐热性。

大部分高分子耐热改性剂与 PVC 树脂有较好的相容性,它们共混制备的共混物,不仅具有较高的 T_{vicat} 和 T_g ,而且加工性能和抗冲性能优良,是一种简单、有效的改性手段。但由于高分子耐热改性剂的价格相对昂贵,限制了其在工业中的应用。

2 添加无机填料

在耐热改性材料中除了有机高分子材料外,无机矿物填料如 CaCO_3 、滑石粉、凹凸棒土、粘土、玻璃纤维等也可用于提升 PVC 的耐热温度。

无机填料根据其化学组成不同,主要有碳酸钙类、硅酸盐类及硫酸盐类等三种。

2.1 碳酸盐类

这类无机填料中主要是 CaCO_3 ,因其具有成本低、化学性质稳定及耐热性好等优点而在塑料工业中广泛应用。

王红瑛等^[13]通过挤出共混工艺,将 CaCO_3 加入 PVC/ABS 合金中,发现当 PVC 含量为 100 份, ABS 含量为 60 份, CaCO_3 含量为 60 份时, PVC/ABS/ CaCO_3 合金的 T_{vicat} 为 97.4℃,与 PVC/ABS 合金相比提高了约 11℃。

刘海^[14]通过包覆交联技术制备出表面交联具有核-壳结构的 CaCO_3 粒子(CLCC), CLCC 对 PVC 材料具有很好的增塑作用,可显著提高 PVC 的冲击性能和耐热性。当体系中 CLCC 含量为 5 份时, PVC/CLCC 的耐热性能最佳,其 T_g 为 104.6℃,比纯 PVC 提高了近 15℃。

N. Shimpi 等^[15]选用不同粒径的纳米 CaCO_3 制备 PVC/ CaCO_3 复合材料,并研究了不同粒径的纳米 CaCO_3 在 PVC 中的分散性及对复合材料耐热性能和力学性能的影响。结果表明,当选用 9 nm 的纳米 CaCO_3 填充时,复合材料的性能最佳。

2.2 硅酸盐类

这类无机填料的种类繁多,包括凹凸棒土、陶土、云母等,它们来源广泛、价格低廉,化学性质稳定,具有较高的熔点,化学性质稳定,添加适量到物料中可提高 PVC 的刚性,改善 PVC 的尺寸稳定性及防止高温时的蠕变。

钱运华等^[16]选用凹凸棒土填充硬质 PVC,研究了不同含量的凹凸棒土对 PVC 耐热性能的影响。结果表明,当凹凸棒土含量由 0 增加到 10 份时,共混物的 T_{vicat} 由 74.3℃ 上升到了 86.5℃;当凹凸棒土含量超过 10 份时,共混物的 T_{vicat} 下降,耐热性变差。

陈浩^[17]将凹凸棒土和云母添加到共混物 PVC/氯化 PVC(CPVC)中,研究了添加量对共混物耐热性的影响。研究表明,当凹凸棒土的添加量为 5% 时,改性效果最佳,共混物的热变形温度 (HDT) 提高了 23.7℃;当云母的添加量为 7% 时,改性效果最好,共混物的 HDT 提升了 13℃。

Liu H 等^[18]对高岭土进行了表面改性,并将改性的高岭土 (SFKE) 与 PVC 熔融共混制备了复合材料。结果表明,当 SFKE 的含量为 0~5 份时, PVC/SFKE 的 T_g 由 89.3℃ 上升到 93.6℃,耐热性有所改善。

2.3 硫酸盐类

这类无机填料主要包括 BaSO_4 和 CaSO_4 。其中 BaSO_4 是硫酸盐类填充剂中最重要的一种,沉淀 BaSO_4 的粒度一般在 0.2~5 μm 范围内,比重晶石粉的粒径细,而且白度大, pH 值为 6.5~7,是一种化学惰性的填充剂。

徐妍等^[19]采用熔融共混法制备了 PVC/甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (MBS)/纳米 BaSO_4 三元复合材料。当纳米 BaSO_4 含量为 1 份时, PVC/MES/纳米 BaSO_4 的热稳定性改善明显,热分解过程中的初始分解温度和最快分解温度比 PVC/MBS 分别提高约 10℃ 和 14℃。

陈浩^[17]将纳米 BaSO_4 添加到 CPVC/PVC(50/50) 体系中。结果发现,纳米 BaSO_4 能改善 PVC 复合材料的韧性和耐热性,当纳米 BaSO_4 含量为 9% 时,改性效果最好,共混物的 HDT 提高了 24.7℃。

2.4 其它无机填料

用于 PVC 改性的无机填料种类还有蒙脱土、无机质微粒等。纳米蒙脱土系蒙皂石粘土经剥片分散、提纯改型、超细分级、特殊有机复合而成,平均晶片厚度小于 24 nm,蒙脱石含量大于 95%。其具有良好的分散性能,作为添加剂可以

提高复合材料的抗冲性能和耐热性能。

胡廷永等^[20]研究了玻璃纤维 (GF) 对 PVC 的力学性能和耐热性的影响。当 GF 质量分数为 30% 时,复合材料的拉伸强度为 110 MPa,弯曲强度为 190 MPa,热膨胀系数下降到 $2.23 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$,热变形温度升高了 6℃。

朱宝宁等^[21]考察了不同长度和用量的 GF 对 PVC 耐热性的影响。结果表明,长度为 50 mm 的 GF 对 PVC 材料的改性效果明显好于长度为 3 mm 的 GF;当 50 mm 长的 GF 含量由 0 份增加到 20 份时,复合材料的 T_{vicat} 由 86.8℃ 升高到 113.4℃,耐热性得到了很大提高。

Y. Youngjae 等^[22]将纳米粘土与 PVC 进行共混。结果发现,随着纳米粘土含量的增加,共混物的热分解温度逐渐升高, T_g 也随之升高,热膨胀系数减小,且纳米粘土在 PVC 中分散均匀,说明纳米粘土与 PVC 具有较好的相容性。

L. M. Matuana^[23]分别将未改性的钠基蒙脱土 (Na-MMT) 和有机改性的蒙脱土 (Org-MMT) 在 PVC 成型的四个不同阶段与 PVC 共混,制备 PVC/层状硅酸盐纳米复合材料。研究表明,在成型中的熔融阶段添加填料时, PVC/层状硅酸盐纳米复合材料的热稳定性最佳; PVC/Na-MMT 复合材料比 PVC/Org-MMT 复合材料有更好的热稳定性。

CaCO_3 、凹凸棒土及 BaSO_4 等无机填料一般均有较高的熔融温度,将其与 PVC 共混可以在一定程度上提高 PVC 的耐热性,而且无机填料具有来源广、价格低廉及性能稳定等优点,在工业中得以广泛应用。虽然无机填料能改善 PVC 的耐热性能,但其与 PVC 树脂的相容性差,添加量过多时, PVC 树脂大分子的取向被打破,容易产生银纹、裂纹等缺陷,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均有不同程度降低。

3 添加耐热性 PVC

CPVC 是 PVC 的氯化产物,主链上含有大量的极性基团,利用它改性 PVC 的最大优点是可以提高制品的耐热性和在一定温度下的化学稳定性。氯含量为 68% 的 CPVC,其 T_{vicat} 为 130℃,利用 CPVC 耐高温的特点,与 PVC 共混后可提高 PVC 的耐热性。

李文辉等^[24]将 CPVC 与 PVC 共混,并通过模压成型制备试样,考察了 CPVC 含量对共混物力学性能和耐热性的影响。结果表明, CPVC 含量为 0~50 份时,试样的拉伸强度和弯曲强度均有所提升,其 T_{vicat} 由 72.5℃ 上升到 87℃,耐热性得以改善。

马玫等^[25]制备了 PVC/CPVC 共混物,研究了 CPVC 含量对共混物耐热性能的影响。结果表明,当 CPVC 含量低于 40% 份时, PVC 的耐热性基本没有改善;当 CPVC 含量超过 40% 时, PVC 的 T_g 随着 CPVC 含量增加而大幅度提升;

CPVC 的含量为 80% 时,共混物的 T_g 提升到约 110℃。

CPVC 具有良好的耐热和耐化学侵蚀性,最高使用温度可达到 95~98℃,与 PVC 共混可显著改善 PVC 的耐热性。但随着体系中 CPVC 含量的提高,刚性增大,分子链的柔顺性变差,材料的韧性会有明显下降,且 CPVC 热稳定性不好,对设备有严重的腐蚀作用。

4 结语

提高 PVC 树脂的耐热性,扩展其应用范围,其中有效途径之一就是共混改性。通过共混高分子耐热性改性剂以及无机填料均能不同程度提高 PVC 树脂的耐热性,虽然国内外对耐热树脂 PVC 的开发尚处于初级阶段,但由于这种方法实施简单、效果明显,使其产业化成为可能。

随着社会的发展,人们对 PVC 树脂耐热性的要求也越来越高。无机纳米材料因粒子尺寸小、比表面积大,而产生量子效应和表面效应,赋予其许多力学、光、电磁、催化等物理化学性能,将无机纳米材料与 PVC 树脂共混可以有效改善复合材料的耐热性。但纳米材料具有高的表面能,极易团聚,难以在 PVC 树脂中均匀分散,这对耐热性的提升是不利的,也是目前亟待解决的问题。

参考文献

- [1] 马莉娜,等. 工程塑料应用,2012,40(3):86-88.
Ma Lina, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3): 86-88.
- [2] 王茂喜,等. 塑料助剂,2014(3):45-49.
Wang Maoxi, et al. Plastics Additives, 2014(3): 45-49.
- [3] Yang L, et al. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2002, 8(2):151-158.
- [4] 熊雷,等. 高分子通报,2009(6):54-58.
Xiong Lei, et al. Polymer Bulletin, 2009(6): 54-58.
- [5] 张军. 耐热改性剂对硬质聚氯乙烯结构与性能的影响 [C]. 苏州:第 8 届全国 PVC 塑料与树脂技术年会, 2009.
Zhang Jun. Effects of heat-resistant modifier on structure and properties of rigid PVC [C]. Suzhou: The Eighth National PVC Plastics and Resin Technology Annual Meeting, 2009.
- [6] Zhang Z, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(3):336-342.
- [7] 王玮,等. 石油化工,2001,30:608-610.
Wang Wei, et al. Petrochemical Technology, 2001, 30: 608-610.
- [8] 任华,等. 工程塑料应用,2001,29(6):4-7.
Ren Hua, et al. Engineering Plastics Application, 2001, 29(6): 4-7.
- [9] Flippo P. Plastics Additives & Compounding, 2008, 10(2):36-37.
- [10] 连永肖,等. 中国塑料,2000,14(8):30-35.
Lian Yongxiao, et al. China Plastics, 2000, 14(8): 30-35.
- [11] 张凯舟,等. 塑料,2012,40(5):33-36.
Zhang Kaizhou, et al. Plastics, 2012, 40(5): 33-36.
- [12] Xiong C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(3):850-854.
- [13] 王红瑛,等. 塑料,2013,42(5):40-44.
Wang Hongying, et al. Plastics, 2013, 42(5): 40-44.
- [14] 刘海. 耐热抗冲 PVC 复合材料的制备、结构与性能 [D]. 武汉:武汉理工大学,2012.
Liu Hai. Preparation, morphology and properties of heat resistant and anti-impact poly(vinylchloride) composites [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [15] Shimpi N, et al. Journal of Composite Materials, 2010, 44(2):211-219.
- [16] 钱运华,等. 塑料,1998,27(2):37-40.
Qian Yunhua, et al. Plastics, 1998, 27(2): 37-40.
- [17] 陈浩. PVC 木塑复合材料的耐热增强改性研究 [D]. 北京:北京化工大学,2012.
Chen Hao. Modification of PVC based wood-plastics composites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [18] Liu H, et al. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(10): 2071-2077.
- [19] 徐妍,等. 功能高分子学报,2008,21(1):55-59.
Xu Yan, et al. Journal of Functional Polymers, 2008, 21(1): 55-59.
- [20] 胡延永,等. 复合材料材料学报,1996,13(2):22-29.
Hu Yanyong, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 1996, 13(2): 22-29.
- [21] 朱宝宇,等. 聚氯乙烯,2014,42(10):19-26.
Zhu Baoyu, et al. Polyvinyl Chloride, 2014, 42(10): 19-26.
- [22] Youngjae Y, et al. Polymer Bulletin, 2004, 52:373-380.
- [23] Matuana L M. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2009, 15(2):77-86.
- [24] 李文辉,等. 合成材料老化与应用,2009,38(1):22-24.
Li Wenhui, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2009, 38(1): 22-24.
- [25] 马玫,等. 合成材料老化与应用,2007,36(2):16-18.
Ma Mei, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2007, 36(2): 16-18.

辽阳石化开发出膜级专用聚酯切片新产品

辽阳石化公司历经 1 年多的技术攻关,该公司成功开发出聚酯薄膜专用聚酯切片,经用户试用合格,成为可替代进口的新产品。

从 2014 年开始,拥有年 30 万 t 聚酯产能并向高端市场

进军的辽阳石化,在前期成功开发瓶级聚酯、PETG 共聚酯的基础上,对现有的一条 10 万 t/a 聚酯生产线进行了局部改造。在 2015 年 10 月底改造装置开车后,辽阳石化分牌号对多个工艺条件进行攻关,生产出聚酯薄膜专用聚酯切片。

(辽宁日报)