

有机蒙脱土对 PVC 复合材料热降解性能的影响

高光涛

张勇

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042) (上海交通大学高分子材料研究所, 上海 200240)

摘要 采用热重分析研究了有机蒙脱土(OMMT)用量对聚氯乙烯(PVC)复合材料热降解过程的影响,并采用 Flynn-Wall-Ozawa 方法分析计算得到了复合材料体系的表现活化能。研究表明,在 PVC 材料降解初期(转化率小于 30%),OMMT 的加入使得 PVC 降解活化能都有不同程度的下降;但随着降解过程的继续,PVC 的降解活化能又开始逐渐增大。

关键词 蒙脱土 聚氯乙烯 热重分析 Flynn-Wall-Ozawa 方法

聚氯乙烯(PVC)力学性能优良,是性价比最为优越的通用塑料之一。但 PVC 也存在一些性能上的不足和缺陷,其中最为突出的是 PVC 的热稳定性较差,在加工过程中常伴有 PVC 的降解反应,使 PVC 的加工性能劣化,制品性能下降,并使 PVC 主链形成不饱和双键致使材料变色^[1-2]。

近年来,利用层状硅酸盐在纳米尺度上的增强作用来提高聚合物的性能早已得到证明。蒙脱土(MMT)在一定程度上可使 PVC 的韧性、刚度、强度得到显著改善^[3-4],但在熔融共混制备 PVC/有机蒙脱土(OMMT)复合材料的过程中,发现 OMMT 的加入对于 PVC 的加工稳定性具有不利影响。随着 OMMT 用量的增大或共混时间的延长,PVC/OMMT 复合材料的颜色逐渐加深,呈现出典型的 PVC 变色降解特征。

笔者利用热重(TG)分析仪研究了 PVC/OMMT 复合材料的热降解行为,并采用 Flynn-Wall-Ozawa 方法^[5]计算得到了复合材料体系在不同转化率下的表现活化能,以获得复合材料体系热降解行为的具体信息。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC: WS1000, 平均聚合度为 1000, 上海氯碱化工股份有限公司;

OMMT: 浙江丰虹粘土化工有限公司;

热稳定剂、硬脂酸等助剂均为工业级,市售。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

双辊塑炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

TG 分析仪: TGA 7 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

将 PVC、OMMT 及其它助剂按一定比例在高速

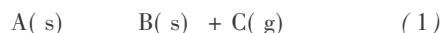
混合机中捏合至 110℃后出料。将该混合料在 175~180℃的双辊塑炼机上混炼 8 min, 制得 PVC/OMMT 复合材料。

1.4 TG 测试

在流量为 60 mL/min 的氮气气氛中测试, 试样质量为 (2.0 ± 0.1) mg。分别以 5、10、20、40℃/min 的升温速率在室温~600℃的温度范围内记录试样质量随时间的变化。

1.5 热降解动力学研究理论

聚合物在惰性气氛下的热降解过程可表示为:



即聚合物 A(固体)最终分解为残留物 B(固体)和挥发性物质 C(气体)。当用 TGA 法计算热降解反应动力学参数时, 该聚合物的转化率 α 可用式(2)计算:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

式中: m_0 ——试样的初始质量;

m ——试样在 t 时刻的质量;

m_∞ ——试样的最终质量。

由式(1)、式(2)可以得到聚合物 A 的降解速率:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

式中: $f(\alpha)$ ——描述过程机理的代数函数, 与处理数据时所选用的模型有关;

$k(T)$ ——与温度 T 有关的反应速率常数。

根据 Arrhenius 方程, 联立式(2)、式(3)可得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

式中: A ——指前因子;

E_a ——活化能, kJ/mol;

R ——常数。

在恒定升温速率下 $\beta = dT/dt$, 代入式(4) 整理可得:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A \exp(-E_a/RT)}{\beta} dT \tag{5}$$

式(4)、式(5) 即是 TG 法研究热降解动力学的基本方程。

根据 Flynn-Wall-Ozawa 方法^[5] 对式(5) 分离变量,在 $0 \sim \alpha$ 和 $T_0 \sim T_a$ 区间积分,得:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_a} \exp(-E_a/RT) dT \tag{6}$$

设 $y = E_a/RT$, 代入式(6) 右边积分可得:

$$\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_a} \exp(-y) dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(y) \tag{7}$$

其中, $p(y) = \frac{e^{-y}}{y^2} \left(1 - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} - \frac{4!}{y^3} + \dots \right)$, 取前两项进行近似,当 $20 \leq y \leq 60$ 时,可得:

$$\lg p(y) \approx -2.1354 - 0.457y \tag{8}$$

令 $F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, 代入式(7), 整理可得:

$$\beta = \frac{AE_a}{RF(\alpha)} p(y) \tag{9}$$

两边取对数,代入式(8), 则有:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE_a}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.457 \frac{E_a}{RT} \tag{10}$$

由式(10) 可知,当 α 为某一值时, $F(\alpha)$ 的值也一定,对于不同的升温速率 β 用 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线,其斜率为 $-0.457E_a/R$, 可求得 E_a 。此法的优点在于 E_a 的求解与 $f(\alpha)$ 的形式无关。

2 结果与讨论

2.1 PVC/OMMT 复合材料的 TG 研究

不同 OMMT 含量的 PVC 复合材料的 TG 曲线及其分析结果分别如图 1、表 1 所示。由表 1 可知,OMMT 的加入在一定程度上降低了 PVC 降解的起始温度,并且在 OMMT 达到一定用量时,这种诱导降解效应变得更加明显。具体体现为 PVC 复合材料的起始降解温度(T_s) 随着 OMMT 用量的增加而明显下降,如 5 份 OMMT 的加入使得材料的 T_s 下降了 12.8℃。另一方面,复合材料达到第一最大热失重峰时所需温度(T_m) 则有所提高。例如含有 3 份 OMMT 的复合材料的 T_m 提高了 5.6℃,这可能是由于 PVC 基体中部分插层的 OMMT 片层起到了阻隔热量传递和挥发物散失的作用,另一方面,OMMT 的存在使 PVC 脱 HCl 后生成的烯丙基氯在一定程度

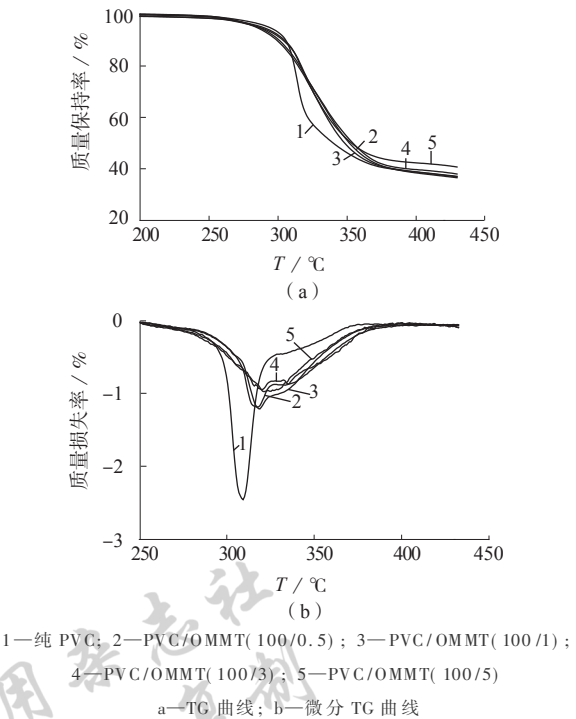


图 1 PVC/OMMT 复合材料的 TG 曲线和微分 TG 曲线

表 1 PVC/OMMT 复合材料的 TG 分析结果

项目	OMMT 含量/份				
	0	0.5	1.0	3.0	5.0
$T_s / ^\circ\text{C}$	300.8	295.2	293.5	292.0	288.0
$T_m / ^\circ\text{C}$	314.4	318.4	317.6	320.0	320.8

上得到了稳定,从而提高了 PVC 进一步降解所需的温度^[6]。

2.2 PVC/OMMT 复合材料的热降解动力学研究

动态热降解法是研究复合材料热降解动力学常用的方法。它是在线性升温的条件下连续测定转化率与温度的关系,从而得到质量-温度关系曲线,通过这一曲线求出有关的动力学参数。图 2 是不同升温速率下, PVC 及 PVC/OMMT 复合材料的 TG 曲线。

采用 Flynn-Wall-Ozawa 方法^[5], 根据图 2 得到 PVC 及 PVC/OMMT 复合材料的 $\lg \beta \sim 1/T$ 曲线, 如图 3 所示。根据图 3 通过计算得到了 PVC 及 PVC/OMMT 复合材料在不同降解阶段时的 E_a , 如表 2 所示。

表 2 PVC 及 PVC/OMMT 复合材料在不同降解阶段时的 E_a $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

配 比	转化率 $\alpha/\%$				
	10	20	30	40	50
PVC	145.2	135.6	125.1	102.6	93.0
PVC/OMMT (100/1)	121.3	106.4	90.3	96.1	99.3
PVC/OMMT(100/3)	119.6	105.1	95.9	101.4	125.3
PVC/OMMT(100/5)	112.4	112.1	103.8	113.3	129.5

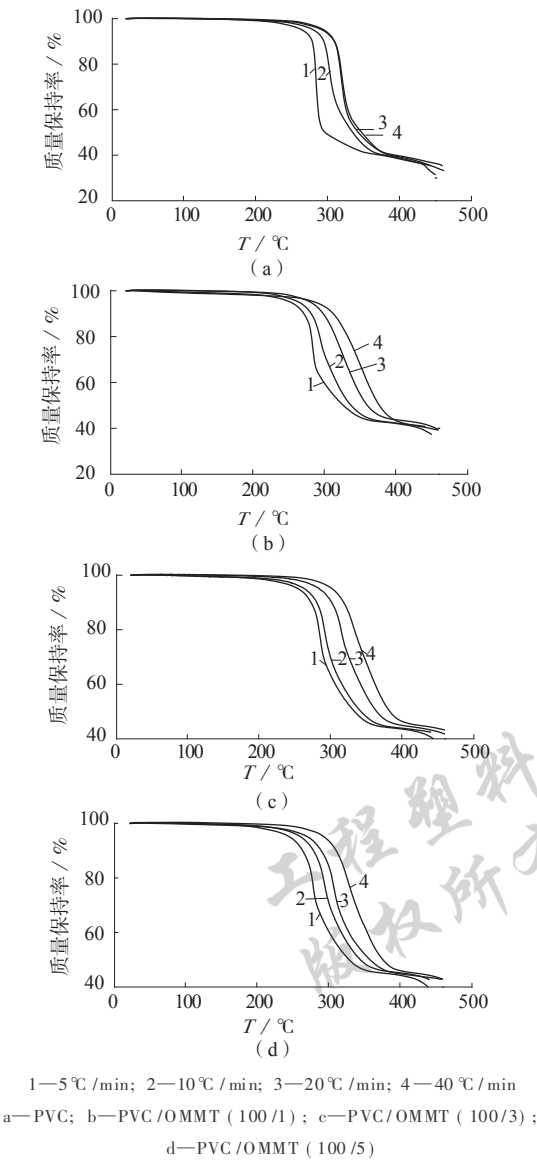


图2 PVC 及 PVC/OMMT 复合材料的 TG 曲线

由表 2 可以看出,OMMT 的加入使 PVC 的降解活化能都有不同程度的下降,尤其是在 PVC 降解初期(转化率 α 小于 30%)。但随着降解过程的继续,PVC 的降解活化能又开始逐渐增大,表明此时 PVC 要达到这一降解程度需要更高的温度,这与前面的分析是一致的。

3 结论

(1) OMMT 的加入一方面降低了 PVC 的初始降解温度,另一方面提高了材料达到第一最大热失重峰时所需温度。

(2) 热降解动力学研究表明,OMMT 的加入使 PVC 的降解活化能都有不同程度的下降,尤其是在 PVC 开始降解初期(转化率小于 30%),但随着降解过程的继续,PVC 的降解活化能又开始逐渐增大。

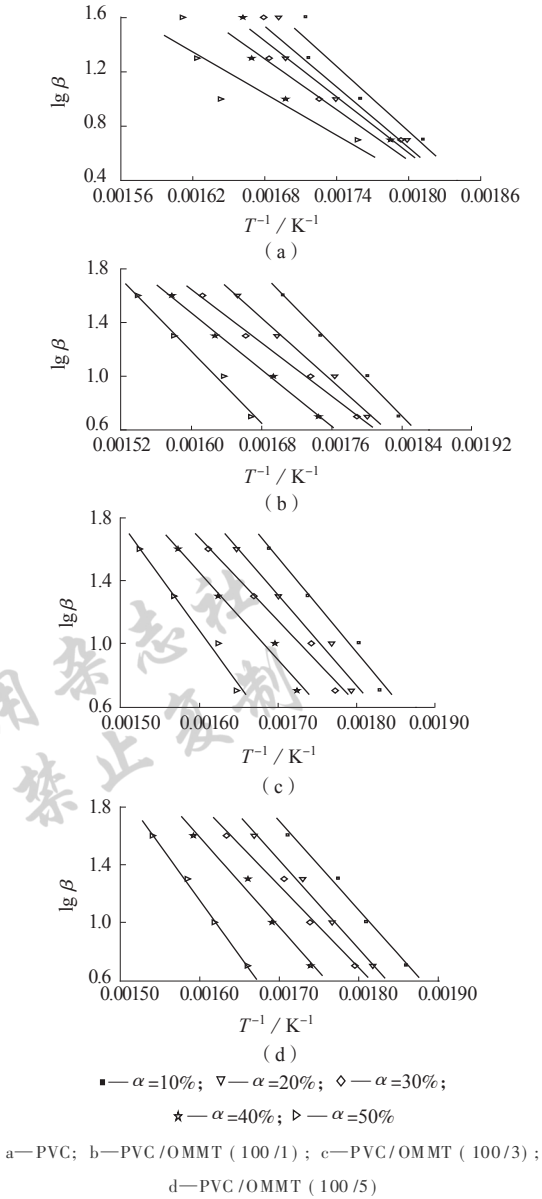


图3 PVC 及 PVC/MMT 复合材料的 $\lg \beta$ -1/T 曲线

参考文献

[1] 郑震. 聚氯乙烯降解理论的进展[J]. 塑料, 1999, 28(3): 8-14.

[2] Daniels V D, Rees N H. Analysis of the ultraviolet/visible spectrum of degraded poly(vinyl chloride) to determine polyene concentrations[J]. J Polymer Science, 1974, 12: 2115-2122.

[3] Wan Chaoying, Qiao Xiuying, Zhang Yong, et al. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC/clay nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2003, 22(4): 453-461.

[4] Wang Dongyang, Wilkie C A. Preparation of PVC/clay nanocomposites by solution blending[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2002, 8(4): 238-245.

[5] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bull Chem Soc, 1965, 38(11): 1881-1886.

[6] Du Jiaxing, Wang Dongyang, Wilkie C A, et al. An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly(vinyl chloride) -

clay nanocomposites[J]. Polym Degrad and Stab, 2003, 79(2): 319-324.

EFFECT OF ORGANICALLY MODIFIED MONTMORILLONITE(OMMT) ON THERMAL DEGRADATION OF PVC COMPOSITES

Gao Guangtao

(Key Laboratory of Rubber and Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Zhang Yong

(Research Institute of Polymer Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The thermal degradation of Poly(vinyl chloride)/organically modified montmorillonite (PVC/OMMT) composites was studied by means of the thermo-gravimetric analyzer(TGA), and the apparent activation energy of the composite system was obtained via Flynn-Wall-Ozawa method. The results showed that during this stage (weightlessness rate less than 30%), the degeneration activation energy of PVC decreased in the presence of OMMT, but the degeneration activation energy increased gradually with the degeneration process.

KEYWORDS montmorillonite, poly(vinyl chloride), thermo gravimetric analysis, Flynn-Wall-Ozawa method

日本碳纤维汽车数年后有望商品化

据《日本经济新闻》网站最新消息,日本各界正积极合作攻关,研发用于汽车的低成本碳素纤维材料。成本与钢铁汽车相当的“碳纤维汽车”在2015年前后有望实现商品化。据介绍,新型的汽车用碳素纤维复合材料质量是现行钢铁材料的25%,但强度是钢材的10倍。以其制造的汽车可以节约燃油30%。在目前的汽车中,钢铁材料约占车体质量的3/4;而“碳纤维汽车”中新材料几乎可以完全替代钢铁材料。报道说“碳纤维汽车”相比目前的汽车,最多将减40%。据介绍,阻碍“碳纤维汽车”商品化的关键因素是制造成本。目前汽车用钢材的价格约为每公斤100多日元,铝合金材料约为每公斤300~400日元,而汽车用碳素纤维复合材料的成本目前高达每公斤数千日元。为了尽快降低新材料的成本,目前参加合作研发的有著名材料商东丽公司、汽车巨头日产及本田公司,还有东京大学等高校研究机构。他们的目标是在2015年前后使这一材料技术达到商品化阶段。报道指出,由于铁矿石的垄断和涨价、原油价格的居高不下,汽车业界围绕轻型材料的竞争将更加激烈。

(新华网)

神马与中科院成立聚酰胺材料工程技术中心

由中科院化学研究所与中国神马集团共建的“聚酰胺材料工程技术中心”于7月18日在平顶山成立。

据了解,中国工程塑料消费正处在快速增长期,但国内自给率不到20%,每年进口量占世界贸易总量的30%以上。预计“十一五”期间,中国工程塑料消费年均增速将保持18%,国内供给仍将严重不足。聚酰胺材料工程技术中心成立后,将以中国科学院化学研究所现有的科研资源为基础,整合市场需求信息和企业前期开发工作,充分发挥神马工程塑料公司在高分子材料领域里多年形成的优势,联合攻关,通过做优、做强聚酰胺材料应用技术,打造国际一流的“产、研、用”一体化的合作平台,提升神马品牌的核心竞争力,促进企业迅速抢占国内国际市场。

(中聚网)

意大利工程热塑性吹塑塑料

意大利材料生产商 Radici Plastics 宣布启动一种专门用于吹塑工艺的新型工程热塑性材料。公司推出商标名为 Radilon S BMX 和 Radilon S BMV 的聚酰胺产品。这些产品提供了优异的耐高温和耐化学药品性(如燃油)。因此它们能够被应用于吹塑发动机盖中。另外一个商标名为 Heraflex EBMX 的新产品是一种新型聚酯基热塑性弹性体,并且此产品在很广阔的温度范围内具有优异的力学性能。

(中聚网)

国家标准《玻璃纤维增强塑料顶管》颁布

由武汉理工大学、北京玻璃钢研究复合材料有限公司和中国复合材料工业协会起草的国家标准 GB/T 21492-2008《玻璃纤维增强塑料顶管》将于2008年9月1日实施。

玻璃纤维增强塑料顶管(GRP)是在玻璃纤维增强塑料管的基础上为适应于地下非开挖顶进施工法而发展起来的一种管道产品。自1999年以来,先后分别在西安、长沙、沈阳、石家庄、广州、湛江、临海、上海、深圳、东莞等重大市政工程中得到应用,总长超过3万m,并分别经过3~8年实际应用考核,运行良好。尤其是2004年广州顶管工程创造了单坑最大顶进长度236m和DN2500日顶进69m的全国纪录,上海长汀饮水三期工程中采用了DN2300 GRP压力顶管,工作压力为0.6 MPa,试验压力为1.0 MPa,引起了工程界较大反响。GRP顶管具有顶力小、顶进精度高、质量轻、耐腐蚀、内壁光滑摩阻系数小、寿命长、管道和接口抗渗性能好等优点,应用越来越广泛。但由于国内外均没有GRP顶管标准,在一定程度上限制了GRP顶管的发展,并且因各GRP顶管生产厂家没有标准可循,质量无法得到有效的保证,出现了一些不必要的工程事故。因此,本标准的制定对规范GRP顶管的设计、生产和保证GRP顶管工程的安全、经济性均具有重要意义,同时也为我国的GRP顶管的发展创造更好的技术条件。

(慧聪网)