



# 氮化硼表面改性及其对 PVC 膜耐碱性能的影响

吴仲孝<sup>1a</sup>, 孟 扬<sup>1b</sup>, 苏娟娟<sup>1b,c</sup>, 韩 建<sup>1b,c</sup>, 叶华亦<sup>2</sup>

(1.浙江理工大学, a.材料科学与工程学院; b.纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); c.浙江省产业用纺织材料制备技术研究重点实验室, 杭州 310018; 2.浙江锦达新材料股份有限公司, 浙江海宁 314419)

**摘 要:** 为了利用六方氮化硼(h-BN)二维的层层堆叠结构延缓聚氯乙烯(PVC)膜在碱性介质中的腐蚀速度, 采用异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(NZD-201)对 h-BN 进行化学改性, 得到 Mh-BN, 并通过物理共混的方法将 Mh-BN 添加到 PVC 基体中, 制备 Mh-BN/PVC 膜。通过失重率、物理尺寸变化、力学、色差、表观形貌等对该膜的耐碱性能进行分析。结果表明: 相比于 h-BN, Mh-BN 表面能可从 59.69 mJ/m<sup>2</sup> 下降至 52.64 mJ/m<sup>2</sup>, 与 PVC 膜极性更加接近, 相容性改善; 接枝 NZD-201 可提升其与 PVC 基体的界面结合力; 当 Mh-BN 的质量分数达到 2.0% 时, 其在 PVC 膜中堆叠形成较为致密的“迷宫”结构, 可有效阻隔碱性介质对 PVC 膜材的腐蚀, Mh-BN/PVC 膜的失重率从 13.33% 下降至 8.16%, 拉伸应变保持率从 62.11% 提高至 93.66%。耐腐蚀性能的提升对于扩展传统 PVC 膜的应用领域具有重要意义, 该方法制备简单, 结构可控, 为耐腐蚀 PVC 膜的制备提供了理论参考。

**关键词:** 六方氮化硼; 堆叠结构; 化学改性; 聚氯乙烯膜; 耐碱性能

**中图分类号:** TQ332.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2021)11-0736-08

## Surface modification of boron nitride and its effect on alkali resistance property of polyvinyl chloride membranes

WU Zhongxiao<sup>1a</sup>, MENG Yang<sup>1b</sup>, SU Juanjuan<sup>1b,c</sup>, HAN Jian<sup>1b,c</sup>, YE Huayi<sup>2</sup>

(1a.School of Materials Science & Engineering; 1b.College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); 1c.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Industrial Textile Material Preparation Technology Research, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2.Zhejiang Jinda New Materials Co., Ltd., Haining 314419, China)

**Abstract:** In order to delay the corrosion rate of polyvinyl chloride (PVC) membranes in alkaline medium by using two-dimensional layer-by-layer stacked structure of hexagonal boron nitride (h-BN), h-BN was chemically modified by isopropyl tri (dioctyl pyrophosphate acyloxy) titanate (NZD-201) to obtain Mh-BN. Meanwhile, modified h-BN(Mh-BN) was added to PVC matrix by physical blending method to prepare Mh-BN/PVC membranes. And the alkali resistance property of the membranes was systematically analyzed through weight loss rate, physical size change, mechanics, chromatic aberration, and apparent morphology, etc. the results showed that, compared with h-BN, the surface energy of Mh-BN decreased from 59.69 mJ/m<sup>2</sup> to 52.64 mJ/m<sup>2</sup>, which is closer to the polarity of the PVC membranes, and the compatibility was improved. At the same time, the grafting of NZD-201 could improve the interface bonding force between Mh-BN and the PVC matrix. When the mass fraction of Mh-BN reached 2.0%, it was stacked in the PVC membranes to form a relatively dense "labyrinth" structure, which can effectively

收稿日期:2021-03-06 网络出版日期:2021-04-15

作者简介:吴仲孝(1993—),男,河南驻马店人,硕士研究生,主要从事功能性柔性膜材方面的研究。

通信作者:韩 建, E-mail: hanjian8@zstu.edu.cn

block the corrosion of PVC membranes by the alkaline medium. The weight loss rate of Mh-BN/PVC membranes decreased from 13.33% to 8.16%, and the tensile strain retention rate increased from 62.11% to 93.66%. The improvement of corrosion resistance property is of great significance for expanding the application fields of traditional PVC membranes. This method is simple, and the structure is controlled. This paper provides theoretical guidance for the preparation of corrosion-resistant PVC membranes.

**Key words:** hexagonal boron nitride; stacked structure; chemical modification; polyvinyl chloride membrane; alkali resistance property

## 0 引言

聚氯乙烯(PVC)膜性能优异,具有加工性好、韧性优异、成本低廉的特点,广泛应用于建筑、电缆、包装和休闲等领域<sup>[1]</sup>,受到了许多研究者的关注<sup>[2-5]</sup>。常用的 PVC 膜一般由 PVC 树脂、增塑剂、填料等组成,不可避免地会承受强碱、强酸等特殊环境的影响,从而造成一系列安全事故的发生。因此,许多研究者对不同环境下 PVC 膜性能变化进行了大量的研究工作<sup>[6-10]</sup>。但如何改善 PVC 膜耐碱性能却鲜有报道。

六方氮化硼(h-BN)由共价键合的 B 元素和 N 元素通过弱范德华力堆叠而成,作为一种具有优异化学稳定性和力学性能的二维无机材料,广泛应用于耐腐蚀研究领域<sup>[11-13]</sup>。Husain 等<sup>[14]</sup>利用 h-BN 优异的疏水性和化学稳定性的特点,制备了一种用于船舶涂料中的耐腐蚀涂层,该涂层具有有效耐腐蚀的性能。Liu 等<sup>[15]</sup>使用羟基化后的六方氮化硼(h-BN)作为水性聚氨酯的改性填料,在延缓聚氨酯复合材料电化学腐蚀速率的同时,还提升了该材料的耐磨性能和力学性能。

本文将 h-BN 应用于 PVC 膜中,以改善 PVC 膜耐碱性能。由于 h-BN 呈现化学惰性,在 PVC 基体中容易形成团聚体<sup>[13]</sup>,难以发挥 h-BN 在 PVC 中的“迷宫”效应。因此,为改善 h-BN 在 PVC 膜中的分散性,提高 PVC 膜的耐碱性能,本文采用化学改性的方法,将异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯接枝到 h-BN 表面,进而将 Mh-BN 与 PVC 浆料共混、热压,得到 Mh-BN/PVC 膜,并对 Mh-BN/PVC 膜进行耐碱性能测试,以分析其耐碱腐蚀性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验原料:PVC 糊树脂(PSM-31,沈阳化工股份有限公司)、增塑剂(邻苯二甲酸二异壬酯,DINP,

埃克森美孚公司)、Ba-Zn 稳定剂(锦达膜材料科技有限公司)、异丙醇(AR,99.6%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、纳米活性  $\text{CaCO}_3$ (SPTL-2,江西华明超微细碳酸钙有限公司)、h-BN(99.9%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、NaOH(AR,96%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(NZD-201,广东绿伟新材料科技有限公司)、无水乙醇(AR,99.5%,上海麦克林生化科技有限公司)、去离子水。所有化学品均按原样使用,无进一步纯化。

仪器设备:D90-2F 电动搅拌机调速器(杭州仪器电机厂)、DHJ-9146 A 电热式鼓风干燥烘箱(上海精宏试验设备有限公司)、HC-3018 高速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)、MN 半自动压力成型机(无锡市中凯橡塑机械有限公司)、Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司)、Pyris 1 型热重分析仪(美国柏金埃尔默公司)、Ultra 55 型热场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)、TK-C9201EC 型光学显微镜(日本胜利公司)、JY-82B 型视频接触角测定仪(承德鼎盛试验机检测设备有限公司)、Instron 3369 电子万能试验机(美国英斯特朗公司)和 CM-700d1 分光测色计(日本柯尼卡美能达公司)。

### 1.2 试验过程

#### 1.2.1 h-BN 的表面改性

活化过程:首先称取 4.0 g 的 h-BN,将其分散到质量浓度 20% NaOH 溶液中,超声 1 h,在 100 °C 下反应 16 h,结束后,对溶液进行离心(8000 r/min, 10 min)洗涤 2~3 次,干燥后得到活化 h-BN(Ah-BN)。

化学改性过程:将 5.0 g 的 NZD-201 分散在 45.0 g 的异丙醇中,加入 1.0 g 的 Ah-BN,超声 10 min,之后在 70 °C 条件下反应 1 h,反应结束后,离心、洗涤 2~3 次,干燥后得到改性 h-BN(Mh-BN)。

#### 1.2.2 Mh-BN/PVC 膜的制备

按照配方进行 PVC 浆料的共混。首先取

100.0 g PSM-31、60.0 g DINP、30.0 g 纳米活性CaCO<sub>3</sub>、3.0 g Ba-Zn 稳定剂进行高速搅拌混合,使PSM-31 充分溶胀吸收增塑剂(DINP);接着分别加入0%、0.5%、1.0%和2.0%(以质量分数计)的

Mh-BN,充分搅拌混合均匀后,得到PVC 浆料;放置在120 ℃下烘干15 min,然后在165 ℃、7 MPa 条件下热压成型,得到不同填充量的Mh-BN/PVC 膜。制备示意图如图1 所示。

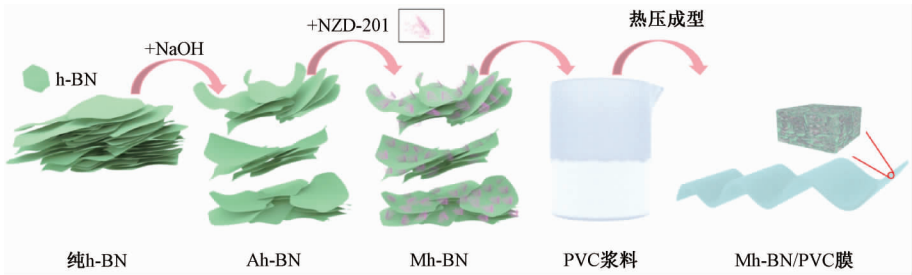


图1 Mh-BN/PVC 膜的制备示意图

1.3 测试与表征

a)利用傅里叶变换红外光谱仪表征 h-BN 改性前后基团变化以及 Mh-BN/PVC 膜耐碱性测试前后基团的变化,波数范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>,扫描32 次。

b)利用热重分析仪表征 h-BN 的改性及接枝率。称取7~8 mg 样品,氮气氛围保护,升温速率20 ℃/min,温度范围:20~800 ℃。

c)利用热场发射扫描电子显微镜观测滴在硅片,烘干后的Mh-BN 形貌并测得能谱(EDS),观测Mh-BN/PVC 膜耐碱性测试前后微观形貌变化。

d)利用光学显微镜观察改性前后 h-BN 在增塑剂中的分散情况。

e)利用接触角测定仪表征改性 h-BN 的静态接触角,采用二液法(H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)和 Wu 调和平均法<sup>[16]</sup>计算出样品表面能,计算公式如式(1)和式(2)所示:

$$(1 + \cos\theta_1)\gamma_1 = 4[\gamma_1^d\gamma_s^d/(\gamma_1^d + \gamma_s^d) + \gamma_1^p\gamma_s^p/(\gamma_1^p + \gamma_s^p)]$$

(1)

$$(1 + \cos\theta_2)\gamma_2 = 4[\gamma_2^d\gamma_s^d/(\gamma_2^d + \gamma_s^d) + \gamma_2^p\gamma_s^p/(\gamma_2^p + \gamma_s^p)]$$

(2)

式中: $\gamma_s^d$  为色散分量,mJ/m<sup>2</sup>;  $\gamma_s^p$  为极性分量,mJ/m<sup>2</sup>;  $\theta_1$  和  $\theta_2$  分别为 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 的静态接触角,(°);其中对于 H<sub>2</sub>O,  $\gamma_1 = 72.8$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_1^d = 22.1$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_1^p = 50.7$  mJ/m<sup>2</sup>;对于 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>,  $\gamma_2 = 50.8$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_2^d = 44.1$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_2^p = 6.7$  mJ/m<sup>2</sup>。

f)利用电子万能试验机进行试样的力学测试,表征 Mh-BN/PVC 膜耐碱性测试前后力学性能的变化,并按式(3)和式(4)计算出对应的保持率:

$$T_s/\% = X_2/X_1 \times 100$$

(3)

$$T_n/\% = Y_2/Y_1 \times 100$$

(4)

式中: $T_s$  为拉伸应力保持率;  $T_n$  为拉伸应变保持

率;  $X_1$  为试样碱腐蚀前的拉伸应力,MPa;  $Y_1$  为试样碱腐蚀前的拉伸应变,%;  $X_2$  为试样碱腐蚀后的拉伸应力,MPa;  $Y_2$  为试样碱腐蚀后的拉伸应变,%。力学测试按照 GB/T 1040.3—2006 的要求进行,拉伸速度200 mm/min,试样大小为115 mm×6 mm(哑铃型),有效夹持距离为80 mm。

g)利用分光测色计表征 h-BN/PVC 膜耐碱性测试前后色差变化。

h)参照国标 GB/T 11547—2008 对试样尺寸变化进行测试和质量变化的测定,样品为大小60 mm×60 mm的正方形。

i)耐碱性测试参照国标 GB/T 11547—2008 进行,将不同添加量的 Mh-BN/PVC 膜放置于烘箱中,24 h 后取出称重,质量记为  $m_1$ 。然后放置于质量浓度40%的 NaOH 溶液,保持70 ℃的温度16 h,取出后,用去离子水冲洗表面,进而用滤纸吸去表面水分,烘干、称重,质量记为  $m_2$ 。失重率  $W_L$  的计算公式如式(5)所示:

$$W_L/\% = (m_1 - m_2)/m_1 \times 100$$

(5)

2 结果与讨论

2.1 h-BN 的表面改性

h-BN 表面改性前后的红外光谱如图2 所示。由图2 可知,Mh-BN 与纯 h-BN 在1372 cm<sup>-1</sup> 和813 cm<sup>-1</sup> 处均分别出现了明显的面内 B—N 伸缩振动峰和面外 B—N—B 的弯曲振动峰<sup>[17]</sup>。随着 Mh-BN 在2964 cm<sup>-1</sup> 处出现了一CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰,2926 cm<sup>-1</sup> 及2856 cm<sup>-1</sup> 处出现了一CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰,1100 cm<sup>-1</sup> 处为异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯的 C—O 特征峰<sup>[18]</sup>,说明异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯与 Ah-BN 表面—OH 形成偶联作用制备出改性 h-BN(Mh-BN)。

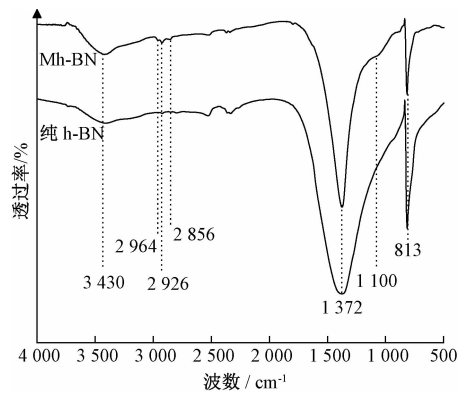


图 2 纯 h-BN 和 Mh-BN 的红外光谱

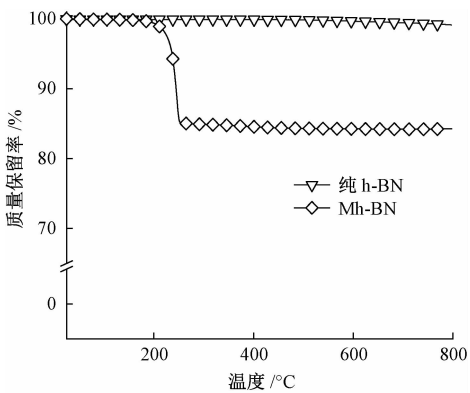


图 3 纯 h-BN 和 Mh-BN 的 TG 曲线

h-BN 表面改性前后的 TG 曲线如图 3 所示。图 3 表明,随着温度的上升,纯 h-BN 的质量未发生改变,说明纯 h-BN 具备较好的热稳定性且表面不含杂质;Mh-BN 在 190 °C 的质量损失率达到了 15.70%,说明 h-BN 成功被异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯改性,且该样品的接枝率为 15.70%。

h-BN 表面改性前后的微观形貌和 EDS 元素分布如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,纯 h-BN 出

现较大团聚体,不利于其均匀分散于 PVC 基体中,且易产生应力集中,增加 PVC 膜发生断裂的机率。图 4(c)表明,Mh-BN 被剥离出较薄的二维结构,且分布较为均匀,有利于其在 PVC 基体中的均匀分散。对比图 4(b)和图 4(d)的元素分布图可以看出,经表面改性后,Mh-BN 中出现的三种新元素 O、Ti 和 P 是 NZD-201 所特有的,说明 h-BN 成功被 NZD-201 改性。

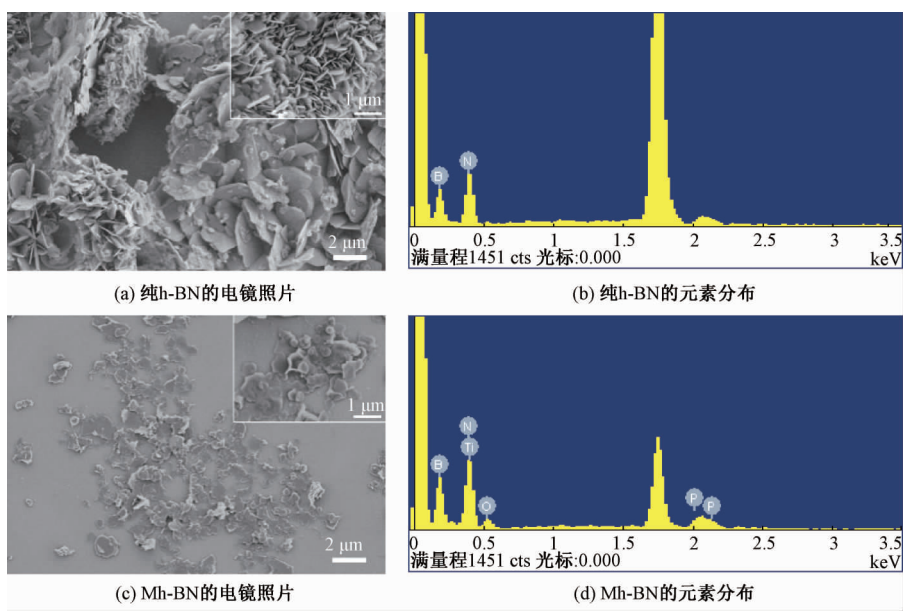


图 4 纯 h-BN 和 Mh-BN 的扫描电子显微镜照片和元素分布图

纯 h-BN 和 Mh-BN 的光学显微镜照片如图 5 所示。图 5 表明,Mh-BN 均匀地分散于增塑剂 (DINP) 中,而纯 h-BN 在增塑剂中出现大量的团聚体,进一步证明了 h-BN 的表面改性有利于提高其在 PVC 膜中的分散性能。

通过使用两种极性不同的液体 (H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) 对改性前后 h-BN 进行界面性能表征,h-BN 和 Mh-BN 的静态接触角与表面能见表 1。由表 1 可

知,相比于 h-BN,Mh-BN 的表面能从 59.69 mJ/m<sup>2</sup> 下降至 52.64 mJ/m<sup>2</sup>,说明 h-BN 界面极性明显下降,减弱了团聚,分散性得到改善;Mh-BN 的水接触角从 46.36°增加至 61.81°,极性分量  $\gamma_s^p$  从 26.83 下降至 18.06 更接近于 PVC 基体的  $\gamma_s^p$ ,表明 Mh-BN 与 PVC 基体的相容性更好;NZD-201 作为 Mh-BN 与 PVC 基体间的“桥梁”,使 Mh-BN 与 PVC 间的界面结合力增加。



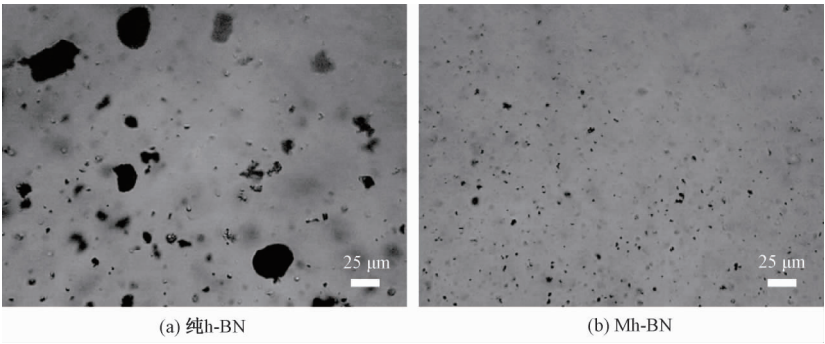


图5 纯 h-BN 和 Mh-BN 在 400 倍下的光学显微镜照片

表 1 h-BN 和 Mh-BN 的静态接触角与表面能

材料	$\theta_{\text{H}_2\text{O}} /$ ( $^{\circ}$ )	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2} /$ ( $^{\circ}$ )	$\gamma_s^d /$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\gamma_s^p /$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\gamma_s /$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )
PVC	72.05	43.41	28.56	14.62	43.18
h-BN	46.36	25.23	32.86	26.83	59.69
Ah-BN	36.05	33.13	29.71	33.68	63.39
Mh-BN	61.81	18.82	34.58	18.06	52.64

2.2 Mh-BN/PVC 膜的耐碱性能

碱腐蚀后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜物理变化如图 6 所示。从图 6(a)—(b)中可以看出,经碱腐蚀后,Mh-BN/PVC 膜和 h-BN/PVC 膜的失重率和物理尺寸变化率皆有所降低,且 Mh-BN/PVC 膜的失重率和物理尺寸变化率优于 h-BN/PVC 膜,其原因是 Mh-BN 能够均匀分散于 PVC 膜中,阻碍 PVC 膜中小分子 DINP 的迁移,并延缓碱性介质对 PVC 膜的腐蚀。

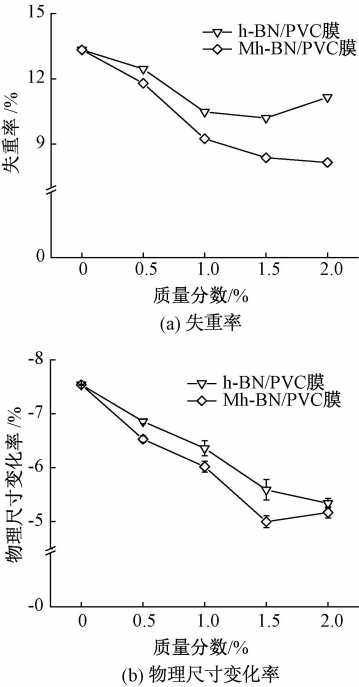


图6 碱腐蚀后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜物理变化曲线

碱腐蚀后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜的力学变化保持率曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,不含 h-BN 的 PVC 膜在碱腐蚀后,其拉伸应力保持率达到 198.87%,拉伸应变保持率达到 62.11%,其原因可能是由于 PVC 膜在碱腐蚀后,内部的小分子 DINP 容易迁移和析出,导致 PVC 分子链间的增塑剂减少,分子链之间的引力增加,链间距减小,阻碍分子链的移动,最终降低 PVC 膜的韧性,增加材料的脆性<sup>[19-20]</sup>。随着 Mh-BN 含量的增加,Mh-BN/PVC 膜拉伸应力保持率逐渐下降,拉伸应变保持率逐渐上升,说明 PVC 膜的耐碱性能逐渐增强,碱性介质对 PVC 膜力学性能的影响逐渐降低,Mh-BN 的质量分数达到 2.0%时,Mh-BN/PVC 膜的拉伸应力保持率为 108.48%,拉伸应变保持率为 93.66%。

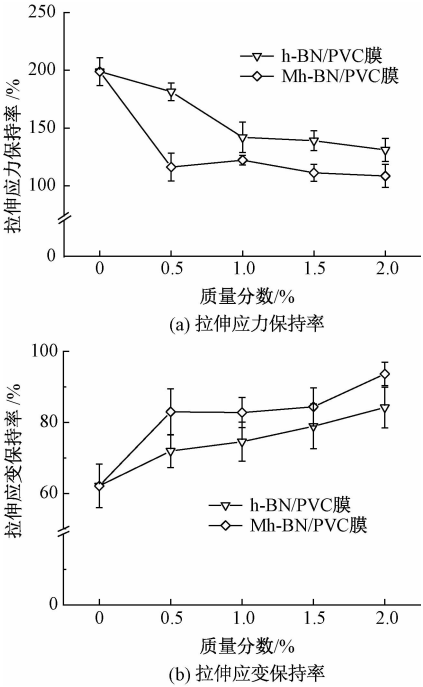


图7 碱腐蚀后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜力学变化保持率曲线

碱腐蚀前后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜的表观形貌如图 8 所示。从图 8(a)和图 8(d)可以看出,纯 PVC 膜的表面平整无孔洞,而碱腐蚀后,纯 PVC 膜表面出现大量的孔洞,腐蚀程度较为严重。从图 8(e)—(f)可以看出,在质量分数达到 2.0% 时,相比于 h-BN/PVC 膜,Mh-BN/PVC 膜表面的

腐蚀现象较少,耐碱性能更好,说明 Mh-BN 能够改善 PVC 膜的耐碱性能。对比图 8(a)—(c)可知,碱腐蚀前的纯 PVC 膜、h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜中,Mh-BN/PVC 膜表面的 Mh-BN 分布更加均匀,具备更好分散性,既可以阻碍腐蚀性介质的渗入,也能阻隔基体内小分子 DINP 的迁出。

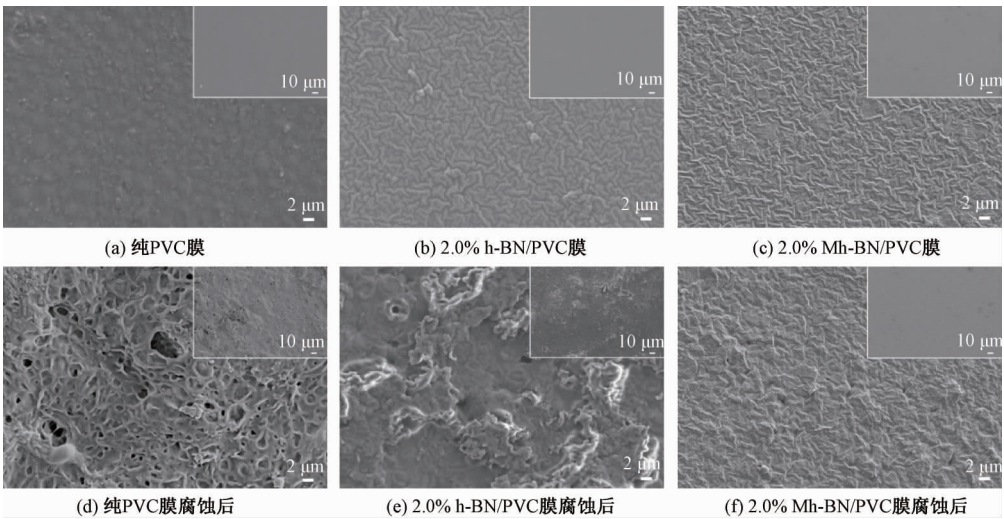


图 8 碱腐蚀前后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜的扫描电镜照片

碱腐蚀前后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜断面的微观形貌如图 9 所示。从图 9(a)和图 9(d)可以看出,碱腐蚀后的纯 PVC 膜断面出现较多孔洞,呈现粗糙形貌。这是由于碱液渗入 PVC 膜内部后,加速小分子增塑剂的迁出。从图 9(e)—(f)可以看出,碱腐蚀后的 h-BN/PVC 膜、Mh-BN/PVC 膜断面出现的孔洞依次减少,这说明 h-BN、Mh-BN 都能够减缓碱性介质对 PVC 膜的渗透,从而使 PVC 膜的耐碱性能得到改善。在图 9(b)和图 9(e)中,可以清楚看到 h-BN/PVC 膜的断面出现了因表面能

过高而团聚的 h-BN,是由于 h-BN 表面无可与 PVC 基体发生作用的活性基团,缺少有效的界面结合力,因此直接填充 h-BN 可能会导致 PVC 膜的拉伸应力大幅度下降。在图 9(c)和图 9(f)中可以看出,降低表面能后的 Mh-BN 与 PVC 基体相容性得到改善,分布更加均匀,未出现 Mh-BN 的团聚现象。同时,由于 NZD-201 在 Mh-BN 与 PVC 之间的“桥梁”作用,增加了二者之间的界面结合力,使 Mh-BN 在 PVC 基体中构建的“迷宫”结构更加致密稳固。

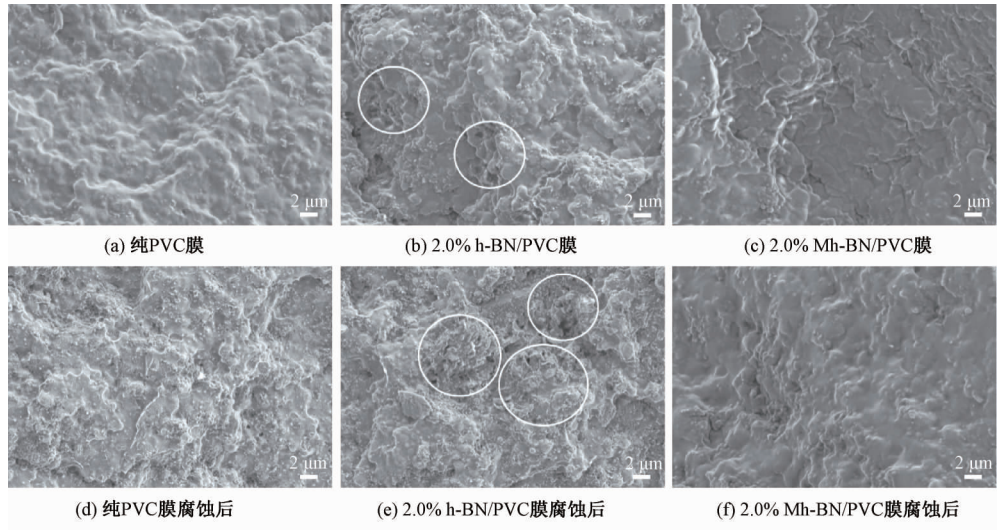


图 9 碱腐蚀前后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜断面的扫描电镜照片

由于碱腐蚀的影响,使得 PVC 膜表面色泽发生变化,分子内部产生连锁反应,脱 HCl,生成 C=C 长共轭序列,随着反应的进行,结构的共轭序列增加,色泽随之加深<sup>[21-22]</sup>。碱腐蚀后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜的表观色差变化如图 10 所示。从图 10(a)中可以看出,碱腐蚀后的 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜的  $\Delta E$  (色差)值逐渐降低,说明

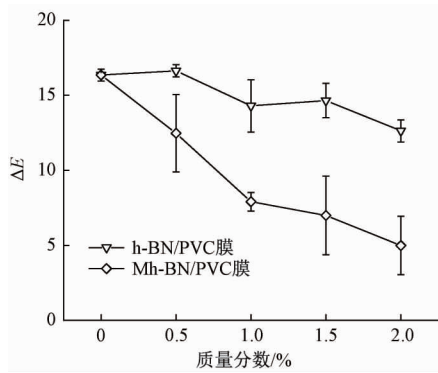
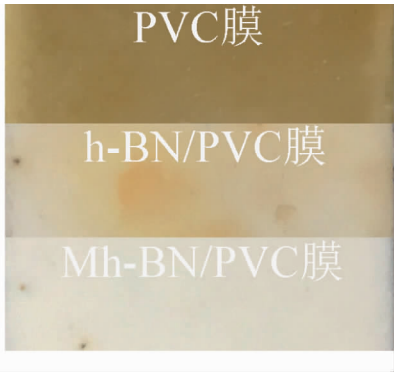


图 10 碱腐蚀后 h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜的表观变化



对碱腐蚀后的改性 PVC 膜进行红外测试表征,各基团特征峰如图 11 所示。图 11 表明,1725  $\text{cm}^{-1}$  处为增塑剂( $\text{—C=O}$ )特征峰,该峰值越强,说明 PVC 膜所含增塑剂含量越多,耐碱性能越好;随着 Mh-BN 的添加,1725  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值强度逐渐增强,说明 h-BN 和 Mh-BN 均可提升 PVC 膜的耐碱性能,其中, Mh-BN/PVC 膜的耐碱性能高于 h-BN/PVC 膜。

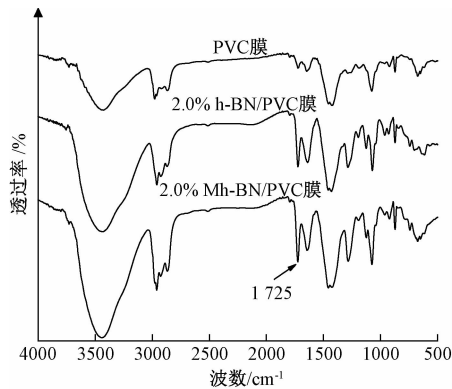


图 11 碱腐蚀后 PVC 膜、h-BN/PVC 膜和 Mh-BN/PVC 膜的红外光谱

3 结 论

本文采用化学改性的方法制备出改性 h-BN (Mh-BN),填充 PVC 基体,进而得到 Mh-BN/PVC 膜,对其进行耐碱性能测试发现,Mh-BN/PVC 膜的耐碱性能得到改善,所得主要结论如下:

a)将 NZD-201 接枝到 h-BN 表面,从而改善了

h-BN和 Mh-BN 的添加均能降低碱性介质对 PVC 膜的渗透及脱 HCl 作用,进而改善 PVC 膜因碱性介质腐蚀而发生的表观颜色变化,从而提升 PVC 膜的耐碱性能。其中,Mh-BN/PVC 膜的  $\Delta E$  值下降的更为明显,色差变化更小,图 10(b)也可以看出,碱腐蚀后 Mh-BN/PVC 膜的表观色差变化最不明显。

h-BN 在 PVC 基体中的分散及相容性,同时,NZD-201 作为 Mh-BN 与 PVC 基体的“桥梁”,增加了 Mh-BN 与 PVC 膜间的界面结合力,构建致密的“迷宫”结构,间接提升了 Mh-BN/PVC 膜的耐碱性能。

b)相比 PVC 膜,当质量分数达到 2.0%时,Mh-BN/PVC 膜的失重率从 13.33%下降至 8.16%,物理尺寸变化率从 7.54%下降至 5.17%, $\Delta E$  值从 16.35 下降至 4.99,拉伸应力保持率从 198.87%降低至 108.48%,拉伸应变保持率从 62.11%提高至 93.66%。

Mh-BN 能够改善 PVC 膜的耐碱性能,该方法易于操作,便于产业化的推广。

参考文献:

[1] 邝涓林. 聚氯乙烯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 154-162.

[2] Wang Z, Xie T, Ning X, et al. Thermal degradation kinetics study of polyvinyl chloride (PVC) sheath for new and aged cables[J]. Waste Management, 2019, 99: 146-153.

[3] Ouerghui A, Ammari F, Girard C. The use of chemically modified PVC waste to remove ions from wastewater[J]. Polimery, 2020, 65(11-12): 801-806.

[4] Jiang Z, Yao K, Du Z, et al. Preparation and chemical reactions of rigid cross-linked poly(vinyl chloride) foams modified by epoxy compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 40567.

[5] Behboudi A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Enhancement of



- antifouling and antibacterial properties of PVC hollow fiber ultrafiltration membranes using pristine and modified silver nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 1764-1773.
- [6] Khaleghi M, Didehban K, Shabani M. Simple and fast preparation of graphene oxide @ melamine terephthaldehyde and its PVC nanocomposite via ultrasonic irradiation: chemical and thermal resistance study[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 43: 275-284.
- [7] Ela B, Aoa A, Mai M. Advanced self-healing coatings based on ZnO, TiO<sub>2</sub>, and ZnO-TiO<sub>2</sub>/polyvinyl chloride nanocomposite systems for corrosion protection of carbon steel in acidic solutions containing chloride[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 16: 286-302.
- [8] Robert R J, Hikku G S, Jeyasubramanian K, et al. ZnO nanoparticles impregnated polymer composite as superhydrophobic anti-corrosive coating for Aluminium-6061 alloy[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(7): 075705.
- [9] Jiang L, He C, Fu J, et al. Wear behavior of alkali-treated sorghum straw fiber reinforced polyvinyl chloride composites in corrosive water conditions [J]. *Bioresources*, 2018, 13(2): 3362-3376.
- [10] Zhao R, Wang X, Chen X, et al. Impacts of different aged landfill leachate on PVC corrosion [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(18): 18256-18266.
- [11] Beniwal S, Hooper J, Miller D P, et al. Graphene-like boron-carbon-nitrogen monolayers [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 2486-2493.
- [12] Shen L, Zhao Y, Wang Y, et al. A long-term corrosion barrier with an insulating boron nitride monolayer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14): 5044-5050.
- [13] Wu Y, He Y, Zhou T, et al. Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105541.
- [14] Husain E, Narayanan T N, Taha-Tijerina J J, et al. Marine corrosion protective coatings of hexagonal boron nitride thin films on stainless steel[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(10): 4129-4135.
- [15] Liu H X, Zhang H, Peng C H, et al. UV-curable waterborne polyurethane dispersions modified with a trimethoxysilane end-capping agent and edge-hydroxylated boron nitride [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(5): 1479-1492.
- [16] Ou W, Qiu H, Chen Z, et al. Biodegradable block poly (ester-urethane)s based on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymers [J]. *Biomaterials*, 2011, 32(12): 3178-3188.
- [17] Huang K, Liang L, Chai S, et al. Aminopolymer functionalization of boron nitride nanosheets for highly efficient capture of carbon dioxide [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(31): 16241-16248.
- [18] 刘帅东, 张泽, 崔永岩. 含磷化合物改性氢氧化镁及其在 EVA 中应用研究[J]. *塑料工业*, 2021, 49(1): 126-130.
- [19] Zhang Z, Jiang P P, Liu D, et al. Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(17): 10155-10182.
- [20] Li K, Nie X, Jiang J. Plasticizing effect of epoxidized fatty acid ester and a math model of plasticizer[J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2020, 14(1): 9-19.
- [21] 徐文文, 熊英, 郭少云. 硬质聚氯乙烯自然老化的变色行为与分子结构变化[J]. *高分子学报*, 2017(8): 1374-1381.
- [22] Wang C, Xian Z, Jin X, et al. Photo-aging of polyvinyl chloride microplastic in the presence of natural organic acids[J]. *Water Research*, 2020, 183: 116082.

(责任编辑:唐志荣)