

文章编号: 1673-3851 (2011) 05-0700-05

PVC 膜材涂层的热稳定性和表面形貌研究

李明亮^a, 丁新波^a, 韩建^{a,b}, 徐国平^a, 于斌^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用溶液共混法制备了 PVC 膜材涂层,通过 TG、DSC、SEM 和动态光散射粒度分析仪等研究 DINP、Ba-Zn 和 CaCO₃ 粒子对涂层性能的影响。结果表明:PVC 膜材涂层中添加 DINP 可减小涂层的粘度;Ba-Zn 可提高涂层的热稳定性能;采用超声法对超微细 CaCO₃/乙醇共混体系进行处理减小了团聚程度;PVC 膜材涂层中添加超细重质 CaCO₃ 粒子时,与添加超微细 CaCO₃ 粒子时相比,涂层表面平整性较好。

关键词: PVC 建筑膜材;粘度;熔融指数;热失重分析仪;差示扫描热分析仪

中图分类号: TS151.9 **文献标识码:** A

0 引 言

PVC 建筑膜材是在聚酯纤维或玻璃纤维表面涂敷 PVC 涂层,经预烘、焙烘等工序加工而成的材料,具有透光、环保、易加工、柔韧性好、工程造价低且美观轻巧等优点,广泛应用于大型体育场、停车场、娱乐场及展览场等,被誉为 21 世纪的建筑^[1]。

PVC 建筑膜材涂层主要改善其阻燃、防紫外和防污自洁等性能。目前,对 PVC 膜材涂层的力学性能、耐气候性等展开了研究^[2-6],但在 PVC 涂层的制备及其热稳定性和表面形貌分析方面还有待深入。本文研究 PVC 膜材涂层中 DINP 和 Ba-Zn 对其热稳定性以及 CaCO₃ 对其表面形貌的影响,为 PVC 膜材生产过程中 DINP、Ba-Zn 和 CaCO₃ 等助剂的确 定提供参考依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚氯乙烯(PVC)糊树脂;增塑剂 DINP;超细重质碳酸钙(15 μm);超微细碳酸钙(0.1~0.3 μm);热稳定剂 Ba-Zn。

1.2 试样制备

向 PVC 中分别添加适量 DINP、Ba-Zn 和 CaCO₃,搅拌 30 min 制成均匀分散的糊状胶体,在 PTFE 薄膜上使其形成厚度均匀的涂层,经 170℃加热 5 min 后取出。

1.3 实验仪器和方法

1.3.1 粘度值的测定:采用同济大学机电厂生产的 RDJ-79 型粘度计,按国标 GB6783—1994 对试样进行测试,温度为室温,采用第 II 单元、因子系数为 1 的转筒。

1.3.2 熔融指数值的测定:采用吉林省泰和试验机公司生产的 RZY-400 型熔融指数仪,按国标 GB/T3682—2000 对试样进行测定,温度 200℃,物料流动时间 5 s,负载分别为 3.04 kg(添加 Ba-Zn)和 5.20 kg

收稿日期: 2010—10—08

基金项目: 国家科技支撑课题(2007BAE28B00);浙江省科技计划重点项目(2009C11130);长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654)

作者简介: 李明亮(1985—),男,山东潍坊人,硕士研究生,主要从事产业用纺织品的开发与应用研究。

通讯作者: 韩建,电子邮箱: hanjian8@zstu.edu.cn

(添加 DINP)。

1.3.3 热重分析:采用美国 Perkin Elmer 公司生产的热重分析仪对试样进行测定,保护气体为高纯氮,升温速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围 $30\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$,样品质量 1 mg 。

1.3.4 差示扫描热分析:采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris 2 型差示扫描热分析仪对试样进行测定,保护气体为高纯氮,流速 $20\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3.5 超微细 CaCO_3 粒径的测定:采用宁波新芝生物科技公司生产的 HORIBA 型粒径仪进行测试,质量分数 1% ,在 400 W 功率下超声 50 次。

2 结果与讨论

2.1 DINP 和 Ba-Zn 对 PVC 涂层性能的影响

2.1.1 添加不同量 DINP、Ba-Zn 的 PVC 涂层粘度和熔融指数值分析

DINP 可增加 PVC 涂层的可塑性、柔韧性和膨胀性,降低其熔融温度、熔体粘度、玻璃化转变温度和弹性模量,同时,DINP 可改善 PVC 的成型加工性能;Ba-Zn 不仅能改善聚氯乙烯(PVC)制品的热稳定性能,还可提高其流动性能^[7-8]。为分析助剂 DINP 和 Ba-Zn 对 PVC 涂层粘度和熔融指数的影响,将 DINP 加入到 PVC 中,Ba-Zn 加入到 PVC 和 DINP 组成的混合物中,进行粘度值和熔融指数值测定,结果如图 1 和图 2。

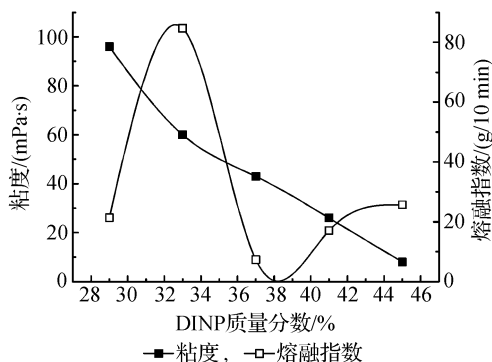


图 1 DINP 含量对粘度和熔融指数的影响

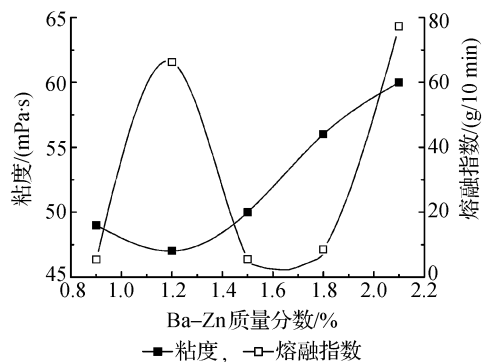


图 2 Ba-Zn 含量对粘度和熔融指数的影响

图 1 为 DINP 含量与 PVC 涂料粘度和熔融指数变化的关系曲线图。随着 DINP 质量分数的增加,PVC 涂层的粘度值下降。这主要是因为 DINP 作为增塑剂,削弱了 PVC 分子之间的次价键,从而增加了其分子链的移动性,降低了 PVC 涂层粘度,增强了 PVC 涂层的可塑性和加工性。熔融指数随着 DINP 含量的变化波动较大。当 DINP 质量分数为 33% 时,熔融指数达到最大值,此时 PVC 涂层具有较好的加工性能;但随着 DINP 含量的进一步增加,熔融指数下降;当 DINP 质量分数为 37% 时,涂层的熔融指数值最小,其加工性较差。这可能是由于体系对 DINP 的吸收已基本达到饱和,增加 DINP 含量,对熔融指数的贡献很小,反而导致微观相分离和析出。

Ba-Zn 用量对粘度和熔融指数的影响如图 2 所示。随 Ba-Zn 质量分数的增加,PVC 涂层的粘度先减小后逐渐增大。当 Ba-Zn 质量分数为 1.2% 时,其粘度值最小,并且其熔融指数较大,此时涂层内大分子间相对运动的内摩擦阻力小、流动性好,有利于 PVC 涂层的加工和成膜;而随着 Ba-Zn 质量分数的进一步增加,其粘度变大,熔融指数变小,其流动性变差,表明:Ba-Zn 在 PVC 中的溶解值较小,当其质量分数超过 1.2% 时,易产生微观相分离和析出现象。Ba-Zn 质量分数超过 1.8% 时,粘度和熔融指数值均随其含量的增加而逐渐增大,这可能是由于析出和剩余的 Ba-Zn 起到了润滑作用,使涂层流动性增强。

2.1.2 Ba-Zn 含量对 PVC 涂层热稳定性的影响

PVC 树脂在生产过程中 PVC 分子链上形成部分缺陷结构,使 PVC 树脂受热时不够稳定,易分解释放出促使 PVC 大分子链脱氯化氢反应进行的氯化氢,导致聚合物降解,引起产品变色和力学性能下降,制约了 PVC 树脂的使用范围和制品寿命。

Ba-Zn 是减缓或阻止 PVC 材料降解反应进程、防止活性基团生成的有效溶剂^[9-10]。为分析 Ba-Zn 对 PVC 涂层热解失重性的影响,将质量分数为 0 、 0.9% 和 1.5% 的 Ba-Zn 分别加入到 PVC 和 DINP 制成的涂层中,进行热重分析(TG)和差示扫描热分析(DSC),其结果如图 3 和图 4。

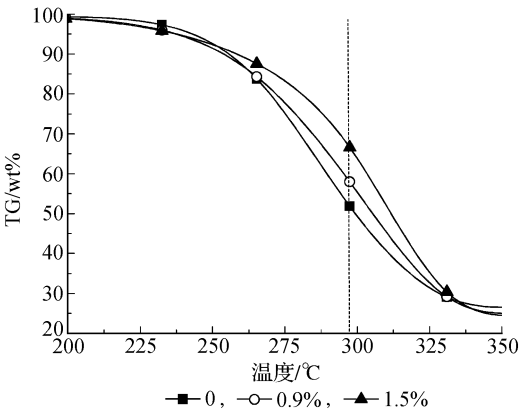


图3 添加不同量 Ba-Zn 的 TG 曲线

由图3可见,添加 Ba-Zn 后,PVC 涂层的 TG 值在 300℃左右明显升高,当温度在 295℃左右时其 TG 值增幅达到 20%。随着温度的提高,PVC 涂层的失重变化明显,因为在较高温度时 PVC 涂层发生拉链式降解反应,其邻位的叔氯活性基团引发烯丙基氯($-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-$)活性基团发生连续的脱氯化氢反应。随 Ba-Zn 含量的逐渐增加,PVC 涂层的热稳定性有明显改善,尤其是温域 250~350℃,其热解失重量改善显著,在温度为 295℃处,纯 PVC 的剩余质量百分比为 50%左右;而当 Ba-Zn 含量为 0.9%和 1.5%时,其剩余质量百分比分别为 60%和 70%左右。这主要是因为 Ba-Zn 吸收部分氯化氢后,Ba-Zn 中 Zn 与 PVC 树脂中释放出的氯化氢反应生成熔点 283℃的氯化锌;随温度增加,氯化锌逐渐熔融气化,发生“锌灼”、“锌烧”现象^[7],氯化锌的不断损失促使生成氯化锌的反应加速,使其涂层的热失重率低于未添加 Ba-Zn 的涂层,达到改善热稳定性的效果。

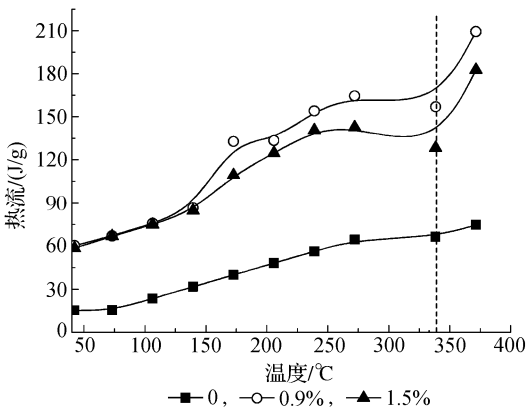


图4 添加不同量 Ba-Zn 的 DSC 曲线

图4为添加不同量 Ba-Zn 的 DSC 曲线。添加 Ba-Zn 可明显增加涂层的热流量,平均增幅在 40~60 J/g。因为添加的 Ba-Zn 吸收或中和部分氯化氢,当其质量分数 0.9%时,吸收 PVC 释放出的氯化氢趋于饱和,此时热流值达到较大值;随 Ba-Zn 含量的不断增加,将有越来越多的金属粒子不能吸收氯化氢而空置,金属粒子受外界温度影响散热较快,引起整个涂层热流量减小。当温度 283℃时,Ba-Zn 中的 Zn 与 PVC 树脂中释放出的氯化氢反应生成的氯化锌熔融气化,皂稳定剂 Zn 的缺失使 Ba-Zn 的热稳定性能迅速降低,在 330℃左右出现明显的放热峰,此现象进一步证明了上述 TG 曲线中的“锌灼”、“锌烧”现象。

2.2 填充剂 CaCO₃ 对 PVC 涂层的影响

2.2.1 超微细 CaCO₃ 粒径大小测定

超微细 CaCO₃ 粒径小,具有极小的比表面积和较高的比表面能,在制备和后处理过程中易发生粒子团聚,形成二次粒子,使粒子粒径变大,在最终使用过程中失去超细粒子所具有的功能^[11]。因此,为了验证超微细粒子在制成的 PVC 涂层中是否发生团聚现象,对其粒径大小进行分析。

本研究通过超声波处理来改善其分散和减少团聚现象。首先,超微细 CaCO₃ 粒子经表面活性剂处理后,将其溶入无水乙醇中,配成质量分数为 1%乳浊液;其次,分两份静置,一份人工搅拌 20 min,另一份放于超声波细胞粉碎机隔离箱中超声震荡 20 min;最后,分别取两份乳浊液的上层清液置于动态光散射粒度分析仪中进行粒径分析,其超声前后粒径分布如图5所示。对超微的 CaCO₃ 的平均、中位、边界粒径进行分析,结果见表1。由表1可见,超声前后的粒径变化较大,其平均粒径分别为 4.733 μm 和 4.137 μm,即超声后粒子的分散均匀性有所提高。故采用超声法对该超微细 CaCO₃/乙醇共混体系进行处理可减小粒子的团聚程度。

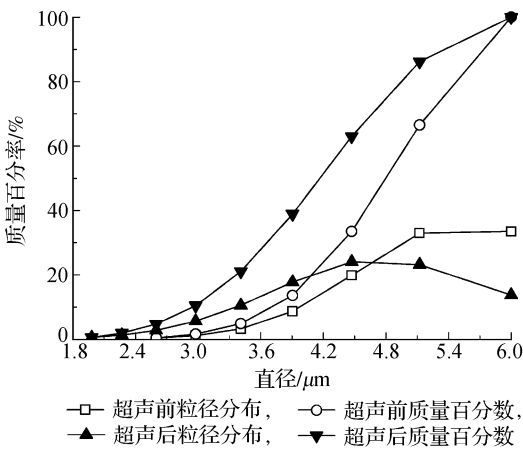


图5 超声前后的超微细 CaCO₃ 粒径分布

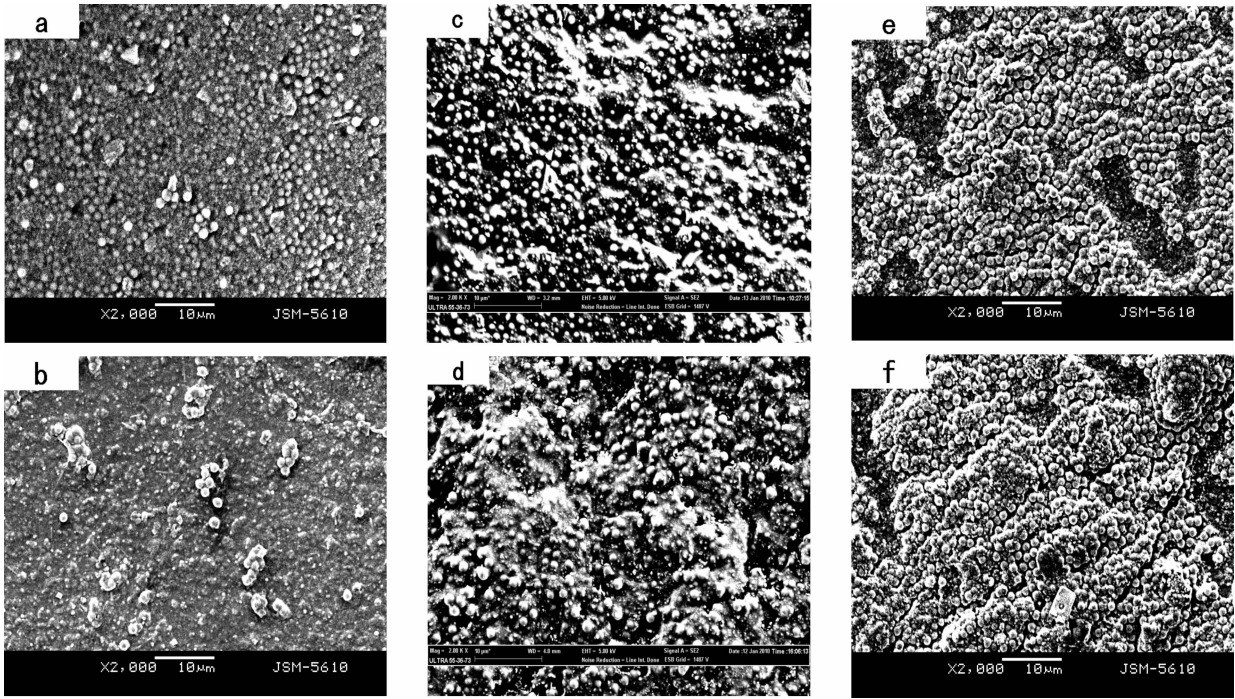
表1 超微细 CaCO₃ 粒径分布

	平均粒径/μm	中位粒径/μm	边界粒径/μm
超声前	4.733	4.786	2.599~6.000
超声后	4.137	4.156	1.981~6.000

2.2.2 CaCO₃ 在 PVC 涂层中的分布

PVC 涂层中添加 CaCO₃ 是为了增强其强度、韧性和稳定性等,同时节约材料、降低成本^[12]。本实验采用溶液共混法,向 PVC、DINP 和 Ba-Zn 组成的混合物中分别添加超细重质和超微细 CaCO₃。为进一步分析和研究填充剂 CaCO₃ 在 PVC 涂层中的分布情况,通过 SEM、FE-SEM 观察 PVC 涂层中粒子的分布情况。

图 6 为添加不同种类和质量分数 CaCO₃ 的 PVC 涂层 SEM、FE-SEM 图。图 6a、c 和 e 中,随超细重质 CaCO₃ 质量分数的增加,在 PVC 涂层中 CaCO₃ 粒子分布情况变化明显。当 CaCO₃ 质量分数较小时,如 CaCO₃ 质量分数 11% 和 15%,其与 PVC 相容性好,表面平整、分布均匀、分散性好;而当 CaCO₃ 质量分数 19% 时,CaCO₃ 粒子团聚现象明显,这可能是由于 CaCO₃ 质量分数超过了饱和值,部分 CaCO₃ 形成团聚体;由图 6b、d 和 f 可知,当 PVC 涂层中超微细 CaCO₃ 质量分数较少时(如质量分数 11%),除有少量超微细粒子聚集外,涂层粒子分散性好,涂层表面较平整,涂层中粒子间的混合亦较均匀;而当 CaCO₃ 质量分数达到 15% 和 19% 时,粒子开始团聚,并且与 PVC 之间相容性变差,存在大量裂纹和团聚体。比较图 6a 和 b 可得,添加超细重质和超微细 CaCO₃ 粒子质量分数为 11% 时,PVC 涂层分散性均较好,但超细重质 CaCO₃ 粒子在 PVC 涂层中易裸露在表面,而超微细 CaCO₃ 粒子与 DINP 粘合性较好,大部分粒子被 DINP 包覆,具有优异的表面结合能,可提高 PVC 涂层的结合性能,改善其抗撕裂性能和耐久性。但是,当添加超微细 CaCO₃ 粒子质量分数较高时,由于超微细粒子易团聚,与添加同量超细重质粒子的 PVC 涂层比较,其表面平整性变差。



a、c、e:超细重质 CaCO₃ 11%、15%、19%, b、d、f:超微细 CaCO₃ 11%、15%、19%

图 6 添加不同种类和质量分数 CaCO₃ 的膜材 SEM、FE-SEM

3 结 论

a)采用溶液共混法制备了 PVC 膜材涂层。PVC 涂层中添加 DINP 可减小涂层粘度,当 DINP 含量为 33% 时,涂层熔融指数达到最大值;添加 Ba-Zn 可提高涂层热稳定性能,热流量平均增幅 40~60 J/g。

b)超微细 CaCO₃ 粒子添加到 PVC 涂层中时易发生团聚现象,采用超声法对超微细 CaCO₃/乙醇共混体系进行处理可减小其团聚程度。

c)PVC 涂层中超微细 CaCO₃ 质量分数较小时,涂层表面平整性较好;但随其质量分数的增加,涂层表面团聚现象明显,平整性较差,表面易出现裂纹和团聚体。

参考文献:

- [1] 张之秋, 杨文芳, 顾振亚, 等. 建筑膜材的发展及应用现状[J]. 新型建筑材料, 2008(5): 78-81.
- [2] Bidoki S M, Wittlinger R. Environmental and economical acceptance of polyvinyl chloride (PVC) coating agents[J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18: 219-225.
- [3] Abdul R H, Chua C S, Toyoda H. Weatherability of coated fabrics as rooting material in tropical environment[J]. Building and Environment, 2004, 39: 87-92.
- [4] Zha Zhengbao, Ma Yan, Yue Xiuli, et al. Self-assembled hemocompatible coating on poly(vinyl chloride) surface[J]. Applied Surface Science, 2009, 256: 805-814.
- [5] 孟令翔, 霍瑞亭, 綦春芝. PVC 膜材涂层工艺的研究[J]. 天津工业大学学报, 2009, 28(5): 57-59.
- [6] 徐长亚, 叶雪康, 陈连星, 等. 现代建筑用 PVC 膜结构复合材料工艺研究[J]. 产业用纺织品, 2008(6): 37-39.
- [7] 罗瑞林. 织物涂层技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005.
- [8] 孙立梅, 陈占勋. 聚氯乙烯耐热性研究的现状与进展[J]. 聚氯乙烯, 2002(2): 6-10.
- [9] Gonza'lez-Ortiz Luis J, Martin Arellano, Sa'nchez-Pena M Judith, et al. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2715-2722.
- [10] Liu Yanbin, Liu Wei-qu, Hou Menghua. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1565-1571.
- [11] 王平华, 崔 杰, 宋功品. 纳米碳酸钙母料研制及对聚丙烯力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2004, 161(3): 21-24.
- [12] 张 亨. 碳酸钙的生产及其在塑料中的应用研究[J]. 塑料资源利用, 2004(3): 16-20.

Study on the Thermal Stability and Surface Morphology of PVC Membrane Structure Materials

LI Ming-liang^a, DING Xin-bo^a, HAN Jian^{a,b}, XU Guo-ping^a, YU Bin^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Materials and Textiles; b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: PVC membrane structure materials are prepared with the solution blending method, and the effect of DINP, Ba-Zn and CaCO₃ particles on the properties of coatings is studied by TG, DSC, SEM and dynamic light scattering particle size analyzer. The experimental results indicated that the viscosity of PVC membranes can reduce by adding DINP. Their thermal stability can be improved by Ba-Zn; The agglomeration of ultrafine CaCO₃/ethanol blends are reduced by using ultrasonic method; When superfine heavy CaCO₃ particles are added into the PVC membranes, the roughness of their surface is better, comparing to ultrafine CaCO₃ particles.

Key words: PVC membrane structure material; viscosity; MI; TG; DSC

(责任编辑: 许惠儿)