

应用绿色功能化重质碳酸钙制备高尺寸稳定性的 硬质聚氯乙烯发泡板材

宋世凯¹, 刘孝阳², 郭玉霞², 赵帅¹, 李琳^{1*}

(1.青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2.日科化学有限公司, 山东 潍坊 262400)

摘要: 氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 发泡板材使用低聚合度 PVC 挤出发泡制得, PVC 发泡板材受环境变化易沿着分子链受力方向发生链段的卷曲运动, 导致板材发生收缩变形。重质碳酸钙 (HCC) 作为原料, 聚乙烯醇 (PVA)、单宁酸 (TA) 作为改性剂, 制备了改性 HCC。将其与 PVC 结合, 制备了 PVC 发泡板材。利用红外光谱仪、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、维卡软化点测定仪、万能电子拉伸机对发泡板材进行表征, 探讨了改性剂用量对发泡板材的尺寸稳定性的影响。研究表明, 当 TA 含量是 HCC 的 3% 时, PVC 发泡板材的玻璃化温度是 88.1 °C, 维卡软化点温度是 75.21 °C, PVC 发泡板材具有优异的尺寸稳定性; 同时泡孔结构稳定均一, 具有最佳的拉伸强度, 为 6.17 MPa。改性 HCC 颗粒分散性好, 与 PVC 结合能力强, 高尺寸稳定性的 PVC 发泡板材可以代替木材在家装板材的使用, 对保护环境具有重要的意义。

关键词: 聚氯乙烯; 挤出发泡; 填料改性; 尺寸稳定性; 氢键自组装

中图分类号: TQ328

文献标志码: A

文章编号: 1002-4026(2024)01-0059-10

开放科学 (资源服务) 标志码 (OSID):



Application of green functionalized heavy calcium carbonate in rigid PVC foam sheet with high dimensional stability

SONG Shikai¹, LIU Xiaoyang², GUO Yuxia², ZHAO Shuai¹, LI Lin^{1*}

(1. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
2. Rike Chemical Co., Ltd., Weifang 262400, China)

Abstract: Polyvinyl chloride (PVC) foam board is prepared by extrusion foaming of PVC with low polymerization degree, and the PVC foam board is prone to curling movement along the force direction of the molecular chain due to environmental changes, resulting in shrinkage and deformation of the board. Heavy calcium carbonate (HCC) was used as raw material, polyvinyl alcohol (PVA) and tannic acid (TA) were used as modifiers to prepare modified HCC. It was combined with PVC

收稿日期: 2023-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51603111, 5170311); 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2021ME107); 中国博士后科学基金项目 (2022M721903, 2021M700553, 2020M672014); 建新赵氏科技股份有限公司博士后项目

作者简介: 宋世凯 (1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能化改性重质碳酸钙对硬质 PVC 发泡板材尺寸稳定性的影响。

* 通信作者, 李琳, 女, 副教授, 研究方向为石墨烯的低成本绿色宏量制备及其在功能性橡胶/弹性体材料中的应用。E-mail: qustlin@163.com

to prepare PVC foam sheets. Infrared spectrometer, differential scanning calorimeter, scanning electron microscope, Vicat softening point tester and universal electronic stretching machine were used to characterize the foamed board, and the effect of modifier dosage on the dimensional stability of the foamed board was discussed. The results show that when the TA content is 3% of HCC, the glass transition temperature of PVC foam board is 88.1 °C, the temperature of Vicat softening point is 75.21 °C, and the PVC foam board has excellent dimensional stability, and the cell structure is stable and uniform, and has the best tensile strength of 6.17 MPa. Modified HCC particles have good dispersion, strong binding ability with PVC, and high dimensional stability of PVC foam board can replace the use of wood in home decoration boards, which is of great significance to protect the environment.

Key words : polyvinyl chloride; extrusion foaming; filler modification; dimensional stability; hydrogen bond self-assembly

聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)发泡板材具有良好的物理机械性能、防火、吸水率低以及质量轻等优点,是一种优良的可代替木材的材料,在家装板材行业倍受关注^[1-3]。线性 PVC 分子链聚合度低(700左右),适用于发泡,但也导致 PVC 链段易发生自由卷曲运动,发泡板材发生收缩变形,限制了其应用场景^[4-7],尤其在温差大的地区其收缩变形更为明显,影响使用。研究人员使用无机填料包括碳酸钙、云母、玻璃纤维等,来增强 PVC 的尺寸稳定性和力学性能^[8-10]。无机填料通常和 PVC 基体存在相容性问题,填充量不能过多,否则会影响其他物理性能,降低可发泡组分的含量,增加材料密度,使泡沫材料失去了轻量化的特点,而且提高了生产成本^[11]。因此,为了保证 PVC/无机填料发泡板材有更佳尺寸稳定性和力学性能,在使用前通常需要对填料表面进行功能化改性,提高基体与填料的界面结合能力,使 PVC 发泡板材既具有更佳尺寸稳定性又不损失物理性能,维持轻量化,使其应用范围更广,从而降低木材和石化资源的消耗,保护生态环境^[12-13]。常用的改性方法有水溶性高分子改性^[14]、偶联剂改性^[15]等。Bonadies 等^[16]使用聚丙烯酸(PAA)处理 CaCO_3 ,开发了 PVC/ CaCO_3 复合材料,提高了复合材料的热稳定性;Jiang 等^[17]使用氨丙基三甲氧基硅烷(APS)改性 CaCO_3 ,APS 上的特征氨基对 PVC 有较强的亲和力,使 CaCO_3 与 PVC 基体之间界面结合良好,其复合材料的尺寸稳定性和力学性能均得到了提升;Mallakpour 等^[18]使用聚乙烯醇(PVA)改性 ZnO,制备了 PVC/ZnO 复合薄膜,PVA 上大量的—OH 分别与 ZnO 上的—OH 和 PVC 上的—Cl 形成氢键作用,改善了 ZnO 在 PVC 中的相容性和分散性,提高了薄膜的力学性能和耐热性。

CaCO_3 是一种广泛应用于塑料工业中的无机填料,根据生产方式的不同可以分为两种:一种是将碳酸盐矿物通过物理研磨生产的重质碳酸钙(HCC),另一种是通过化学沉淀方法生产的轻质碳酸钙(PCC)。HCC 颗粒生产工艺简单,对环境友好,生产成本低,符合绿色化发泡板材的要求。但是 HCC 颗粒大,粒子表面活性基团少,不能与 PVC 分子链产生物理吸附或者化学交联,和 PVC 之间界面作用差,无法正常发挥补强的效果。有研究认为,控制 HCC 等无机颗粒在泡孔壁上搭建稳固的支架结构,有助于形成更稳定的泡孔结构,提高发泡板材的尺寸稳定性和物理机械性能^[19]。

HCC 上 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 与吸附的 H_2O 会产生少量—OH,因此可以利用—OH 对 HCC 表面改性。本研究选择单宁酸(TA)和聚乙烯醇(PVA)作为改性剂改性 HCC,通过挤出发泡法制备了 PVC 发泡板材。TA 和 PVA 都有极好的水溶性^[20-21],二者化学结构上含有大量的—OH,可以与 HCC 表面的—OH 发生化学键合作用,PVC 与改性 HCC 形成氢键,帮助 PVC 发泡板材获得更好的尺寸稳定性和物理机械性能。

2 实验部分

2.1 实验材料

PVC S-700(青岛海湾化学有限公司);重质碳酸钙(HCC)(石家庄亿田矿有限公司);钙锌稳定剂 RT800(以下简称 Ca-Zn)(嘉兴若天新材料科技有限公司);PE-108(韩国 BOUNI);发泡助剂 HI-200(山东日科化学有限公司);偶氮二甲酰胺(AC)(宁夏日盛有限公司);碳酸氢钠(NC)(山东海化集团有限公司);单宁酸(TA)(国药集团化学试剂有限公司);聚乙烯醇 PVA(国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 HCC 的表面改性和 PVC 发泡板材制备

称取 HCC 质量分数 3%、4%、5% 的 TA 和 3%、4%、5% 的 PVA 分别溶解于 300 mL 蒸馏水中,其中 PVA 要在 95 ℃ 以上水中溶解,冷却后将溶液装入喷壶中备用。将 HCC 放入高速混合机中,温度 60 ℃,转速 10 r/s,将液体由喷壶缓慢喷洒在 HCC 表面,在高速混合机的作用下使 HCC 表面均匀湿润,将 HCC 热搅拌 30 min 后把 HCC 排出备用,处理后的改性剂分别表示为 TA1@HCC(3% TA)、TA2@HCC(4% TA)、TA3@HCC(5% TA)、PVA1@HCC(3% PVA)、PVA2@HCC(4% PVA)、PVA3@HCC(5% PVA)。

称取 PVC 100 份、Ca-Zn 5 份、PE-108 为 0.73 份、HI-200 为 13 份、AC 0.53 份、NC 2.4 份,与 120 份改性后的 HCC 混合均匀后,通过双螺杆挤出机制备 PVC 发泡板材。PVC 发泡板材配方表如表 1 所示,将各组分混合均匀后通过挤出机制备 PVC 发泡板材。

表 1 各种 PVC 发泡板材配方
Table1 Formula of PVC foam sheet

单位:份

成分	PVC-F	PVC-F/TA1 @ HCC	PVC-F/TA2 @ HCC	PVC-F/TA3 @ HCC	PVC-F/PVA1 @ HCC	PVC-F/PVA2 @ HCC	PVC-F/PVA3 @ HCC
TA	0.0	3.6	4.8	6.0	0.0	0.0	0.0
PVA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.03.6	4.8	6.0

注:PVC-F 为 PVC 发泡板材。

2.3 实验仪器和设备

万能电子拉伸试验机 GT-TOS-2000 型(高铁检测仪器有限公司);维卡软化点温度测定仪 HDT/V-3216(承德市金建检测仪器有限公司);电子筒支梁冲击试验机 XJJD-5(承德市金建检测仪器有限公司);双螺杆挤出机 RM200C(哈尔滨哈普电气技术有限责任公司);傅里叶变换红外光谱仪 is20(赛默飞世尔);扫描电镜 JOEL-JSM 7500 F(日本电子公司);差示扫描量热仪 200 F3(德国 NETZSCH);邵氏硬度计 SLX-D(温州山度仪器有限公司);高速混合机 SHR-10B(张家港市轻工机械有限公司)。

2.4 性能测试与表征

拉伸强度:按照 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能试验方法》^[22]测试,温度为 23 ℃,试样为哑铃型,长度为 150 mm,宽度为 20 mm,拉伸速率为 10 mm/min。

维卡软化温度:按照 GB/T 1633—2000《热塑性塑料维卡软化温度(VST)的测定》^[23]测试,用 10 N 的力,升温速率为 50 ℃/h,试样尺寸为 10 mm×10 mm。

冲击强度:按照 GB/T 1043.1—2008《硬质塑料筒支梁冲击试验方法》^[24]测试,温度为 23 ℃,试样尺寸为 80 mm×10 mm。

红外光谱分析测试:取少量 HCC 粉末样品于溴化钾(KBr)中,经研磨后放入磨具中用红外压片机压成薄片,光谱数据采集范围在 4 000 cm⁻¹到 500 cm⁻¹之间,扫描速率为 4 cm⁻¹/s。

发泡板材的扫描电镜:试样采用的冲击测试样条,先用液氮对样品进行脆断,再对脆断面进行喷金处理,正反面各喷一次,正面喷金时间 50 s,侧面喷金时间 30 s。

发泡板材尺寸稳定性的测试:使用 100 mm×40 mm 的样条在 80 ℃鼓风烘箱内加热 2 h 后取出,待样品冷却后,使用游标卡尺测试其长度和宽度。

差示扫描量热仪的测试:首先使用 10 ℃/min 升温速度升至 180 ℃去除热历史,降至室温后在以 10 ℃/min 升至 180 ℃测试。

邵氏 D 硬度测试:在材料上选取 5 个点,探针压入后计时 15 s 读数,取平均值。

3 结果和讨论

3.1 改性 HCC 化学结构分析

从图 1 可以看出,在 $1\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 、 $871\ \text{cm}^{-1}$ 、 $712\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 HCC 典型特征吸收峰^[25],分别对应了 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动、面外弯曲振动以及面内弯曲振动峰, $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 附近属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰,可以看到经过 PVA、TA 改性过后的 CaCO_3 的 $-\text{OH}$ 吸收峰峰值强度明显增加,在 $2\ 938\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个 $-\text{CH}_2$ 非对称弯曲振动吸收峰^[26],这属于 TA 和 PVA 上的 $-\text{CH}_2$ 结构,傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) 测试说明改性增加了 HCC 上的 $-\text{OH}$ 数量, HCC 被成功改性。

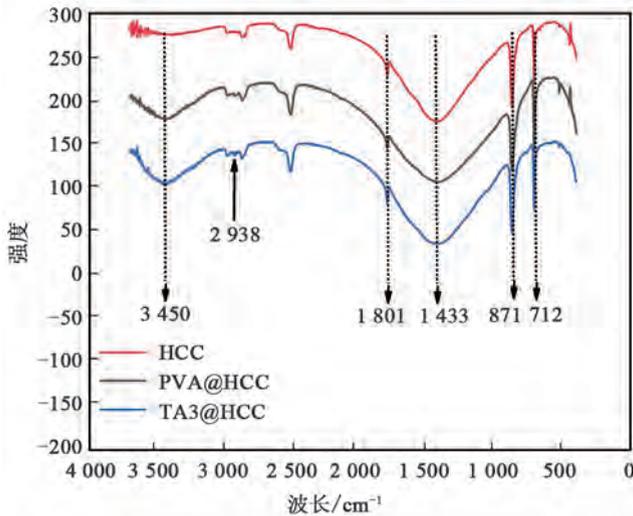


图 1 HCC 和改性 HCC 的傅里叶变换红外光谱

Fig.1 Fourier transform infrared spectra of heavy calcium carbonate (HCC) and modified HCC

3.2 PVC 发泡板材微观形貌和孔径分布分析

PVC 发泡板材的扫描电子显微镜图 (scanning electron microscope, SEM) 和泡孔直径分布如图 2 所示。由图 2(a1) ~ (a2) 所示, HCC 表面活性基团少, 表面存在的尖锐解离面导致两相界面存在重大缺陷, 泡孔结构容易在 PVC 和 HCC 结合薄弱部位发生破裂塌陷, 这会导致板材密度偏高。借助 Nanomeasure 软件统计发泡板材泡孔直径分布, 图 2(a3) 显示 PVC 发泡板材泡孔由于破裂塌陷令尺寸分布较宽。

TA 或 PVA 改性 HCC 后, PVC 对改性 HCC 具有较强的结合作用, 改善了 HCC 与泡孔壁的相互作用和分散性。图 2(b2) 和 (b3) 显示, 改性的 HCC 均匀分散在 PVC 泡孔壁上, 尖锐的菱形结构变得模糊, TA 或者 PVA 通过与 PVC 上 $-\text{Cl}$ 形成氢键作用控制 HCC 在 PVC 泡孔壁上构建牢固的骨架结构, 减少因为 PVC 与 HCC 界面结合不足引起的泡孔破裂塌陷, 泡孔结构开始逐渐变得规整。空腔模型^[27-28]解释了 PVC 熔体会率先对多孔的 HCC 气泡成核位点浸润, 气体会在多孔结构内汇集, 出现压降现象后气体膨胀带动 HCC 随着泡孔生长固定在泡孔壁上。由此可见熔体状态下 PVC 对 HCC 浸润性越好, 二者接触面积越大, 在泡孔固化后骨架结构越牢固, 越不容易在二者结合薄弱处出现泡孔的破裂塌陷。从图 2(b3)、(c3) 的孔径分布图可以发现, PVC-F/TA3@HCC 和 PVC-F/PVA3@HCC 泡孔径分布由宽到窄, 改性剂包覆住大部分 HCC, TA 或者 PVA 控制 HCC 构建牢固的骨架结构减少了小泡孔破裂合并形成大泡孔, 泡孔孔径大小逐渐变得均匀。

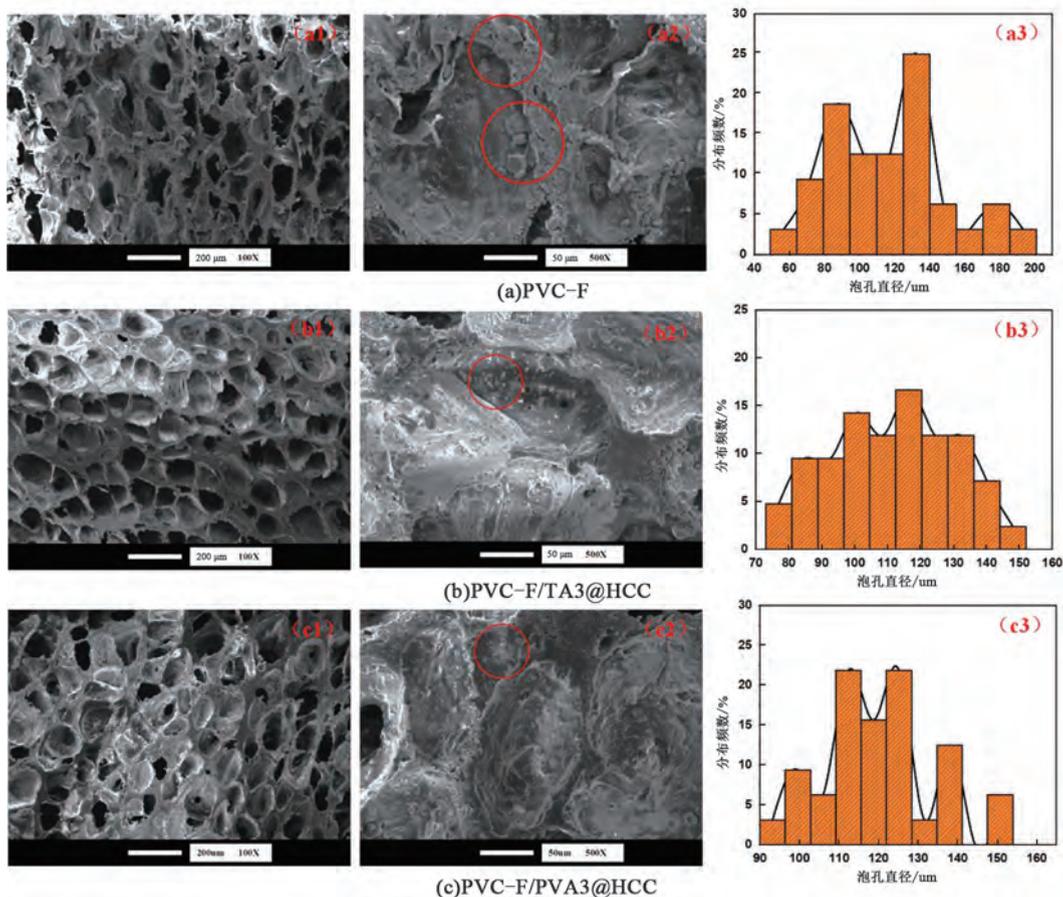


图 2 3 种 PVC 发泡板材扫描电子显微镜和孔径分布

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) image of three PVC foam sheet and distribution of pore size

3.3 PVC 发泡板材的密度和硬度分析

密度和硬度是衡量 PVC 板材性能的重要参数。经过 TA、PVA 改性后,改性 HCC 颗粒有最佳的界面黏合性,通过氢键作用,在泡孔腔壁上形成牢固的支架结构,当邵氏硬度计探针压入 PVC 泡沫时,可以抵御探针压入引发的变形,从而显现出 PVC 发泡板材硬度增加的现象。从表 2 可以看到 PVC-F 硬度为 28.3 HD, PVC-F/TA3@HCC 的硬度可以达到 32.8 HD, PVC-F/PVA3@HCC 的硬度达到 31.3 HD。

表 2 填充不同 HCC 的 PVC 发泡板材硬度和密度

Table 2 Hardness and density of PVC foam sheet filled with different HCC

样品	硬度/HD	密度/(g · cm ⁻³)
PVC-F	28.3	0.544
PVC-F/TA1@HCC	30.5	0.541
PVC-F/TA2@HCC	32.4	0.533
PVC-F/TA3@HCC	32.8	0.528
PVC-F/PVA1@HCC	29.3	0.542
PVC-F/PVA2@HCC	30.8	0.540
PVC-F/PVA3@HCC	31.3	0.537

压降出现后泡孔开始生长,PVC 和 HCC 结合薄弱部位容易承受不住发泡剂受热分解产生 N₂、CO₂ 气体膨胀的张力,泡孔率先在这些部位发生破裂塌陷,气体从熔体中溢出,参与不到泡孔的生长,从表 2 中可以看

到 PVC-F 具有较高的密度(0.544 g/cm³);改性 HCC 颗粒与 PVC 基体之间由于氢键作用获得了更好的界面相互作用,二者结合处的薄弱部位逐渐减少,熔体承受得住泡孔生长的张力,气体不易撑破泡孔溢出熔体,更多的气体参与到泡孔的生长过程,使 PVC-F 的密度随着改性剂用量的增加而逐渐降低。

3.4 PVC 发泡板材的尺寸稳定性分析

PVC 发泡板材成型过程中 PVC 分子链受到外力处于拉伸状态,冷却定型后内应力未完全消除,温度就降至玻璃化转变温度以下,分子链存在自由卷曲运动趋势,随着时间和温度变化,内应力分布调整,板材内部的 PVC 分子序列从有序变为无序^[29-30],宏观上表现为板材的收缩变形,发泡板材在纵向上受到牵引机拉力作用,横向上受到定型台压力作用,纵向的拉力要远大于横向的压力,PVC 分子链主要沿着纵向方向被拉伸,因此纵向收缩率要远高于横向收缩率。为了分析改性 HCC 对 PVC 发泡板材尺寸稳定性的影响,PVC 发泡板材在 80 °C 烘箱内 2 h 后的尺寸收缩率如图 3 所示,尺寸稳定性的改善是因为改性 HCC 通过—OH 与 PVC 上的—Cl 形成氢键,吸附在改性 HCC 表面的 PVC 分子链排列更加紧密,当环境温度升高使分子链开始由拉伸状态自发地恢复自由卷曲状态时,氢键作用束缚 PVC 分子链段的运动提高了板材的尺寸稳定性。同时,改性 HCC 紧密固定在泡孔壁上形成稳定的骨架结构,泡孔结构规整无破裂,当泡孔内气体膨胀或收缩时,仍可以保持泡孔结构稳定,从而在宏观上表现为填充改性 HCC 的 PVC 发泡板材有更佳尺寸稳定性。

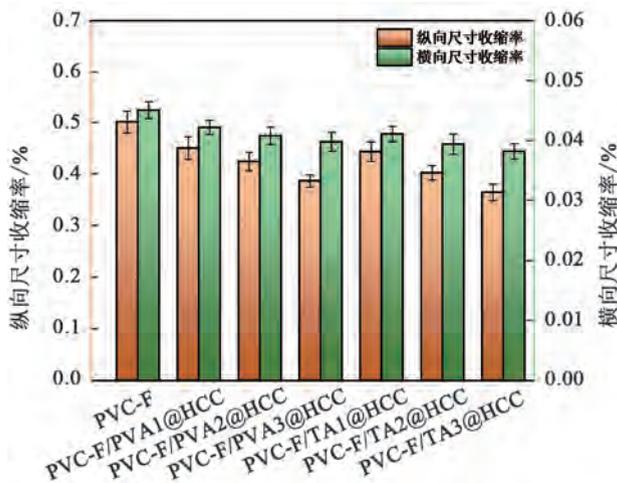


图3 填充不同 HCC 的 PVC 发泡板材的尺寸收缩率

Fig.3 Dimensional shrinkage of PVC foam sheet filled with different HCC

维卡软化点温度指的是材料开始变软时的温度,虽然无法直接指导材料的使用温度,但是维卡软化点温度越高说明材料受热时尺寸稳定性越好。图 4 是 PVC-F 发泡板材的维卡软化点温度。改性 HCC 与 PVC 分子链形成氢键,约束了 PVC 分子链的运动,PVC 分子链在升温过程中更难发生滑动和旋转。由图 2 可知,改性 HCC 构建的牢固骨架结构有助于形成规整的泡孔,规整的泡孔结构有助于延缓压头压入板材的速度,提高了 PVC 发泡板材的维卡软化点温度。PVC-F 的 73.63 °C 提升到 PVC-F/PVA3@HCC 的 75.03 °C 以及 PVC-F/TA3@HCC 的 75.21 °C,维卡软化点温度的提升也佐证了改性 HCC 可以通过与 PVC 分子链的氢键作用限制链段的卷曲运动,以及构建在泡孔壁构建牢固的骨架结构形成稳定的泡孔结构的方式提升 PVC 发泡板材的尺寸稳定性。

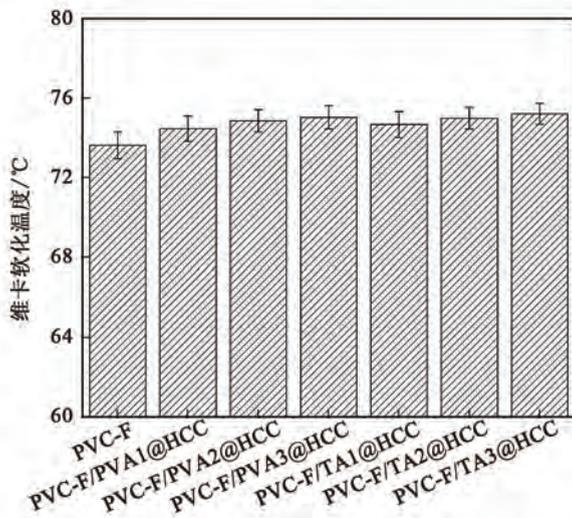


图 4 填充不同 HCC 的 PVC 发泡板材的维卡软化温度

Fig.4 Vica softening temperature of PVC foam sheet filled with different HCC

板材的收缩变形在微观上表现为分子链的卷曲运动,图 5 和表 3 显示的是差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)测试 PVC 发泡板材链段运动的临界温度——玻璃化转变温度。聚合度 700 左右 PVC 其分子链短、自由体积大更易发生运动,填充 HCC 可以减少自由体积分数提高玻璃化转变温度,PVC-F 的玻璃化转变温度是 86.9 °C,改性 HCC 不仅可以填充在 PVC 分子链缝隙间,减少 PVC 分子链间自由体积分数,还可以通过与 PVC 上—Cl 的氢键作用增加 PVC 分子链间的分子间作用力。当周围环境温度发生变化,分子链开始由被拉伸状态向自由卷曲状态运动时,PVC 链段需要更多的能量使链段挣脱 HCC 的束缚产生运动,进一步提升了 PVC 发泡板材的玻璃化转变温度,PVC-F/TA3@HCC 的玻璃化转变温度是 88.1 °C, PVC-F/PVA3@HCC 的玻璃化转变温度是 87.8 °C。120 °C 附近存在一个 PVC 次级微晶的熔融吸热峰,其焓变如表 3 所示,改性 HCC 通过与 PVC 上—Cl 形成氢键穿插在相邻 PVC 间,降低了相邻 PVC 通过自身缠结形成的微晶数量,熔融焓逐渐降低。

表 3 填充不同 HCC 的 PVC 发泡板材玻璃化转变温度和熔融焓

Table 3 Enthalpy and glass transition temperature of PVC foam sheet filled with different HCC

样品	玻璃化转变温度/°C	熔融焓/(J·g ⁻¹)
PVC-F	86.9	0.081 8
PVC-F/PVA1@HCC	87.2	0.073 4
PVC-F/PVA2@HCC	87.4	0.063 0
PVC-F/PVA3@HCC	87.8	0.054 8
PVC-F/TA1@HCC	87.5	0.069 6
PVC-F/TA2@HCC	87.9	0.059 2
PVC-F/TA3@HCC	88.1	0.050 9

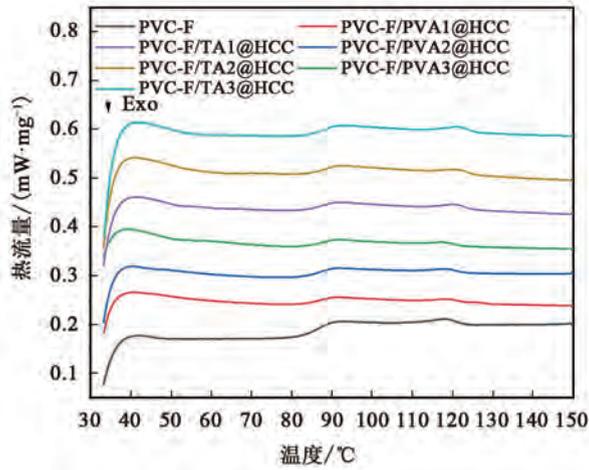


图5 填充不同 HCC 的 PVC 发泡板材的 DSC 曲线

Fig.5 Differential scanning calorimeter curve of PVC foam sheet filled with different HCC

3.5 PVC 发泡板材的力学性能分析

PVC 发泡板材的力学性能如表 4 所示, PVC-F 的拉伸强度和冲击强度明显不如填充改性 HCC 的样品。这是因为 HCC 作为一种无机填料, 其表面活性基团少, 与 PVC 界面结合能力较弱^[31], 泡孔容易在 PVC 与 HCC 二者结合薄弱处发生破裂, 研究认为发泡板材中泡孔结构起到一个“填充相”作用, 受力过程中泡孔结构破坏引起的裂纹是影响力学性能的一个重要因素^[32], PVC-F 受力过程中在泡孔破裂部位会出现应力集中使现有裂纹快速扩展并最终引起试样破坏, 因此其拉伸强度和冲击强度偏低; 改性 HCC 通过氢键作用牢牢固定在 PVC 泡孔壁上, 减少二者结合薄弱部位出现泡孔破裂现象, 减少应力集中在泡孔破裂位置导致试样断裂, 同时牢固的骨架结构减少相邻气泡互相侵入形成大泡孔, 填充改性 HCC 的 PVC 发泡板材具有比 PVC-F 更均匀的泡孔直径分布, 大小均匀的泡孔在受力时倾向于整体变形, 分散应力更强, 因此填充改性 HCC 的 PVC 发泡板材具有最佳的拉伸强度和冲击强度。最后, 改性 HCC 在泡孔壁上构建牢固的骨架结构在增加材料拉伸强度和冲击强度时也会使材料刚性增加, 降低了板材的断裂伸长率。

表 4 填充不同 HCC 的 PVC 发泡板材力学性能

Table 4 Physical and mechanical properties of PVC foam sheet filled with different HCC

样品	拉伸强度/MPa	冲击强度/(J·cm ⁻²)	断裂伸长率/%
PVC-F	5.28	0.332	4.58
PVC-F/TA1@HCC	5.89	0.364	4.28
PVC-F/TA2@HCC	6.11	0.401	4.33
PVC-F/TA3@HCC	6.17	0.418	4.31
PVC-F/PVA1@HCC	5.51	0.352	4.56
PVC-F/PVA2@HCC	5.96	0.376	4.28
PVC-F/PVA3@HCC	6.08	0.391	4.15

4 总结

(1) 本研究选择水溶性绿色改性剂 TA、PVA 通过氢键自组装的方式对 HCC 表面改性, 与 PVC 通过挤出发泡制备了 PVC 发泡板材。通过 SEM 研究发现改性 HCC 与 PVC 树脂结合性变好, 使泡孔结构变得规整均一。

(2) PVC 发泡板材经过烘箱加热后, 测试其尺寸稳定性发现, 由于改性 HCC 与 PVC 之间的氢键作用限制了 PVC 分子链段的运动, PVC 发泡板材的尺寸稳定性得到改善, 并且提高了玻璃化转变温度和维卡软化

点温度。

(3)改性 HCC 在泡孔中构建了牢固的骨架结构,使泡孔结构规整均一,泡孔受力时趋向于整体变形,分散应力的能力提升,改善了 PVC 发泡板材的拉伸强度和冲击强度。

参考文献:

- [1]ZHOU Y G, ZHAO X D, DONG B B, et al. Improvement of the dispersity of micro-nano particles for PP/PVC composites using gas-assisted dispersion in a controlled foaming process[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(3): 524-534. DOI: 10.1002/pen.25308.
- [2]王美英. 低密度隔音保温 PVC 复合材料的制备及性能研究[J]. *塑料科技*, 2022, 50(2): 51-54. DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2022.02.013.
- [3]GORDANA B, EAVES D. Handbook of polymer foams[J]. *Polimeri*, 2004, 25(1/2): 57-57.
- [4]LUONG D D, PINISETTY D, GUPTA N. Compressive properties of closed-cell polyvinyl chloride foams at low and high strain rates: Experimental investigation and critical review of state of the art[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 44(1): 403-416. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.04.060.
- [5]SHI A H, ZHANG G, PAN H, et al. Preparation and properties of rigid cross-linked PVC foam[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 311/312/313: 1056-1060. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.311-313.1056.
- [6]SHI A H, ZHANG G C, ZHAO C H. Study of rigid cross-linked PVC foams with heat resistance[J]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2012, 17(12): 14858-14869. DOI: 10.3390/molecules171214858.
- [7]HOSSIENYN J, BARZEGARI M R, NOFARM, et al. Crystallization of hard segment domains with the presence of butane for microcellular thermoplastic polyurethane foams[J]. *Polymer*, 2014, 55(2): 651-662.
- [8]杨辉,齐暑华,赵小玲,等. 改性纳米 CaCO_3 填充硬质 PVC 泡沫塑料的研究[J]. *塑料加工*, 2006(2): 28-30.
- [9]XU L, TENG H, JIANG L, et al. The cell growth-induced orientation of mica in lightweight flexible poly(vinyl chloride) foams and its enhancement on sound insulation[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 145: 78-88. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.03.037.
- [10]LIU C, MA C X, GAO X P. Study on impact behavior of glass fiber/PVC curved sandwich structure composites[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(1): 365-376. DOI: 10.1002/pc.27102.
- [11]KHOSHNOUD P, ABU-ZAHRA N. Properties of rigid polyvinyl chloride foam composites reinforced with different shape fillers[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2017, 30(11): 1541-1559.
- [12]YE N, ZHANG W, LI D, et al. Dynamic response and failure of sandwich plates with PVC foam core subjected to impulsive loading[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2017, 109: 121-130. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2017.06.005.
- [13]CHEN Q H, TING L H, GAO Y, et al. Mechanical properties in glass fiber PVC-foam sandwich structures from different chopped fiber interfacial reinforcement through vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) processing[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 144: 202-207. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.03.033.
- [14]YE W Q, ZHANG L, FENG G W, et al. Preparation of calcium Carbonate@Methylmethacrylate nanoparticles by seeded-dispersion polymerization for high performance polyvinyl chloride nanocomposites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(30): 7459-7464. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01921.
- [15]詹锋,陈南春,黄斌,等. 铝酸酯机械化学法接枝 GCC 增强 PVC 力学性能的研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2013, 25(3): 13-16. DOI: 10.3969/j.issn.1004-3055.2013.03.004.
- [16]BONADIES I, AVELLA M, AVOLIO R, et al. Poly(vinyl chloride)/ CaCO_3 nanocomposites: influence of surface treatments on the properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011(6): 122.
- [17]JIANG Z, WANG J W, GE R K, et al. The effects of surface modification of ground calcium carbonate powdery fillers on the properties of PVC[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75(3): 1123-1139. DOI: 10.1007/s00289-017-2081-4.
- [18]MALLAKPOUR S, JAVADPOUR M. Effective methodology for the production of novel nanocomposite films based on poly(vinyl

- chloride) and zinc oxide nanoparticles modified with green poly(vinyl alcohol)[J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(9): 1800-1809. DOI: 10.1002/pc.23750.
- [19] ALYOUSEF Z, ALMOBARKY M, SCHECHTER D. Enhancing the stability of foam by the use of nanoparticles[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(10): 10620-10627. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01697.
- [20] WANG Z, KANG H J, ZHANG W, et al. Improvement of interfacial interactions using natural polyphenol-inspired tannic acid-coated nanoclay enhancement of soy protein isolate biofilms[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 401: 271-282. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.015.
- [21] YANG C C, WU G M. Study of microporous PVA/PVC composite polymer membrane and its application to MnO_2 capacitors[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2/3): 948-955. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.009.
- [22] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料拉伸性能的测定 第3部分:薄膜和薄片的试验条件: GB/T 1040.3—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [23] 全国塑料标准化技术委员会塑料树脂产品分会. 热塑性塑料维卡软化温度(VST)的测定: GB/T 1633—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [24] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料简支梁冲击性能的测定 第1部分:非仪器化冲击试验: GB/T 1043.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [25] 梁朝, 李春全, 孙志明, 等. 新型有机改性剂对重质碳酸钙的表面改性效果及机理[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(7): 70-77. DOI: 10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0517.
- [26] 胡盛, 袁晓慧, 谭志伟, 等. 硬脂酸钠对重质碳酸钙的干法改性研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2020(2): 8-10. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9386.2020.02.003.
- [27] COLTON J, SUH N. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives; Part I: Theoretical considerations[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27: 485-492. DOI: 10.1002/PEN.760270702.
- [28] LEE S T. Shear effects on thermoplastic foam nucleation[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1993, 33(7): 418-422. DOI: 10.1002/pen.760330707.
- [29] 刘洁, 张丽丽, 邹鹏飞, 等. 环境温度对PVC低发泡板性能的影响[J]. *当代化工研究*, 2022(24): 57-59. DOI: 10.3969/j.issn.1672-8114.2022.24.017.
- [30] 张振秀, 张殿奇, 孙晨曦, 等. 不同温度下增塑剂含量对聚氯乙烯板材超临界发泡性能的影响[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(4): 69-77. DOI: 10.16351/j.1672-6987.2022.04.010.
- [31] 周朋朋, 栾英豪, 马新胜. 纳米碳酸钙的改性及应用于聚氯乙烯的研究[J]. *塑料工业*, 2014, 42(4): 89-93. DOI: 10.3969/j.issn.1005-5770.2014.04.022.
- [32] TANG W Y, LIAO X, ZHANG Y, et al. Mechanical-microstructure relationship and cellular failure mechanism of silicone rubber foam by the cell microstructure designed in supercritical CO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(44): 26947-26956. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06992.