

# 部分水解聚甲基丙烯酸甲酯/氢氧化钙复合物对硬质 聚氯乙烯热稳定性与透明性及塑化行为的影响\*

邱琨 宋义虎\*\* 朱肖楠 郑强\*\*

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

**摘要** 采用溶液沉淀法制备了部分水解的聚甲基丙烯酸甲酯(h-PMMA)/氢氧化钙( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )复合物. 采用 X-射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、等离子体发射光谱和差示扫描量热表征了 h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 复合物的组成与结构;采用刚果红测试、动态热稳定测试和热失重分析(TGA)研究了复合物对聚氯乙烯(PVC)的热稳定效果;通过紫外-可见(UV-Vis)光谱、扫描电镜(SEM)照片和熔融塑化曲线研究了复合物对 PVC 透明性和塑化行为的影响. 结果表明,在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体生长过程中,h-PMMA 通过 $-\text{COO}^-/\text{Ca}^{2+}$ 离子配位作用吸附于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面,不仅限制了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子尺寸,且有助于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 PVC 中均匀分散. 所得 h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 复合物在显著提高 PVC 热稳定性和塑化能力的同时,还使 PVC 保持透明性.

**关键词** 聚氯乙烯, 氢氧化钙, 热稳定剂, 塑化

作为五大通用塑料之一,聚氯乙烯(PVC)具有力学强度高、阻燃、耐腐蚀和价格低廉等优点,应用广泛. 然而,PVC 热稳定性较差,在塑化加工过程中极易发生降解,导致产品综合性能下降. 常采用热稳定剂提高 PVC 的加工稳定性. 铅盐、铬皂和有机锡等传统稳定剂因毒性、污染环境和危害人体健康而被禁止或限制使用<sup>[1-4]</sup>,当前研究和应用较多的金属皂和稀土稳定剂又难以达到理想的热稳定效果<sup>[5-7]</sup>,多元醇、饱和聚酯、环氧和 $\beta$ -二酮等也仅起辅助热稳定作用<sup>[8-11]</sup>.

众所周知,热稳定剂的一个重要功能是吸收 PVC 降解过程所产生的氯化氢(HCl),抑制“自催化效应”<sup>[12,13]</sup>. 最近研究较多的层状双金属氢氧化物水滑石具有明显的酸吸收效果<sup>[14,15]</sup>. 然而,单金属氢氧化物及其有机复合物对 PVC 的热稳定性鲜有报道.

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其丙烯酸酯类共聚物(如 ACR)透明性高,可促进 PVC 塑化,常用作 PVC 加工助剂<sup>[16]</sup>. 本文以部分水解的 PMMA 为反应介质,采用沉淀法制备 h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 复合物,研究其对 PVC 热稳定性、透明性和塑化行为的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚氯乙烯(PVC,S-1000),中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,IF850, $M_w = 8.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 2.1$ ),韩国 LG 有限公司;氯化钙( $\text{CaCl}_2$ ),阿拉丁试剂(上海)有限公司;硬脂酸钙( $\text{CaSt}_2$ )、硬脂酸锌( $\text{ZnSt}_2$ )、硬脂酸镧( $\text{LaSt}_3$ ),温州化学品厂;有机锡、液体钙/锌,杭州三叶股份有限公司;固体石蜡,上海标本模型厂;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),宁波市镇海京华化工物资有限公司;硬脂酸单甘油酯(GMS),杭州传化有限公司;环氧大豆油(ESBO)、亚磷酸三苯酯(TRP),中国国药集团.

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 复合物的制备

将 5 g 干燥后的 PMMA 在 80 °C 下溶解于 100 mL 异丙醇中,滴加 0.4 mL(12.5 mol/L)氢氧化钠(NaOH)水溶液,80 °C 下回流搅拌 1 h,使 PMMA 部分水解(滴定法测得水解 PMMA 中羧酸根含量约为 0.12 mmol/g),然后滴加计量  $\text{CaCl}_2$  水溶液(0.5,1,2 和 3 g),调 pH 至 7 左右,回流搅

\* 2012-10-28 收稿,2012-12-20 修稿.

\*\* 通讯联系人,E-mail:s\_yh0411@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12317

拌 2 h. 反应方程式如图 1 所示. 将所得悬浮液倒入 2 L 去离子水中, 沉淀, 过滤, 洗涤, 反复 3 次. 产物在 60 °C 下真空干燥 48 h, 将絮状物研磨成粉. 用 IRIS INTREPID II XSP 型等离子体发射光

谱仪 (美国热电公司) 测得一系列 h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  复合物中  $\text{Ca}(\text{II})$  含量分别为 2.81 wt% , 5.54 wt% , 11.47 wt% 和 16.85 wt% .

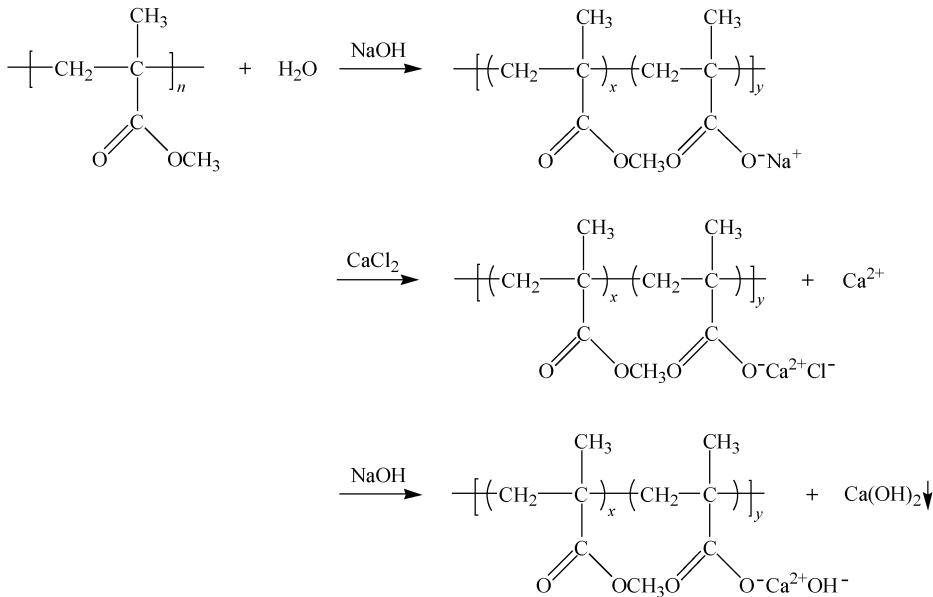


Fig. 1 Synthesis of h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  composites

### 1.2.2 硬质 PVC 的制备

硬质 PVC 基础配方如表 1 所示. 为研究 h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  复合物对 PVC 的长效热稳定作用, 在基础配方中分别加入 3 phr h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSt}_2$ ,  $\text{LaSt}_3$  或 ESBO; 为考察 h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  复合物对 PVC 透明性的影响, 用 3 phr 液体钙/锌或 2 phr 有机锡替代基础配方中的  $\text{LaSt}_3/\text{ZnSt}_2$ ; 为考察 h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  复合物在 PVC 中的分散性, 在基础配方中分别加入 3 phr PMMA 或 0.5 phr  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . 将上述混合物在 XSS-300 型转矩流变仪 (上海科创橡塑机械设备有限公司) 中混合 6 min (180 °C, 60 r/min), 冷却后模压 5 min (180 °C, 14.7 MPa), 取 0.20 ~ 0.25 mm 厚薄片进行透明性研究, 将片材粉碎后进行刚果红测试.

Table 1 Formula of the basic compound

Materials	PVC	GMS	Paraffin wax	DOP	$\text{LaSt}_3/\text{ZnSt}_2$
Content (phr)	100	2	0.3	4	0.5/0.5

### 1.3 测试

采用 VECTOR 22 型红外光谱仪 (德国 Bruker) 进行傅立叶转换红外光谱 (Fourier-transform infrared, FTIR) 测试 (KBr 压片); 采用

RIGAKUD/MAX 2550/PC 型多晶衍射仪 (日本理学电机) 进行 X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试 (CuK $\alpha$ , 18 kW); 采用 Q100 型差示扫描量热仪 (美国 TA) 进行玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 测试; 采用 SDT Q600 型热重分析仪 (美国 TA) 进行热失重分析 (thermogravimetry analysis, TGA) 测试 (20 K/min,  $\text{N}_2$ ); 采用 CARY 100 Bio 型紫外-可见分光光度计 (美国 Varian) 进行紫外-可见 (UV-Vis) 光谱分析; 采用 S4800 型扫描电镜仪 (日本 Hitachi) 进行扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析; 采用 Tomaszewska 法<sup>[17]</sup> 测试 PVC 塑化时间、塑化扭矩和最小扭矩.

采用 XSS-300 型转矩流变仪测试 PVC 混合物在 180 °C、转速 60 r/min 下的塑化行为, 定义混合物开始变黑的时间为动态热稳定时间 (time of dynamic thermal stability,  $t_{ds}$ ). 按 ASTM D4202 标准进行刚果红测试. 将 2.5 g PVC 和 0.1 g h-PMMA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  复合物于研钵中充分混合 (对于混炼 PVC, 则直接称取 5 g 粉末), 将粉末放入试管, 在高于样品 2.5 cm 处放置刚果红试纸. 将试管置于 180 °C 恒温油浴中, 根据刚果红试纸开始变蓝的时间评估静态热稳定时间 (time of static thermal stability,  $t_{ss}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物的结构分析

图2显示PMMA和h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物的XRD谱.与PMMA无定形弥散峰相比,h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物在17.9°,28.6°,33.9°,46.9°,50.7°和54.2°出现6个衍射峰,分别对应(001),(100),(011),(012),(110)和(111)晶面衍射,与氢氧化钙的标准XRD图(ICDD,76-0571)一致,说明复合物中含Ca(OH)<sub>2</sub>六方晶;此外,29.3°衍射峰(如图1中星号所示)对应方解石的(104)晶面衍射(ICDD,05-0586),系少量Ca(OH)<sub>2</sub>吸收空气中二氧化碳所生成的碳酸钙晶体.

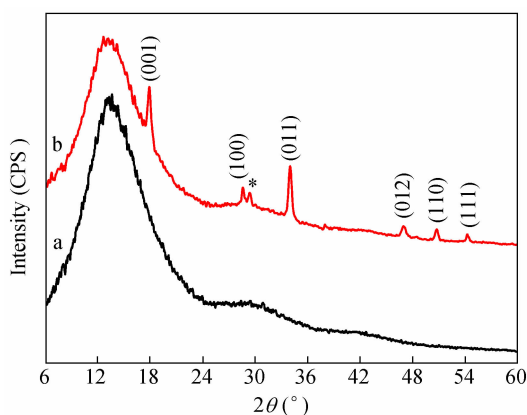


Fig. 2 XRD patterns of PMMA (a) and h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites (b)

图3显示PMMA和h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物的FTIR谱.与PMMA相比,复合物在3642 cm<sup>-1</sup>和3436 cm<sup>-1</sup>出现2个吸收峰,分别对应Ca(OH)<sub>2</sub>和吸附水的O—H键伸缩振动;在1570 cm<sup>-1</sup>与1409 cm<sup>-1</sup>的吸收峰分别为—COO<sup>-</sup>反对称与对称振动吸收峰,两者波数差值161 cm<sup>-1</sup>小于—COO<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>(184 cm<sup>-1</sup>)<sup>[18]</sup>,说明复合物中存在—COO<sup>-</sup>与Ca<sup>2+</sup>的离子配位结构<sup>[19-21]</sup>.如表2所示,与纯PMMA(*T<sub>g</sub>*,98.5 °C)相比,h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物*T<sub>g</sub>*升高5~7 °C,且随Ca(II)含量增加而略有上升.—COO<sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup>离子对使h-PMMA分子链运动受限,是*T<sub>g</sub>*升高的主要原因<sup>[22,23]</sup>.

**Table 2** *T<sub>g</sub>* of h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites with different Ca(II) contents

Ca(II) (wt%)	0	2.81	5.54	11.47	16.85
<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	98.5	103.6	104.3	104.4	105.1

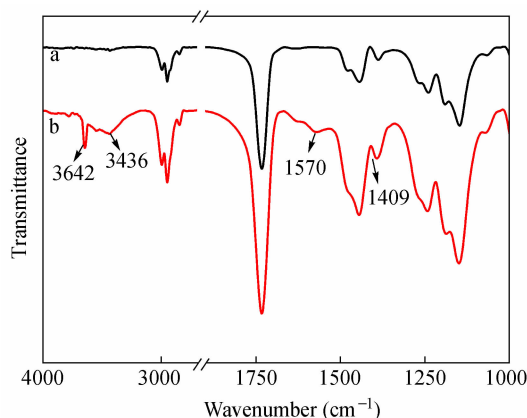


Fig. 3 IR spectra of PMMA (a) and h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites (b)

### 2.2 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物对PVC热稳定性的影响

图4显示PVC与h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物的干粉混合物(2.5 g/0.1 g)及硬质PVC熔融混合物(5 g)在180 °C下*t<sub>ss</sub>*随复合物中Ca(II)含量的变化曲线.*t<sub>ss</sub>*随Ca(II)含量增加而升高.该现象与铅盐、镆盐、有机锡和金属皂等传统小分子热稳定剂相似,而不同于离聚物型稳定剂<sup>[24]</sup>.复合物中Ca(II)含量为11.47 wt%时,干粉混合物*t<sub>ss</sub>*(62 min)超过有机锡(23 min)、LaSt<sub>3</sub>(48 min)和CaSt<sub>2</sub>(44 min);Ca(II)含量达16.85 wt%时,*t<sub>ss</sub>*(83 min)超过ESBO(68 min)和液体钙/锌(75 min).可见,h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物对PVC具有优异的热稳定性.

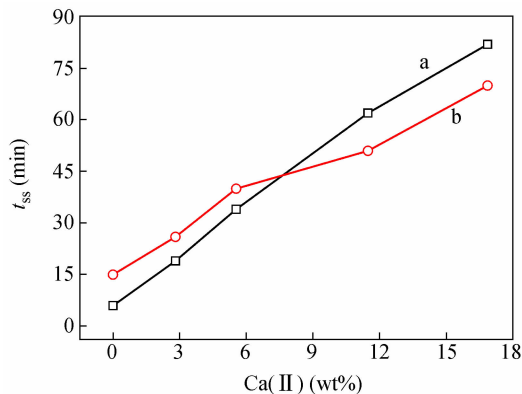


Fig. 4 Influence of content of Ca(II) in h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites on *t<sub>ss</sub>* at 180 °C for PVC dry-blended with h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites (a) and for the melt-blended PVC compounds (b)

图5比较了不同热稳定剂对硬质PVC熔融

混合物  $t_{ds}$  和  $t_{ss}$  的影响. 复合物中 Ca(II) 含量为 16.85 wt% 时, 硬质 PVC 混合物的  $t_{ds}$  (29 min) 超过 ESBO (23 min)、LaSt<sub>3</sub> (18 min) 和 CaSt<sub>2</sub> (19 min), 与液体钙/锌 (27 min) 相当, 仅次于有机锡 (36 min); 混合物的  $t_{ss}$  (70 min) 超过 ESBO (56 min)、LaSt<sub>3</sub> (30 min)、CaSt<sub>2</sub> (41 min) 和有机锡 (24 min), 而与液体钙/锌 (64 min) 相当. 可见, Ca(II) 含量较高时, h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> 复合物不仅在 PVC 熔体加工中具有优异的热稳定作用, 还能提高 PVC 的长期热稳定性, 其综合热稳定效果优于现有商业热稳定剂.

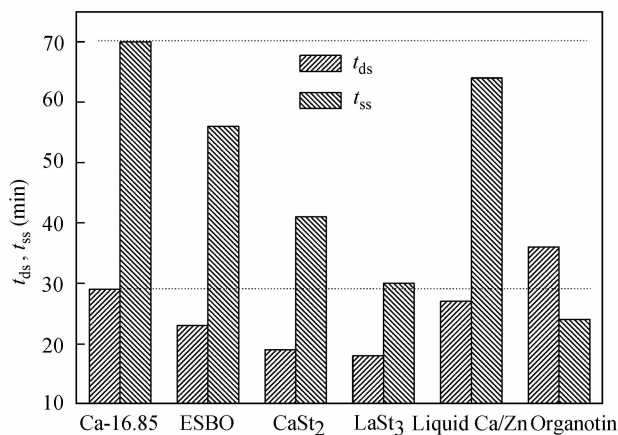


Fig. 5  $t_{ds}$  and  $t_{ss}$  of PVC compounds melt-blended with different kinds of stabilizers

图 6(a) 显示硬质 PVC 混合物在 N<sub>2</sub> 氛围中的 TGA 曲线. PVC 热分解有两个阶段<sup>[12,13]</sup>: 第一阶段在 200 ~ 400 °C, 失重约 60 wt%, 主要源自脱 HCl, 生成的共轭多烯结构导致 PVC 变色; 第二阶段在 400 ~ 550 °C, 失重约 23 wt%, 主要发生多烯

结构断裂而生成小分子挥发物如丁烷、戊烷、甲苯和苯乙烯等. 表 3 列出 PVC 混合物的热降解起始温度 ( $T_{onset}$ ) 和降解速率最大温度 ( $T_{max}$ ).  $T_{onset}$  和  $T_{max}$  均随 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> 复合物中 Ca(II) 含量增加而逐步升高. Ca(II) 含量为 16.85 wt% 时, 混合物的  $T_{onset}$  和  $T_{max}$  比添加纯 PMMA 时分别提高 12.9 °C 和 10.0 °C. 图 6(b) 显示 PVC 混合物在 N<sub>2</sub> 氛围中的恒温 (180 °C) TGA 曲线. 随复合物中 Ca(II) 含量增加, PVC 热降解速率逐渐降低.

Table 3  $T_{onset}$  and  $T_{max}$  of PVC compounds with different Ca(II) contents

Ca(II) (wt%)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
0	209.7	294.1
2.81	212.9	296.5
5.54	214.8	299.9
11.47	218.4	303.5
16.85	222.6	304.1

PVC 降解主要源自不稳定氯 (如烯丙基氯和叔丁基氯) 在 HCl 催化下的“拉链式”反应, 其稳定化方法包括置换活泼氯原子和吸收游离 HCl<sup>[25,26]</sup>. ZnSt<sub>2</sub> 兼具上述两个作用, 是提高 PVC 热稳定性并改善其初期着色的常用添加剂. 然而, ZnSt<sub>2</sub> 与 HCl 反应后生成 Lewis 酸 ZnCl<sub>2</sub>, 易造成“锌烧”<sup>[27]</sup>, 导致 PVC 初期着色性和长期热稳定性变差. CaSt<sub>2</sub> (或 LaSt<sub>3</sub>) 既可吸收 HCl 而生成无催化活性的 CaCl<sub>2</sub> (或 LaCl<sub>3</sub>)<sup>[28]</sup>, 又能与 ZnCl<sub>2</sub> 反应而防止“锌烧”, 常与 ZnSt<sub>2</sub> 协同使用<sup>[29]</sup>. CaSt<sub>2</sub> 中 Ca(II) 含量仅为 6.59 wt%, 其吸收 HCl 的理论值约为 3.3 mmol/g (LaSt<sub>3</sub> 为 3.0 mmol/g), 而 h-

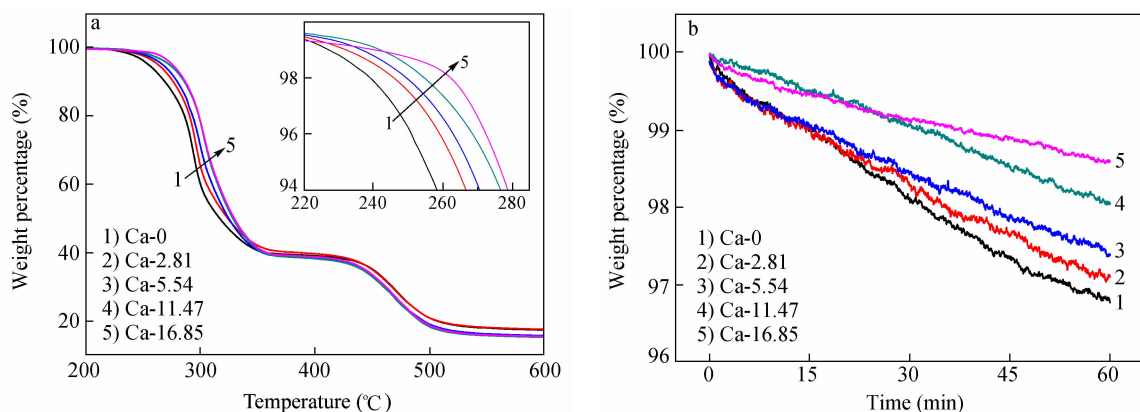


Fig. 6 Influence of content of Ca(II) in h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites on weight percentage as a function of temperature (a) and time at 180 °C (b) for the melt-blended PVC compounds

PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物中 Ca(II)含量可根据需要调控,本实验中最高达 16.85 wt%,其吸收 HCl 的理论值约为 8.4 mmol/g,远超 CaSt<sub>2</sub>和 LaSt<sub>3</sub>.因此,在 LaSt<sub>3</sub>/ZnSt<sub>2</sub>复合稳定体系(表 1)的基础上加入 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物,可极大抑制 PVC 的“自催化效应”,降低降解速率,提高长期热稳定性.

### 2.3 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物对 PVC 透明性的影响

图 7 显示 PVC 混合物薄片的 UV-Vis 谱.含 LaSt<sub>3</sub>和 CaSt<sub>2</sub>的 PVC 薄片的透光率最低,这是因为硬脂酸及其盐类衍生物与 PVC 相容性较差,易在熔体混合过程中发生迁移、团聚和挥发,并造成硬质 PVC 混合物“雾化”,影响制品透明性<sup>[30]</sup>.含 Ca(OH)<sub>2</sub>粉末的 PVC 薄片的透光率较硬脂酸盐类好,但由于 Ca(OH)<sub>2</sub>团聚较严重,PVC 薄片上有肉眼可见的白斑.采用 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物稳定 PVC 时,薄片在 400~800 nm 范围内的透光率与液体钙/锌相当,低于有机锡.

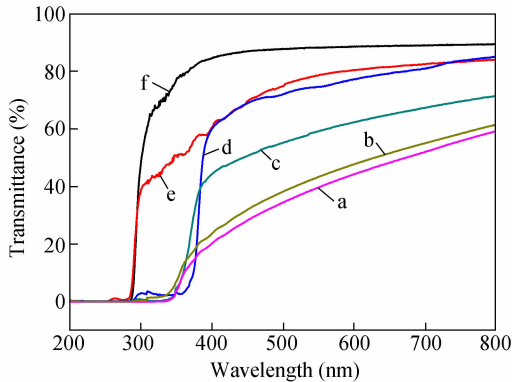


Fig. 7 UV-Vis transmittance spectra of plates of PVC compounds stabilized with 3 phr CaSt<sub>2</sub> (a), 3 phr LaSt<sub>3</sub> (b), 0.5 phr Ca(OH)<sub>2</sub> (c), 3 phr liquid Ca/Zn (d), 3 phr h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>-11.47 (e) and 2 phr organotin (f)

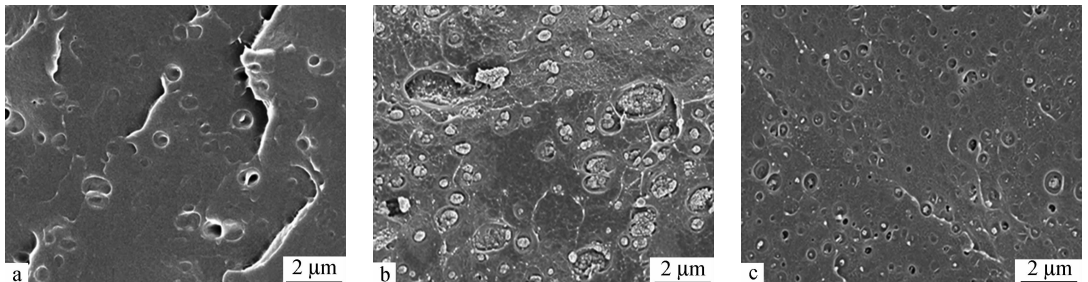


Fig. 8 SEM micrographs of fracture surface of sheets of PVC compounds melt-blended with 3 phr PMMA (a), 0.5 phr Ca(OH)<sub>2</sub> (b) and 3 phr h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>-11.47 (c)

图 8 显示硬质 PVC 混合物断面 SEM 图. PMMA 与 PVC 具有良好的相容性<sup>[31]</sup>, PMMA 含量较低时,两者熔融共混后不会发生明显的相分离,如图 8(a)所示;Ca(OH)<sub>2</sub>无机粒子与 PVC 相容性差,由图 8(b)可见, Ca(OH)<sub>2</sub>在基体中发生团聚,聚集体平均直径约为 400 nm,最大尺寸达 2 μm;在图 8(c)中, Ca(OH)<sub>2</sub>粒子直径不超过 200 nm,且分散良好,无明显团聚,说明 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物可促进 Ca(OH)<sub>2</sub>粒子在 PVC 中的分散.

Vishwas 等<sup>[32]</sup>发现,在水溶液沉淀法制备 Ca(OH)<sub>2</sub>过程中,离聚物不仅影响 Ca(OH)<sub>2</sub>粒子的成核及生长,还会改变粒子形貌,离聚物添加量越高, Ca(OH)<sub>2</sub>粒子尺寸越小. Kontrec 等<sup>[33]</sup>在研究 CaCO<sub>3</sub>结晶生长的过程中发现,阴离子聚合物易吸附在 CaCO<sub>3</sub>晶体表面,抑制其进一步生长. Onofusa 等<sup>[34]</sup>指出,含有极性基团的非离子型聚合物也会对晶体生长造成类似影响.本文以部分水解的 PMMA(含有一COO<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>)为反应介质,用过量 Ca<sup>2+</sup>取代 Na<sup>+</sup>,产生一COO<sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup>离子配位结构和大量自由 Ca<sup>2+</sup>,再滴加适量 NaOH 水溶液,沉淀出 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物.在 Ca(OH)<sub>2</sub>晶体的生长过程中, h-PMMA 不仅增大了体系黏度,还通过一COO<sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup>离子配位吸附在 Ca(OH)<sub>2</sub>表面,抑制了晶体的生长,使最终粒子尺寸变小.兼之 h-PMMA 透明性高且与 PVC 相容性好,使得复合物能够在 PVC 中均匀分散,导致 PVC 混合物及模压片材透明性较高.

### 2.4 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物对 PVC 塑化行为的影响

图 9 显示 PVC 在熔融塑化过程中的塑化时间、塑化扭矩和最小扭矩随 h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物中 Ca(II)含量的变化曲线.曲线左端对应基

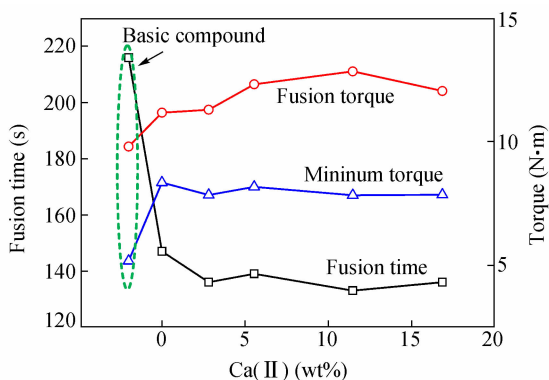


Fig. 9 Influence of content of Ca(II) in h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites on fusion time, and fusion and minimum torques of PVC compounds at 180 °C and 60 r/min

基础配方(表1)混合物,Ca(II)含量为0表示在基础配方混合物中添加纯PMMA.由图可知,PMMA

的加入使PVC塑化时间明显减少,塑化扭矩和最小扭矩略微增加;随h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物中Ca(II)含量增加,塑化时间与扭矩均无显著变化.这是因为h-PMMA先于PVC熔融并吸附在PVC粒子表面,造成PVC粒子间摩擦力增加,从而有助于PVC塑化<sup>[16]</sup>;另一方面,复合物中Ca(OH)<sub>2</sub>无机粒子含量较低,对PVC塑化无明显影响<sup>[35]</sup>.

### 3 结论

采用部分水解PMMA通过—COO<sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup>离子配位作用制备了h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub>复合物,该复合物对PVC具有优异的加工热稳定作用,能够在保持PVC透明性的同时促进其塑化熔融.

### REFERENCES

- Radka K, Miroslava N, Zdenek V. *Polym Degrad Stab*, 2004, 85(2): 903 ~ 909
- Okieimen F E, Ebhoaye J E. *Eur Polym J*, 1992, 28(11): 1423 ~ 1425
- Markarian J. *Plast Addit Compd*, 2007, 9: 22 ~ 25
- Ou Q R, Whang C W. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 386: 376 ~ 381
- Liu Y B, Liu W Q, Hou M H. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92(8): 1565 ~ 1571
- Mackenzie M W, Willis H A, Owen R C, Michel A. *Eur Polym J*, 1983, 19(6): 511 ~ 517
- Fang L, Song Y, Zhu X, Zheng Q. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94(5): 845 ~ 850
- Iida T, Goto K. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25(5): 887 ~ 900
- Tawfik S Y, Asaad J N, Sabaa M W. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(2): 385 ~ 392
- Benaniba M T, Belhaneche-Bensemra N, Gelbard G. *Polym Degrad Stab*, 2001, 74(3): 501 ~ 505
- Benavides R, Edge M, Allen N S, Tellez M M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68(1): 11 ~ 27
- Levchik S V, Weil E D. *Polym Adv Technol*, 2005, 16(10): 707 ~ 716
- Cheng W H, Liang Y C. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(11): 2464 ~ 2471
- Xu Z P, Saha S K, Braterman P S, D' Souza N. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(12): 3237 ~ 3244
- Lin Y J, Li D Q, David G, Evans, Duan X. *Polym Degrad Stab*, 2005, 88(2): 286 ~ 293
- Disson J P, Giriois S. *J Vinyl Addit Technol*, 2003, 9(4): 177 ~ 187
- Tomaszewska J, Sterzynski T, Piszczek K. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93(2): 966 ~ 971
- Duan G J, Yang Y, Cui Y M. *Synth React Inorg Met-Org Nano-Metal Chem*, 2006, 36(6): 459 ~ 463
- Byler D M, Farrell H M. *J Dair Sci*, 1989, 72(7): 1719 ~ 1723
- Benavides R, Edge M, Allen N S. *Polym Degrad Stab*, 1994, 44(3): 375 ~ 378
- Xu Jiayou (许家友), Guo Shaoyun (郭少云), Wu Weilai (吴炜来). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2005, 21(2): 241 ~ 244
- Abraham T, Kumpulainen A, Xu Z, Rutland M, Claesson P M, Masliyah J. *Langmuir*, 2001, 17(26): 8321 ~ 8327
- Eisenberg A, Hird B, Moore R B. *Macromolecules*, 1990, 23(18): 4098 ~ 4107
- Zhu X N, Song Y H, Chen S H, Du P H, Zheng Q. *Polym Int*, 2011, 60(9): 1355 ~ 1361
- Barton D H R, Howlett K E. *J Chem Soc*, 1949: 155 ~ 164
- Fisch M H, Bacaloglu R. *Plast Rubber Compos*, 1999, 28(3): 119 ~ 124
- Hayri' B, Devrim B. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(10): 2488 ~ 2498
- Iida T, Goto K. *J Polym Sci; Polym Chem*, 1977, 15(10): 2435 ~ 2440
- Thomas N L. *Plast Rubber Compos Process Appl*, 1993, 19(5): 263 ~ 271
- Braun D, Belik P, Richter E. *Angew Makromol Chem*, 1999, 268(1): 81 ~ 86

- 31 Parmer J F, Dickinson L C, Chien J C W, Porter R S. *Macromolecules*, 1989, 22(3): 1078 ~ 1083
- 32 Hardikar V V, Matijevic E. *Colloids Surf*, 2001, 186: 23 ~ 31
- 33 Kontrec J, Kralj D, Brežević L, Falini G. *J Cryst Growth*, 2008, 310(21): 4554 ~ 4560
- 34 Onofusa M, Matijević E. *J Colloid Interface Sci*, 1979, 71(1): 167 ~ 175
- 35 Chen C H, Teng C C, Su S F, Wu W C, Yang C H. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 2006, 44(2): 451 ~ 460

## INFLUENCE OF PARTIALLY HYDROLYZED POLY(METHYL METHACRYLATE)/Ca(OH)<sub>2</sub> COMPOSITES ON THERMAL STABILITY, TRANSPARENCY AND FUSION BEHAVIORS OF RIGID POLY(VINYL CHLORIDE) COMPOUNDS

Kun Qiu, Yi-hu Song, Xiao-nan Zhu, Qiang Zheng

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,

Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** Partially hydrolyzed poly(methyl methacrylate) (h-PMMA)/Ca(OH)<sub>2</sub> composites were synthesized by partially hydrolyzing PMMA in alkaline isopropanol solution followed by precipitating Ca(OH)<sub>2</sub> in the solution. Composition and structure of h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FTIR), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP) and differential scanning calorimetry (DSC), and influence of the composites on thermal stability of PVC was studied through Congo red tests, dynamic thermal stability tests and thermogravimetry analysis (TGA). UV-Vis spectra, scanning electron microscopy (SEM) and fusion curves were analyzed to study influence of h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites on transparency and fusion behaviors of rigid PVC compounds. The experimental results showed that h-PMMA chains adsorbed on the surface of growing Ca(OH)<sub>2</sub> particles through —COO<sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup> bonds decreased the size of the final particles and make a better distribution of Ca(OH)<sub>2</sub> in the melt-blended PVC compounds. Compared with traditional stabilizers, the prepared h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites were able to quickly capture catalytic, highly mobile HCl so as to improve thermal stability of PVC compounds during the melt-blending significantly. Furthermore, PVC compounds stabilized with h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites displayed an excellent long-time stability with increasing Ca(II) content in h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites. At the same time, the h-PMMA/Ca(OH)<sub>2</sub> composites could obviously promote fusion of melt-blended PVC compounds while maintaining their transparency.

**Keywords** PVC, Ca(OH)<sub>2</sub>, Thermal stabilizer, Fusion