

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.012

PVC膜专用料力学性能影响因素的探究^{*}

李经龙,焦志伟,王玮鹭,刘东升,杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:采用转矩流变仪、扫描电子显微镜、差示扫描量热仪和傅立叶变换红外光谱仪研究了聚氯乙烯(PVC)在不同加工温度和转速下的流变性能、塑化行为和结晶性能,探究了塑化效果、微纳层叠器数量对PVC力学性能的影响和PVC专用料吹塑成膜后的力学性能。结果表明,随着加工温度升高、转速增加,塑化时间缩短、凝胶化度增加,塑化行为进行越充分,而平衡扭矩随着加工温度升高而减小,随转速提高而增大;PVC结晶度随加工温度提高而增大,随转速增加而下降。在加工温度为185℃下,随着转速的提高,试样的断裂伸长率不断增大,而纵向、横向拉伸强度先增大后减小,且在转速为40 r/min时均达到最大值,分别为24.8 MPa和23.3 MPa;在转速为40 r/min下,随着加工温度的提高,试样的断裂伸长率不断增大,而纵向、横向拉伸强度均先增大后减小,且在加工温度为185℃时均达到最大值,分别为24.6 MPa和22.6 MPa。PVC片材的密度和纵向拉伸强度与微纳层叠器数量成正比;与未加微纳层叠器相比,经过6节微纳层叠器后吹塑成膜的轴向拉伸强度提高13.5%,轴向断裂伸长率提高12.4%,轴向直角撕裂强度相应提高34.7%。

关键词:微纳层叠器;聚氯乙烯膜专用料;力学性能;塑化行为;吹塑成型

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0063-07

Study on Factors Affecting Mechanical Properties of PVC Film Special Materials

Li Jinglong, Jiao Zhiwei, Wang Weilu, Liu Dongsheng, Yang Weimin

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Rheological properties, plasticizing behaviors and crystal properties of polyvinyl chloride (PVC) at different processing temperatures and rotational speeds were studied by torque rheometer, SEM, DSC and FTIR to explore the impacts of plasticizing effects and numbers of laminated device on the mechanical properties of PVC and mechanical properties of PVC special material after blow molding. The results show: With the processing temperatures and rotational speed increasing, the plasticizing time is shortened, gelation degree is increased and plasticizing behavior is developed more fully, the balance torque decreases with the processing temperature increases but the balance torque increases with the rotational increases. The crystallinity of PVC increases with the processing temperature increasing and decreases with the rotational speed increasing in the process of mixing. When processing temperature is fixed (185℃), the elongation at break increases continuously, but the longitudinal and transverse tensile strength increase at first and then decrease with the increase of rotational speed, and the maximum values are 40 r/min, respectively 24.8 MPa and 23.3 MPa. When rotational speed is fixed (40 r/min), with the increase of processing temperature, the elongation at break increases continuously, but the longitudinal and transverse tensile strength increase first and then decrease, and the maximum values are 185℃, respectively 24.6 MPa and 22.6 MPa. The density and longitudinal tensile strength of PVC sheet are in proportion with the number of micro-nano laminated devices, comparing with blown films without micro-nano laminated device, the axial tensile strength increases by 13.5%, the axial elongation at break increases by 12.4%, and the axial right-angled tearing strength increases by 34.7% after adding 6 micro-nano laminated devices.

Keywords: micro-nano lamination device; polyvinyl chloride film special material; mechanical property; plasticization behavior; blow molding

聚氯乙烯(PVC)由于其较好的阻燃性、耐腐蚀性、耐磨性和力学强度,成为仅次于聚乙烯(PE)的第二大通用塑料^[1]。在加工过程中,由于PVC的特殊性,需要加入增塑剂、稳定剂、润滑剂和其它功能性助剂,提高PVC的加工性能和使用性能。PVC

农膜具有较好的柔韧性、保温效果、透光性和耐候性,且材料成本低,因此得到广泛应用,但其在使用

^{*} 国家重点研发计划课题——高性能聚氯乙烯制备关键技术(2016YFB0302003)

联系人:焦志伟,副研究员,主要从事聚合物加工原理及设备研究
收稿日期:2017-07-10

过程中随着增塑剂迁移析出,会导致透光性下降,制品变硬。微纳层叠技术是一种新型加工方法,该技术是指聚合物熔体流经层叠装置后形成的微观多层结构,使每层的厚度达到微米甚至纳米级水平,从而显著提升聚合物的力学性能和阻隔性能^[2]。笔者结合微纳层叠挤出技术和吹塑成型技术,制备了PVC农膜专用料,提高了PVC农膜的力学性能和降低了增塑剂的迁移,分析了挤出机的温度和转速、层叠器的数量对力学性能的影响。

1 微纳层叠器的结构与原理

微纳层叠器的结构如图1所示。其工作原理为:单层聚合物熔体进入第一节层叠器沿宽度方向被平均分割成 m 份(图1中以三等份为例),每一等份熔体在层叠器流道中继续向前流动时扭转 90° 并且逐渐展宽,最终在第一节出口端相互汇流成为 m 层的多层结构;串联2个同样的微纳层叠器,则可在第二节层叠器出口端得到 m^2 层的多层结构;如果串联 k 个微纳层叠器,其层数在出口端就变为 m^k 层。熔体经历每一节层叠器在流动方向都会受到强的拉伸和剪切作用,由此实现高分子材料的高性能化与功能化^[3]。

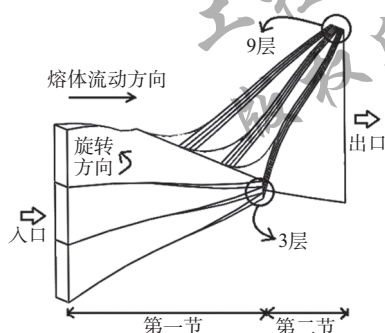


图1 微纳层叠器结构示意图

2 实验部分

2.1 主要原材料

PVC树脂粉:US-70,聚合度为1250~1350,泰州联成化学工业有限公司;

PVC树脂粉:SG-5,聚合度为1100~1000,内蒙古乌海化工股份有限公司;

增塑剂:LF-30,济南七彩化工有限公司;

钡锌稳定剂:CRV-30,常州嘉仁禾化学有限公司;

环氧大豆油:环氧值为0.38 mol/(100 g),济南七彩化工有限公司。

2.2 主要仪器与设备

高/低速混合机:YLT-200/500型,广东亿朗

特环保科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S4700型,日本日立公司;

转矩流变仪:Haake Rheocord 300p型,德国HAAKE公司;

平板硫化机:XLB-350×350型,浙江湖州东方机械有限公司;

拉伸机:WDW,上海华龙测试仪器股份有限公司;

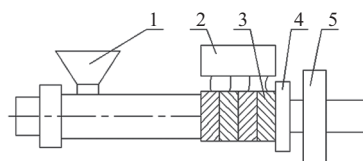
动态热机械分析(DMA)仪:Q800型,美国TA仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA仪器公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:MODEL205型,美国尼高力仪器公司;

吹塑成型装置:自制;

微纳层叠挤出装置:自制,如图2所示,该设备由哈克挤出机、微纳层叠器、口模、电控装置和牵引装置组成。其中,微纳层叠器的规格是“一分三”,最多串联数量为6。



1—哈克挤出机;2—电控装置;3—微纳层叠器;4—口模;5—牵引装置

图2 微纳层叠挤出装置示意图

2.3 样品制备

(1) 将US-70(80份)、SG-5(20份)、增塑剂(47份)、钡锌稳定剂(2份)、环氧大豆油(5份)加入到混合机先高混12 min至120℃,后冷混至50℃放出,静置1天后使用。

(2) 密炼机设定的温度变量依次是165℃和185℃,转速变量选取40 r/min和60 r/min,粉料密炼6 min得到流变样品。

(3) 对所得流变样品进行热压成片,预热5 min后放气4次,接着于20 MPa下保压4 min,最后20 MPa下冷压5 min。

(4) 改变加工温度(165,175,185,195℃)和转速(20,30,40,50,60,70 r/min),加6节微纳层叠器挤出PVC片材。

(5) 在185℃和40 r/min工艺条件下,分别不加、加2节、加4节、加6节微纳层叠器挤出PVC片材,并对不加和加6节微纳层叠器挤出的PVC片材

切割造粒,利用吹膜成型装置制备薄膜。

2.4 性能测试

流变性能测试:在转速 40 r/min,加工温度依次为 165,175,185,195℃条件下及在加工温度 185℃,转速依次为 20,30,40,50,60,70 r/min 条件下,分别加入粉料 60 g,加工时间 6 min,得到相应流变性能曲线。

DSC 测试:称取 10 mg 的样品在 DSC 仪中氮气环境下,以 10℃/min 的速率从 25℃到 250℃进行升温熔融,得到 DSC 曲线。

SEM 分析:将试样在液氮中冷冻 10 min 后脆断,断面经表面真空镀金处理,观察样品断面的形貌结构。

FTIR 分析:将试样直接放在 FTIR 仪上测试,分辨率 4 cm⁻¹,样品扫描频率 16 次/min,背景扫描频率 16 次/min。

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率为 100 mm/min。

密度按 GB/T 1033.1-2003 中的浸渍法测试。

3 结果与讨论

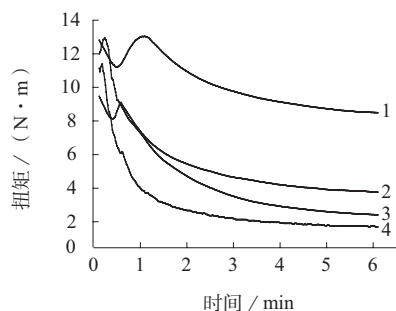
3.1 温度、转速对流变性能的影响

当转速为 40 r/min 时,不同加工温度下 PVC 密炼的扭矩、实际温度变化曲线如图 3 所示。

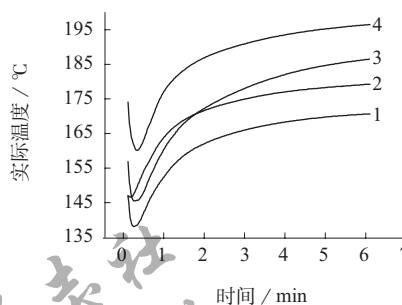
由图 3a 可以看出,随着密炼温度的升高,一是平衡扭矩不断降低。这是因为 PVC 的黏度随着温度升高而降低,符合聚合物熔体流动的自由体积理论;二是塑化峰不断向前推移,塑化时间缩短。这是因为温度升高使得 PVC 微观运动能量增加,分子间的相互作用力减弱,松弛时间变短,尤其是在 195℃下, PVC 转矩流变曲线已经没有塑化峰,且实验发现存在热降解现象^[4-5]。在保证 PVC 不降解的前提下,加工温度为 185℃时平衡扭矩最小、塑化时间最短。由图 3b 可以看出, PVC 塑化达到平衡状态时,实际温度均高于加工温度。这是由于转子旋转的剪切作用产生的热量所致。

当加工温度为 185℃时,不同转速下 PVC 密炼的扭矩、实际温度变化曲线如图 4 所示。

由图 4a 可以看出,当加工温度为 185℃时,不同转速下 PVC 密炼的的扭矩变化曲线中均有明显的加料峰和塑化峰,随着转速的升高,塑化时间缩短,平衡扭矩增大。从图 4b 可以看出, PVC 塑化达到平衡状态时,实际温度均高于加工温度 185℃,且转速越高,实际温度也越高。这与图 3b 的现象一致。



(a)

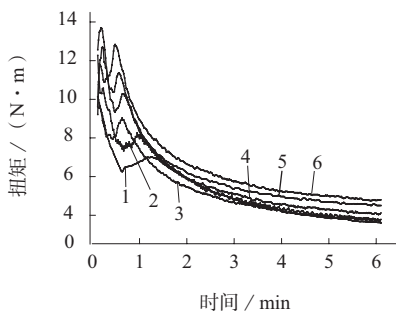


(b)

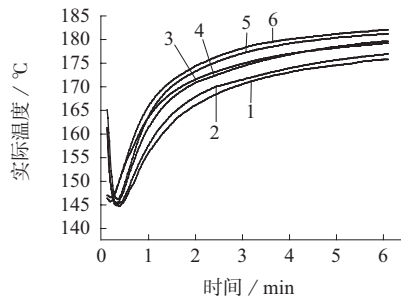
加工温度: 1—165℃; 2—175℃; 3—185℃; 4—195℃

a—扭矩变化曲线; b—实际温度变化曲线

图 3 不同加工温度下 PVC 密炼的扭矩、实际温度变化曲线 (转速为 40 r/min)



(a)



(b)

转速: 1—20 r/min; 2—30 r/min; 3—40 r/min;

4—50 r/min; 5—60 r/min; 6—70 r/min

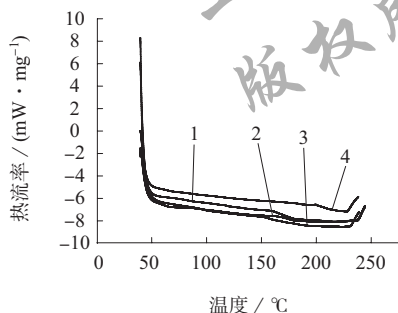
a—扭矩变化曲线; b—温度变化曲线

图 4 不同转速下 PVC 密炼的扭矩、实际温度变化曲线 (加工温度为 185℃)

由此可以推断,热量的多少和来源直接影响 PVC 的塑化行为。

3.2 温度、转速对塑化行为的影响

PVC 的凝胶化程度直接影响制品的性能。PVC 典型的 DSC 曲线有两个明显的熔融区域,分别为加工过程中形成的二次微晶和初始微晶的融化区域。根据 M.Gilbert 等^[6-8]提出的公式 $G = \Delta H_A / (\Delta H_A + \Delta H_B)$ 可计算 PVC 的凝胶化度,其中: ΔH_A 为低温峰的熔融热焓, ΔH_B 为高温峰的熔融热焓, G 为凝胶化度。选取典型的加工温度 (165℃, 185℃) 和转速 (40 r/min, 60 r/min), 测定相应的 PVC 密炼样品的凝胶化度。图 5 为不同加工温度和转速下 PVC 密炼后的 DSC 曲线, 根据 DSC 曲线可计算出不同塑化条件下的 PVC 凝胶化度, 结果列于表 1。由表 1 可以看出, 在加工温度为 165℃ 条件下, 转速为 60 r/min 时的 PVC 样品的凝胶化度比转速为 40 r/min 时提高 13.7%; 当加工温度为 185℃ 时则提高 49.8%。在转速为 40 r/min 条件下, 加工温度为 185℃ 时的 PVC 样品的凝胶化度比 165℃ 时提高 37.2%; 在转速为 60 r/min 条件下则提高 80.67%。随着加工温度升高, 转速增加, 凝胶化度增加。



加工温度和转速: 1—165℃, 40 r/min; 2—165℃, 60 r/min;

3—185℃, 40 r/min; 4—185℃, 60 r/min

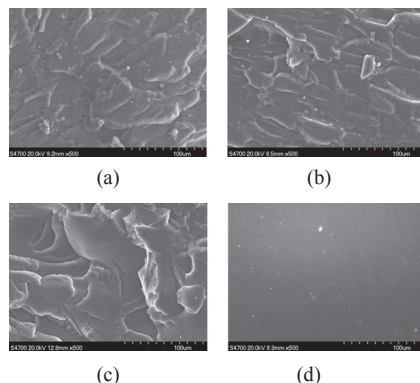
图 5 不同加工温度和转速下 PVC 密炼后的 DSC 曲线

表 1 不同加工温度和转速下 PVC 密炼后的凝胶化度

项目	参数			
加工温度 / °C	165	165	185	185
转速 / (r · min ⁻¹)	40	60	40	60
凝胶化度 / %	37.80	42.99	51.86	77.67

不同加工温度和转速下 PVC 密炼后的 SEM 照片如图 6 所示。

从图 6a、图 6b 可以看出, 在加工温度为 165℃ 时, 其 SEM 照片中明显有较多未塑化的粒子, 而在加工温度为 185℃ 时, 其 SEM 照片中则有较少未塑化的粒子。另外, 比较图 6a 和图 6b 可以发现, 随着转速增加, 未塑化的粒子数减小, 表面质量提高; 比



加工温度和转速: a—165℃, 40 r/min; b—165℃, 60 r/min;

c—185℃, 40 r/min; d—185℃, 60 r/min

图 6 不同加工温度和转速下 PVC 密炼后的 SEM 照片

较图 6c 和图 6d 可以发现, 随着转速增加, 样品表面质量更好, 片状结构更少。可以推断出, 随着加工温度升高、转速增加, 凝胶化度提高, 塑化行为进行得越充分^[9-12]

3.3 温度、转速对结晶性能的影响

PVC 能够形成少量微晶, 在其 FTIR 谱图中的 1426 cm⁻¹ 和 1434 cm⁻¹ 位置的峰强度表示 PVC 的结晶区域和非结晶区域, 因此可以用 1426 cm⁻¹ 和 1434 cm⁻¹ 处的吸收峰强度数值之比表征 PVC 的相对结晶度。测试 PVC 样品的 FTIR 谱图, 计算其相对结晶性能, 结果列于表 2。

表 2 PVC 密炼后相对结晶度的 FTIR 分析

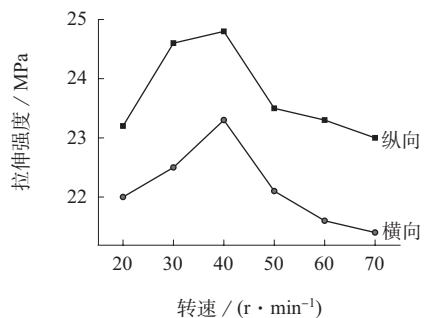
加工温度 / °C	转速 / (r · min ⁻¹)	吸收峰强度		A / B
		A	B	
165	40	0.079 1	0.073 4	1.077 8
165	60	0.073 0	0.068 2	1.069 8
185	40	0.070 9	0.062 4	1.136 0
185	60	0.072 3	0.066 3	1.090 5

注: A 为 1426 cm⁻¹ 处的吸收峰强度, B 为 1434 cm⁻¹ 处的吸收峰强度。

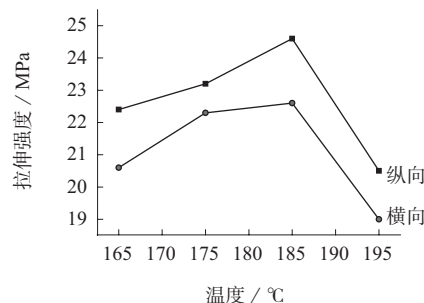
根据表 2 可知, 相同转速下, 升高密炼温度, PVC 的结晶性能提高; 相同加工温度下, 增加转速, PVC 的结晶性能有所下降。这是因为升高温度, 分子链活性增加, 利于分子的缠结, 形成微晶交联结构, 使 PVC 具有较高的结晶度; 增加转速, 剪切作用增强, 而剪切作用不利于 PVC 高分子链的取向度和排布致密性以及规整性, 不容易形成微量晶体, 使 PVC 具有较低的结晶度^[13-15]。

3.4 塑化效果对拉伸强度的影响

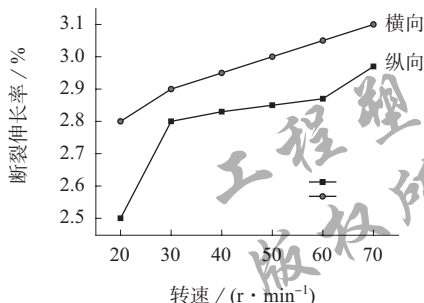
当加工温度为 185℃ 和转速为 40 r/min 时, 经过 6 节微纳层叠器挤出 PVC 片材, 分别对平行于挤出方向 (纵向) 和垂直于挤出方向 (横向) 进行拉伸性能测试, 结果如图 7 所示。



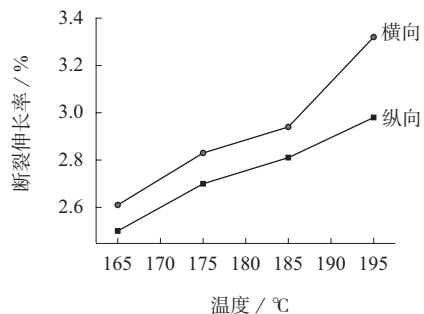
(a)



(b)



(c)



(d)

- a—加工温度为 185℃时拉伸强度与转速的关系曲线;
 b—转速为 40 r/min 时拉伸强度与加工温度的关系曲线;
 c—加工温度为 185℃时断裂伸长率与转速的关系曲线;
 d—转速为 40 r/min 时断裂伸长率与加工温度的关系曲线

图7 拉伸强度和断裂伸长率与加工温度和转速的关系曲线

由图7a可以看出,在相同加工温度(185℃)条件下,随着转速的提高,纵向和横向拉伸强度呈现出相同的变化规律,先增大后减小,且在40 r/min时纵向和横向拉伸强度均达到最大值,分别为

24.8 MPa 和 23.3 MPa。这是因为转速较低时,随着转速的升高,PVC凝胶化度和塑化行为是主要影响因素,拉伸性能随凝胶化度的增大和塑化行为更加充分而提高,但是转速继续升高时,PVC结晶度起主要作用,拉伸性能随PVC结晶度下降而下降。

由图7b可以看出,在转速为40 r/min时,随着加工温度的提高,纵向和横向拉伸强度也呈现出先增大后减小的规律,在加工温度为185℃时,纵向和横向拉伸强度均达到最大值,分别为24.6 MPa和22.6 MPa。这是因为随着加工温度的升高,PVC凝胶化度增大,塑化行为进行充分,拉伸性能提高,但加工温度过高时,部分PVC受热分解,导致拉伸性能大幅度降低。

由图7c可以看出,在加工温度为185℃时,随着转速的提高,纵向和横向断裂伸长率不断增大。这是因为转速提高,PVC的结晶度下降,PVC的交联网络结构作用逐渐减弱,PVC材料抗形变能力减弱,形变增大,断裂伸长率增大。

由图7d可以看出,在转速为40 r/min时,随着加工温度的提高,纵向和横向断裂伸长率不断增大。这是因为随着加工温度升高,PVC塑化得更完善,分子链间作用增强,PVC分子链运动更充分,断裂伸长率增大。

3.5 微纳层叠器数量对拉伸强度的影响

微纳层叠挤出PVC片材的纵向拉伸强度和密度与微纳层叠器数量的关系曲线如图8所示。

由图8a可以看出,随着微纳层叠器数量的增加,PVC片材的纵向拉伸强度和密度均不断增大。当不加微纳层叠器时,PVC片材的纵向拉伸强度为19 MPa,加2节微纳层叠器的PVC片材的纵向拉伸强度为20 MPa,提升5%;加4节微纳层叠器PVC片纵向拉伸强度21 MPa,提升11%;加6节微纳层叠器PVC片纵向拉伸强度24 MPa,提升26%。这是因为随着微纳层叠器数量增加,微纳层叠器的微剪切作用增大,剪切作用累积增强,PVC高分子链取向愈加一致,排布愈加致密,密度增大,而且容易形成微量晶体,PVC结晶度增加,拉伸强度增大。拉伸强度的提高是由于剪切作用的增强导致的,由前述分析结果可知,随着转速的提高,拉伸强度呈现出先增大后减小的规律,可以猜测微纳层叠器的数量达到某一值时,PVC所受剪切作用将达到一定的程度,此时PVC片材的拉伸强度达到峰值,继续增加微纳层叠器的数量时,PVC片的纵向

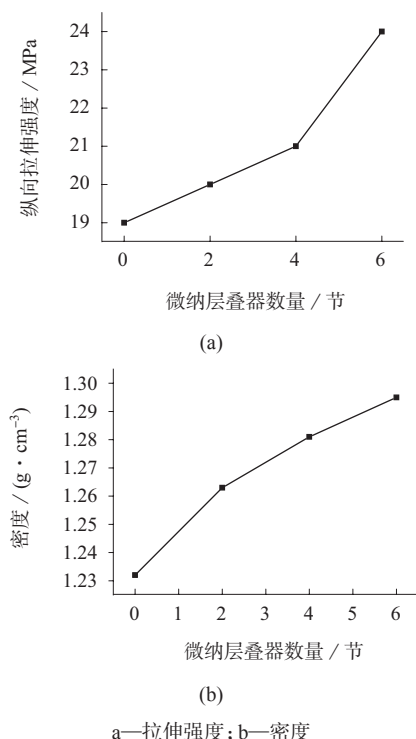


图8 PVC片材拉伸强度和密度与微纳层叠器数量的关系曲线

拉伸强度将会下降。

3.6 PVC专用料吹塑成膜的力学性能

对未加和加6节微纳层叠器的2种挤出PVC片材切割造粒、吹塑成膜,测试其力学性能,结果列于表3。

表3 PVC专用料吹塑成膜的力学性能

微纳层叠器 数量 / 节	轴向拉伸 强度 / MPa	轴向断裂 伸长率 / %	轴向直角撕裂 强度 / ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)
0	24.60	292.84	57.23
6	27.92	329.21	77.07

由表3可以看出,与未加微纳层叠器的PVC直接吹塑成膜相比,经过6节微纳层叠器后PVC专用料吹塑成膜的轴向拉伸强度由24.6 MPa增至27.92 MPa,提升13.5%,轴向断裂伸长率由292.84%增至329.21%,提升12.4%,轴向直角撕裂强度由57.23 kN/m 增至77.07 kN/m ,提升34.7%。这是由于PVC分子链为刚性结构,再次吹塑后,微纳层叠器挤出PVC片材的力学性能得到保留。

4 结论

对于微纳层叠挤出,挤出机温度和转速影响PVC的塑化行为,PVC颗粒变化和凝胶化度直接影响PVC制品的性能。微纳层叠器数量增加,PVC分子链取向更加规整,PVC的拉伸性能提升,并且在二次吹塑成型时保留了原有性能。所得结论如下:

(1) 随着温度升高、转速增加,塑化时间缩短、凝胶化度增加,塑化行为进行越充分,而平衡扭矩随着温度升高而减小,随转速提高而增大;转速一定时,密炼温度提高,PVC结晶性能获得提升;温度一定时,转速增加,PVC结晶性能有所下降。

(2) 在加工温度为185℃时,随着转速的提高,纵向、横向拉伸强度均先增大后减小,且在转速为40 r/min时均达到最大值,分别为24.8 MPa和23.3 MPa,而断裂伸长率不断增大。在转速为40 r/min时,随着加工温度的提高,纵向、横向拉伸强度均先增大后减小,且在加工温度为185℃时均达到最大值,分别为24.6 MPa和22.6 MPa,断裂伸长率不断增大。

(3) 随着微纳层叠器数量的增加,PVC片材的密度和纵向拉伸强度不断增大。与未加层叠器的PVC直接吹塑成膜相比,经过6节微纳层叠器后PVC专用料吹塑成膜的轴向拉伸强度提高13.5%,轴向断裂伸长率提高12.4%,轴向直角撕裂强度相应提高34.7%。

参考文献

- [1] 徐杨,熊英,郭少云.软质PVC制品中增塑剂迁移带来的问题及应对[J].化学进展,2015,27(2/3):286-296.
Xu Yang, Xiong Ying, Guo Shaoyun. Issues caused by migration of plasticizers from flexible PVC and its countermeasures[J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(2/3):286-296.
- [2] 熊良钊,杨卫民,周星,等.微纳层叠挤出技术的研究进展[J].中国塑料,2015,29(8):9-16.
Xiong Liangzhao, Yang Weimin, Zhou Xing, et al. Research progress of extrusion technology for micro-nano layer films[J]. China Plastics, 2015, 29(8):9-16.
- [3] Liu Yaquin, Zhang Chaocan. Influence of annealing and additives on the crystallization behavior and properties of poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2013, 28(5):1 017-1 022.
- [4] 邹嘉佳,苏琳,游峰,等.加工过程中PVC颗粒形态的演变及凝胶化[J].高分子材料科学与工程,2010,26(11):107-110.
Zou Jiajia, Su Lin, You Feng, et al. Development of particle morphology and the gelation of PVC during processing[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(11):107-110.
- [5] 徐国敏,吉玉碧,罗恒,等.树脂特性对PVC增塑糊流变性能的影响[J].四川大学学报,2013,45(4):192-198.
Xu Guomin, Ji Yubi, Luo Heng, et al. Effect of resin characteristics on the rheological properties of PVC plastisols[J]. Journal of Sichuan University, 2013, 45(4):192-198.
- [6] Gilbert M, Vyvoda J C. Thermal analysis technique for investigating gelation of rigid PVC compounds[J]. Polymer, 1981, 22(8):1 134-

- 1 136.
- [7] Ali B, Zengin H B, Satilmis B. Determination of gelation temperature of poly(vinyl chloride) by thermomechanical and thermogravimetric parameters[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 96(5):1 635–1 640.
- [8] 王淑英, 吴其晔, 潘洪亮. 流变法与 DSC 法测量 PVC 凝胶度的原理及应用 [J]. 青岛化工学院学报, 1995, 16(2):122–126.
- Wangs Shuying, Wu Qiye, Pan Honglang. Principle of measuring gelation level of PVC with rheometry and DSC[J]. Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology, 1995, 16(2):122–126.
- [9] 吉玉碧, 谭红, 张敏敏, 等. 颗粒形态对 PVC 增塑糊黏度的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27 (4):40–43.
- Ji Yubi, Tan Hong, Zhang Minmin, et al. Effect of particulate morphology on viscosity of PVC plastisols[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27 (4):40 –43.
- [10] Gilbert M, Hermsly D A, Miadonye A. Assessment of diffusion in PVC compounds[J]. Plastics and Rubber Processing and Applications, 1983, 3(4):343–351.
- [11] Bao Yongzhong, Wei Zhenli, Weng Zhixue, et al. Particle morphology of poly(vinyl chloride) resin prepared by suspended emulsion polymerization[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 21(4):447–452.
- [12] Liu Yaqun, Zhang Chaocan. Influence of annealing and additives on the crystallization behavior and properties of poly(vinyl chloride).[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2013, 28(5):1 017–1 022.
- [13] 熊良钊, 李长金, 刘程林, 等. 微纳层叠挤出技术对聚氯乙烯结晶性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(8):47–50.
- Xiong Liangzhao, Li Changjin, Liu Chenglin, et al. Effect of micro-nano lamination extrusion technology on polyvinyl chloride crystallinity properties[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):47–50.
- [14] Mammi M, Nardi V. Mesomorphic and crystalline states in polyvinyl chloride by X-ray diffraction[J]. Nature, 1963, 199:247–249.
- [15] 刘亚群, 程培培. 梳型侧链结晶聚氯乙烯的制备与表征 [J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(7):35–37.
- Liu Yaqun, Cheng Peipei. Synthesis and characterization of comb-like poly(vinyl chloride) with crystallizable side chains[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(7):35–37.

神奇的二维材料石墨烯正成为全球科技界竞争热点

石墨烯有新材料之王的美誉,世界各国在石墨烯上的竞争愈演愈烈。9月8日,中科院文献情报中心和美国化学文摘社联合发布了《石墨烯研发态势监测分析报告》(下称《报告》),对这场竞争添加了详尽的“注释”。

作为目前世界上最薄的材料,石墨烯具有优异的力学、热学和电学等性能。世界上已经形成对石墨烯的研究热潮,因为石墨烯“极有可能作为未来的前沿材料引发颠覆性的新技术及新产业革命”。

石墨烯研发是2010年后进入快速发展期的。《报告》统计分析了全球发表的7万余篇石墨烯论文、2万余项石墨烯专利,发现全球50%以上的论文及专利主要集中发表和申请于2014~2016年。中科院文献情报中心副主任刘细文在发布会上说,近3年来,石墨烯论文发表及专利申请仍保持上升态势,其基础研究与技术应用仍在快速发展之中。

统计显示,石墨烯论文产出的前5位国家为中国(不含港澳台地区)、美国、韩国、日本和印度,其论文总量占全球总量的64.3%;专利申请量前5位的国家为中国、韩国、美国、日本和德国,五国专利总量占全球总量的90%以上。“中国、美国、韩国、日本等国家角逐石墨烯前沿应用技术,美国、日本发表相关论文及申请专利较早,中国论文和专利产出量已领跑全球。”

从这5国专利申请流向看,石墨烯专利流向美国、中国居多。中国专利申请量虽高,但中国在韩国、日本、美国、德国4国的专利布局占比仅有2.3%;而韩国、美国、日本、德国各自在其它4国的专利布局占比分别为27.8%,24.8%,32.3%,

45.3%。“相对而言,中国专利在其它国家的布局较为薄弱。”

《报告》认为,在全球石墨烯的竞争格局中,中国、美国、韩国、日本已形成技术优势。

石墨烯的学术论文和专利主要分布在电现象、电化学、放射及热能技术、光学、电子、质谱和其它相关属性、表面化学和胶体、硅酸盐等领域。近年来,石墨烯的研发在电化学、放射及热能技术领域,光学、电子、质谱和其它相关属性领域,生物化学方法,塑料生产与加工等领域的研究比例逐年增大。统计显示,中国机构发表的论文侧重于传感器、电子和光电、电池等应用领域;美国机构发表的论文侧重于光电性能、电子结构、薄膜晶体管、半导体器件等应用领域;韩国机构发表的论文侧重于电容器等方面的研究;日本机构发表的论文侧重于电学性能等方面的研究。

《报告》指出,短短的十几年间,石墨烯的相关研究就从材料力学及电子学性能的基础研究延伸至电池、电容器、半导体、传感器件、高分子纳米复合材料等应用领域,未来应用领域还将不断拓展。正像中科院院长白春礼所说,石墨烯是一种颠覆性材料,科研人员和产业界都对其技术研发突破和颠覆性应用寄予厚望。

(科技日报)

国风塑业 1.79 亿元投建年产 180 t 聚酰亚胺膜项目

国风塑业公司拟自筹资金 1.79 亿元投资建设年产 180 t 高性能微电子级聚酰亚胺膜材料项目,该项目投资事项已经获得国有资产监管部门批准。聚酰亚胺薄膜品种较多,使用范围广泛,目前在电子领域使用量最大,电子级聚酰亚胺薄膜是微电子制造与封装的关键性材料,主要应用在柔性电路板(FPC)的基板制造领域。

(工程塑料网)