

超支化不饱和聚酯酰胺改性聚碳酸酯的性能研究

宋伟强^{1,2} 宋清焕³ 邓 刚¹ 逯永周¹ 吕晓华¹ 吴承训²

(1.河南省科学院同位素研究所,郑州 450015; 2.东华大学材料科学与工程学院,上海 200051;

3.漯河医学高等专科学校,漯河 462002)

摘要 研究了超支化不饱和聚酯酰胺(HUPEA)与聚碳酸酯(PC)的共混物熔体流动速率(MFR)、力学性能与组成的关系。结果表明,HUPEA能显著提高PC的流动性能,其MFR随HUPEA含量的增加而提高,当HUPEA质量分数为1%时300℃下MFR提高了68%;对HUPEA进行辐射改性可以提高HUPEA对PC的流变改性能力;HUPEA的质量分数在0~1.0%时,PC/HUPEA共混物的拉伸弹性模量和缺口冲击强度随HUPEA含量增加而降低;HUPEA的质量分数为0.43%时,其拉伸强度和断裂伸长率都为最大值,而拉伸屈服强度最小。

关键词 超支化不饱和聚酯酰胺 聚碳酸酯 辐射改性 熔体流动速率 力学性能

超支化聚合物具有不同于线形聚合物的独特性能,在许多领域都有潜在应用,近十几年来一直是有机合成和聚合物研究的热点。与线形聚合物相比,超支化大分子之间缺乏链缠结而不易结晶,具有较低的熔体、溶液粘度及较高的化学反应活性等,可以用作热塑性或热固性树脂的改性剂和添加剂,如用作增韧剂、加工助剂、流变改性剂或共混组分^[1]。聚碳酸酯(PC)的熔体粘度高于许多其它热塑性树脂,注塑较困难,因而用超支化聚合物作为改性剂改善PC的流动性能和其它性能的研究具有实际应用价值。笔者对超支化不饱和聚酯酰胺(HUPEA)的合成、性能表征、辐射效应做了大量研究工作^[2-3],现主要介绍HUPEA对PC流动性能及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: T-1260,上海申联化工厂;

HUPEA: $M_n = 59\,460$, $M_w/M_n = 2.5$, $[\eta] = 5.88\text{ cm}^3/\text{g}$,约16%的链节含有碳碳双键,自制。

1.2 主要设备及仪器

熔体流动速率(MFR)仪:XRZ-400型,吉林大学科教仪器厂;

双螺杆挤出机:TE-34型,化工部化工机械研究院挤出机械研究所;

注塑机:JPH30型,广东省顺德恒利塑机有限公司;

电子万能试验机:CMT5104型,深圳市新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22型,河北承德试验机总厂。

1.3 试样制备

(1) 辐射改性 HUPEA

辐射源为 ^{60}Co γ 射线,放射性活度为 $6.7 \times 10^{15}\text{ Bq}$,吸收剂量为 80 Gy/min 。取HUPEA并分成多份,用聚乙烯膜密封后在室温下用不同剂量辐照。

(2) HUPEA 改性 PC 试样制备

将PC粒料于100℃真空干燥4 h,将其与HUPEA按一定比例混合均匀,加入双螺杆挤出机中挤出造粒。1~4段挤出温度分别为255、265、265、250℃。然后将其与不同量的PC粒料混合,用注塑机注射成型为试样。

1.4 性能测试

MFR按GB/T 3682-2000测试,300℃,负载11.76 N;

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试,室温,试样尺寸为 $76.07\text{ mm} \times 5.25\text{ mm} \times 2.34\text{ mm}$,标距25 mm,拉伸速率为 10 mm/min ;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试,室温,试样尺寸为 $126.30\text{ mm} \times 13.28\text{ mm} \times 3.44\text{ mm}$,跨距52 mm,测试速率为 2 mm/min ,位移5.5 mm;

缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试,室温,试样尺寸为 $69.15\text{ mm} \times 13.02\text{ mm} \times 3.25\text{ mm}$,V型缺口深度为试样宽度的20%。

2 结果与讨论

2.1 HUPEA 含量对 PC/HUPEA 共混物流动性能的影响

图1示出300℃下HUPEA含量对PC/HUPEA共混物MFR的影响。由图1可知,随着HUPEA含量的增加,共混物的MFR逐渐增大;当HUPEA的

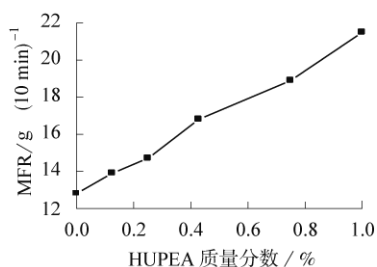


图1 HUPEA 含量对 PC/HUPEA 共混物 MFR 的影响

质量分数为 1% 时, 其 MFR 提高了 68%, 显著改善了 PC 熔体的流变性能。关于超支化聚合物改善 PC 熔体流变性能的原因, 唐黎明等^[4-5]认为是由于超支化聚合物在 PC 熔体表面形成了一层薄膜。他们的研究表明, 超支化聚酯-酰胺可以显著改善 PC 熔体的流变性能。

用 γ 射线对 HUPEA 进行辐射改性后将其与 PC 按质量比为 1:99 共混, 该共混物的 MFR 与 HUPEA 吸收剂量之间的关系见图 2。由图 2 可见, HUPEA 对 PC 的流变改性能力随吸收剂量的增加而提高, 当 HUPEA 吸收剂量为 100 kGy 时, 共混物的 MFR 比纯 PC 提高了近 2 倍。

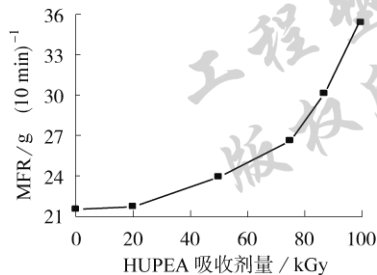


图2 PC/HUPEA 共混物的 MFR 与吸收剂量的关系

2.2 PC/HUPEA 共混物的拉伸性能

图 3 是 PC/HUPEA (99.57/0.43) 共混物的单向拉伸时的应力-应变曲线。图 4、图 5 分别示出 PC/HUPEA 共混物的拉伸弹性模量、断裂伸长率和拉伸屈服强度、拉伸强度与 HUPEA 含量的关系。

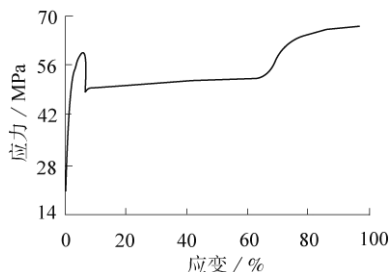


图3 PC/HUPEA 共混物的单向拉伸应力-应变曲线

由图 4 可见, PC/HUPEA 共混物的拉伸弹性模量随 HUPEA 含量的增加而逐渐降低, HUPEA 的质量分数为 1% 时, 其拉伸弹性模量比纯 PC 降低了

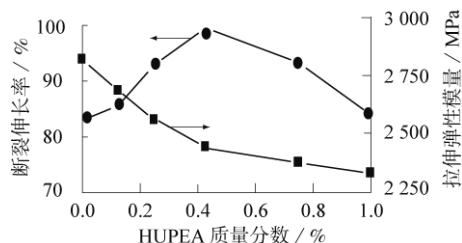


图4 PC/HUPEA 共混物的拉伸弹性模量和断裂伸长率与 HUPEA 含量的关系

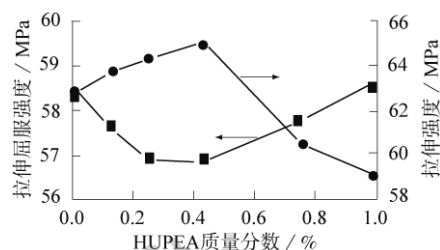


图5 PC/HUPEA 共混物的拉伸屈服强度和拉伸强度与 HUPEA 含量的关系

16%。在 HUPEA 的质量分数为 0 ~ 1.0% 时, PC/HUPEA 共混物的断裂伸率先提高后降低, 当 HUPEA 的质量分数为 0.43% 时其断裂伸长率最大, 与纯 PC 相比提高了 20%。

由图 5 可见, HUPEA 的质量分数为 0 ~ 1.0% 时, PC/HUPEA 共混物的拉伸屈服强度先降低后提高, 当 HUPEA 质量分数为 0.43% 时, PC/HUPEA 共混物的拉伸强度为最大值, 而拉伸屈服强度为最小值。据报道^[6], 将 PC 与质量分数 22.5% 的端基为羟基或乙酰氧基的超支化聚酯共混, 该共混物的拉伸弹性模量分别比纯 PC 提高 32% 和 15%, 压缩弹性模量分别比纯 PC 提高 15% 和 7.5%, 但断裂伸长率则从纯 PC 的 82% 降到 3% 以下, 韧性也降低。

2.3 PC/HUPEA 共混物的弯曲性能

图 6 示出 PC/HUPEA 共混物的弯曲性能与 HUPEA 含量的关系。由图 6 可见, 在 HUPEA 的质量分数为 0 ~ 1.0% 时, PC/HUPEA 共混物的弯曲弹性模量和弯曲强度均略低于纯 PC; HUPEA 质量分数为 0.43% 时共混物的弯曲弹性模量和弯曲强度降幅最大, 比纯 PC 分别降低了 10.7% 和 5.8%。

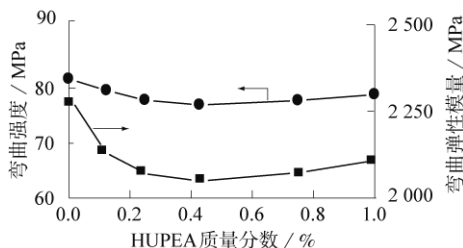


图6 PC/HUPEA 共混物的弯曲性能与 HUPEA 含量的关系

2.4 PC/HUPEA 共混物的缺口冲击强度

PC/HUPEA 共混物的缺口冲击强度与 HUPEA 含量的关系见图 7。由图 7 可见,PC/HUPEA 共混物的缺口冲击强度随 HUPEA 含量的增加而明显降低,高含量(>0.5%)时降低趋于缓慢。

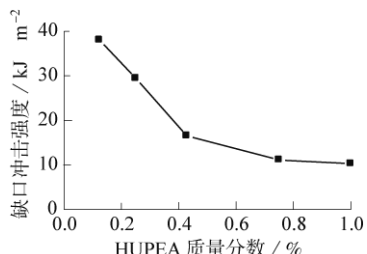


图 7 PC/HUPEA 共混物的缺口冲击强度与 HUPEA 含量的关系

3 结论

(1) HUPEA 能明显改善 PC 的流动性能,PC/HUPEA 共混物的 MFR 随 HUPEA 含量的增加而提高;对 HUPEA 进行辐射改性可以显著提高 HUPEA 对 PC 的流变改性能力。

(2) HUPEA 的质量分数为 0 ~1.0% 时,PC/HUPEA 共混物的拉伸弹性模量和缺口冲击强度随 HUPEA 含量的增加而降低;HUPEA 的质量分数为 0.43% 时,PC/HUPEA 共混物的拉伸强度和断裂伸长率为最大值,拉伸屈服强度为最小值。

STUDY ON PROPERTY OF POLYCARBONATE MODIFIED WITH HYPERBRANCHED UNSATURATED POLYESTERAMIDE

Song Weiqiang^{1,2}, Song Qinghuan³, Deng Gang¹, Ti Yongzhou¹, Lü Xiaohua¹, Wu Chengxun²

(1. Isotope Institute of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450015, China; 2. College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China; 3. Luohe Medicine College, Luohe 462002, China)

ABSTRACT The dependence of rheological and mechanical properties on the composition of PC/HUPEA are examined. The result demonstrates that HUPEA especially high content HUPEA causes large increase in the blend flowing property, and the melt flow rate increases by 65% when HUPEA content is 1% at 300 °C. The rheology modification of PC by HUPEA is increased by γ -ray irradiation. The tensile modulus and the notched impact strength of the blend decrease with increase of HUPEA content, whereas the blend exhibits maximum values of tensile strength and breaking extension and a minimum value of yield strength when HUPEA content is 0.43%.

KEYWORDS hyperbranched unsaturated polyesteramide, polycarbonate, radiation modification, melt flow rate, mechanical property

塑料容器污染经微波炉加热的食品无证据

“塑料容器会污染经微波炉加热的食品”这一传闻由来已久。美国环境保护组织称,塑料的确含有一类被认为是“类似致癌物质”的化合物。而根据美国食品和药品监管局的报告,现无证据说明那些专门盛装食物的塑料容器或外包装含有此类化合物。为了保证用于微波炉的塑料容器或外包装安全无害,美国食品和药品监管局提出下列建议:

(1) 使用专为微波炉提供的容器和包装; (2) 从饭店打包的

(3) HUPEA 的质量分数为 0 ~1.0% 时,与纯 PC 相比,PC/HUPEA 共混物的弯曲弹性模量和弯曲强度均有所降低,但降低幅度不大。

总之, HUPEA 能显著改善 PC 的流动性,虽然使某些力学性能降低,但降幅不大,仍在可允许范围内,而且有些力学性能还有所提高。

参考文献

- [1] Gao Chao, Yan Deyue. Hyperbranched polymers: from synthesis to application[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29: 183 - 275.
- [2] Song Weiqiang, Song Qinghuan, Wu Chengxun. Hyperbranched polymers from maleic anhydride and diethanolamine: Synthesis, characterization and solution rheology[J/OL]. e-Polymers, 2006 (53): 1 - 13 [2006-08-19]. <http://www.e-polymers.org/list.cfm>.
- [3] 宋伟强, 遆永周, 邓刚, 等. 电离辐射对超支化不饱和聚酯酰胺特性粘数的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2006, 24 (4): 209 - 213.
- [4] 付志伟, 唐黎明, 郭宝华, 等. 超支化聚(酯-酰胺)的合成与流变改性研究[J]. 高分子学报, 2003 (5): 754 - 756.
- [5] 齐东超, 唐黎明, 方宇, 等. 超支化聚(酯-酰胺)对聚碳酸酯的流变改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (4): 205 - 207.
- [6] Massa D J, Shriner K A, Turner S R, et al. Novel blends of hyperbranched polyesters and linear polymers[J]. Macromolecules, 1995, 28 (9): 3 214 - 3 220.

简易食品盒不要用于微波炉加热食品; (3) 一次性使用的餐盒务必在用完后丢弃; (4) 先查看食品包装上的标签, 如果没有找到关于微波炉使用的指导, 须使用专门的微波炉容器或盘盏; (5) 容器盖的材质可以为玻璃、陶瓷、专用于微波炉的塑料外包装, 同时保证包装宽松一些, 以利于热蒸气从盖子边缘散失; (6) 用于微波炉的塑料外包装不宜直接接触食物, 在微波炉加热时, 食物和塑料最好保持 2 ~3 cm; (7) 用微波炉加热食品时, 不要用轻薄的塑料储物袋盛装食品。

(中国包装工业)