

超支化聚(胺-酯)对PVC力学及流变性能影响的研究

赵辉^{1,2} 罗运军¹ 张文栓¹ 李国平¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 开封大学, 开封 475004)

摘要 研究了超支化聚(胺-酯)对聚氯乙烯(PVC)力学性能和流变性能的影响。结果表明,超支化聚(胺-酯)能明显改善PVC的力学性能,加入3%第3代超支化聚(胺-酯)的PVC的拉伸强度和断裂伸长率分别达到55.47 MPa和17.28%,分别比原来增加了31.14%和40.85%;少量超支化聚(胺-酯)可以大幅度降低PVC的粘度,随着超支化聚(胺-酯)加入量的增加,PVC粘度降低幅度增大。

关键词 超支化聚(胺-酯) 聚氯乙烯 力学性能 流变性能

聚氯乙烯(PVC)是最早工业化的塑料品种之一,也是产量最大的通用塑料。但它具有加工困难、热稳定性较差等缺点,因此改善PVC的力学性能和加工性能一直是比较活跃的研究课题^[1-3]。超支化聚合物独特的三维密积结构和大量的活性端基,使超支化聚合物在与线性聚合物共混时表现出一些独特的性能,可望作为线性聚合物的加工助剂、流变改性剂、增容剂等^[4,5]。

笔者研究了超支化聚(胺-酯)对PVC力学性能和流变性能的影响,并用扫描电子显微镜(SEM)对材料的断面形态进行了表征。

1 实验部分

1.1 原材料

超支化聚(胺-酯):按文献[6]的方法合成,自制;

PVC:S-1000,齐鲁石化公司;

三盐基硫酸铅(三盐)、二盐基亚磷酸铅(二盐)、硬脂酸、石蜡:工业品,市售。

1.2 仪器与设备

双辊塑炼机:XKR-160型,湛江机械厂;

平板硫化机:XLB-D400×400×2型,上海第一橡胶机械厂;

万能制样机:HY-W型,承德试验仪器厂;

拉伸试验机:LJ-500N型,承德试验仪器厂;

流变仪:Thermo Haake RheoStress 300型,日本日立公司;

SEM:JSM-35C型,日本电子公司。

1.3 试样制备

将PVC、增塑剂、热稳定剂、硬脂酸和石蜡按质量比100:3:2:1:0.4的比例混合均匀,加入双螺杆挤出机中挤出造粒,再分别按1%、3%、5%和7%的质量比加入1~5代超支化聚(胺-酯),配成不同

比例的混合物,在辊温为160℃的双辊塑炼机上塑炼5 min后,在平板硫化机上压片,模压条件为160℃、17 MPa、3 min。然后用万能制样机制样。

1.4 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 1040-1992测试。

采用流变仪在应力1~5 000 Pa、动态频率0.1~400 rad/s、温度170℃条件下测量复数粘度随动态频率的变化规律。

将拉伸试样断面镀金,然后用SEM观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 超支化聚(胺-酯)用量对PVC力学性能的影响

图1为超支化聚(胺-酯)用量和代数对PVC力学性能的影响。从图1可以看出,在PVC中加入超支化聚(胺-酯)后材料的拉伸强度和断裂伸长率都增加,在PVC中加入3%第3代超支化聚(胺-酯)时,PVC材料的拉伸强度和断裂伸长率分别达到55.47 MPa和17.28%,说明超支化聚(胺-酯)起到了增韧剂的作用。但超支化聚(胺-酯)用量超过3%后,材料的力学性能逐渐下降,这表明PVC中超支化聚(胺-酯)用量存在一个最佳值。另外,从图1还可以看出,第3代超支化聚(胺-酯)使PVC的拉伸强度和断裂伸长率的增幅大于第1、2、4、5代超支化聚(胺-酯),且有一个较好值。

这是因为,一方面由于超支化聚(胺-酯)和PVC都是极性聚合物,两者之间存在着相互作用,相容性好,可提高PVC的力学性能;另一方面,超支化聚(胺-酯)中的羰基易与PVC中的次甲基氢形

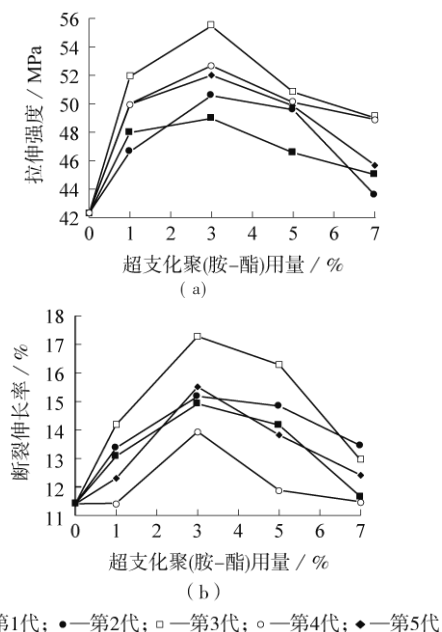


图 1 超支化聚(胺-酯)用量对 PVC 力学性能的影响

成分子间氢键^[3],且其三维结构起到了类似物理交联点作用(如图 2 所示),改善了 PVC 分子间的相互作用,增加了分子间作用力,使分子间滑移困难,力学强度增加。

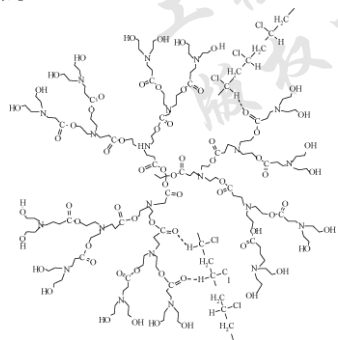
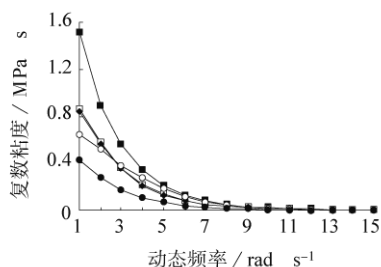


图 2 第 3 代超支化聚(胺-酯)与 PVC 之间氢键作用示意图

2.2 超支化聚(胺-酯)用量对 PVC 流变性能的影响

图 3 为加入不同量超支化聚(胺-酯)的 PVC 材料复数粘度与动态频率的关系。从图 3 可以看出,在 PVC 中加入少量的超支化聚(胺-酯)就能使 PVC 的复数粘度大幅度降低,并且随着超支化聚(胺-酯)含量的增多, PVC 的复数粘度降低幅度增大。

由于在 170℃时超支化聚(胺-酯)与 PVC 之间形成氢键的相互作用已很弱或者消失,加之超支化聚(胺-酯)具有三维结构,它可渗入到缠结的线性高分子链间起到类似滑珠的作用,减弱了 PVC 链段间的缠结,大大降低了 PVC 的粘度,使得 PVC 材



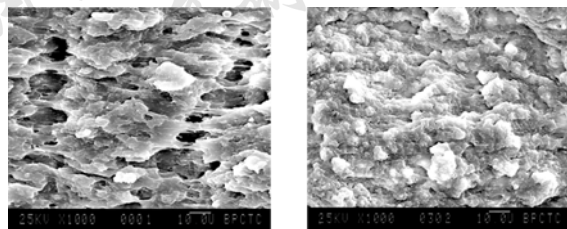
超支化聚(胺-酯)含量: ■—0%; ●—1%; □—3%; ○—5%; ◆—7%

图 3 PVC 材料的复数粘度与动态频率的关系

料的加工可以在较低的温度下进行,从而避免高温引起 PVC 的降解。

2.3 PVC 材料的断面形态分析

图 4 为 PVC 拉伸试样断面的 SEM 照片。对比图 4a 和图 4b 可知,图 4b 中拉伸断面均匀,断面较平滑,无明显孔洞,说明超支化聚(胺-酯)使 PVC 之间的粘结作用增强,材料的相容性增加。该结果与力学性能的测试结果是一致的。



(a) 纯 PVC 试样; (b) 添加 3% 第 3 代超支化聚(胺-酯)

图 4 PVC 拉伸断面的 SEM 图

3 结论

(1) 加入 3% 的第 3 代超支化聚(胺-酯)时, PVC 的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 55.47 MPa 和 17.28%, 比原来增加了 31.14% 和 40.85%。

(2) 少量的超支化聚(胺-酯)的加入可以大幅度降低 PVC 的粘度,并且随着其用量的增加, PVC 的粘度下降得很快,这对 PVC 的加工非常有利。

参考文献

- Hernández R, Pena J J, Irusta L, et al. The effect of a miscible and an immiscible polymeric. *European Polymer Journal*, 2000, 36 (5): 1011
- 侯连龙, 巴信武, 张书文, 等. 多单体熔融接枝 PP 增容 PP/PVC 共混体系的力学和流变性能研究. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18 (6): 141
- 廖明义, 舒文森, 李建丰, 等. 动态硫化 HPVC/SBR 共混体系力学性能的研究. *橡胶工业*, 1999, 46 (5): 259
- Mackay M E. A new processing aid for polymer extrusion: rheology and processing of polyethylene and hyperbranched polymer blends. *J Rheol*, 1999, 43 (3): 781

5 Kim Y H, Webster O W. Hyperbranched polyphenylenes. *Macromolecules*, 1992, 25 (21) : 5 561

6 陆玉,林德,魏焕郁,等.超支化聚(胺-酯)的合成与性能研究. *高分子学报*, 2000(4): 411

STUDY ON THE EFFECT OF HYPERBRANCHED POLY(AMINE-ESTER) ON MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PVC

Zhao Hui^{1,2}, Luo Yunjun¹, Zhang Wenshuan¹, Li Guoping¹

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Kaifeng University, Kaifeng 475004, China)

ABSTRACT The effect of hyperbranched poly(amine-ester) on mechanical and rheological properties of PVC were studied. The results showed that the mechanical properties of PVC were increased markedly by adding hyperbranched poly(amine-ester). The tensile strength and breaking elongation of the PVC reached 55.47 MPa and 17.28% respectively when the content of 3rd generational hyperbranched poly(amine-ester) was 3%, being 31.14% and 40.85% higher than those of primary PVC. A little content of hyperbranched poly(amine-ester) could decrease the viscosity of PVC rapidly. And with the increasing of poly(amine-ester) content, the decreasing extent of the viscosity of PVC increased.

KEYWORDS hyperbranched poly(amine-ester), poly(vinyl chloride), mechanical property, rheological property

手机镜片期待国产 PMMA 板材

目前,国内的手机消费仍呈上升趋势,手机相关行业的火爆发展趋势已经形成,手机用镜片行业也正蓬勃兴起。

在几年前,加工手机镜片还属于一个暴利产业,但从去年开始,投资该领域的研究急剧增多,竞争日益加剧。虽然直到现在为止该行业还是存在很大的利润空间,但如果现在再投资做手机镜片加工,则将会不可避免地承担更多的投资风险。但从另一个角度来分析,做镜片板材的市场空间正在扩容,而且由于加工商的增多,板材市场将会急速增长。目前手机镜片的加工材料有3种,即玻璃、注塑原料和1mm以下的有机玻璃(PMMA)板材,总的来看,1mm厚的有机玻璃作手机镜片是市场流行最终趋势。但目前国内这方面的板材完全被国外板材商所垄断,价格昂贵。而如果有此类技术能力的科研单位和工厂相联合,攻克此类板材的生产难关,那么无论是从市场前景还是从利润空间来说,都应该是大有可为的。

(张文英)

中国医用塑料市场吸引法国客商

中国医用塑料器械市场的巨大发展潜力吸引着世界各地众多企业的目光,而法国在这方面拥有许多世界先进的技术

与产品,现在对中国市场的重视程度日益增长。法国塑料行业的加工能力在世界上占有重要地位,2003年行业总产值为256亿欧元。其中,医用塑料制品占法国国内塑料市场的6%。MP公司是一家专业加工医用塑料材料的公司,成立于1987年,生产的医用塑料制品精度高、机械洁净度好。该公司掌握有生产医用塑料部件时从模具设计到初级产品的注塑成型、成品的组装和销售所有步骤的技术,实施全程质量监测,并可根据客户需求提供定制服务,运用计算机辅助三维设计软件,按照技术要求设计零件和模具。该公司产品已经通过了欧共体MANGUAGE的认证,其中相当一部分产品还出口到欧洲其它国家和美国。如一种用聚乳酸(PLA)制成的螺丝钉,可被生物肌体完全吸收,可

以替代钛合金制件用于外科植入手术,免除了传统的钛合金制件需二次手术取出带给患者的痛苦。

(李闻芝)

原料进口关税制约芯片封装业

我国微电子产业发展迅速,据统计,目前建成或在建的微电子项目有近130个,投资总额达160多亿美元,但由于芯片原材料与成品进口关税倒挂,而导致芯片封装测试企业面临困境。

根据加入世贸组织的承诺,从2002年1月1日起,中国调整了部分商品的进口税率,芯片成品的进口税率降为0,而且于芯片封装的专用原材料,如环氧树脂、导电胶以及某些特殊包装材料在进口时,仍需征收2%~13%的进口关税。由于封装材料占到成本的50%以上,进口关税使封装测试企业的生产成本居高不下,失去价格优势,使国内的终端用户对国内采购失去兴趣,而宁愿从境外进口芯片成品。芯片原材料与成品进口关税倒挂,削弱了国内芯片封装、测试企业的竞争力,并影响到海外同类企业来华投资的信心和计划。针对这一现状,专家呼吁国内环氧树脂企业抓紧开发高端产品,以尽快实现替代进口,解决芯片封装的难题。

(李希同)

武峰大口径 PVC-U 管通过鉴定

山东齐鲁武峰塑料制品有限公司生产的300~3000mm大口径PVC-U缠绕管于不久前通过山东省级技术鉴定。

该公司自主开发的大口径PVC-U缠绕管经山东省产品质量监督检验所检测,各项质量指标符合Q/QWS003-2003标准要求。该产品工艺新颖先进、合理,设备配套适用性强,整套技术包括材料配方、管材结构及挤出模具设计、缠绕设备及工艺粘合等技术。它采用独特的迷宫式连接形式,使管道的密闭性良好,同时其双平壁方孔型材结构,既可克服单壁型的缺点,又吸收了PE双壁缠绕管的优点。使用证明,产品抗外载荷能力强、施工方便,性能完全满足工程设计要求,可用作排污、排水管道,也可用于农业灌溉。

(伍丰)