

GPC 数据换算成 M_v 数据,由式(6)、(7)计算出聚苯乙烯在苯溶剂中的 k, α 值,列于表 3.

表 3 聚苯乙烯-苯溶液的粘度常数

Tab. 3 Viscosity constants of polystyrene in benzene solution

	溶剂	温度(°C)	α	$k(\text{ml/g})$
间接方法计算	苯	25	0.741	0.009 23
文献[6]	苯	25	0.743	0.009 18

表 3 可见,间接计算的 k, α 值与文献值相近.证明用以上推导的方程进行计算是正确的.这为求那些在不适合于 GPC 测定的溶剂中的 k, α 值提供了方便.

参 考 文 献

- 1 Christopher J B D. Evaluation of GPC methods for estimation of Mark-Houwink-Sakurada constants. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25(12):2 985~2 992
- 2 Pric G J et al. A Rapid Method for the determination of Mark-Houwink constants from GPC and viscosity data on a single sample. *J. Polym. Sci.*, 1989, A27:2 925~2 935
- 3 Lyngane J et al. Molecular weight distribution of poly(vinyl-chloride). *J. Polym. Sci.*, 1971, C 33:39
- 4 Grubisic-Gallot Z et al. Characterization of homopolymers and copolymers by the coupling of gel permeation chromatography and automatic viscometry. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16(11):2 931
- 5 程叔耀等. GPC 联用粘度计. II 对 GPC 标定和高聚物 K, α 常数测定的应用. 武汉大学学报, 1981, (4):77~81
- 6 Brandrup J et al. *Polymer Handbook, Second edition*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1975, IV~11

Determine Viscosity Constants of Polymer by GPC

Lin Guoliang Yao Qingqing Luo Xiuhong

(Dept. of Chem. Engin.)

Abstract The viscosity constants were evaluated by treating the GPC data of two polymer samples with different intrinsic viscosities in a reiterative computer program. The viscosity constants for solvents that were not used in the actual GPC analysis were also evaluated by indirect method. There were compared intrinsic viscosities that obtained by our method and directly obtained by viscosity experiment for several polystyrene samples with different distribution. The results showed that both of them were in correspondence for the sample with symmetrical distribution. The sample with symmetrical distribution was recommended for establishing viscosity constants.

Key words GPC, Viscosity constant, Polystyrene, Intrinsic viscosity

APP对PVC陶塑地板材料的改性研究^①

叶文珠 郭金全 陈庆华
(厦门大学化工系) (福州塑料研究所)

摘要 研究了以无规聚丙烯(APP)对聚氯乙烯(PVC)/高岭土陶塑板材的改性,并对APP的作用进行了探讨.当添加4份APP时,能有效地提高PVC板材的韧性、抗老化等性能,可增加填料用量,并改善其加工性能,具有较大的经济价值.

关键词 无规聚丙烯,聚氯乙烯,高岭土
中国图书分类号 TQ 325.3

聚氯乙烯(PVC)地板材料是一种物美价廉、颇具发展前途的新型铺地材料.但由于PVC的耐冲击性能差,使其应用受到一定限制,因此PVC共混改性研究十分活跃.目前国内、外一般采用MBS、ABS、CPE、EVA、ACR等抗冲改性剂^[1~4],同时大多以碳酸钙为填料^[5,6].

无规聚丙烯(APP)是丙烯定向聚合的副产物,近年来对APP的研究大多侧重其流动性,研究的体系有APP-PP-CaCO₃、APP-PVC-红泥(RM)和APP-橡胶等,但对APP-PVC-高岭土体系的开发研究尚未见报道.我们采用APP为抗冲改性剂,以我省矿藏丰富、价廉易得的高岭土为填料,对PVC板材进行改性研究;并用热形变仪、差热分析、相差显微镜等测试、观察方法探讨APP在PVC/高岭土体系中的作用和适宜用量.

1 实验

1.1 主要材料与仪器

树脂 聚氯乙烯(PVC),XY-Ⅲ型,杭州电化厂生产.

填充剂 高岭土,2[#](0.30 mm),福建产;无规聚丙烯(APP),北京向阳化工厂生产;氯化聚乙烯(CPE)氯含量33%,山东潍坊化工厂生产.

添加剂 邻苯二甲酸二辛酯(DOP),由厦门市联合塑料厂提供.

主要仪器 日本OLYMPUS-BHSP(BH-2)型相差显微镜,XCJ-

40型摆锤式冲击强度仪,LJ500型拉力试验机,CDR-1型差热分析仪.

表1 PVC地板材的性能测试

Tab. 1 Properties determination of PVC floor material

测试项目	试验方法	试验条件
冲击强度 σ_c	GB 1043-70	
拉伸强度 σ_t	GB 1040-70	拉伸速度 10 mm/min
老化性能	断裂伸长率衰减	50 °C、7 d
耐寒性能	冲击强度衰减	-4 °C、7d
粘流温度 T_f		励磁电压 6 V、衰减 0.3
结构观测	相差显微镜拍片	放大 100 倍

① 本文 1993-12-27 收到

www.cnki.net

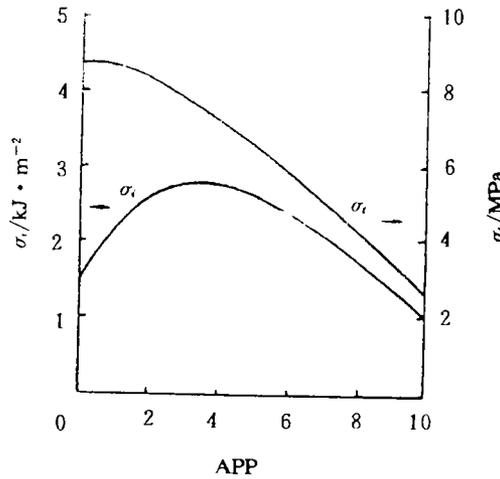


图2 APP用量对PVC地板材力学性能的影响
Fig. 2 Effects of APP content on mechanical properties of PVC floor material

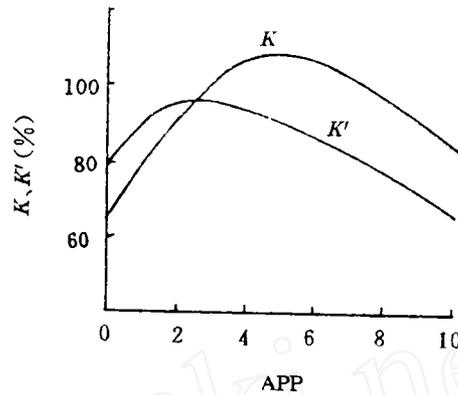


图3 APP用量对PVC地板材老化、耐寒性的影响

$$K = \frac{\epsilon'_t}{\epsilon_t} = \frac{\text{老化后断裂伸长率}}{\text{老化前断裂伸长率}}$$

$$K' = \frac{\sigma'_i}{\sigma_i} = \frac{\text{耐寒实验后冲击强度}}{\text{耐寒实验前冲击强度}}$$

Fig. 3 Effects of APP content on ageing resistance and cold resistance of PVC floor material

从图2可以看出,随着PVC配方中APP含量的增加,板材拉伸强度下降,而其冲击强度则当APP含量较低时提高、当APP含量较高时反而下降.这是由于PVC与APP溶解度参数相差

较大,两者的相容性不是很好,导致APP含量增加时,相容不佳而渗出,使得材料的韧性下降.试验中也发现,当APP用量增至15份时,材料发脆,很难辊炼.

从图3可以看出,加入APP能有效地防止PVC板材的老化.这可能是由于APP是非晶低聚物,易于在非晶区内引起初期的气化作用而促使气化诱导期变得较短,因此加入APP能保护PVC连续相而传递拉应力,亦即老化后应力仍能从聚合物基体传递到填充物相中而不致破坏PVC的分子链.

从图3还可看出,加入适量的APP还可提高PVC板材的耐寒性.从图4的APP的DSC曲线可知,APP的玻璃化转变温度 T_g 较低,它与PVC辊炼后导致PVC板材的玻璃化温度 T_g 下降(参见图5),因此PVC板材的耐寒性有所提高.

从表3可以看出,由于加入APP,高温下产生交联,导致失重终止时的剩余量增加,因此终止失重时的温度也随之提高,这在一定程度上提高了PVC板材的耐热性.

由上述试验可见,当APP的添加量为2~4份/100份PVC时,PVC板材的综合性能较好.

表3 PVC地板材样品的TGA分析

Tab. 3 TGA analysis of the sample of PVC floor material

APP添加量 (份)	终止失重时的温度 (°C)	终止失重时的剩余量 (%)
0	301	32.4
2	310	59.6
10	323	58.4

www.cnki.net

射时难以充模,样条表面不光滑;板材韧性也急剧下降。

从图6的一组相差显微镜的放大照片中可以观察到:PVC/高岭土体系中两相界面清楚,颗粒明显,其相容性较差(图中A);而加入4份APP后,改善了相容性,两相界面变得模糊,填料分布均匀,韧性增大(图中B)。此时若再增加高岭土的用量,

相容性稍差,但仍比未添加APP的体系好(图中C)。表5实验测试结果也证实了这一点:添加4份APP后,PVC板材的力学性能有了明显提高,并可在一定范围内增加高岭土填料的用量而不丧失PVC板材的原有性能,这具有较大的经济价值。

3 结论

综合上述实验结果,结论如下:1)加入适量丙烯定向聚合的副产物——无规聚丙烯(APP),能增加PVC-高岭土板材的韧性,提高其抗老化性、耐寒性与耐热性,并改善其加工性能;2)PVC/APP-高岭土板材中APP的适宜添加量为APP:PVC=4:100;3)初步探知APP具有增塑效能,在PVC/APP-高岭土板材中可替代部分增塑剂,并可在一定范围内增加板材中高岭土填料的用量,降低PVC地板材料的成本,拓宽APP的应用,具有一定的经济效益。

参 考 文 献

- 1 Nass L I. *Encyclopedia of PVC*, Vol 2. New York: Marcel Dekker, 1977
- 2 刘敏江等. 氯化聚乙烯对硬质聚氯乙烯体系性能影响的研究. *塑料科技*, 1986, 1: 1~6
- 3 李其正. 浅谈PVC新型抗冲改性剂EVA-g-VC. *塑料加工与应用*, 1987, 6: 53~54, 28
- 4 王承军等. 聚氯乙烯塑料地板生产技术. *塑料科技*, 1986, 1: 12~14
- 5 田剑芳. PVC塑料彩面复合地板砖的试制. *塑料开发*, 1993, 20(1): 20~22
- 6 吴唯. 超活性CaCO₃填充PVC/CPE/PE共混体系研究. *塑料工业*, 1993, 3: 57~60, 64
- 7 孙载坚. *塑料增韧*. 北京: 化学工业出版社, 1982

Study on the Modified Effect of APP on the Kaolin Plastic Floor Material of PVC

Ye Wenzhu Guo Jinqun Chen Qinghua

(Dept. of Chem. Eng., Xiamen Univ.) (Fuzhou Inst. of Plast.)

Abstract Using atatic polypropylene (APP) as a modifier for the kaolin plastic floor material of PVC and the acting of APP are investigated. Adding 4 PHR APP has the effects of enhancing toughness and ageing resistance of PVC floor material, increasing filler content and improving processability. So it has much economic benefit.

Key words Atatic polypropylene, Polyvinyl chloride, Kaolin