

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.003

有机硅/*N*-苯基马来酰亚胺基四元共聚物改性 PVC/ABS合金的结构与性能

张鑫¹, 苍琼²

(1. 常州大学生物质高效炼制及高质化利用国家地方联合工程研究中心, 江苏常州 213164; 2. 唐山工业职业技术学院, 河北唐山 063299)

摘要: 采用乳液共聚法合成有机硅/*N*-苯基马来酰亚胺(*N*-PMI)/甲基丙烯酸甲酯(MMA)/苯乙烯(St)四元共聚物,并以此改性聚氯乙烯(PVC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)合金,采用凝胶渗透色谱、傅里叶变换红外光谱、热失重分析、差示扫描量热、场发射扫描电子显微镜、维卡软化点温度测试和旋转流变等方法对共聚物和改性PVC/ABS合金进行了详细表征,研究了有机硅/*N*-PMI投料质量比对单体转化率、共聚物分子量和玻璃化转变温度(T_g)的影响,以及不同投料质量比下共聚物对PVC/ABS合金热稳定性、耐热性能、力学性能和流变行为的影响。结果表明,增大有机硅用量会导致单体转化率降低,共聚物分子量减小且 T_g 升高;共聚物对PVC/ABS合金起到增容作用,共聚物含量为5份时,随着有机硅投料质量比的增加,改性合金的热稳定性、耐热性能和拉伸强度均得到提升,断裂伸长率呈先增大后减小的趋势,低频区复数黏度的频率依赖性明显下降。当有机硅/*N*-PMI投料质量比为3:1时,共聚物分子量为 1.55×10^5 , T_g 达到131.6℃,改性合金的拉伸强度为58.7 MPa,维卡软化点温度为89.4℃。

关键词: *N*-苯基马来酰亚胺;有机硅;四元共聚物;聚氯乙烯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料合金;结构与性能

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0014-06

Structure and Properties of PVC/ABS Alloy Modified by *N*-Phenylmaleimide/Organosilicon based Copolymer

Zhang Xin¹, Cang Qiong²

(1. National-Local Joint Engineering Research Center of Biomass Refining and High-quality Utilization, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Tangshan Polytechnic College, Tangshan 063299, China)

Abstract: The organosilicon/*N*-phenylmaleimide (*N*-PMI)/methyl methacrylate (MMA)/styrene (St) quaternary copolymer was synthesized by emulsion copolymerization, and then used to modify poly(vinyl chloride) (PVC)/acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) alloy. The quaternary copolymer and modified PVC/ABS alloy were characterized in detail via gel permeation chromatography, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, field emission scanning electron microscope, Vicat softening point temperature test, rotational rheology and so on. The influences of organosilicon/*N*-PMI feed mass ratio on the monomer conversion rate, molecular weight and glass transition temperature (T_g) of copolymer were studied, and the effects of copolymers synthesized under different feed mass ratio of organosilicon/*N*-PMI on the thermal stability, heat resistance, mechanical properties and rheological behavior of PVC/ABS alloy were investigated. The results show that increasing the amount of organosilicon reduces the monomer conversion and molecular weight of copolymer, but increase T_g . The copolymer act as a compatibilizer of PVC/ABS alloy, with the increase of the organosilicon feed mass ratio, the thermal stability, heat resistance and tensile strength of modified alloy with 5 phr of copolymer are all improved, the elongation at break is first increased and then decreased, and the frequency dependence of complex viscosity in the low frequency region is significantly reduced. When the organosilicon/*N*-PMI feed ratio mass is 3:1, the molecular weight of quaternary copolymer is 1.55×10^5 , the T_g reaches 131.6℃, the tensile strength and Vicat softening point temperature of modified alloy are 58.7 MPa and 89.4℃, respectively.

Keywords: *N*-phenylmaleimide; organosilicon; quaternary copolymer; poly(vinyl chloride)/acrylonitrile-butadiene-styrene plastic alloy; structure and property

基金项目: 唐山工业职业技术学院科研规划项目(YJKT202005)

通信作者: 苍琼, 硕士, 讲师, 主要从事PVC木塑复合材料的研究

收稿日期: 2021-09-12

引用格式: 张鑫, 苍琼. 有机硅/*N*-苯基马来酰亚胺基四元共聚物改性PVC/ABS合金的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12): 14-19, 26.

Zhang Xin, Cang Qiong. Structure and properties of PVC/ABS alloy modified by *N*-phenylmaleimide/organosilicon based copolymer[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 14-19, 26.

聚氯乙烯(PVC)具有价格便宜、电绝缘性好和耐腐蚀等优势,是目前市场应用较为广泛的通用塑料之一^[1]。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是一种刚性、硬度、韧性均衡的工程塑料,具有良好的尺寸稳定性、加工流动性、耐低温性等优点^[2]。PVC/ABS合金可将两者的性能进行互补,使其广泛应用于建筑、汽车、电子电器以及医疗器械等方面^[3-5]。然而,PVC本身热稳定较差,ABS的耐热性也不佳,维卡软化点仅100℃左右,导致合金的耐热性较差,且燃烧时易产生浓烟并释放有毒气,上述缺陷严重限制了PVC/ABS合金的应用^[6]。

聚酰亚胺类材料具有非常优异的耐热性能,*N*-苯基马来酰亚胺(*N*-PMI)类聚合物是20世纪80年代开发的一种高效的耐热改性剂,其均聚物的玻璃化转变温度(T_g)高达300℃左右,用于普通树脂耐热改性时需与其它单体进行共聚^[7-8]。如*N*-PMI、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯腈(AN)等单体的多元共聚物已广泛用于PVC的耐热改性,在合成阶段引入*N*-PMI耐热组分或者与含*N*-PMI的共聚物进行共混均能有效提升ABS的耐热性^[9-10]。有机硅类高分子材料含有比C—C和C—O键能更高的Si—O键,从而具有更高的耐热性,已在丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂的耐热改性方面得到广泛应用^[11-13]。此外,有机硅可以通过反应挤出显著提升PVC的耐热性,合适的增容剂存在下,有机硅可改变ABS分子链分布和聚集态,可在很大程度上提高ABS/有机硅合金的流动性、耐寒性和耐热性等性能^[14-15]。含*N*-PMI共聚物的合成方法已有大量文献报道,乳液共聚是制备有机硅类共聚物常用且比较成熟的方法,然而,同时含*N*-PMI和有机硅的多元共聚物合成及其在耐热改性方面的应用报道非常少。

基于上述背景,笔者采用乳液聚合法制备有机硅/*N*-PMI/MMA/St四元共聚物,并以此改性PVC/ABS合金,考察了有机硅/*N*-PMI投料比对单体转化率、共聚物分子量和 T_g 的影响,并研究了不同有机硅/*N*-PMI投料质量比下共聚物改性PVC/ABS合金的力学性能、耐热性、热稳定性和流变行为。

1 实验部分

1.1 主要原料

St(去除阻聚剂后使用)、MMA(去除阻聚剂后使用)、硫酸钾(KPS)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP):

分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

N-PMI:质量分数 $\geq 98\%$,用乙醇重结晶后使用,无锡新虹化工有限公司;

乙烯基氨基封端苯基硅油(有机硅):分子量1800,安徽若水化工有限公司;

亚硫酸钠(Na_2SO_3)、偶氮二异丁腈(AIBN)、无水硫酸铝:分析纯,江苏强盛化学试剂有限公司;

十二烷基硫酸钠(SDS):化学纯,上海四赫维化工有限公司;

辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10):质量分数 $\geq 99\%$,上海链集化工有限公司;

复合铅盐稳定剂:工业级,江西宏远化工有限公司;

石蜡:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

抗氧剂:1010,工业级,巴斯夫股份公司;

PVC:SG-5,山东阳煤恒通化工股份有限公司;

ABS:PA-747,台湾奇美实业股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

密炼机:SU-70C型,常州苏研科技有限公司;

平板硫化仪:XLB型,常州第一橡塑设备厂;

分析天平:ME104E型,梅特勒-托利多集团;

万能试验机:WDT-5型,深圳凯强利实验仪器有限公司;

热变形/维卡软化点温度(HDT/VST)测试仪:XWB-300A型,承德试验机械有限责任公司;

旋转流变仪:MCR301型,奥地利Anton Paar公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):Supra55型,德国Zeiss公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet460型,美国Nicolet公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Pyris8500型,美国PE公司;

热重(TG)分析仪:SDT-Q600型,美国TA公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Water1515型,美国Waters公司。

1.3 共聚物的制备

有机硅/*N*-PMI/MMA/St四元共聚物合成配方见表1。单体配比:固定MMA为20份、St为50份、有机硅和*N*-PMI总份数为30份,有机硅和*N*-PMI的投料质量比分别为1:3,1:2,2:1和3:1。

将AIBN(单体总质量的0.05%)和单体充分

表1 共聚物主要合成配方

共混物编号	MMA	St	有机硅	N-PMI
1 [#]	20	50	7.5	22.5
2 [#]	20	50	10	20
3 [#]	20	50	20	10
4 [#]	20	50	22.5	7.5

混合后加入到含复配乳化剂(单体总质量的4%, OP-10: SDS 质量比为2:3)的去离子水中,充分搅拌至形成稳定的预乳液。配制含有氧化剂 KPS(单体总质量的0.2%)和还原剂 Na₂SO₃(单体总质量的0.2%)的溶液。取1/3预乳液并加入1/3含有氧化剂和还原剂溶液,于40℃下恒温聚合。30 min后开始滴加剩余2/3预乳液,30 min内滴加完后再补加剩余的2/3含有氧化剂和还原剂的溶液,恒温聚合3 h,然后升温至85℃继续反应3 h。冷却后用氨水调节至pH=7~8,经饱和 Al₂(SO₄)₃ 溶液破乳后分离固体产物,分别用去离子水和乙醚洗涤数次后,真空干燥得到共聚物,采用称重法测定单体的转化率。

1.4 改性 PVC/ABS 合金的制备

将 PVC, ABS, 以及增塑剂 DOP、复合铅盐稳定剂、抗氧剂 1010 和石蜡与不同的共聚物按照一定的配比混合均匀后,在密炼机中密炼 10 min,密炼机温度为 175℃,转速为 100 r/min,得到块状材料,然后在平板硫化机上于 185℃压制平整板材,最后制样测试。其中固定 PVC 为 70 份,ABS 为 30 份,增塑剂 DOP 为 5 份,稳定剂为 5 份,共聚物为 5 份,石蜡和抗氧剂各 0.5 份。

1.5 性能测试与表征

单体转化率的测定:采用称重法按照干燥产物质量与原料投料总质量测定单体转化率。

FTIR 分析:利用 FTIR 仪对共聚物进行表征。将共聚物的四氢呋喃溶液涂抹在溴化钾压片上,烘干后采用透射模式测试,扫描范围 500~4000 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。

GPC 分析:利用 GPC 仪分析共聚物的分子量及分子量分布,四氢呋喃为流动相,样品浓度 3~5 mg/mL,单分散聚苯乙烯为参比,常温下测试。

DSC 分析:采用 DSC 仪分析共聚物的 T_g,样品质量为 5~10 mg,升温范围为 25~200℃,升温速率为 10℃/min, N₂ 气氛测试。

TG 分析:利用 TG 分析仪分析合金的热稳定性,样品质量为 4~5 mg,从 50℃升温至 850℃,升温速率为 10℃/min, N₂ 气氛下测试。

FESEM 分析:将样条在液氮中掰断,断面喷金,用 FESEM 观察断面形貌。

VST 测定:利用 HDT/VST 测试仪测定,升温速率为 120℃/h,针头压入 1 mm 时的温度为 VST,样条尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm。

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速度为 50 mm/min。

流变性能分析:使用旋转式平板流变仪在小幅度振荡剪切模式下测定试样的黏弹性参数,试样为厚度 1 mm、直径 25 mm 的圆片,测试温度为 185℃,频率扫描范围为 0.1~100 rad/s,应变为 1%。

2 结果与讨论

2.1 共聚物表征

有机硅/N-PMI 投料质量比对单体转化率的影响,结果见表 2。

表2 不同有机硅/N-PMI 投料质量比下
单体转化率和共聚物分子量

共聚物 编号	有机硅/N-PMI 投料质量比	单体转化率/ %	共聚物 分子量	共聚物分子量 分布指数
1 [#]	1:3	90.5	2.59×10 ⁵	3.64
2 [#]	1:2	84.7	2.44×10 ⁵	3.97
3 [#]	2:1	69.6	1.91×10 ⁵	4.81
4 [#]	3:1	52.3	1.55×10 ⁵	5.38

由表 2 可以看出,随着单体中有机硅组分含量增加,单体转化率总体呈下降趋势,当有机硅/N-PMI 投料质量比大于 1:2 时,单体转化率下降较为明显。相对于体系中的其它单体,有机硅单体的惰性较大,末端双键活性低,单体的比例增加导致聚合速率下降,单体转化率降低。在分子结构方面,末端乙烯基参与聚合后侧链为长链聚硅氧烷,且含有体积较大的苯环,位阻效应较大,降低了聚合速率。另外,硅油含量增加会影响整个体系的乳化效果,当共聚物侧链增多时,聚硅氧烷分子链很容易发生缠结。在实验中也发现,随着有机硅含量增加,聚合过程很容易产生凝聚,导致整个体系胶束浓度下降,单体转化率降低。同时,随有机硅组分含量的增加,共聚物的分子量也呈下降趋势,有机硅单体的位阻效应使得部分共聚物在聚合度较低时就发生链终止,导致分子量降低,分子量分布指数变宽。

有机硅和 N-PMI 的投料质量比为 1:3 时,四元共聚物的 FTIR 谱图如图 1 所示。

由图 1 可看出,3012 cm⁻¹ 处为苯环上的 C—H 伸缩振动峰,2956 cm⁻¹ 和 2845 cm⁻¹ 处为饱

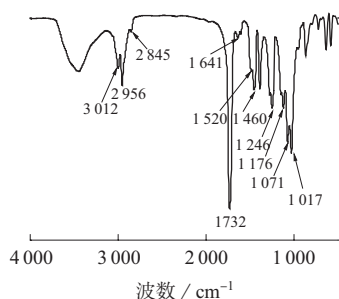


图1 有机硅和 *N*-PMI 的投料质量比为 1 : 3 时
四元共聚物的 FTIR 谱图

和 C—H 伸缩振动吸收峰, 1732 cm^{-1} 处的强峰为 *N*-PMI 中的酰亚胺以及 PMMA 侧链酯基的 C=O 伸缩振动峰, 1641 cm^{-1} 处为有机硅侧链末端氨基 N—H 弯曲振动峰, 1520 和 1460 cm^{-1} 处为苯环骨架振动特征峰, 1246 cm^{-1} 处为 *N*-PMI 中的 C—N 伸缩振动峰, 1176 cm^{-1} 处为酯基的 C—O 伸缩振动峰, 1071 cm^{-1} 和 1017 cm^{-1} 为有机硅中 Si—O—Si 的伸缩振动峰。以上峰谱数据结合分子量数据可以证明成功合成了四元共聚物。

不同有机硅/*N*-PMI 投料质量比下共聚物的 DSC 曲线如图 2 所示。

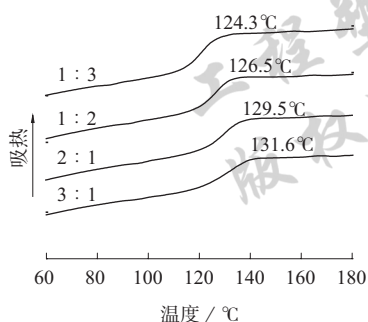


图2 不同有机硅/*N*-PMI 投料质量比下共聚物的 DSC 升温曲线

由图 2 可知, 有机硅和 *N*-PMI 的投料质量比分别为 1 : 3, 1 : 2, 2 : 1 和 3 : 1 时, 共聚物的 T_g 分别为 124.3, 126.5, 129.5 $^{\circ}\text{C}$ 和 131.6 $^{\circ}\text{C}$, 明显高于纯 PS 和纯 PMMA 的 T_g (分别为 101 $^{\circ}\text{C}$ 左右和 115 $^{\circ}\text{C}$ 左右)。这是因为 *N*-PMI 引入主链后, 平面五元环引起的空间位阻效应以及酰亚胺基团与 PMMA 侧链羰基之间的相互作用极大地阻碍了高分子链的旋转, 分子链的柔顺性降低, 链段运动困难, 导致 T_g 升高。另一方面, 有机硅单体在聚合过程中可能通过氧化—还原反应使部分末端氨基形成引发点位, 进而发生一定程度的交联, 同时, 有机硅单体共聚后会引入支化型的大体积侧基, 从而阻碍了大分子链段运动, 导致 T_g 升高, 且随有机硅单体用量增加, 大体积侧链增多, 阻碍作用逐渐增强, T_g 进一步升高。

2.2 有机硅/*N*-PMI 投料质量比对 PVC/ABS 合金耐热性能的影响

不同有机硅/*N*-PMI 投料质量比下, PVC/ABS 合金的维卡软化点温度如图 3 所示。

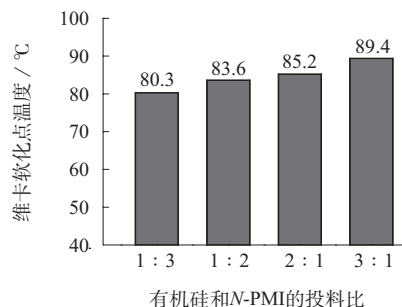


图3 不同有机硅/*N*-PMI 投料质量比下
PVC/ABS 合金的维卡软化点温度

纯 PVC/ABS 合金的维卡软化点温度为 75.7 $^{\circ}\text{C}$, 加入 5 份共聚物后, PVC/ABS 合金的耐热性能得到明显提升。随着有机硅组分投料质量比的增加, 合金的维卡软化点温度由 75.7 $^{\circ}\text{C}$ 增大至 89.4 $^{\circ}\text{C}$ 。这是由于共聚物的加入引入了刚性的五元环以及苯环结构, 这些刚性链构建的有效骨架大大限制了基体树脂中分子链段的运动。此外, PMMA 组分侧链酯基与 PVC 以及 ABS 分子链上的极性基团发生相互作用, 结合有机硅侧链的缠结和末端氨基的交联作用, 使得受力点附近的分子链蠕变运动变得困难, 且随着有机硅组分投料质量比的增加, 分子链蠕变运动受限程度逐渐增大, 维卡软化点温度逐渐升高, 体系的耐热性能得到提升。

2.3 有机硅/*N*-PMI 投料质量比对 PVC/ABS 合金力学性能的影响

表 3 为不同有机硅/*N*-PMI 投料质量比下 PVC/ABS 合金的力学性能。

表3 不同有机硅/*N*-PMI 投料质量比下
PVC/ABS 合金的力学性能

有机硅/ <i>N</i> -PMI 投料质量比	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
1 : 3	53.2	14.8
1 : 2	56.7	18.6
2 : 1	57.2	15.4
3 : 1	58.7	12.5

就 PVC 与 ABS 两者的相容性而言, 两者的溶解度参数接近, 且均含有极性基团, 具有一定的相容性。由于 PVC 配方中增塑剂含量较低, 且合金中 PVC 作为连续相, 其本身的脆性导致合金的断裂伸长率仅为 12.9%。未添加共聚物耐热改性剂的纯 PVC/ABS 合金的拉伸强度为 50.5 MPa, 共聚物

耐热改性剂的加入明显提高了 PVC/ABS 合金的拉伸强度。这是因为共聚物中含有大量极性基团,与 PVC 分子链以及 ABS 侧氰基具有强烈的相互作用,体系内部的紧密程度增加。同时,有机硅端氨基与 PVC 之间的化学反应起到增容和交联作用,提升了合金的拉伸强度。有机硅通常以其硅氧键作为低温增韧改性剂使用,而本研究中其反应增容和交联为主导作用,随着有机硅组分用量的增加,较多的长侧链与 PVC 反应使得体系结构更加紧密,拉伸强度进一步得到小幅提升。另一方面,共聚物的 T_g 远高于 PVC 和 ABS 的 T_g (分别为 85°C 左右和 $88\sim 105^\circ\text{C}$),其作为刚性链段可起到诱发并终止银纹的作用,一定程度上推迟了拉伸断裂的发生,加入共聚物后,断裂伸长率有所增加,但在较高的有机硅组分用量下,断裂伸长率又出现下降趋势,这可能是更加紧密的内部结构限制了分子链间的相对滑移。

2.4 有机硅/N-PMI 投料质量比对 PVC/ABS 合金热稳定性的影响

纯 PVC/ABS 合金及不同有机硅/N-PMI 投料质量比下 PVC/ABS 合金的 TG 和微分热重 (DTG) 曲线如图 4 所示。

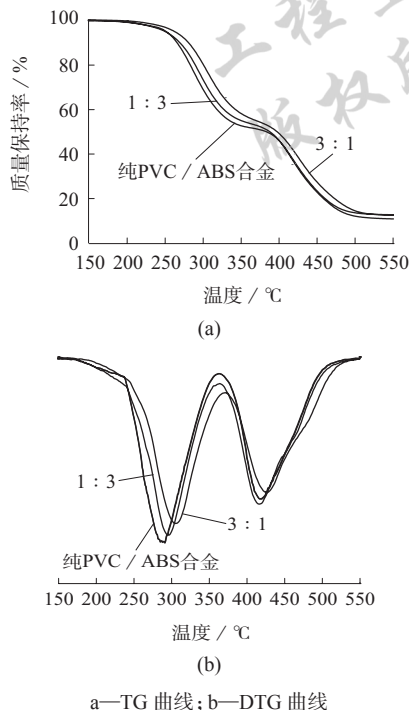


图4 纯 PVC/ABS 合金及不同有机硅/N-PMI 投料质量比下 PVC/ABS 合金的 TG 和 DTG 曲线

从图 4 可以看出,所有 PVC/ABS 合金的 TG 曲线都出现了两个明显的失重阶段,其中约为 247°C 的起始分解温度 (失重 5%) 对应于 PVC 的

热分解,明显高于纯 PVC 的起始分解温度 ($180\sim 200^\circ\text{C}$),说明与 ABS 共混能提升 PVC 的热稳定性;第二阶段的起始分解温度约为 392°C ,对应于 ABS 的热分解。加入四元共聚物耐热改性剂后, PVC/ABS 合金的热稳定性得到提升,其中 PVC 组分的提升效果明显高于 ABS。共聚物中有机硅/N-PMI 投料质量比分别为 1:3 和 3:1 时, PVC 的起始分解温度分别提升至 254.7°C 和 270.6°C ,这是因为 PVC 此阶段的分解主要是由脱 HCl 引起的,高浓度的氢离子会加速 PVC 分解,共聚物中 N-PMI 和有机硅中的氮原子可以平衡 PVC 分解释放的氢离子,从而起到延缓分解的作用。此外,有机硅中的伯氨基在熔融共混时可能与 PVC 发生反应形成交联结构,结合了有机硅高分子本身较高的热稳定性,进一步推迟了 PVC 的热分解^[16]。随着有机硅组分的增加,共聚物分子量降低,有利于提升共聚物改性剂与基体树脂的相容性,同时交联结构增多,对 ABS 的分解也起到了延缓作用, ABS 的起始分解温度分别提升至 396.2°C 和 399.1°C 。交联结构同时限制了热分解小分子产物溢出,导致合金的最大分解速率有所减小。

2.5 流变行为分析

纯 PVC/ABS 合金及不同有机硅/N-PMI 投料质量比下 PVC/ABS 合金的复数黏度-角频率曲线如图 5 所示。

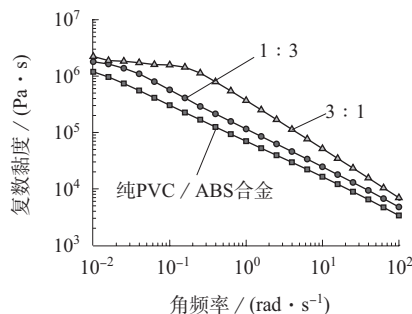


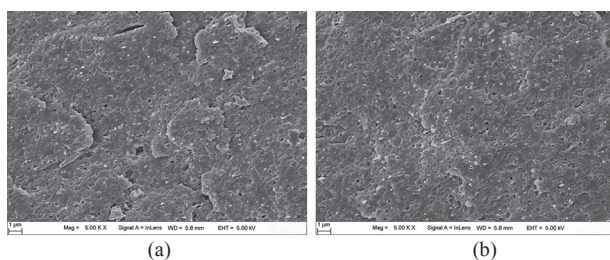
图5 纯 PVC/ABS 合金及不同有机硅/N-PMI 投料质量比下 PVC/ABS 合金的复数黏度-角频率曲线

从图 5 可以看出,纯 PVC/ABS 合金呈明显的剪切变稀行为,共聚物的加入使得 PVC/ABS 合金的复数黏度升高,并且随着有机硅组分用量的增加,在低频区出现了不同程度的平台区,即复数黏度对频率的依赖性下降。这是由于共聚物中的极性基团与基体树脂之间的相互作用抑制了分子链的运动,并通过反应交联和长支链的物理缠结形成网络结构,进一步降低了大分子链的运动能力,进而使分子

链表现出更高的刚性,构象改变比较困难,流动阻力随着剪切速率的增加变化不大,复数黏度对频率的依赖性下降。

2.6 微观形貌分析

纯 PVC/ABS 合金及有机硅/*N*-PMI 投料质量比为 3:1 的 PVC/ABS 合金断面的 FESEM 照片(放大倍数 5000)如图 6 所示。



a—纯 PVC/ABS 合金;

b—有机硅/*N*-PMI 投料质量比为 3:1 的 PVC/ABS 合金

图 6 纯 PVC/ABS 合金及有机硅/*N*-PMI 投料质量比为 3:1 的 PVC/ABS 合金断面的 FESEM 照片(放大倍数 5000)

从图 6a 可以看出,纯 PVC/ABS 合金的断面呈现大小不均的凹凸现象,出现部分明显的相分离。从图 6b 可以看出,加入共聚物耐热改性剂后,断面上的凹凸现象减少,且界面变得更为模糊,表明共聚物具有改善合金相容性的作用,使得合金的相畴结构趋于均一化,这与前述分析相吻合。

3 结论

(1) 当共聚物用量为 5 份时,随着有机硅/*N*-PMI 投料质量比的增加,单体转化率下降,共聚物的分子量减小, T_g 升高。当有机硅/*N*-PMI 投料质量比为 3:1 时,单体转化率为 52.3%,共聚物分子量为 1.55×10^5 g/mol, T_g 为 131.6℃。

(2) 共聚物对 PVC/ABS 合金起到增容作用,当共聚物用量为 5 份时,随有机硅/*N*-PMI 投料比的增加,共聚物改性 PVC/ABS 合金的热稳定性、耐热性和拉伸强度均逐渐升高,低频区复数黏度的频率依赖性明显下降。当有机硅/*N*-PMI 投料质量比为 3:1 时, PVC/ABS 合金的拉伸强度由未改性合金的 50.5 MPa 增大至 58.7 MPa,维卡软化点温度由未改性合金的 75.7℃升高至 89.4℃。

参考文献

- [1] 王晨光. 改性 PVC 的性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(5):49–52, 74.
Wang Chenguang. Performance of modified PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5):49–52, 74.
- [2] 丁永红, 李永超. ZnAlCe-LDHs 无卤阻燃剂改性及其在 ABS 中

应用[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7):150–156, 161.

- Ding Yonghong, Li Yongchao. Modification of ZnAlCe-LDHs halogen-free flame retardant and its application in ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7):150–156, 161.
- [3] 杨良波, 欧相麟, 魏耀富, 等. PVC/ABS 合金成型及模具设计[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(3):52–55.
Yang Liangbo, Ou Xianglin, Wei Yaofu, et al. Forming and mold design of PVC/ABS alloy[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(3):52–55.
- [4] 吕利达, 李迎春, 王文生, 等. PE-C 含量对 PVC/ABS 合金性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1):44–48, 66.
Lyu Lida, Li Yingchun, Wang Wensheng, et al. Effects of PE-C content on properties of PVC/ABS alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):44–48, 66.
- [5] Mehdipour M R, Talebi S, Aghjeh M K R. Effect of unplasticized poly vinyl chloride (UPVC) molecular weight and graft-acrylonitrile-butadiene-styrene (g-ABS) content on compatibility and Izod impact strength of UPVC / g-ABS blends[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics, 2017, 56(9):644–654.
- [6] 唐开菊, 王渴, 翟松涛, 等. 碱式硫酸镁晶须阻燃 PVC/ABS 合金的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(1):50–52.
Tang Kaiju, Wang Ke, Zhai Songtao, et al. Studies on flame retarded PVC/ABS alloys by magnesium sulfate whisker[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(1):50–52.
- [7] 赵潜, 刘玉飞, 何敏, 等. 反应温度对 *N*-苯基马来酰亚胺-马来酸酐二元共聚物结构及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11):10–15.
Zhao Qian, Liu Yufei, He Min, et al. Effects of reaction temperature on structure and property of *N*-phenylmaleimide-maleic anhydride copolymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(11):10–15.
- [8] 李阳, 何敏, 刘玉飞, 等. *N*-苯基马来酰亚胺衍生物及其多元共聚物对聚合物耐热改性的研究进展[J]. 塑料工业, 2018, 46(6):1–4, 12.
Li Yang, He Min, Liu Yufei, et al. Research progress on heat-resistant modification of polymers by *N*-phenylmaleimide derivatives and multi-component copolymers[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(6):1–4, 12.
- [9] Longyang Lifu, Jiang Wenwen, Wu Xiaoyu, et al. Grafted copolymerization of *N*-phenylmaleimide and styrene in porous polyvinyl chloride particles suspended in aqueous solution[J]. Designed Monomers and Polymers, 2019, 22(1):66–78.
- [10] 李远, 李文振, 钱正华, 等. *N*-苯基马来酰亚胺/苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/马来酸酐四元共聚物的制备及对 ABS 的改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(6):1–6.
Li Yuan, Li Wenzhen, Qian Zhenghua, et al. Synthesis of *N*-phenylmaleimide/styrene/ α methyl styrene/maleic anhydride

(下转第 26 页)

- 21.
- [6] 吴忠文. 特种工程塑料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Wu Zhongwen. Special engineering plastics and their applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [7] 段翔远. 特种工程塑料聚醚醚酮应用进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(5): 183-185.
Duan Xiangyuan. Application progress of special engineering plastic polyether ether ketone[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(5): 183-185.
- [8] 汪晓鹏. 高分子塑料抗静电剂的机理分析和应用[J]. 西部皮革, 2021, 43(11): 29-30, 47.
Wang Xiaopeng. Mechanism analysis and application of polymer plastic antistatic agent[J]. Western Leather, 2021, 43(11): 29-30, 47.
- [9] 王勇, 黄锐. 炭黑复合导电高分子材料成型加工研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(3): 63-65.
Wang Yong, Huang Rui. Advance in the research of the molding of carbon black / polymer conductive composite[J]. Engineering Plastics Applications, 2003, 31(3): 63-65.
- [10] 王贵宾, 王洪松, 张淑玲, 等. 聚醚醚酮基复合电磁屏蔽材料及其制备方法: CN102321338A[P]. 2012-01-18.
Wang Guibin, Wang Hongsong, Zhang Shuling, et al. Polyether ether ketone-based composite electromagnetic shielding material and its preparation method: CN102321338A[P]. 2012-01-18.
- [11] 万长宇. 特种工程塑料 PEEK 抗静电复合材料的制备[J]. 大连: 大连工业大学, 2013.
Wan Changyu. Study on special engineering plastics PEEK antistatic composites[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2013.
- [12] 吴立豪, 曲敏杰, 宁洋, 等. PEEK / GF / CNTs 复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2018, 46(3): 36-39.
Wu Lihao, Qu Minjie, Ning Yang, et al. Study on preparation and properties of PEEK / GF / CNTs composites[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(3): 36-39.
- [13] 高聪. 聚醚醚酮 / 聚酰亚胺合金及其导电复合材料的结构与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
Gao Cong. Structure and properties of poly(ether ether ketone) / polyimide blends and their conductive composites[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [14] 侯月娇. 聚醚醚酮 / 纳米管复合材料的制备与性能研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2017.
Hou Yuejiao. Preparation and properties of poly ether ether ketone / carbon nanotubes composites[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2017.
- [15] 申维新. 微纳米碳基 / 聚合物功能复合材料的制备及界面设计[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
Shen Weixin. Preparation and interface design of micro / nano carbon / polymer functional composites[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [16] Papageorgiou D G, Liu Mufeng, Li Zheling, et al. Hybrid poly(ether ether ketone) composites reinforced with a combination of carbon fibres and graphene nanoplatelets[J]. Composites Science and Technology, 2019, 175: 60-68.
- [17] Wang Pan, Ma Ruixue, Wang Yaming, et al. Comparative study of fullerenes and graphene nanoplatelets on the mechanical and thermomechanical properties of poly(ether ether ketone)[J]. Materials Letters, 2019, 249: 180-184.
- [18] de Souza Vieira L, Anjos E G R, Verginio G E A, et al. Carbon-based materials as antistatic agents for the production of antistatic packaging: A review[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32: 3 929-3 947.

=====

(上接第 19 页)

- tetrapolymers and its modification to ABS resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(6): 1-6.
- [11] 王旭, 隋智慧, 郭制安, 等. 有机氟、硅改性聚丙烯酸酯无皂乳液的制备[J]. 合成树脂及塑料, 2021, 38(3): 17-23.
Wang Xu, Sui Zhihui, Guo Zhian, et al. Preparation of organic fluorine-silicone modified polyacrylate soap-free emulsion[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(3): 17-23.
- [12] Zhang Le, Wang Youchuan, Cai Xufu. Effect of a novel polysiloxane-containing nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of epoxy resins[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124: 791-798.
- [13] 胡茂明, 严兵. 有机硅改性酚醛树脂合成及应用性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4): 30-34.
Hu Maoming, Yan Bing. Synthesis and application performance of silicone-modified resole resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 30-34.
- [14] Essawy H A, El-Sabbagh S H, Hussein A I, et al. Novel poly(vinyl chloride) based thermoplastic elastomers incorporating vinyl-functionalized silicone rubber[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2018, 55(7): 507-512.
- [15] 李俊杰, 王金, 周霆. ABS 材料粘滑现象改善[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8): 41-45.
Li Junjie, Wang Jin, Zhou Ting. Improvement of stick-slip phenomenon of ABS materials[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8): 41-45.
- [16] 史彦勇, 任志荣, 熊磊. 交联 PVC 树脂的研究进展[J]. 聚氯乙烯, 2018, 46(3): 8-10.
Shi Yanyong, Ren Zhirong, Xiong Lei. Research progress of cross-linked PVC resins[J]. Polyvinyl Chloride, 2018, 46(3): 8-10.