

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.021

PhMI-St-AN 耐热改性剂的合成及与 PVC 的共混发泡^{*}

马莉娜¹, 齐晷华¹, 程博¹, 何栋¹, 邱华¹, 尚磊²

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129; 2. 中航沈阳飞机设计所, 沈阳 110035)

摘要: 采用悬浮共聚合方法制备 *N*-苯基马来酰亚胺-苯乙烯-丙烯腈(PhMI-St-AN)三元共聚物耐热改性剂, 将其与聚氯乙烯(PVC)共混通过模压发泡制备了 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料。借助傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热分析等手段对 PhMI-St-AN 三元共聚物进行了表征, 研究了共聚物组成对三元共聚物玻璃化转变温度(T_g)及其与 PVC 相容性的影响, 考察了 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料的热尺寸稳定性和吸水性。结果表明, PhMI-St-AN 具有良好的耐热性能, 其 T_g 随 PhMI 含量的增加而提高, PhMI-St-AN 三元共聚物提高了 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料的热尺寸稳定性, 降低了吸水率。

关键词: *N*-苯基马来酰亚胺-苯乙烯-丙烯腈; 悬浮共聚合; PVC 泡沫塑料; 耐热性能

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0086-04

Synthesis of PhMI-St-AN Heat-Resistant Modifier and Blending Foaming with PVC

Ma Li'na¹, Qi Shuhua¹, Cheng Bo¹, He Dong¹, Qiu Hua¹, Shang Lei²

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China; 2. AVIC Shenyang Aircraft Design Institute, Shenyang 110035, China)

Abstract: *N*-phenyl maleimide-styrene-acrylonitrile (PhMI-St-AN) terpolymer was prepared through suspension copolymerization method, and the terpolymer as heat-resistant modifiers was blended with PVC to prepare PVC/PhMI-St-AN foam plastics by moulding and foaming. Then PhMI-St-AN terpolymer was characterized by the means of FTIR, DSC et al. Effects of the terpolymer composition on the glass transition temperature (T_g) of PhMI-St-AN terpolymer and the compatibility between PhMI-St-AN terpolymer and PVC were studied. Meanwhile, the thermal dimensional stability and water absorption property of PVC/PhMI-St-AN foam plastics were researched. The results showed that PhMI-St-AN terpolymer had good heat resistance, and its T_g improved with the increase of PhMI content in the terpolymer. By adding PhMI-St-AN terpolymer, the thermal dimensional stability of PVC foam plastics was improved and the water absorption rate of foam plastics was reduced.

Keywords: *N*-phenyl maleimide-styrene-acrylonitrile; suspended copolymerization; PVC foam plastics; heat resistance

聚氯乙烯(PVC)是一种产量高、应用广、性能优良的通用塑料, 占我国合成塑料的第一位, 同时也是世界上第二大合成塑料, 其硬制品广泛应用于工业、农业及日常生活等各个领域。PVC 泡沫制品具有质轻、耐化学腐蚀、阻燃等优点, 而且原料来源丰富, 制造成本较低。因此, 制备高耐热性的 PVC 泡沫塑料已成为当今泡沫塑料研究领域的一大热点。但是 PVC 硬制品在加工与使用过程中易热降解, 很大程度上限制了其应用范围^[1-3]。通过共混可以提高 PVC 的应用性能、改善其加工性能等, 因而受到广泛关注^[4]。

将高分子耐热改性剂与 PVC 共混从而提高 PVC 热性能的方法已经有较长的历史。但传统的高分子耐热改性剂改性效果并不明显, 近年来开发的 *N*-取代马来酰亚胺型高分子耐热改性剂的分子

链中存在酰亚胺五元环结构, 嵌入高分子链中将完全阻止侧链绕主链旋转, 使分子链具有很好的耐热性、刚性和韧性, 同时与各种树脂相容性好、无毒且热稳定性好, 从 20 世纪 80 年代以来已成为一个研究热点^[5-8]。

笔者通过悬浮共聚合的方法合成了 *N*-苯基马来酰亚胺-苯乙烯-丙烯腈(PhMI-St-AN)三元共聚物, 将三元共聚物与 PVC 共混通过模压发泡制备了 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料。研究发现, 随着 PhMI-St-AN 耐热改性剂含量的增加, PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料的热尺寸稳定性增加, 吸水率下降。

^{*} 西北工业大学基础研究基金项目(JC20110230)

联系人: 马莉娜, 硕士, 主要从事功能型泡沫塑料和耐高温泡沫塑料等方面的研究

收稿日期: 2011-12-19

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC 糊树脂: 工业级, 西安化工厂;

偶氮二异丁腈(AIBN): 化学纯, 上海山浦化工有限公司;

发泡剂: 分析纯, 天津市津北精细化工有限公司;

硬脂酸锌、硬脂酸钙: 化学纯, 天津市百世化工有限公司化学试剂厂;

苯乙烯(St): 化学纯, 广东汕头市西陇化工厂;

丙烯腈(AN): 化学纯, 上海山浦化工有限公司;

N-苯基马来酰亚胺(PhMI): 化学纯, 太原市瑞和丰科贸有限公司;

聚乙烯醇: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

活性碳酸钙: 工业级, 浙江金丰纳米材料有限公司;

溶剂: 工业级, 天津化学试剂六厂三分厂;

蒸馏水: 化学纯, 自制。

1.2 主要设备及仪器

高速剪切分散乳化机: FA25 型, 上海弗鲁克流体机械制造有限公司;

压力成型机: SL-45 型, 45 t, 上海第一橡胶机械厂;

电子天平: TG328A 型, 上海长江仪器厂;

调制式差示扫描量热(DSC)分析仪: 2910 型, 美国 TA 仪器公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: WQF-310 型, 北京第二光学仪器厂;

电热鼓风干燥箱: 101-2 型, 北京科伟永兴仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 聚合反应

在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中先加入蒸馏水和分散剂, 在适宜的温度下搅拌一定时间后至悬浮剂完全溶解。按一定的配比将所需单体混合物和引发剂等计量加入, 升高反应温度, 使反应体系在恒温下反应一段时间。反应完成后经分离、水洗涤、干燥得 PhMI-St-AN 三元共聚物。

(2) 泡沫塑料制备

按照一定的配比依次把 PVC, PhMI-St-AN, AIBN、热稳定剂、发泡剂及其它助剂在高速剪切分

散乳化机中分散均匀, 然后定量加入到模具中, 在压力成型机上进行模压发泡, 经冷却定型、开模即得孔径均匀的 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料试样。

1.4 性能测试

(1) 线性收缩率测试

试样为直角形条状, 尺寸为 $(120 \pm 1) \text{ mm} \times (15 \pm 1) \text{ mm} \times (10 \pm 1) \text{ mm}$, 游标卡尺测量误差为 0.1 mm, 每块板上切取试样的数量不少于 3 个。将试样放在已加热至 100℃ 的烘箱的托架上, 经 2 h 后取出试样, 室温冷却后测量, 不应因热处理而使试样上出现鼓泡和挠曲, 线性收缩率(X)按式(1)计算:

$$X = (l_0 - l_1) / l_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: l_0 ——试样的原始长度, mm;

l_1 ——实验后试样的长度, mm。

(2) 吸水率测试

试样形状为直角正方体, 尺寸为 $(50 \pm 0.5) \text{ mm} \times (50 \pm 0.5) \text{ mm} \times (50 \pm 0.5) \text{ mm}$, 每组试样不少于 3 个。在 80℃ 烘箱中放置 2 h, 自然冷却后进行称重得 m_0 。然后将试样置于室温水浸泡 48 h, 取出后用滤纸吸去表面水分, 再进行称重得 m_1 , 称重时精确到 0.001 g, 按式(2)计算吸水率(δ), 精确到 0.5%。

$$\delta = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中 m_0 和 m_1 均为各组试样的平均值。

(3) FTIR 分析

用 FTIR 仪对 PhMI-St-AN 共聚物的结构进行表征分析。

(4) DSC 分析

通过 DSC 测定 PhMI-St-AN 共聚物的玻璃化转变温度(T_g), 分析配方中组份对其 T_g 的影响。将合成的 PhMI-St-AN 三元共聚物与 PVC 共混, 通过 DSC 研究两者的共混效果。

2 结果与讨论

2.1 PhMI-St-AN 三元共聚物的 FTIR 分析

图 1 为 PhMI-St-AN 三元共聚物的 FTIR 谱图。由图 1 可见, 谱图上出现了明显的共聚物的特征吸收峰, 1710 cm^{-1} 处和 1180 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 PhMI 单元中羰基和 C—N 的特征吸收峰^[5]; 1450 cm^{-1} 处和 1600 cm^{-1} 处的吸收峰分别为苯乙烯单元中 $-\text{CH}_2-$ 和苯环的特征吸收峰; 2240 cm^{-1} 处的吸收峰为丙烯腈单元中氰基的特征吸收峰^[9]。共聚物中存在着羰基、苯环和氰基, 这说明三种单体

经自由基共聚反应形成了三元共聚物。另外,随着 PhMI 用量的增加,共聚物中 PhMI 的特征吸收峰的强度增强,表明共聚物中 PhMI 的含量增加。

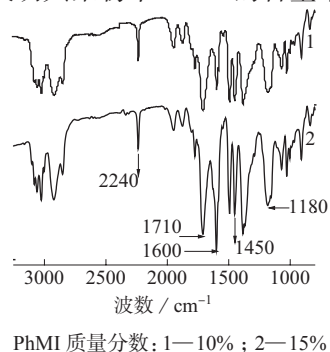


图1 PhMI-St-AN 三元共聚物的 FTIR 谱图

2.2 单体比对 PhMI-St-AN 三元共聚物 T_g 的影响

图2为不同 PhMI 含量的 PhMI-St-AN 共聚物的 DSC 曲线(其中 St:AN 质量比=3:1)。由图2可以看出, PhMI-St-AN 三元共聚物的玻璃化转变较明显。玻璃化转变是无定型高聚物的一种松弛过程, T_g 是一个温度区, 而且与测定方法及操作条件有很大关系。由于 DSC 测试曲线仅显示一个玻璃化转变区, 说明由悬浮共聚可得到相容性较好的共聚物。

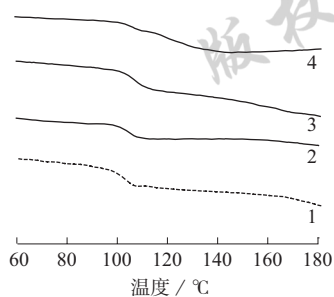


图2 不同 PhMI 含量的 PhMI-St-AN 共聚物的 DSC 曲线

图3、图4、图5分别为各单体含量对 PhMI-St-AN 三元共聚物 T_g 的影响。由图3,4,5可以看出, PhMI-St-AN 三元共聚物的 T_g 随 PhMI 含量的增加而增加, 但随着 St 和 AN 的含量增加而降低, 其中随 St 含量的增加, 共聚物的 T_g 下降幅度最大。这是因为 PhMI, St, AN 三种单体的作用各不相同。在 PhMI-St-AN 三元共聚物的分子中, PhMI 用量增多, 分子链中的酰亚胺五元环密度增大, 大苯环侧基增多、体积庞大, 且 PhMI 分子中两个强极性羰基的存在使共聚物的内旋转位垒升高, 增加了主链的刚性, 使其在限制高分子链段的运动方面表现出非常

优异的性能, 因而 PhMI-St-AN 三元共聚物的 T_g 连续上升; St 含量增加导致链段的相对柔性增加, 而且也会引起 PhMI 含量的降低, 从而导致耐热性下降; 将 AN 单元引入到高分子主链, 因其较强的极性能在一定程度上提高 PhMI-St-AN 三元共聚物的耐热性, 但是氰基—CN 体积较小, 由于分子链以侧苯环为主, 分子链间距大于氰基的极性作用范围, 同时随着 AN 含量增加, 使具有较大取代基的 St 和 PhMI 两单体的间隔增大, 内旋转位阻减小, 所以这些因素的综合作用就使 PhMI-St-AN 三元共聚物的 T_g 随着 AN 用量的增加而缓慢下降。实验证明, 当合成 PhMI-St-AN 耐热改性剂的三种单体配比为 25:55:20 时, 该三元共聚物具有较好的耐热性能。

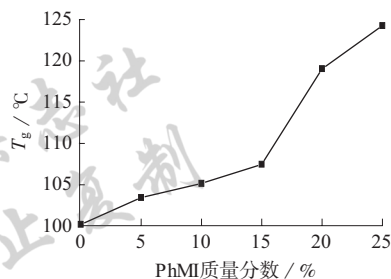


图3 PhMI 含量对 PhMI-St-AN 三元共聚物 T_g 的影响

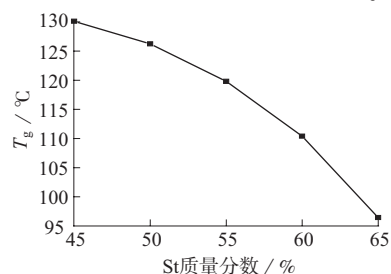


图4 St 含量对 PhMI-St-AN 三元共聚物 T_g 的影响

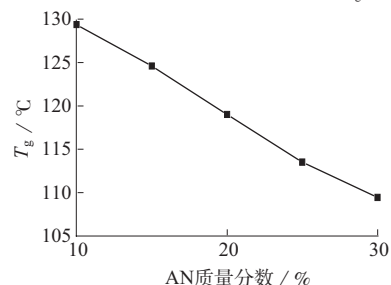
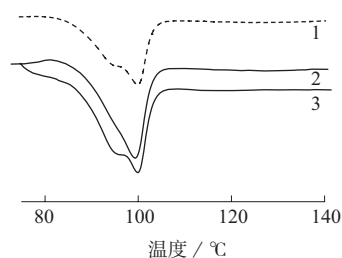


图5 AN 含量对 PhMI-St-AN 三元共聚物 T_g 的影响

2.3 PhMI-St-AN 三元共聚物与 PVC 的相容性

在聚合物的共混改性中, 两种组分之间的共混相容性是影响共混物性能的一个很重要的因素。在共混改善 PVC 的耐热性能的试验中, 除要求耐热改性剂具有合适的 T_g 外, 共混组分间良好的相容性也是极为重要的。图6为 PVC/PhMI-St-AN 共混物

的 DSC 曲线。从图 6 可以看出,共混物的玻璃化转变区域较窄,特别是当 PhMI-St-AN 三元共聚物的质量分数为 15% 时,只出现一个 T_g 。这说明 PhMI-St-AN 三元共聚物与 PVC 之间的相容性较好。这是因为酰亚胺平面五元环上的羰基与 PVC 上的 α -H 有形成特殊相互作用(氢键)的能力,从而促进了相容性。同时发现,随着 PhMI-St-AN 三元共聚物含量的增加,共混物的 T_g 逐渐升高。这是因为三元共聚物的分子结构中所含的 α 、 β - 不饱和酰亚胺平面五元环嵌入高分子链中将完全阻止侧链绕主链旋转,使其具有很好的耐热性能。



PhMI-St-AN 质量分数: 1—10%; 2—15%; 3—20%

图 6 PVC/PhMI-St-AN 共混物的 DSC 曲线。

2.4 PhMI-St-AN 三元共聚物对 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料性能的影响

表 1 为 PhMI-St-AN 三元共聚物含量对 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料性能的影响。

表 1 PhMI-St-AN 三元共聚物含量对 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料性能的影响

PhMI-St-AN 质量分数 / %	100℃线性收缩率 / %	吸水率 / %
0	4.5	11.7
5	3.7	8.8
10	3.1	7.5
15	2.5	7.0
20	1.6	6.2
25	1.2	5.3

从表 1 可以看出,随着耐热改性剂含量的增加,PVC 泡沫塑料的热尺寸稳定性增加、吸水率下降。当耐热改性剂的质量分数为 20% 时,PVC 泡沫塑料的 100℃线性收缩率为 1.6%,吸水率为 6.2%。这是由于 PhMI-St-AN 三元共聚物的分子结构中所含的 α 、 β - 不饱和酰亚胺平面五元环嵌入高分子链中将完全阻止侧链绕主链旋转,赋予 PVC 泡沫塑料很

好的耐热性能。同时引入 AN 结构单元中的氰基(—CN)强极性基团使得 PVC 泡沫塑料的耐水性提高。

3 结论

(1) 采用悬浮聚合的方法成功地合成了 PhMI-St-AN 三元共聚物,其 T_g 随共聚物中 PhMI 含量的增加而提高,因此该三元共聚物具有良好的耐热性能。合成 PhMI-St-AN 耐热改性剂的最佳单体配比是 PhMI:St:AN=25:55:20。

(2) PhMI-St-AN 三元共聚物与 PVC 共混体系的玻璃化转变区域较窄,特别是当 PhMI-St-AN 三元共聚物的质量分数为 15% 时,只出现一个 T_g ,这说明 PhMI-St-AN 三元共聚物与 PVC 之间的相容性较好。

(3) PhMI-St-AN 三元共聚物提高了 PVC/PhMI-St-AN 泡沫塑料的热尺寸稳定性,降低了其吸水率。

参考文献

- [1] Sadat-Shojai M, Bakhshandeh G R. Recycling of PVC Waste [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96 (4): 404-415.
- [2] 杨华,王月欣,陈炜,等. 聚氯乙烯耐热改性的研究进展[J]. 聚氯乙烯, 2006, (11): 1-5.
- [3] 尹波,刘应宗,王玉霞,等. 泡沫塑料在建筑节能中的应用[J]. 中国塑料, 2004, 18 (9): 12-16.
- [4] 焦剑,雷渭媛. 高聚物结构、性能与测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 116.
- [5] Yang Liting, Zhang Liucheng, Liu Guodong, et al. Synthesis and thermal analysis of emulsion terpolymers of *N*-phenylmaleimide, methyl methacrylate and acrylonitrile [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81 (10): 2455-2462.
- [6] Yang Liting, Sun Donghai, Li Yanfang, et al. Properties of poly (vinyl chloride) blended with an emulsion copolymer of *N*-cyclohexylmaleimide and methyl methacrylate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88 (1): 201-205.
- [7] 贾海红,郑纯智,刘玮炜. *N*-苯基马来酰亚胺的合成及应用进展[J]. 热固性树脂, 2004, 19 (1): 36-38, 44.
- [8] 杨利庭,胡学锋,高俊刚. CHMI/MMA/A 悬浮共聚物与 PVC 共混的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31 (4): 12-14.
- [9] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 四川: 四川大学出版社, 1989: 91-92, 197.

2011 年我国挤出机进出口简报

据中国海关统计,2011 年 12 月,我国出口塑料造粒机 214 台,金额约 501 万美元。同期,出口其它挤出机 745 台,金额约 2346 万美元。

2011 年我国累计出口塑料造粒机 3 107 台,金额 5 551

万美元,其它挤出机约 6 051 台,金额 2.18 亿美元。

2011 年 12 月,我国进口塑料造粒机 24 台,金额 678 万美元。其他挤出机进口 131 台,金额 4855 万美元。2011 年我国累计进口塑料造粒机 303 台,金额 1.74 亿美元,其它挤出机约 3 100 台,金额 4.1 亿美元。(工程塑料网)