

氯乙烯-*N*-苯基马来酰亚胺(-丙烯腈)悬浮共聚物的耐热性能*

杜 淼** 翁志学 单国荣 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 用玻璃化转变前后储能模量的变化、储能模量的变化速率以及内耗的大小等参数来考察氯乙烯(VC)-*N*-苯基马来酰亚胺(PMI)以及氯乙烯-*N*-苯基马来酰亚胺-丙烯腈(AN)悬浮共聚物的耐热性能,辅以维卡软化点测定进行比较.用动态力学分析方法的研究结果表明,共聚物发生玻璃化转变时,储能模量随温度的最大变化速率的绝对值越小,则其耐热性能越好.

关键词 氯乙烯, *N*-苯基马来酰亚胺, 丙烯腈, 共聚物, 耐热性能

众所周知,聚氯乙烯(PVC)的耐热性能较差,提高 PVC 的耐热性能是目前的研究热点之一.*N*-苯基马来酰亚胺(PMI)具有平面五元环结构,嵌入大分子主链中可以增大高分子链内旋转阻力,从而提高聚合物的耐热性能.文献中对氯乙烯单体(VC)与 PMI 共聚合原理研究较多^[1,2],但对 VC/PMI 共聚物的耐热性能却少有报道.本文在用悬浮聚合方法合成 VC/PMI 二元和 VC/PMI/AN 三元共聚物的基础上,用动态力学分析(DMA)和维卡软化点(VSP)研究了 VC/PMI 和 VC/PMI/AN 悬浮共聚物的耐热性能,考察了共聚物耐热性能的影响因素.

1 实验部分

采用悬浮聚合法合成了 VC/PMI 和 VC/PMI/AN 共聚物,聚合温度 58℃^[2].

共聚物的动态力学行为用动态力学分析仪(DMA MK-II)进行测试.共聚物的维卡软化点用 XWB-300A 型热变形维卡测定仪,按标准 GB 1633-79,以 2 K/min 的升温速度测定.试样承受的静载荷为 9.8 N 和 49 N,试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 4 mm.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的动态力学行为

DMA 研究是测定试样在交变力场的作用下的动态模量(E')和力学损耗($\tan\delta$)随温度的变化,表征材料在温度场中的承重能力,一定程度上也反映耐热性能.因此,本文用 DMA 测定了

VC/PMI 和 VC/PMI/AN 共聚物在玻璃化转变前后模量的变化、内耗的大小,将两种共聚物的动态力学行为进行比较.

由 Maxwell 理想弹簧和理想粘壶串联模型得到的复数模量(E^*)表达式:

$$E^* = \frac{E\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{E\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1)$$

则储能模量(E')和损耗模量(E'')可表示为:

$$E' = \frac{E\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2)$$

$$E'' = \frac{E\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3)$$

将 WLF 方程^[3]代入方程(2),并对温度求导,得到:

$$\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)} = \frac{-2C_1C_2}{[C_2 + (T - T_g)]^2} \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \frac{1}{10^{\frac{-2C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}}} \quad (4)$$

式中, C_1, C_2 是经验常数,其普适值分别为 8.86 和 101.6^[4]; T_g 是参考温度,一般此值为 $T_g + 50$ K; τ_g 和 τ 是温度为 T_g 和 T 时聚合物链的松弛时间. $\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)}$ 反映了 E' 随温度的变化,用上式对 PVC 的 E' 随温度的变化情况进行预测,并与实测值比较于图 1. 可以看到,预测值与实验值在玻璃化温度以下比较吻合,故式(4)可用来近似地描述玻璃化温度以下聚合物的 E' 随温度的变化.

利用式(4)对聚异丁烯(PiB)、聚氨酯弹性体(PU)、聚甲基丙烯酸乙酯(PMEA)、聚苯乙烯(PS) 4 种聚合物^[4]的动态力学行为进行模拟.它们的

T_g 及 T_i 见表 1. 设这 4 种聚合物在 T_i 时的松弛时间 τ_i 均相同, $\tau_i = 5.0 \times 10^{-10} \text{ s}^{[3]}$, 根据式 (4), τ_i 相同时, 其 $\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)}$ 具有相同的最大绝对值 $\left(\left| \frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)} \right|_{\max} \right)$ (图 2), T_g 增大, $\left(\left| \frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)} \right|_{\max} \right)$ 对应的温度即 T_i 也增大.

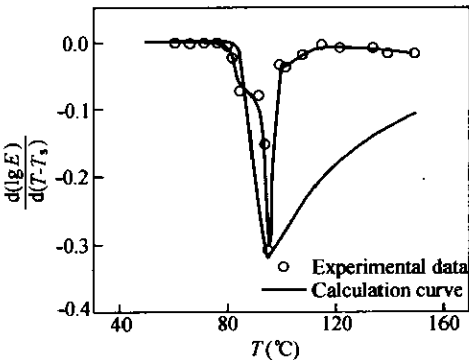


Fig. 1 Comparison of experimental data with that calculated by Equation (4) of VC homopolymer

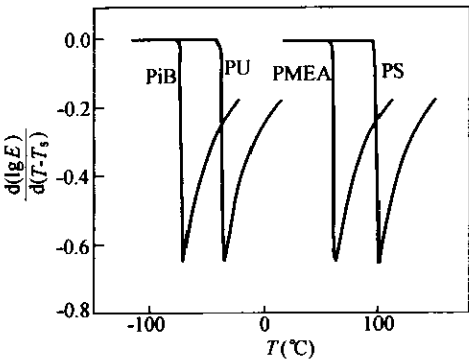


Fig. 2 $\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)} - T$ calculated curve of PiB, PU, PMEA, PS with Equation (4)

Table 1 T_g and T_i of several polymers^[3]

Polymer	T_g (K)	T_i (K)
Poly- iso-butene (PiB)	202	252
Polyurethane elastic body (PU)	238	288
Polymethyl ethylacrylate (PMEA)	335	385
Polystyrene (PS)	373	423

用式 (4) 可对聚合物的耐热性能进行定性预测. 假设聚合物具有相同的 T_g , 考察 τ_i 对 $\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)} - T$ 曲线的影响, 见图 3. τ_i 增大, $\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)} - T$ 曲线变化趋缓, $\left| \frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)} \right|_{\max}$ 降

低. 储能模量在 T_g 附近变化速度减小, 表明聚合物即使在玻璃化转变附近仍具有较高的模量, 仍可承受较大的外力, 这在一定程度上也可说明聚合物的耐热性能提高.

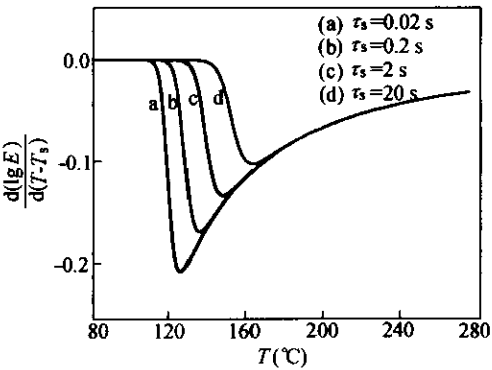


Fig. 3 Effect of τ_i on curves of Equation ($T_g = 409 \text{ K}$)

用玻璃化转变前后模量的变化、模量的变化速率及内耗的大小可研究 VC/PMI 和 VC/PMI/AN 共聚物的耐热性能.

2.1.1 PMI 含量的影响 显然, 耐热组分 PMI 含量增加, 则共聚物链的刚性增大, 耐热性能提高. 由图 4 可以看到, 在 VC/PMI 二元共聚体系中, PMI 含量增加, 温度升高, E' 大幅度降低现象时的温度 (T_g) 向高温方向推移, 并且在玻璃化转变前后 E' 的下降幅度减小, 见表 2.

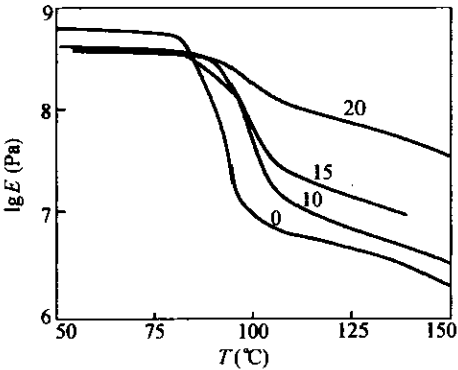


Fig. 4 Effect of PMI content (the number) on curve of $E' - T$

Table 2 Effect of the amount of PMI on $\Delta(\lg E')$

PMI (wt %)	$\lg(E'^a)$	$\lg(E'^b)$	$\Delta(\lg E')$
0	8.756	6.822	1.934
10	8.585	6.990	1.595
15	8.581	7.282	1.299
20	8.546	7.965	0.581

^a T_g : -50 K; ^b T_g : +50 K

以 $\lg E'$ 对 $(T - T_g)$ 求导, 得到图 5. PMI 用量

增加, E' 随温度变化速度的绝对值的峰值大大降低, 并且峰向右移, 峰值对应的温度升高, 同时 E' 随温度的变化趋势减缓, VC/PMI 共聚物的耐热性能比 VC 均聚物有较大程度的改善.

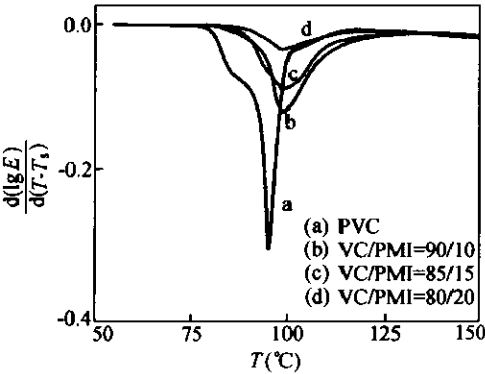


Fig. 5 Effect of PMI content on curve of $\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g) \cdot T}$ of VC/PMI copolymer

考察 PMI 用量对内耗 $\tan \delta$ 的影响(图 6), PMI 用量增大, 内耗峰向温度高的方向移动, 且峰值降低(表 3). 内耗低, 表明共聚物分子链刚性较大, 耐热性能得到提高.

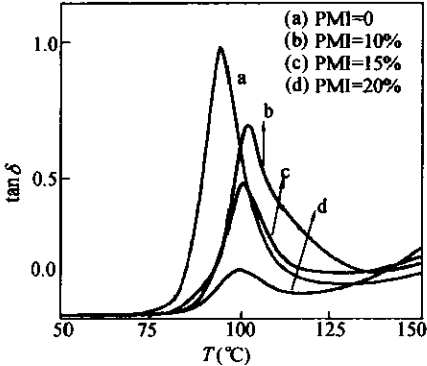


Fig. 6 $\tan \delta$ - T curve of VC/PMI copolymer

Table 3 Effect of the amount of PMI on bending $\tan \delta$

PMI (wt %)	$(\tan \delta)_{\max}$
0	0.987
10	0.703
15	0.490
20	0.181

2.1.2 PVC、VC/PMI、VC/PMI/AN 三种聚合物的耐热性能比较 AN 的加入使 PMI 在共聚物中的组成分布变得较为均匀^[5], 为探明 AN 对共聚物 DMA 曲线的影响, 本文对这三种聚合物的 DMA 曲线进行了比较(图 7 ~ 图 9). AN 的加入,

使 VC/PMI 共聚物 E' 值随温度的变化更趋于缓和, 玻璃化转变前后的 E' 差值更为减小, 内耗峰向温度高的方向移动, 且峰值降低(表 4).

进一步分析发现, VC/PMI/AN 三元共聚物具有两个内耗峰, 即具有两个 T_g (图 9). 由前面分析可知, 虽然 AN 的加入使 PMI 在共聚物中的组成

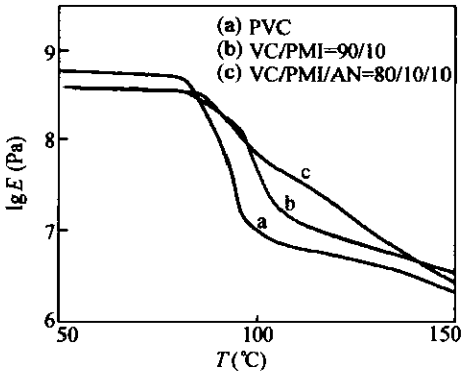


Fig. 7 Comparison of bending $\lg E'$ - T curve between PVC, VC/PMI copolymer and VC/PMI/AN terpolymer

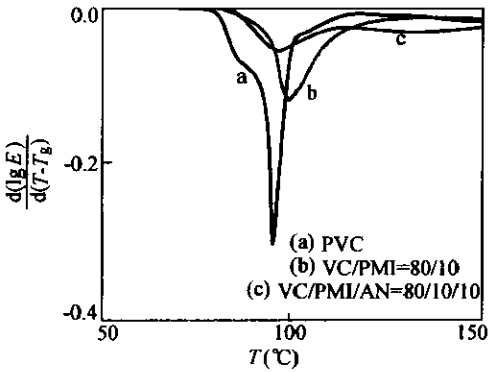


Fig. 8 $\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g) \cdot T}$ curve of PVC, VC/PMI copolymer and VC/PMI/AN terpolymer

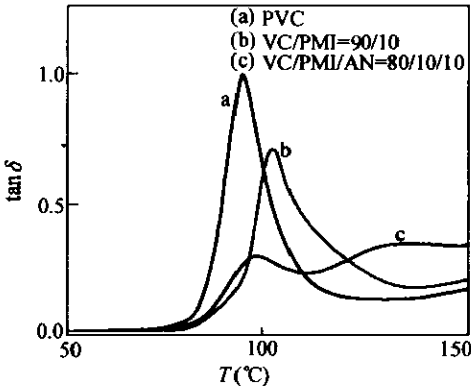


Fig. 9 $\tan \delta$ - T of PVC, VC/PMI copolymer and VC/PMI/AN terpolymer

Table 4 Comparison of DMA data between PVC, VC/PMI and VC/PMI/AN copolymer

Polymer	lg(E'*)	lg(E'*) ^b	Δ(lgE')	tanδ
PVC	8.756	6.822	1.934	0.987
VC/PMI	8.585	6.990	1.595	0.703
VC/PMI/AN	8.723	8.049	0.674	0.243, 0.614

*T_g: -50 K; ^bT_g: +50 K

趋于均匀,由文献[5]可知,当转化率约 45% 时 PMI 的瞬时共聚组成降为零,当转化率约为 50% 时,AN 的瞬时组成亦降为零,此后的聚合反应实际上是 VC 单体的均聚.一般控制最终转化率约 85%,因此聚合最终产物实际上是 VC/PMI/AN 共聚物、少量 VC/AN 共聚物及 VC 均聚物组成的混合物,因而表现出两个 T_g.第一个 T_g 属于 PVC,而第二个则是 VC/PMI/AN 共聚物的 T_g.

2.1.3 丙烯腈用量对共聚物耐热性能的影响

以上比较可知,VC/PMI/AN 共聚物比 PVC、VC/PMI 共聚物的耐热性能优异.且 AN 用量增加,玻璃化转变前后 E' 的变化减小, $\left| \frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)} \right|_{\max}$ 降低(图 10), (tanδ)_{max} 变小并逐渐呈现两个玻璃化转变峰(图 11),聚合物的耐热性能提高.

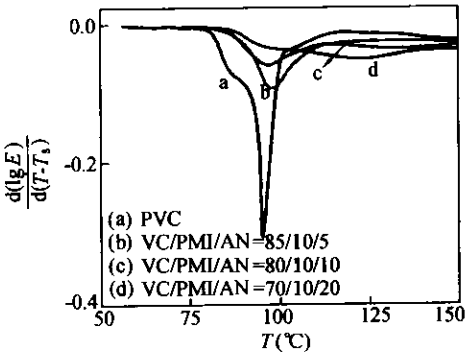


Fig. 10 $\frac{d(\lg E')}{d(T - T_g)}$ -T curve of VC/PMI/AN terpolymer

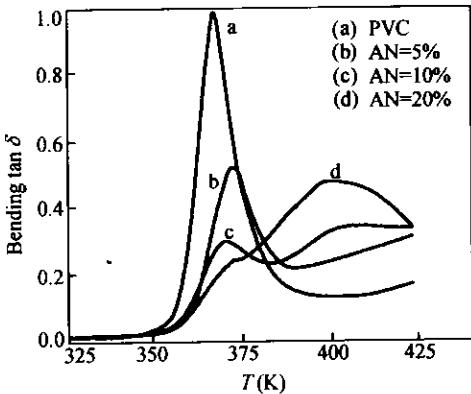


Fig. 11 Tanδ-T of PVC and VC/PMI/AN terpolymer(PMI = 10%)

2.2 共聚物的维卡软化点

维卡软化点是指传热介质以等速升温、使试样承受 9.8 N 或 49 N 静载荷、针头压入试样 1 mm 时的温度.它近似地反映了试样在实际使用过程中的耐热行为.本文考察了不同 PMI 用量时 VC/PMI 共聚物的 VSP(图 12).显然,耐热改性单体 PMI 用量增加,大分子链的内旋转阻力增大,共聚物的 VSP 提高,耐热性能得到改善,其结果与动态力学行为测试结果相符.

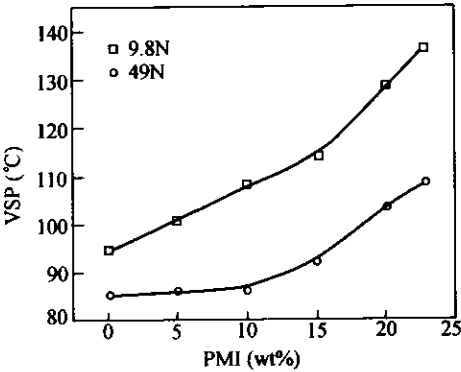


Fig. 12 Effect of the amount of PMI on the VSP of VC/PMI copolymer

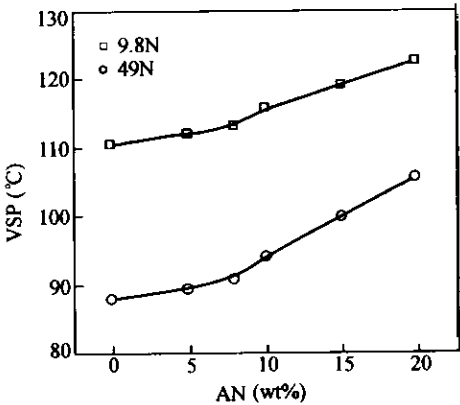


Fig. 13 Effect of the amount of AN on the VSP of VC/PMI/AN terpolymer(PMI = 10%)

AN 的加入使 PMI 单体单元在共聚物中分布变得比较均匀^[5],从而使其 VSP 得到明显的提高(图 13).PMI 的用量固定为 10% 时,AN 含量为 10%,49 N 负荷下 VSP 就达 95℃;AN 含量增加到 20%,VSP 高达 104℃.表明含 AN 的三元共聚物具有优良的耐热性能.

REFERENCES

- 1 Otsuka M, Matsuoka K, Takemoto K, Imoto M. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1970, 73: 1062
- 2 Du Miao(杜淼), Weng Zhixue(翁志学), Shan Guorong(单国荣), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 1999, 20(2): 304 ~ 308
- 3 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. *J Am Chem Soc*, 1955, 77: 3701
- 4 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). *Polymer Physics(高分子物理)*. Shanghai(上海): Press of Fudan University(复旦大学出版社), 1990. 351 ~ 359
- 5 Du Miao(杜淼), Weng Zhixue(翁志学), Shan Guorong(单国荣), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3): 292 ~ 296

HEAT RESISTANT PROPERTIES OF VINYL CHLORIDE-*N*-PHENYLMALEIMIDE (-ACRYLONITRILE) SUSPENSION POLYMERIZED COPOLYMER

DU Miao, WENG Zhixue, SHAN Guorong, HUANG Zhiming, PAN Zuren

(*Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Vinyl chloride/*N*-phenylmaleimide copolymer (VC/PMI) and vinyl chloride/*N*-phenylmaleimide/acrylonitrile terpolymer (VC/PMI/AN) were synthesized in the suspension copolymerization process for improving the heat resistance of poly(vinyl chloride) (PVC). This paper emphasized on the studies on the characterization of the heat resistant properties of these three (co)polymers mainly by means of dynamic mechanical experiment with the change of storage modulus (E'), change rate of E' with temperature and mechanical loss factor ($\tan\delta$) near the glass transition. The Vicat softening point (VSP) was also tested supplementally for comparison. The lower the change rate of E' with temperature is, the higher the heat resistance of VC/PMI and VC/PMI/AN will be. The effects of the amount of PMI and AN in the recipes of copolymerization on the change rate of E' with temperature, $\tan\delta$ and VSP were also investigated. The results show that the increase of the amount of PMI will increase the rigidity of the backbone of the copolymer chain so as to improve the heat resistance. On the other hand, the introduction of AN into the copolymer will give more uniform distribution of PMI unit or segment in the backbone, and thus improves the heat resistance of the copolymer further. It is discovered that there are two peaks of mechanical loss or two glass transition temperatures of VC/PMI/AN copolymerization product. It may be interpreted from the higher reactivities of PMI and AN than VC. During the copolymerization process of VC, PMI and AN, the more active PMI and AN will copolymerize more rapidly and will consume entirely at conversion of about 45% ~ 50%. Thereafter, VC continues to homopolymerize to form PVC homopolymer until a final conversion of 85%. Actually, the final product is a mixture of VC/PMI/AN terpolymer and homo-PVC, showing two T_g s.

Key words Vinyl chloride, *N*-phenylmaleimide, Copolymer, Heat resistant property