

## 耐热聚氯乙烯的耐热机理研究\*

杜 森 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** 用悬浮聚合方法制得了氯乙烯-*N*-苯基马来酰亚胺(-丙烯腈)共聚物,研究了该共聚物的维卡软化点、玻璃化温度、动态力学行为以及形态结构.发现当耐热组分达到一定含量时,耐热性能的增加幅度发生变化、出现两个动态力学内耗峰、形态上出现双连续相结构.基于这些实验现象,提出了“刚性有效网架”可以使耐热性能大幅度提高的观点,并探讨了耐热机理,给出了物理模型.讨论了相容性对“刚性有效网架”形成的影响.

**关键词** 耐热聚氯乙烯, 耐热机理, 刚性有效网架, 相容性

研究与开发耐热高分子主要集中在向高分子链结构中引入苯环、联苯环等刚性结构,有关高分子耐热机理的研究也主要针对这些高聚物<sup>[1,2]</sup>. 根据这一思路,提高通用高分子材料(如聚氯乙烯 PVC, 聚苯乙烯 PS 等)耐热性能的途径有二,一是向高分子链结构中引入苯环、联苯环等结构,另一是与这类耐热高分子(耐热改性剂)共混.然而对于这种通用高分子改性的耐热机理研究甚少.众所周知, PVC 软化点低,耐热性能差,长期使用温度低于 65℃,因此 PVC 耐热性能的提高一直是人们关注的课题之一.本文用具有平面五圆环结构的耐热 *N*-苯基马来酰亚胺(PMI)(和丙烯腈 AN)与氯乙烯(VC)共聚来提高聚氯乙烯的耐热性能.共聚产物是二元或三元共聚物与聚氯乙烯的共混物,其中共聚物可视作耐热改性剂,而 PVC 则为基体树脂.在研究耐热 PVC 的耐热性能的基础上,提出了“刚性有效网架”的耐热机理.

### 1 实验部分

VC/PMI 和 VC/PMI/AN 共聚物采用悬浮聚合方法合成,以聚乙烯醇(PVA)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)为分散剂,过氧化二环己基二碳酸酯(DCPD)、过氧化 2-羟乙基二碳酸酯(BPPD)和偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,聚合温度为 58℃,详细情况见文献[3].

维卡软化点(VSP)用 XWB-300A 型热变形维卡测定仪,按标准 GB 1633-79 进行测定.试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 4 mm,静载荷为 9.8 N 或

49 N,升温速度为 2 K/min.针头压入试样 1 mm 时的温度定为维卡温度.动态力学行为用动态力学分析仪(DMA MK-II)进行测试.对聚合物样片进行超薄切片,钨酸熏染后用透射电子显微镜(JEM-1200EX)观察样片的相态结构,并拍照.

### 2 耐热 PVC 的耐热性能

高分子材料耐热性能的表征与测定有多种方法,用 DSC 法测玻璃化温度是在无荷重的情况下进行的.但高聚物在实际应用过程中,多受到压缩、拉伸、弯曲等外力的作用,因此本文选用维卡软化点和动态力学分析(DMA)测试结果来评价耐热性,以便更正确地反映聚合物材料在实际应用中的受热变化.

#### 2.1 VC/PMI 共聚产物的耐热性能

可以预见到,在 PVC 主链中引入 PMI 结构单元,可以提高共聚物的耐热性.如图 1 所示, PMI 用量增加, VSP 增大,并在 PMI > 15% (重量分数,下同)出现拐点,表明其形态发生了变化.共聚物的 DMA 测试结果见图 2,显然,耐热组分 PMI 含量增加,共聚物链的刚性增大,玻璃化温度( $T_g$ )向高温方向推移,并且在玻璃化转变前后动态储能模量( $E'$ )的下降幅度减小,耐热性能提高.

#### 2.2 VC/PMI/AN 共聚产物的耐热性能

在 VC/PMI 二元共聚的基础上,进一步引入 AN 进行三元共聚. AN 的加入对提高共聚物的 VSP 有明显的效果(图 3),主要原因是 AN 的加入使 PMI 单体单元在共聚物中分布变得均匀<sup>[4]</sup>,共

\* 2002-02-21 收稿, 2002-03-28 修稿; 国家教育部博士学科点专项基金资助(基金号 9533504)

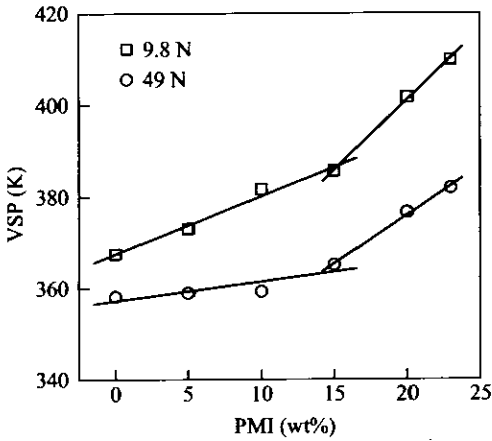


Fig. 1 Critical feed ratio of dual phase continuity for VC-PMI copolymerization system

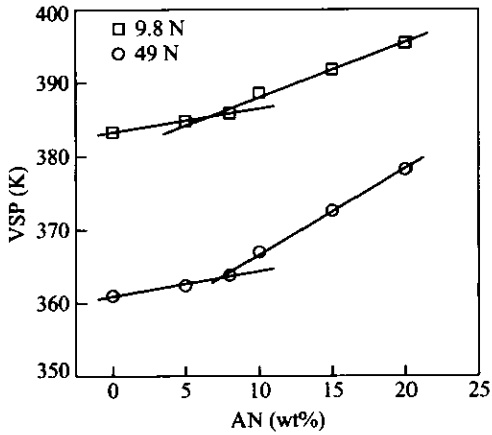


Fig. 3 Critical feed ratio of dual phase continuity for VC-PMI-AN terpolymerization system

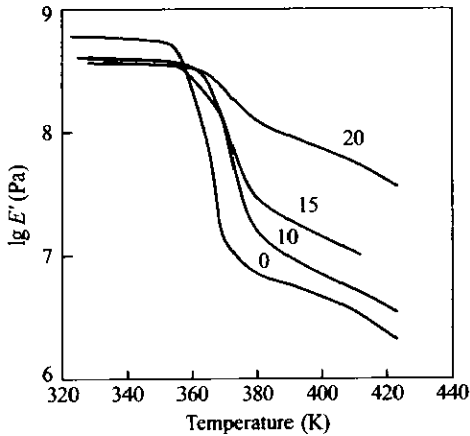


Fig. 2 Effect of PMI content on curve of  $\lg E'-T$  of VC-PMI copolymer (The number upon the curve is the content of PMI%)

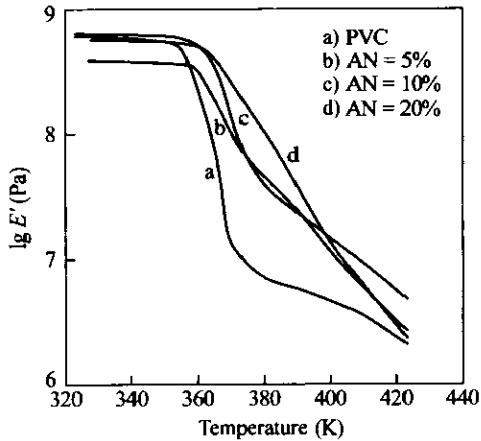


Fig. 4 Effect of the amount of AN on bending  $\lg E'-T$  curve of VC-PMI-AN terpolymer (PMI = 10%)

聚物的耐热性能因而得到提高. 固定 PMI 用量为 10%, AN 用量为 10% 时, 49 N 负荷下 VSP 就高达 95℃; AN 用量增加到 20% 时, VSP 高达 104℃, 表明共聚物具有优良的耐热性能.

VC-PMI-AN 共聚物的 DMA 测试结果如图 4 和图 5. AN 用量增大, 共聚物的  $T_g$  提高, 且在玻璃化转变前后  $E'$  降低的幅度减小. 进一步分析发现, AN 用量高于 10% 的 VC/PMI/AN 三元共聚产物具有两个内耗 ( $\tan\delta$ ) 峰 (图 5), 即具有两个  $T_g$ . 原因如下: 虽然 AN 的加入使 PMI 在共聚物中的组成趋于均匀, 由文献 [4] 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. 在 5 L 反应釜中, 一

般悬浮聚合的转化率控制在 85% 左右, 因此 VC/PMI/AN 悬浮共聚的最终产物实际上是 VC-PMI-AN 共聚物、少量 VC-AN 共聚物及 VC 均聚物组成的混合物. 忽略少量的 VC-AN 共聚物, VC-PMI-AN 共聚物与 VC 均聚物部分相容, 当 AN 用量较少时, VC-PMI-AN 共聚物的量较少, 未表现出独立的  $T_g$ , 当 AN 用量增加, VC-PMI-AN 共聚物所占体积百分数增加, 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  $T_g$ .

3 耐热 PVC 的形态结构

性能的变化往往与其形态结构密切相关. 根据上述二元和三元共聚产物维卡软化点和动力学测试结果分析, 可以推断共聚最终产物是 VC-PMI 或 VC-PMI-AN 共聚物与 PVC 均聚物的共混

物,共聚物成为分散相,PVC成为分散介质.也可能有部分互溶,视共聚物组成和含量而定.共聚产物(耐热聚氯乙烯)的形态变化可从电镜照片看出(图6~图8).图中深色部分为PMI结构中的苯环经四氧化钼染色的结果,即深色部分为VC-PMI-AN共聚物或VC-PMI共聚物,浅色部分为PVC基体.对VC/PMI/AN共聚产物,当AN用量为5%(wt%)时(固定PMI用量为10%)(图6),PVC基体树脂呈单相连续,而VC-PMI-AN共聚物则呈分散相.当AN用量增加到10%后,可以看到,深色部分也成为连续相,PVC相与耐热改性剂相呈现双连续相结构(图7).

对VC/PMI二元共聚产物,当PMI用量为20%时(图8)呈双连续相结构.

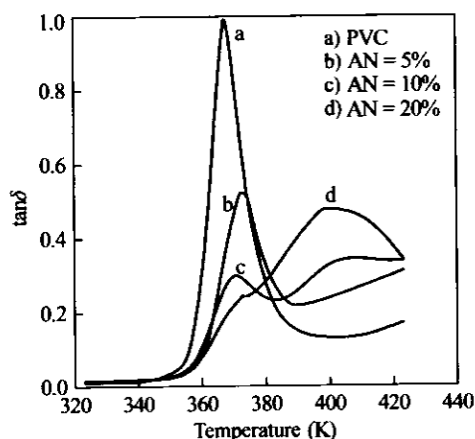


Fig. 5 Bending  $\tan\delta$ - $T$  of PVC and VC-PMI-AN terpolymer (PMI = 10%)



Fig. 6 TEM photo of VC/PMI/AN (85/10/5) copolymerization product(20000K)

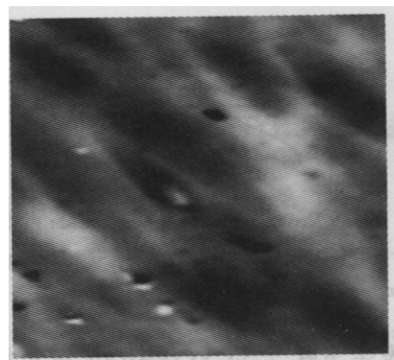


Fig. 7 TEM photo of VC/PMI/AN (80/10/10) copolymerization product(20000K)



Fig. 8 TEM photo of VC/PMI (80/20) copolymerization product(20000K)

上的变化决定了共混物耐热性能的提高.

## 4 耐热机理的提出

由以上分析可知,随着耐热改性剂用量增加,共混体系的形态结构发生变化(图6~图8),正是这种形态结构上的不同决定其耐热性能的变化(图1~图5).本文在以上形态与性能对应关系的基础上,提出了以下耐热机理.当耐热改性剂含量较低时,它分散在PVC基体树脂中,PVC连续相是主要承力相;当耐热改性剂用量增加,其体积分数( $\phi_2$ )达到一临界值(记为 $\phi_{2c}$ )时,耐热改性剂相也开始形成连续相结构,称为“刚性有效网架”,正是这种“刚性有效网架”成为主要支撑相,从而使共混物的耐热性能大幅度提高.这种双连续相的结构与互穿网络聚合物相似,因此对于耐热PVC材料提出如图9所示物理模型.网络1与网络2分别以各自的分子间作用力相结合,而不象互穿网络聚合物以共价键结合的网络那样界限分明.网络1与网络2之间部分相容,相区尺寸与 $\phi_2$ 有关.

共混物结构由单连续相过渡到双连续相,其

VC-PMI和VC-PMI-AN共聚物可视作PVC的耐热改性剂.可以看出,随着耐热改性剂用量增加,共混PVC的形态由单相连续过渡到双连续相结构,由于耐热改性剂的刚性结构,使得这种形态

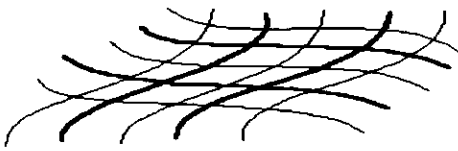


Fig. 9 Morphology model of heat resistant PVC  
— PVC (network 1); — Heat resistant agent (network 2)

性能会发生飞跃<sup>[5]</sup>.以 VC/PMI/AN 三元共聚产物的 VSP 测定结果为例(图 3).耐热改性剂的加入,一方面,其刚性链结构增加了 PVC 大分子链的内旋转阻力,另一方面,耐热改性剂中的羰基、腈基等强极性基团的存在也使 PVC 分子间的作用力增加,这两种因素均使 PVC 链段运动受阻,受阻程度随耐热改性剂含量(即耐热改性单体用量的增加)的增加而增大.

当耐热改性剂含量较低(AN 用量低)时,体系呈单相连续,以耐热性能差的 PVC 为连续相,耐热改性剂分散在基体树脂中,对提高 PVC 的耐热性能贡献不大,VSP 与 AN% 呈直线关系,其斜率较小;而随着 AN 用量增大,耐热改性剂含量增加,体系形成双连续相结构,耐热改性剂形成“刚

性有效网架”,为主要支撑骨架,大大限制了 PVC 分子链段的运动,使受力点(针入点)附近的蠕变变得困难,VSP 得以大大提高,VSP 与 AN% 仍呈直线关系,但其斜率增大了.两条直线的交点即为形成两相连续形态时 AN 的临界用量( $\phi_{2c}$ ),由图 3 可以看到此值约为 7%.这与其形态结构变化(图 6 和图 7)及 DMA 测试结果也比较相符.DMA 测试时,当 AN 用量为 5% 时,仅有一个  $\tan\delta$  峰;而当 AN 用量为 10% 时,出现了两个  $\tan\delta$  峰.

对 VC/PMI 二元共聚产物的 VSP(图 1)也表现出同样的现象.

耐热改性剂与基体树脂的相容性也是影响共混物性能的重要因素.在研究聚合物共混物的冲击强度时,曾有抗冲改性剂与基体聚合物之间的相容性要适宜的结论.同样,本文认为对耐热改性剂与基体树脂之间也有类似的要求,即如果耐热改性剂与基体树脂可完全相容,耐热改性剂不会形成“刚性有效网架”;若耐热改性剂与基体树脂之间相容性很差,则耐热改性剂或基体树脂的相区尺寸太大,结合力弱,不能起到提高基体树脂的耐热性能的作用.

## REFERENCES

- 1 Kambe H. *Polymer(Japan)*, 1968, 17(196): 650 ~ 655
- 2 Kambe H. *Heat Resistance of Polymer(Japan)*. Tokyo: Baifukan Co Ltd, 1970. 195 ~ 223
- 3 Du M(杜淼), Weng Z X(翁志学), Shan G R(单国荣), Huang Z M(黄志明), Pan Z R(潘祖仁). *Chem J Chinese University(高等学校化学学报)*, 1999, 20(2): 304 ~ 308
- 4 Du M(杜淼), Weng Z X(翁志学), Shan G R(单国荣), Huang Z M(黄志明), Pan Z R(潘祖仁). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3): 292 ~ 296
- 5 Wu P X(吴培熙), Zhang L C(张留成). *Modified Polymer Blends(聚合物共混改性)*. Beijing(北京): Light Ind Press(中国轻工业出版社), 1996. 63 ~ 108

## HEAT RESISTANCE MECHANISM OF HEAT RESISTANT POLYVINYL CHLORIDE

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

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

**Abstract** The heat resistant properties of polyvinyl chloride (PVC) are very poor, so that PVC resin can not be used in many cases. In order to enhance the heat resistant properties of PVC, *N*-phenyl maleimide (PMI) and/or acrylonitrile (AN) monomer units were introduced into the PVC chain to prepare heat resistant VC-PMI copolymer and VC-PMI-AN terpolymer by suspension polymerization. The Vicat softening point (VSP), glass transition temperature ( $T_g$ ), dynamical mechanical behavior and morphological structure of heat resistant VC-PMI copolymer and VC-PMI-AN terpolymer were studied in detail. The results showed that the VSP and  $T_g$  of the heat resistant PVC increased with the content of PMI or AN. When the content of the heat resistant monomer units was high than a critical value, the increasing rate of the heat resistant properties was changed, two  $\tan\delta$  peaks appeared, and a dual phase continuity structure, named as “stiff chain frame work”, was formed. On the basis of these experimental phenomena, a new concept that the “stiff chain frame network” can increase the heat resistant properties of the heat resistant PVC was presented. A heat resistant mechanism was discussed and its physical model was proposed also. The results of dynamic mechanical analysis revealed that the polymers had only one  $\tan\delta$  peak in most cases, however, two  $\tan\delta$  peaks appeared with increasing of the content of AN. The miscibility of the heat resistant agent (VC-PMI copolymer or VC-PMI-AN terpolymer) and PVC will influence the formation of the “stiff chain frame network”.

**Key words** Heat resistant PVC, Heat resistance mechanism, Stiff chain frame network, Miscibility