

研究简报

聚氯乙烯/ α -甲基苯乙烯-丙烯腈共混体系
的相容性和性能研究熊 雷, 邓志伟, 陈光顺^{*}, 郭少云

(高分子材料与工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要:选用腈基含量为 30% 的 α -甲基苯乙烯-丙烯腈(α -MSAN)作为聚氯乙烯(PVC)的耐热改性剂,通过熔融共混制备了 PVC/ α -MSAN 共混材料。通过 SEM、DSC、DMA 及透光率测试等手段系统研究了 α -MSAN 的含量对 PVC/ α -MSAN 共混体系相容性的影响,发现在高达 60%(wt) 的 α -MSAN 的含量范围内它们具有良好的相容性,并从分子结构上解释了其相容性良好的原因;随 α -MSAN 含量增加,共混体系的维卡软化温度(VST)和拉伸强度上升,冲击强度下降; α -MSAN 的引入会导致共混体系及 PVC 静态热稳定时间下降,共混体系的颜色加深。同时分析了 α -MSAN 对共混体系耐热性能、热稳定性和力学性能产生影响的机理。

关键词: 聚氯乙烯; α -甲基苯乙烯-丙烯腈; 相容性; 维卡软化温度

普通 PVC 制品的维卡软化温度只有 75~80℃,这在很大程度上限制了其应用。随着 PVC 化学建材的发展,建筑节能用隔热型材、高压电力套管、汽车用密封型材等耐热 PVC 材料的市场需求很大。通常提高 PVC 耐热性的方法主要有:交联、共混、卤化、共聚等,其中采用耐热树脂与 PVC 共混制得 PVC 耐热合金是一条简捷有效的途径。

因为 α -MSAN 分子链中含有苯环和极性的腈基(-CN),并且 α -MSAN 中的甲基具有空间位阻效应,能限制苯环的运动,总的结果是 α -MSAN 分子链呈刚性,其玻璃化温度较高^[1]。很多文献报道了 α -MSAN 与 PVC 具有良好的相容性,并且 α -MSAN 中的腈基含量在相当宽的范围内都不影响它与 PVC 的相容性。PVC 与 α -MSAN 分子间主要存在两种相互作用力:一种是 PVC 的 α 氢与 α -MSAN 中腈基之间的氢键作用,另一种是苯环与 PVC 中氯基的相互作用。同时,苯环的存在对氢键作用的形成也有一定的促进作用。因此 α -MSAN 应该是 PVC 优良的耐热改性剂。

本文选用腈基含量为 30% 的 α -MSAN,通过熔融共混制备了 PVC/ α -MSAN 共混材料,研究了 α -MSAN 含量对共混体系相容性的影响,并对共混材料的耐热性能、热稳定性和力学性能进行了研究,探讨了 α -MSAN 对 PVC/ α -MSAN 共混体系耐热性能、热稳定性和力学性能产生影响的原因及机理。

1 实验部分

1.1 原料 PVC,SG-8 四川金路树脂有限公司;硬脂酸,市售;复合铅盐,雁荡山牌(FZ-101),温州天盛塑料助剂有限公司; α -MSAN(AN30%),NR188,宜兴市丽莱化工有限公司。

1.2 测试与表征

1.2.1 样品制备 将 PVC、复合铅盐、硬脂酸及 α -MSAN 按一定比例混合均匀,在双辊上于 165℃ 开炼 8 min,于 180℃ 下在平板硫化机上模压成 1 mm 及 4 mm 的片材。

1.2.2 力学性能测试 按 GB/T 16421-1996 标准在 Instron 4302 型万能材料试验机上测试材料的拉伸性

基金项目: 国家高技术研究发展项目计划(863 计划)(2006AA03Z542),国家科技支撑计划(2007BAE10B02);

作者简介: 陈光顺,副教授,主要从事高分子化学、高分子材料加工和复合改性研究, <http://www.cn>

*** 通讯联系人,** Email: cgs@scu.edu.cn.

能。按 GB/T1843-1996 标准在 XJ-40A 冲击实验机上测试材料的冲击性能。拉伸速度为 10 mm/min。每组试样测试 6 个样条,测试结果取其平均值。

1.2.3 示差扫描量热分析(DSC) 采用 TA Q20 型仪器对样品进行 DSC 分析。升温速率:10℃/min,温度范围:20~150℃。升温至 150℃后快速冷却至室温,根据第二次升温曲线得到样品的 T_g 值。根据测试的 PVC 和 α -MSAN 的 T_g 值(81.3℃和 127℃),采用混合原则($T_{g\text{mix}} = T_{ga} \times x_a + T_{gb} \times x_b$)进行理论计算,得到共混物 T_g 的计算值(其中 $T_{g\text{mix}}$ 、 T_{ga} 、 T_{gb} 分别为共混物、组分 a、组分 b 的玻璃化温度, x_a 、 x_b 分别为组分 a、组分 b 的重量百分比)。

1.2.4 SEM 观察 将样品在液氮下冷却脆断,断面表面经真空镀金处理,采用日本 Hitachi 公司的 X-650 扫描电子显微镜观察样品形貌。

1.2.5 维卡软化温度测试 采用 HDV 型维卡软化温度测试仪按 GB/T 1633-2000 标准进行测试。升温速率为 120℃/h,载荷为 5 kg。

1.2.6 静态稳定时间测试 按标准 GB2917-82 的刚果红实验进行。动态稳定测试:将干粉料在双辊上于 170℃混炼 15 min 并压成薄片,用 WSD-Ⅲ型全自动白度仪测定黄色指数。

1.2.7 动态力学分析 用 DMA983 型动态热机械分析仪,采用单悬臂、温度扫描模式,升温速率为 3℃/min,扫描频率为 1 Hz,温度范围为 20~150℃,样品尺寸为 50×10×4 mm³。

1.2.8 透光率测试:用 1 mm 薄片样,在 721 型分光光度计上采用 700 nm 光进行测试。

2 结果与讨论

2.1 共混物相容性分析

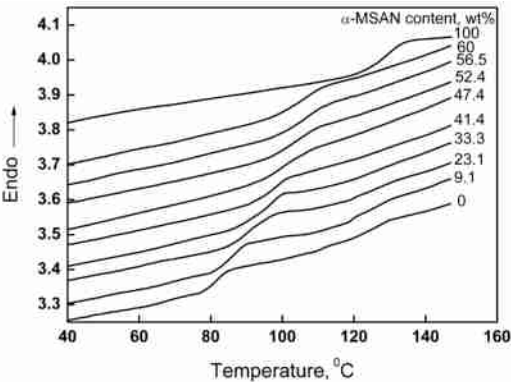


图 1 PVC、 α -MSAN 及 PVC/ α -MSAN 共混体系的 DSC 曲线

Figure 1 DSC curves of PVC, α -MSAN and different PVC/ α -MSAN blends

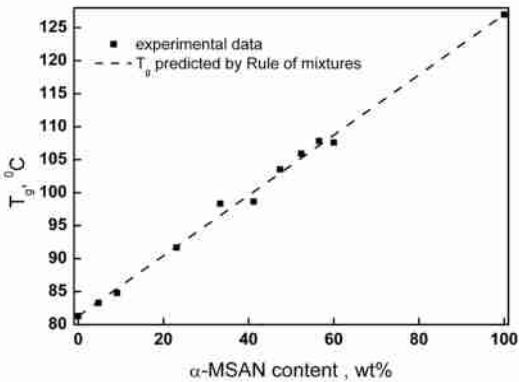


图 2 PVC/ α -MSAN 共混体系 T_g 的测试值与计算值的比较图

Figure 2 The contrast between the measured T_g values and the calculated T_g values

共混物组分间的相容性是影响共混物性能的重要因素。从 DSC 结果(见图 1)可以明显看出:在所研究的 α -MSAN 含量范围内,PVC/ α -MSAN 共混体系始终仅显现为一个玻璃化转变温度,说明了 PVC 与 α -MSAN 具有良好的相容性。图 2 列出了 T_g 的测试值与混合理论计算值的比较,可以看出测试值与混合原则计算值吻合,这也意味着 PVC 与 α -MSAN 在实验范围内可能是完全相容的。动态力学测试结果(见图 3)显示:随着 α -MSAN 含量的增加,PVC/ α -MSAN 共混物的动态力学损耗($\tan \delta$)始终为单峰,只是峰的位置逐渐向高温方向移动。共混物的透光率测试结果(见图 4)显示:随着 α -MSAN 含量的增加,共混物的透光率上升。从 PVC 及 PVC/ α -MSAN 共混物的电镜观察可以看出(见图 5):PVC 照片中含有未凝胶化的 PVC 颗粒,在 α -MSAN 含量较低时,共混物相结构与 PVC 相似,未凝胶化的 PVC 颗粒还清晰可见,随着 α -MSAN 含量增加,未凝胶化的 PVC 颗粒减少直至几乎看不见;同时可以知道,在实验范围内,随 α -MSAN

的加入,共混物没有出现两相结构或相分离现象,共混物表现为均相,证明共混物中 PVC 与 α -MSAN 是完全相容的。

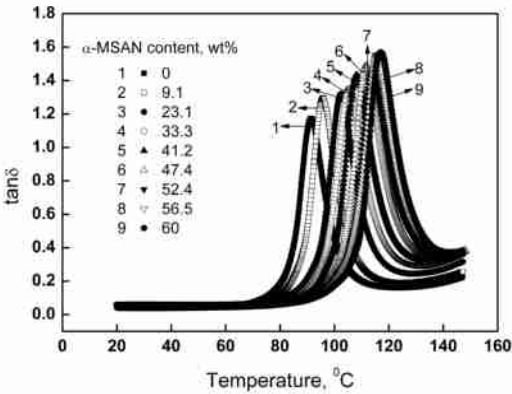


图 3 α -MSAN 含量对 PVC/ α -MSAN 共混体系 $\tan \delta$ 的影响

Figure 3 The effects of α -MSAN on the $\tan \delta$ of PVC/ α -MSAN blends

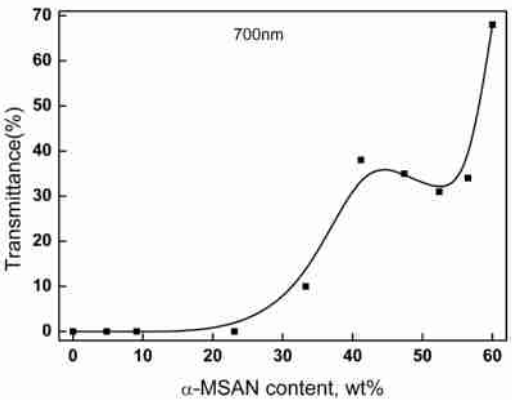


图 4 α -MSAN 含量对 PVC/ α -MSAN 共混透光率的影响

Figure 4 The effects of α -MSAN on the transmittance of PVC/ α -MSAN blends

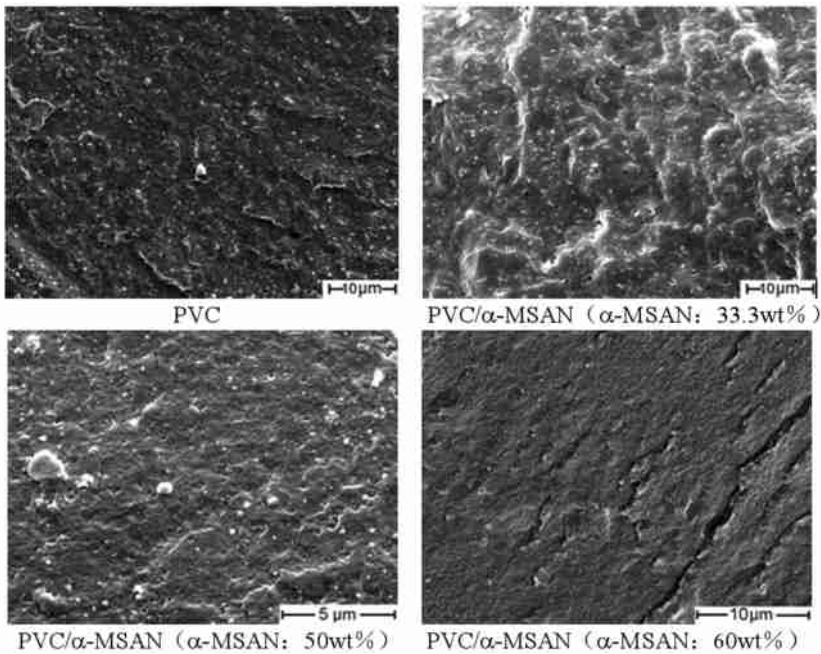


图 5 PVC 和 PVC/ α -MSAN 共混物的 SEM 照片

Figure 5 SEM images of PVC and PVC/ α -MSAN blends

SEM、DSC、动力学和透光率测试结果都充分说明了 PVC 与 α -MSAN 是完全相容的。这是由于 α -MSAN 分子链中甲基对苯环的位阻效应,使得 α -MSAN 共聚物分子链刚性增加,从而使得极性腈基的自结合作用减弱,而更容易与 PVC 分子链发生相互作用;同时 PVC 分子链上的 α 氢能与 α -MSAN 分子链上的腈基产生较强的相互作用,使得 α -MSAN 和 PVC 能相容。同时从图 3 可以看出:随 α -MSAN 含量的增加, $\tan \delta$ 峰对应的温度及峰高都单调上升,这是因为 α -MSAN 分子链刚性较强,移动困难,并与 PVC 分子链相互作用强,因此随 α -MSAN 含量的增加,共混体系分子链的运动能力下降,共混物的损耗峰在更高的温度出现,且损耗强度变大。在 α -MSAN 含量较低时,由于铅盐稳定剂的影响,共混物透光率较低,随 α -MSAN 含量增加,共混体系中铅盐的含量降低,其对共混体系透过率的影响减弱,同时因为 α -MSAN 与 PVC 相容性良好,没有产生分相现象,使共混体系透光率上升。随 α -MSAN 含量增加,共混体系中未凝胶化的 PVC

颗粒减少直至消失,一方面是因为 α -MSAN 与 PVC 相互作用较强,有利于 PVC 颗粒的塑化,另一方面也是 α -MSAN 加入后,PVC 浓度降低所造成的。

2.2 共混物的热性能分析

图 5 中列出了不同 α -MSAN 含量的共混体系的维卡软化温度和对应的 T_g ,可以看出:随着 α -MSAN 含量的增加,PVC/ α -MSAN 共混体系的维卡软化温度和 T_g 几乎呈线性上升,说明 α -MSAN 的引入能明显改善 PVC 的耐热性能,能有效提高 PVC 使用温度。由于维卡软化温度测试的是样品受热产生一定变形时的温度,而 T_g 测试的是样品热焓发生突变时的温度,同时它们测试时采用的升温速率不同,维卡软化温度测试对应的升温速率是 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,而 T_g 测试的升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,因此共混体系的维卡软化温度和 T_g 的值并不相同,并且直线对应的斜率也有明显差别。

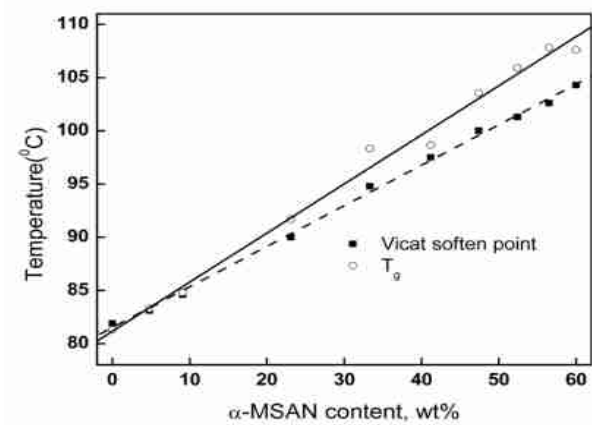


图 6 α -MSAN 含量对 PVC/ α -MSAN 共混体系维卡软化温度和 T_g 的影响

Figure 6 The effects of α -MSAN content on the VST and T_g of PVC/ α -MSAN blends

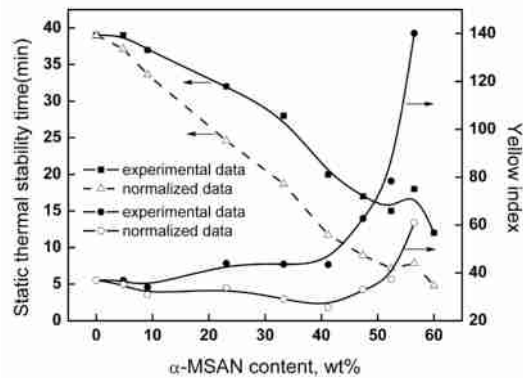


图 7 α -MSAN 含量对 PVC/ α -MSAN 共混体系热性能的影响

Figure 7 The effects of α -MSAN content on the thermal properties of PVC/ α -MSAN blends

除耐热性外,共混体系的热稳定性和制品的颜色也是共混体系热性能的重要指标(见图 7)。为了考察 α -MSAN 的加入对 PVC 分子本身热稳定性的影响,在图 7 中还列出了将共混体系归一化为 100%(wt) PVC 的静态稳定时间及黄色指数。可以看出:实测的共混体系的静态稳定时间以及规一化后 PVC 的静态稳定时间都随 α -MSAN 含量的增加而下降,说明 α -MSAN 的加入会导致共混体系及其中 PVC 热稳定性下降。在动态稳定测试中,将粉料先在双辊开炼 15 min,然后制成薄膜,观察其颜色变化,并测试其黄色指数。实验中发现:随 α -MSAN 含量增加,混炼后共混物颜色从乳白色 $\rightarrow$ 黄色 $\rightarrow$ 红色 $\rightarrow$ 红黑色逐渐变化, α -MSAN 含量为 56.5%(wt)的共混物完全呈红色,而 α -MSAN 含量为 60%(wt)的共混物在双辊上开炼 13 min 就已经降解。从图 7 中还可以看出:在 α -MSAN 含量为 33.3%(wt)以前,共混体系的黄色指数变化较小,当其含量大于 33.3%(wt)后,黄色指数明显上升。从归一化后 PVC 的黄色指数可以看出,其黄色指数在较宽的 α -MSAN 含量范围内都变化较小,只有 α -MSAN 含量为 56.5%(wt)时 PVC 的黄色指数才有明显升高,说明 α -MSAN 的引入并未导致 PVC 生成较多的有色基团。造成以上现象的原因是:PVC 分子链受到 α -MSAN 分子链的强烈相互作用,PVC 分子链脱 HCl 的活化能降低,使共混体系中 PVC 分子更容易释放 HCl;同时因为复合稳定剂的加入量是按 PVC 含量来决定的(100:4), α -MSAN 的加入会导致复合稳定剂的浓度下降,并且 α -MSAN 与复合稳定剂中的铅盐可能发生相互作用,总的结果是 α -MSAN 的加入会削弱稳定剂对 PVC 分子的热稳定效果。 α -MSAN 含量越高,以上作用越强,因此共混体系的静态稳定时间越短。尽管 PVC 分子在 α -MSAN 分子作用下会更容易脱 HCl,并生成有色基团,但生成的有色基团浓度并不大,主要是由于 α -MSAN 本身带有一定颜色,导致共混体系制品的颜色随 α -MSAN 含量增高而加深。

2.3 共混体系的力学性能

从图 8 中可以看出,随着 α -MSAN 含量的增加,共混体系冲击强度单调下降,拉伸强度则上升。这是因为 α -MSAN 分子链中含有苯环等刚性官能团,且 α -甲基对苯环具有空间位阻效应,使 α -MSAN 分子链旋转活化能增大,进一步增强了其分子链刚性;同时 α -MSAN 与 PVC 相容性好,分子间相互作用强, α -MSAN 的引入相当于给 PVC 分子链穿上了一层刚性外衣,使 PVC 分子的运动也变得困难,从而导致共混体系的刚性增加,因此共混体系的拉伸强度上升,冲击强度降低。

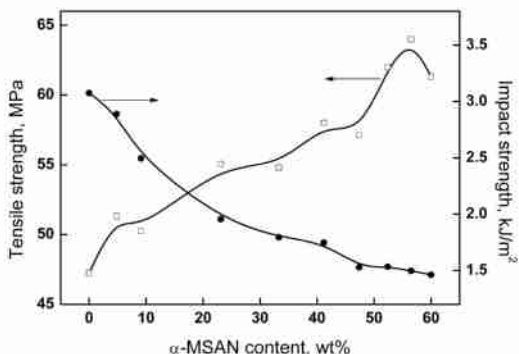


图 8 α -MSAN 含量对 PVC/ α -MSAN 共混体系力学性能的影响

Figure 8 The effects of α -MSAN content on the mechanical properties of PVC/ α -MSAN blends

3 结论

SEM、DSC、DMA 以及透光率测试结果表明:丙烯腈含量为 30% 的 α -MSAN 与 PVC 在实验范围的比例下都是相容的,PVC/ α -MSAN 共混体系的维卡软化温度、玻璃化转变温度都单调上升,说明 α -MSAN 的引入能有效提高 PVC 的使用温度,得到高耐热的 PVC 共混材料。热稳定性和力学性能测试表明:随着 α -MSAN 含量的增加,PVC/ α -MSAN 共混体系的拉伸强度单调增加,而静、动态热稳定性和冲击强度下降。 α -MSAN 对复合稳定剂的稀释作用以及复合稳定剂中的铅盐可能与 α -MSAN 发生相互作用,使稳定剂对 PVC 的热稳定效果降低是导致共混体系热稳定性下降的原因。 α -MSAN 本身的颜色效应是导致共混体系颜色随 α -MSAN 含量增加而加深的主要原因。

参考文献:

- [1] Moon H S, Choi W M, Kim M H, Park O O. J Appl Polym Sci, 2007, 104(1), 95~101.
- [2] Zhang L X, Sun S L, Ren L, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 108(5), 3016~3023.
- [3] Gan P P, Paul D R. Polymer, 1994, 35(7), 1487~1502.
- [4] Kim J H, Barlow J W, Paul D R. Polym Eng & Sci, 1989, 29(9), 581~585.
- [5] Kim J H, Barlow J W, Paul D R. J Polym Sci Pol Phys, 1989, 27(11), 2211~2227.

Studies on the Miscibility and Properties of PVC/ α -MSAN Blends

XIONG Lei, DENG Zhi-wei, CHEN Guang-shun, GUO Shao-yun

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In this paper, a kind of α -Methyl-styrene-acrylonitrile (α -MSAN) with 30% acrylonitrile (AN) content was used as a heat resistant modifier to prepare PVC/ α -MSAN blends. The miscibility of PVC/ α -MSAN blends was investigated by SEM, DSC, DMA and transmittance tests. It was found that α -MSAN is miscible with PVC even at 60% (wt) content of α -MSAN in these blends. The molecular structure of α -MSAN and the additional intermolecular interaction between α -hydrogen of PVC and AN of α -MSAN have accounted for the miscibility improvement of this blend system. For PVC/ α -MSAN blends, with an increase of α -MSAN content, the VST and tensile strength increase, the impact strength and thermal stability decrease. The mechanism of the effects of α -MSAN on the mechanical and thermal stable properties is proposed.

Key words: PVC; α -Methyl-styrene-acrylonitrile; Miscibility; Vicat soften temperature