

(9)

芳杂环树脂专栏

N-取代马来酰亚胺型高分子耐热改性剂的研究进展

单国荣 翁志学[✓] 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所 310027)

36-39
A

摘要 高分子材料的玻璃化温度是塑料在使用过程中的重要问题,用高分子耐热改性剂来提高其玻璃化温度是当前先进的改性方法。本文对 N-取代马来酰亚胺型高分子耐热改性剂的制备以及它与基体树脂共混的研究进展进行综述和分析,提出一些对制备耐热变形材料具有参考性的建议。

关键词 N-取代马来酰亚胺 高分子耐热改性剂 进展 塑料

1 引言

在 高分子科学领域中,通用高分子通过改性实现高品质化、工程化、功能化,得到性能优越的材料是当今高分子材料科学与工程发展的 大趋势。

共混改性具有以下一些特色:综合均衡各聚合物组分的性能,取长补短,消除各单一聚合物组分性能上的弱点,获得综合性能较为理想的聚合物材料;使用少量的某一聚合物可以作为另一聚合物的改性剂,改性效果显著;聚合物加工性能可以通过共混得以改善;聚合物共混可以满足一些特殊的需要,制备一系列具有崭新性能的新型聚合物材料。

高分子材料的软化,本质上是高分子链运动自由度的增加。耐热变形树脂(简称耐热树脂)的研究一直是开拓高分子材料应用领域的一个中心问题之一,它已经历了四个阶段:第一阶段是用定向聚合或超低温聚合的方法,使大分子链中的单元结构规整化,整个高分子链的运动受阻,从而提高耐热性能;第二阶段是将基体树脂与无机材料(玻璃纤维,无机填充料等)共混;第三阶段是将基体树脂氯化,主要集中在聚氯乙烯树脂方面;第

• 国家自然科学基金、浙江省自然科学基金资助

四阶段是将基体树脂与高分子耐热改性剂共混。

高分子耐热改性剂分别出现了 ABS、MBS、聚碳酸酯、尼龙等工程塑料;α-甲基苯乙烯型高分子耐热改性剂;马来酸酐型高分子耐热改性剂;以及 80 年代开始研究的马来酰亚胺型高分子耐热改性剂。马来酰亚胺型高分子耐热改性剂具有提高耐热性程度高,与各种热塑性树脂的相容性好、无毒、热稳定性好等优点,是 90 年代颇具代表性的一种能工业化大生产的耐热改性剂。本文特就其研究进展作一综述。

2 N-取代马来酰亚胺型耐热改性剂的制备

马来酰亚胺(MI)及其衍生物能进行自聚,其均聚物是一种耐热高分子,开始热失重温度 220~400℃,但加工困难(玻璃化温度一般大于 200℃),因此常常需要与别的单体共聚,然后作为通用塑料的耐热改性剂使用。

N-取代马来酰亚胺与氯乙烯(VCl)、丙烯酸酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、α-甲基苯乙烯(α-MeSt)、醋酸乙烯酯(VAc)、马来酸酐(MAn)等单体的共聚已早有报道^[1-3],但仅涉及共聚规律、竞聚

率等基础数据。有关于N-取代马来酰亚胺型耐热改性剂的研制工作,主要集中在N-苯基马来酰亚胺(PMI)和N-环己基马来酰亚胺(ChMI)方面。

2.1 N-苯基马来酰亚胺型耐热改性剂的制备

刚开始出现 PMI 与 St 共聚时,并不是以 PMI 直接与 St 共聚,而是用 MAn 与 St 共聚,然后再用苯胺与聚合物主链上的酐反应,脱水,形成苯基酰亚胺结构^[10]。而有关 PMI 与 St 共聚的研究^[11]表明:在 PMI 共聚体系中加入 α -MeSt,耐热效果明显,而且共聚转化率很高;合理地提出操作方法,如分段补加或连续滴加高活性单体,来控制共聚物的化学结构(共聚组成和序列结构);反应过程中,尤其在反应转化率较高时($\sim 80\%$),需要再一次升高温度,使残余单体进一步反应完全;共聚体系一般不采用二元(St-PMI)共聚,而需加入 MMA、AN 等进行三元、四元等多元共聚,其目的是在共聚物中引入这些单元能更好地改善共聚物的抗冲击性能,同时也使聚合体系极性增加,有利于 PMI 在 St 中的溶解。

从有关 VC 与 PMI 共聚情况^[12]分析发现:共聚体系可采用二元共聚,也可加入一些橡胶或 MMA 等单体进行三元共聚,以利于耐热性能和抗冲击性能的进一步提高;为有效地控制共聚物的化学结构(共聚组成和序列结构),针对 VC 共聚时高压操作的特性,采用 PMI 定时、定量分批加料或预先制备预聚体的方法来控制;用 PMI 分批加料的方法得到的 VC 转化率高于一次性投料。

日立化成工业公司^[13]还制备了 MMA-PMI 共聚物,引发剂为 0.4% 的过氧化十二酰,分子量调节剂为 0.2% 的月桂酰硫醇,在 60°C 反应 30min,65°C 下反应 5 小时,100°C 下反应 2 小时。该共聚物的玻璃化温度为 128°C(含 10% 的 PMI 结构),134°C(含 20% 的 PMI 结构)。

日本尤尼卡公司还制备了 VAc-PMI (100:3) 共聚物,引发剂为特丁基过氧化物,得到共聚物的维卡软化点为 61°C,而 PVAc 只有 57°C^[14]。

2.2 N-环己基马来酰亚胺型耐热改性剂的制备

ChMI 由于它在单体中溶解性好,得到的共聚物大部分是无色透明或白色粉沫,因此,ChMI 与 MMA、St、VC 的共聚均有研究。

从有关 St 与 ChMI 共聚情况^[15]发现:ChMI 与 St 等共聚具有 PMI 与 St 共聚的前三个特点;但是共聚体系也采用二元共聚,即只有 St 与 ChMI 共聚,这可能是 ChMI 对冲击性能也有改善,而且 ChMI 本身在 St 中溶解状况又很好的缘故;与 PMI 共聚物相比,ChMI 共聚物的黄度指数下降。

从有关 ChMI 与 VC 共聚情况^[16]发现:ChMI 与 VC 共聚可采用二元或三元共聚;耐热性能方面略差于 VC-PMI 共聚物,只是冲击性能、加工流动性有所改善;由于 ChMI 与 VC 的竞聚率差值比 VC 与 PMI 的小得多,因此在共聚时一般不采用分步投料的方法,但从化学结构控制的角度来看,有待于进一步地对分步投料进行研究。

由于 ChMI 的共聚物黄度指数低,因此常与 MMA 共聚,用来制造透明材料,该树脂的耐热性能和透光性能较好^[17]。

2.3 其它 N-取代马来酰亚胺型耐热改性剂的制备

相田博等人^[18]分别对马来酸酐、马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺与 α -甲基苯乙烯的共聚合和共聚物的热分解机理进行了探讨,认为从马来酸酐到 N-乙基马来酰亚胺,其立体位阻变大,异种单体间的断裂能垒加大,N-乙基马来酰亚胺共聚物的耐热性能最好。

90 年代以后发表的文献基本上都对共聚物的玻璃化转变点和热失重行为进行了研

究。Z. Janovic 等人^[19]对苯乙烯与 N-(4-溴苯基)马来酰亚胺共聚物的热失重和玻璃化转变温度进行研究, 由于该体系属于交替共聚, 因此不管两种单体的投料比如何变化, 该聚合物热失重起始温度均大于 300°C, 玻璃化温度大于 210°C。T. Oishi 等人^[20]也分别制备了苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯与 N-(4-羧基苯基)马来酰亚胺共聚物, 苯乙烯共聚物的熔点高达 258~298°C, 而甲基丙烯酸甲酯共聚物的熔点也可达 199~248°C。Z. Janovic 等人^[21]也对 N-(2,4,6-三溴苯基)马来酰亚胺与甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯的共聚物研究发现, 随着共聚物中马来酰亚胺衍生物的增加, 共聚物的玻璃化温度上升很快 (含 5.1% 时玻璃化温度为 192.6°C, 而含 55.6% 时玻璃化温度为 277.1°C), 这种共聚体系对耐热改性剂的系列化很有用。

α -甲基苯乙烯本身不能自聚, 但其共聚物却是很好的耐热材料。D. Fies 等人^[22]分别对 α -甲基苯乙烯与 N-甲基马来酰亚胺和 N-苯基马来酰亚胺共聚物的玻璃化温度进行研究, 发现当摩尔比为 1:1 时, 共聚物的玻璃化温度分别为 127°C 和 245°C。高濑岩等人^[23~24]也分别对 α -甲基苯乙烯与 N-苯基马来酰亚胺和 N-(4-氯苯基)马来酰亚胺共聚物的热性能进行分析, 这两种共聚物的玻璃化温度都接近 270°C (共聚组成约为 1:1)。

其它 MI 及其衍生物也可与 St、VO、MMA、IB 等单体共聚, 得到性能良好的耐热共聚物^[25]。

3 N-取代马来酰亚胺型耐热改性剂与基体树脂的共混

N-取代马来酰亚胺型耐热改性剂主要与氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等单体为主的聚合物或共聚物共混, 对基体树脂的热变形温度改进较大。

80 年代中期开始出现 PVC 树脂与 MI

及其衍生物耐热改性剂共混的研究工作。研究结果^[26]表明, 用 MI 及其衍生物型耐热改性剂改性的 PVC 树脂耐热性能良好, 维卡软化点基本上超过 100°C; 耐热 PVC 树脂由于加入部分的 MMA, 使得树脂的透光性能较好, 加入各种成份改性剂后的树脂白度也大大提高, 树脂的加工流动性能也得到较大改善。

CPVO 是耐热性很好的树脂, 其热稳定性、冲击和加工流动性差等缺陷也可用与 MI 及其衍生物耐热改性剂共混来克服。研究结果^[27]再次表明, 经共混改性后, CPVO 的耐热性能和冲击强度得到改善。在共混过程中: 须加入橡胶类冲击改性剂, 或者直接将 MMA、St 等与 PMI、ChMI 共聚, 得到耐热、抗冲兼备的改性剂, 使共混耐热 CPVO 树脂的性能更佳。

从 80 年代初, 日本各大公司就对 MI 类耐热改性剂与 PS 的共混改性非常感兴趣, 从其发展过程^[28]可归纳出以下一些结论: 不采用 PS, 而采用 ABS、MBS、AS 与耐热改性剂共混, 这可能进一步改进两相相容性, 提高共混树脂的冲击性能; 耐热改性剂中一般采用 ChMI 和 PMI, 且含量占耐热改性剂的 20~30%; 引入 MMA 或 AN 的三元耐热改性剂比 St/N-取代马来酰亚胺二元耐热改性剂的效果更好, MMA 或 AN 等的加入, 一方面增加体系的极性, 使 N-取代马来酰亚胺更易溶于 St 中, 另一方面又能改善与基体树脂的相容性, 提高冲击性能。

至于 PMMA 也有用 50% 的 ChMI-甲基丙烯酸丁酯-MMA 共聚物进行共混改性, 共混材料的热变形温度达 100°C, Izod 冲击强度为 0.9KJ/m^[29]。

上述共混体系中所涉及到的耐热改性剂基本上是 PMI 及 ChMI 的共聚物等。日本油脂化学公司^[30]对六种马来酰亚胺衍生物 (N-苯基马来酰亚胺, N-环己基马来酰亚胺, N-十二烷基马来酰亚胺, N-苄基马来酰亚胺, N-乙基马来酰亚胺, N-邻氯苯基马来酰

亚胺)的共聚物与PVO进行共混比较,结果表明其它马来酰亚胺衍生物的共聚物也可起耐热改性剂的作用,改性效果与N-取代基的结构关系很大。

4 结束语

用共聚法制备N-取代马来酰亚胺型高分子耐热改性剂效果好,它与基体树脂的共混,明显改善材料的耐热性能。用N-取代马来酰亚胺耐热改性剂与乙烯基单体树脂共混是改进高分子通用塑料的好方法和发展趋势,尤其以N-苯基马来酰亚胺和N-环己基马来酰亚胺为主的高分子耐热改性剂最具发展前途,因此可以说,N-取代马来酰亚胺耐热改性剂是当今耐热改性剂中比较先进的一种耐热改性剂。

参考文献

- [1] 大冢三千夫,松冈公明等,工业化学杂志(日) 1969,72(11),2505
- [2] 大冢三千夫,松冈公明等,工业化学杂志(日) 1970,73(5),1062
- [3] 相田博,木村政春等,高分子化学(日) 1971,28(312),354
- [4] 相田博,伊香和夫等,高分子化学(日) 1972,29(329),643
- [5] Barrales-Rienda J M, Gonzalez De La Campa J T, et al. J. Macromol. Sci. Chem. 1977, A11(2), 267
- [6] Patel J D and Patel M R. J. Macromol. Sci.-Chem. 1983, A19(6), 801
- [7] Patel J D and Patel M R. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983, 21, 3027
- [8] Kumar A. J. Macromol. Sci.-Chem. 1987, A24(6), 711
- [9] Elisabee M Z, Sabaa M W, et al. J. Macromol. Sci.-Chem. 1987, A24(10), 1207
- [10] 比利时专利,891373(1982)
- [11] 日本公开特许公报,昭61-162507,平03-74365,平05-5015
- [12] 日本公开特许公报,平02-38407,平02-229811
- [13] 日本公开特许公报,平02-29405
- [14] U S Pat. Appl., 5143960
- [15] 日本公开特许公报,平02-29404,平03-255108
- [16] 日本公开特许公报,平02-142843,平02-269108
- [17] 日本公开特许公报,平03-188111,平04-72302
- [18] 相田博,漆崎美智远等,高分子论文集(日) 1988,45(4),333
- [19] Janovic Z, Matusinovic T T, et al. J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 1992, A29(9), 801
- [20] Oishi T, Iwabara M, et al. Polym. J. 1991, 23(12), 1409
- [21] Janovic Z, Matusinovic T T, et al. Makromol. Chem. 1993, 194, 1915
- [22] Fles D, Vukovic R, et al. J. Macromol. Sci.-Chem. 1990, A27(13/14), 1621
- [23] 高濂岩,河津和幸等,高分子论文集(日) 1990, 47(7), 569
- [24] 高濂岩,三田村博等,高分子论文集(日) 1990, 47(8), 683
- [25] 日本公开特许公报,平02-167322,平05-117334
- [26] 日本公开特许公报,平02-208344,平03-39347
- [27] 日本公开特许公报,平03-182536,平04-145148
- [28] 日本公开特许公报,平02-135254,平05-132597
- [29] 日本公开特许公报,平05-86252
- [30] 日本公开特许公报,平01-131269