

国产聚苯醚合金改性的研究

钱 丹 苑会林

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要 研究了国产聚苯醚(PPO)与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)合金的工程化,探讨了PPO含量与PPO/HIPS合金拉伸强度、弯曲强度、冲击强度的关系;研究发现(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)共聚物(SEBS)对此合金具有增韧效果,并研究了抗氧剂1010对PPO/HIPS合金性能的影响。

关键词 国产聚苯醚 高抗冲聚苯乙烯 合金 改性

聚苯醚(PPO)的分子结构决定了该种工程塑料具有良好的热力学性能,它可在-160~190℃范围内连续工作,高温下热蠕变性是所有热塑性工程塑料中最优异的。PPO在较宽的温度范围内均能保持良好的力学性能、电性能、耐热性、阻燃性及化学稳定性等^[1]。但是纯PPO存在一个致命的弱点即熔体粘度高、加工成型性差,这影响了PPO的推广应用。所以真正得到工业应用的PPO其90%以上均为改性PPO。

PPO与聚苯乙烯(PS)均为非晶性聚合物,其相容性非常好,能在很宽的比例范围内共混形成合金,不同共混比的PPO/PS共混物均只有相应的一个玻璃化转变温度(T_g)^[2]。笔者将PPO与高抗冲PS(HIPS)共混,改进了PPO的加工流动性,使PPO得到了广泛的应用。

1 实验部分

1.1 原材料

PPO:白色粉末,特性粘度为38.29 dL/g和45.33 dL/g(两种),蓝星化工新材料股份有限公司芮城分公司;

HIPS:425,韩国锦湖石油化学株式会社;

(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)共聚物(SEBS):YH-602,中国石化巴陵石油化工有限责任公司;

抗氧剂:1010,北京化工二厂;

钛白粉:市售。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机:20、 $L/D=40$,昆山科信橡塑机械有限公司;

全液压四缸直锁两板式注塑机:JPH-120型,广东泓利机器有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5型,承德金建检测仪器有限公司;

电子拉力试验机:CMT4101型,深圳新三思计量技术有限公司。

1.3 试样制备

分别称量一定量的PPO、HIPS及抗冲改性剂SEBS、抗氧剂、钛白粉,加入搅拌机中进行共混搅拌,然后用双螺杆挤出机挤出造粒,在120℃的烘箱里烘干6h后用注塑机注塑成测试试样,再在150℃下退火,进行力学性能测试。

挤出工艺条件为:挤出温度250~300℃,螺杆转速240 r/min。

注射工艺条件为:注射温度250~330℃,注塑压力80 MPa,注射速率70 g/s;模具温度60~80℃。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-1992测试,测试温度23℃,拉伸速率10 mm/min;

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试,测试温度23℃,测试速率2 mm/min;

简支梁冲击强度按GB/T 1043-1993测试,测试温度23℃,试样尺寸为120 mm×15 mm×10 mm;

简支梁缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试,测试温度23℃,试样尺寸为120 mm×15 mm×10 mm,缺口深度为厚度的1/3。

2 结果与讨论

2.1 配方设计

表1列出PPO/HIPS合金试验配方。

表1 PPO/HIPS合金试验配方 质量份

PPO	HIPS	抗氧剂 1010
100	0	0.2
60	40	0.2
50	50	0.2
40	60	0.2
30	70	0.2

注:两种特性粘度的PPO都按此配方设计。

2.2 PPO 含量对合金拉伸强度的影响

图 1 示出 PPO 含量对 PPO/HIPS 合金拉伸强度的影响。由图 1 可以看出, 特性粘度为 38.29 dL/g 的 PPO(简称 ‘PPO-38’) 的含量大于 50 份即 HIPS 的含量小于 50 份时, HIPS 含量对 PPO/HIPS 合金拉伸强度的影响不大, 拉伸强度仅下降了 6%。这说明 PPO 主链的苯环结构在 PPO 含量大于 50 份时受聚烯烃柔性链的影响很小, 甚至可以忽略不计。因此用户在使用 PPO/HIPS 合金时, 应在重点顾及材料拉伸强度的条件下可以选用 PPO 含量为 50 份的合金, 从而可降低成本。

而特性粘度为 45.33 dL/g 的 PPO(简称 ‘PPO-45’) 含量对 PPO/HIPS 合金拉伸强度的影响趋势与 PPO-38 大致类似, 但由于 PPO-45 的粘度大于 PPO-38, 其分子间作用力较强, 因此 PPO-45 系列合金的拉伸强度大于 PPO-38。但只有在 PPO 含量为 50 ~ 60 份时合金的拉伸强度正好相反。

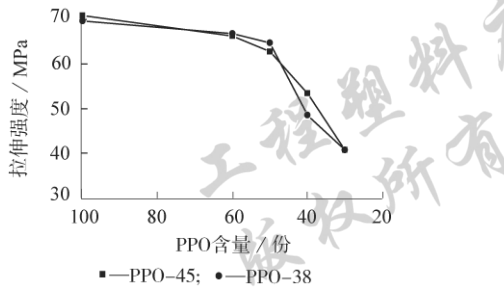


图 1 PPO 含量对合金拉伸强度的影响

2.2 PPO 含量对合金弯曲强度的影响

图 2 示出 PPO 含量对 PPO/HIPS 合金弯曲强度的影响。从图 2 可以看出, 在 PPO-38 含量大于 50 份时, HIPS 含量对合金弯曲强度的影响极其微小, 而当 PPO-38 含量小于 50 份时, PPO 主链上的苯环影响就远远小于聚烯烃柔性链的影响, 此时 PPO/HIPS 合金的弯曲强度随着 PPO 含量的减少而降低。实验得出 PPO-45 合金系列的弯曲强度变化趋势与 PPO-38 系列大致一样, 只是当 PPO 含量小于

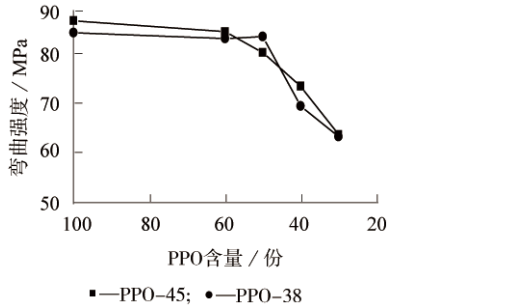


图 2 PPO 含量对合金弯曲强度的影响

60 份时, HIPS 含量对 PPO-45 合金弯曲强度的影响小于对 PPO-38 系列合金。

2.3 PPO 含量对合金冲击强度的影响

图 3 示出 PPO 含量对 PPO/HIPS 合金简支梁冲击强度的影响。从图 3 可以看出, 在 PPO 含量大于 60 份时, PPO/HIPS 合金的冲击强度随着 HIPS 含量的增加而略有提高。这是因为 HIPS 的主链中没有苯环, 其苯环在侧链上, 而 PPO 主链上有苯环, 则 HIPS 相对于 PPO 来说就是增韧剂, 只不过增韧效果并不是很好。因此 PPO/HIPS 合金的冲击强度随着 HIPS 含量的增加反而有所上升。后面将进一步讨论对此合金体系的增韧。

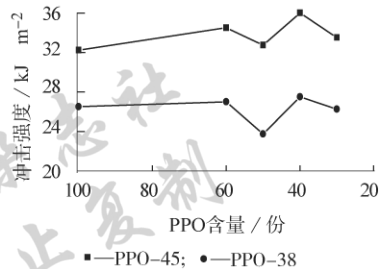


图 3 PPO 含量对合金简支梁冲击强度的影响

研究发现, 此合金的冲击断面不是很光滑, 断面细碎, 由此可以断定其为脆性断裂。PPO-45 含量对合金冲击强度的影响与 PPO-38 的趋势大致相同。因为 PPO-45 的分子间作用力较强, 因此其冲击强度大于 PPO-38 系列合金的冲击强度。

2.4 抗氧剂对合金力学性能的影响

表 2 列出抗氧剂对 PPO 力学性能的影响(PPO-38 为 100 份)。

表 2 抗氧剂对 PPO 力学性能的影响		
抗氧剂 含量/份	拉伸强度 /MPa	缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²
0	72.45	3.89
0.2	74.6	5.61

PPO 的耐候性和加工性能并不理想, 若采用高温加工, 则会使制品表面严重发黄, 性能下降。在氧存在的情况下, PPO 在加工及使用过程中都会被破坏。因此添加抗氧剂 1010 会使 PPO 加工和使用稳定, 保持其良好的外观及原有的冲击性能。但抗氧剂 1010 对 PPO 的氧化改善并不理想。因为抗氧剂 1010 的熔点为 110 ~125℃, 而 PPO 的加工温度一般都在 200℃ 以上, 因此抗氧剂 1010 并不适合改性 PPO。今后笔者将对 PPO 的耐候性和耐高温加工性进行研究。

2.5 SEBS 对合金的增韧效果

表 3、表 4 分别列出纯 PPO、未加入 SEBS 及加

入SEBS的PPO/HIPS合金配方及其力学性能。由表3、表4可知,加入抗冲改性剂SEBS后,PPO/HIPS合金的缺口冲击强度达到最大值,为32.28 kJ/m²。这是由于SEBS与HIPS、PPO的相容性很好,当材料受到外力作用时,SEBS作为弹性体在共混体系中能有效地引发银纹并阻止银纹扩展、吸收了冲击能,起到增韧的作用^[3]。

表3 纯PPO及两种PPO/HIPS合金配方 份

材 料	PPO	HIPS	SEBS	抗氧剂1010
纯PPO	100	0	0	0.2
未加入SEBS	50	50	0	0.2
加入SEBS	50	50	25	0.2

表4 纯PPO及两种PPO/HIPS合金的力学性能比较

材 料	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
纯PPO	71.25	11.3	8.96
未加入SEBS	39.95	43.7	8.93
加入SEBS	66.35	10.0	32.28

由表4可知,SEBS的加入使PPO/HIPS合金材料的韧性提高,但也给共混体系的拉伸强度特别是断裂伸长率带来了不利的影响^[4],这一结果符合一般弹性体增韧塑料的规律。

STUDY ON MODIFYING OF HOMEMADE PPO BY ALLOYING

Qian Dan, Yuan Huilin

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The alloy engineering of homemade polyphenylene oxide(PPO) and high impact polystyrene(HIPS) was studied. The relation of PPO content to tensile strength , flexural strength and impact strength of PPO/HIPS alloys was discussed. SEBS had some contribution on the toughness of the system. The effect of antioxidant on the properties of PPO was studied.

KEYWORDS homemade polyphenylene oxide, high impact polystyrene, alloy, modifying

德固赛上海研发中心扩建完成

2007年8月13日,德固赛上海研发中心二期落成典礼隆重举行。“以现在的上海研发中心为核心,德固赛在中国的研发体系由此扩展开来”。德固赛集团董事会副主席欧博翰(Oberholz) 博士在剪彩时说道。

德固赛(中国)投资有限公司总投资超过2200万欧元的上海研发中心,扩建后的总占地面积约25000 m²,不仅包括设施先进的研发实验室,可进行应用技术开发和售后服务支持,还新建了一座占地面积约1250 m²的用于聚合物制造工艺的四层厂房。

德固赛高性能聚合物业务部上海新技术中心座落于该研发中心。全新的研发中心大楼总建筑面积将近4000 m²。

此次新落成的技术中心配备有聚合物产品加工所需的所有关键设备,包括注射成型,管材挤出,薄膜挤出及共混设备。加工出的塑料样品可以在新中心的技术实验室里立即进行全面的性能测试,其中包括机械性能,电性能,流变性

3 结论

(1) 当PPO的含量大于50份时,HIPS含量对PPO/HIPS合金的拉伸强度和弯曲强度影响不大;当PPO的含量小于50份时,随着PPO含量的减少,合金的拉伸强度和弯曲强度明显下降。

(2) HIPS含量对PPO/HIPS合金的冲击强度无明显影响,即它对此体系的增韧效果不好。

(3) SEBS能很好地改善PPO/HIPS合金的韧性。

(4) 两种特性粘度的PPO对PPO/HIPS合金力学性能的影响趋势大致一样,粘度大的PPO因其分子间作用力大,所以其合金的力学性能要优于粘度小的PPO/HIPS合金。

参考文献

[1] 邢秋,张效礼,朱四来.改性聚苯醚(MPPO)工程塑料国内外发展现状[J].热固性树脂,2006,21(5):49-53.
[2] 钱知勉.当前工程塑料改性及加工的主要课题(Ⅱ)[J].上海塑料,2004(1):9-15.
[3] 胡洋,冯威,高瑜,等.聚苯醚合金的研究进展[J].中国塑料,1999,13(3):7-11.
[4] 武德珍.高强高韧PPO/PA6合金[D].北京:北京化工大学,2001.

能,热学性能,化学性能以及物理性能等。

贴近客户,向客户提供包括生产、技术支持、销售及市场支持等全方位服务,是高性能聚合物业务部在亚太地区的战略方针。

德固赛高性能聚合物业务部专注于生产高性能聚合物产品和针对客户需要定制的一系列产品和半成品,其主要产品包括尼龙12,尼龙612,聚醚醚酮,聚甲基丙烯酸酯酰胺等。该部门以德国马尔为总部,在达姆施塔特(德国),Witten(德国),Lenzing(奥地利),Magnolia(美国阿肯色州),姬路(日本)和长春(中国)等基地拥有超过一千多名员工,并且拥有以德国马尔、中国上海和美国帕西潘尼为中心的全球营销网络。

德固赛集团目前在中国拥有20多家子公司,在安丘、长春、大连、济宁、辽阳、南宁、青岛、日照、上海和营口建立了生产基地。2006年,德固赛在中国实现了4.6亿欧元的销售收入。
(孙安垣)