

聚苯醚改性的研究进展与应用

李爱英

常杰云

(江苏常熟理工学院,常熟 215500) (常州大学,常州 213164)

摘要 综述了高抗冲聚苯乙烯、玻璃纤维、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、聚丁二烯、尼龙6、低密度聚乙烯、环氧树脂、氰酸酯等对聚苯醚(PPE)材料的改性。介绍了聚苯醚改性后在电子、汽车、医疗设备、纺织机械等领域的应用。

关键词 聚苯醚 改性 研究进展 应用

聚苯醚(PPE)是一种性能优异的热塑性工程塑料,由于其具有如下优点^[1~8]:(1)优良的物理、力学性能。密度小、无毒,较高的力学强度,耐蠕变性能好,成型收缩率低;(2)优良的耐热性能。玻璃化转变温度(T_g) 在热塑性塑料中最高,约210℃,结晶度约50%,熔点约260℃,它可在160~190℃范围内连续工作,高温下的耐蠕变性是热塑性工程塑料中较为优异的;(3)优良的电性能。PPE分子结构中无强极性基团,电性能稳定,可在广泛的温度及频率范围内保持良好的电性能。其介电常数和介电损耗角正切是工程塑料中最小的,几乎不受温度、湿度及频率的影响;(4)难燃,有自熄性。其氧指数为29%,阻燃性良好;(5)优良的耐酸碱性、耐应力松弛和耐疲劳性能以及良好的尺寸稳定性,而高抗蠕变性能则是其最突出的特点,因此PPE特别适合制作承受长期载荷的工业用结构件^[9~10]。但PPE也有一些缺点,如耐溶剂性差、制品容易发生应力开裂、缺口冲击强度低等,另外一个致命的缺点是流动性差,成型加工困难,由于PPE分子链刚性较大,熔体黏度高,这影响了PPE的推广应用,而且作为一种工程塑料,其韧性偏低,也有待于冲击强度的提高,以及其他力学性能的提高。因此,为了克服这些缺点或赋予其新的性能,科研工作者对PPE进行了多种改性,主要有物理改性(共混、填充和增强等)和化学改性(如共聚、嵌段和接枝等)方法。

1 PPE的物理改性

(1) PS-HI、GF、SEBS改性PPE

北京化工大学郭雪娇等^[11]研究了高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)及玻璃纤维(GF)对PPE的共混改性,探讨了GF含量与改性PPE流动性能、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、冲击强度及热性能的关系;研究了偶联剂KH-550对PPE微观形态的影响及苯偶姻与PPE力学性能的关系。结果表明,添加质量分数为0.5%的苯偶姻后,不仅PPE的表面比未添加时光滑、颜色明亮,而且材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及热变形温度都有一定的提高;GF的加入使得MPPE(PPE与PS的共混物)的熔体流动速率(MFR)下降。

广州市合诚化学有限公司赵芸芳^[12]通过熔融挤出法制备了不同GF含量增强的PPE合金,并对复合材料的力学性能和热性能进行了研究。结果表明,弹性体苯乙烯-乙烯-

丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)与PPE/PS-HI合金制备的复合材料有着良好的相容性,加入SEBS可明显改善PPE合金的缺口冲击强度。此外,复合材料随着GF含量的增加,其力学性能和热变形温度都得到了明显的提高,达到与国外进口同类材料性能相当的水平。

北京化工大学汪晓东等^[13]采用熔融挤出法制备了PPE与SEBS及其与马来酸酐接枝共聚物(SEBS-g-MAH)的共混物。研究发现,PPE与SEBS有一个共同的 T_g ,两者共混可达到完全热力学相容;而PPE与SEBS-g-MAH存在两个 T_g ,其中一个为PPE相的 T_g ,另一个则远高于SEBS-g-MAH相的 T_g ,表明PPE与SEBS-g-MAH中的PS相达到部分相容。研究表明,对于PPE/SEBS共混物,由于分散相SEBS与被增韧基体热力学完全相容,无法通过两相界面作用有效地增韧SEBS;而部分相容的PPE/SEBS-g-MAH共混物显示了增韧剂与基体良好的两相相界面作用,其缺口冲击强度在SEBS-g-MAH质量分数为20%时达到1260 J/m。

(2) PB改性PPE

华东理工大学王海宾等^[14]研究了PPE与聚丁二烯(PB)共混体系的相容性及流变性能,GF增强复合材料的介电性能、力学性能、耐溶剂性和吸水率。结果表明,在PPE/PB共混物中加入增容剂,可以有效提高共混物的相容性,共混物的溶解温度宜控制在50~60℃;复合材料层压板具有优异的介电性能、较好的力学性能、良好的耐溶剂性能和低的吸水率。PPE/PB与GF之间具有良好的界面粘接性能。PPE的含量对共混体系的介电性能有一定的影响。随着PB的加入,复合材料的耐溶剂性能得到很大的改善。

金发科技股份有限公司郭建明等^[15]采用PB和PS-HI对PPE进行共混改性,研究了PB用量对PS-HI改性PPE材料的力学性能、加工性能和耐化学应力开裂性能的影响。结果表明,当PB质量分数为5%时,共混物的MFR和材料的耐化学应力开裂性提高了近一倍,刚性和耐热性能下降较小。

(3) PA6改性PPE

北京化工大学汪晓东等^[16]采用马来酸酐接枝乙烯-1-辛

烯塑料(POE-g-MAH)反应挤出增韧PPE/尼龙6(PA6)合金体系。结果表明,POE与PPE/PA6合金的相容性差,增韧效果不佳。POE-g-MAH通过其分子链上的MAH官能团与PPE/PA6分子链上的氨基反应,获得良好的界面粘接性和相容性,使合金的缺口冲击强度获得大幅提高,POE-g-MAH增韧PPE/PA6合金的韧性随MAH接枝率的增加而提高。通过与MAH的接枝,可显著提高POE与PPE/PA6合金的界面粘接性和在合金基体中的分散性,并明显减小POE粒子的直径。流变性能研究表明,由于在反应挤出过程中POE-g-MAH分子链上的酸酐官能团与PA6上的氨基发生化学反应,使POE-g-MAH增韧PPE/PA6合金的熔体黏度随POE-g-MAH的接枝率的增加而显著提高。

北京化工大学武德珍等^[17]通过双螺杆熔融反应挤出,获得了马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH),并将其与PPE、PA6共混,制备了PPE/PA6/EPDM三元共混合金。研究了弹性体EPDM-g-MAH中MAH用量以及EPDM-g-MAH用量对PPE/PA6共混体系力学性能和相态结构的影响。结果表明,EPDM-g-MAH中MAH的用量为1%~2%时,可显著改善EPDM与PPE/PA6共混体系的相容性,大大提高共混合金的韧性;在三元共混体系中,随着弹性体EPDM-g-MAH用量的增加,冲击强度和断裂伸长率提高,但拉伸强度降低。

北京化工大学冯威等^[18]研究了PPE-g-MAH对PPE/PA6/SEBS的共混体系的原位增容作用和SEBS对PPE/PA6的增韧作用。PPE/PA6/SEBS共混物的TEM结果表明,SEBS分散在PPE中,而PPE又分散在PA6基体中。TEM和SEM的结果均表明,PPE-g-MAH细化了分散相的相畴,增加了界面强度;冲击试验结果表明,PPE-g-MAH和SEBS的用量分别为20%~25%和10%~15%时,体系发生脆韧转变。

(4) PE-LD改性PPE

中国蓝星南通星辰合成材料有限公司袁文等^[19]研究了低密度聚乙烯(PE-LD)对PPE合金的力学性能、成型加工等方面的影响。研究发现,加入适量PE-LD明显改善了PPE合金的性能,体系的缺口冲击强度大幅提高,样条表面光滑,成型加工条件得到改善,且体系相容性良好。

2 PPE的化学改性

化学改性也是PPE改性的一个重要研究领域,主要在PPE端基和主链上通过化学方法对PPE改性。目前工业上广泛使用的封端方法是在乙酰化反应前进行酞偶反应,减少生成低分子的酞型产物。随着PPE合金的研究开发,发现可以通过在PPE端基引入带有反应活性的小分子化合物,如含有活泼卤原子或酰卤基团等,封端后的PPE作为PPE合金的增容剂。PPE既可以进行亲电取代又可以进行自由基反应,通常主链改性有多种,如进行溴代反应、磷酸酯化反应、乙炔化反应、胺交联反应、羧基化与磺化反应、硝基与氨基取代、硅取代、引入烯丙基基团等,可以在一定程度上增加PPE柔韧性、阻燃性、耐老化性、耐化学药品性、改善其溶解

性、提高力学性能等。

(1) EP改性PPE

聚烯烃对PPE进行改性,通常会大大降低PPE的耐热性和尺寸稳定性。后来又开发出用热固性环氧树脂(EP)改性PPE^[20]。利用多环氧化合物改性PPE,要求PPE的分子链具有胺烷基末端基或羟基末端基。GE公司首先利用IPN技术成功研制出PPE/EP^[21]互穿聚合物网络覆铜板产品,其商品牌号为GETEKTM。Yin Mengsong等^[22]研制出含有EP的可交联的PPE树脂,树脂组成物可以用来制作树脂涂层铜箔粘接剂、IC封装材料、粉末涂料,含增强材料的膜、纸、GF、无纺布和铜箔基材。

(2) 氰酸酯改性PPE

日本旭化成工业则采用马来酸酐在过氧化物存在下在挤出机中对PPE改性^[23]。首先合成三烯丙基氰脲酸酯(TAC)或三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)预聚物,然后用改性PPE和TAC或TAIC预聚物在甲苯中配成胶液,浸渍GF布,烘干并压制为覆铜板。该胶液的配制和上胶需要在70~80℃进行,层压温度为200℃。

(3) 主链上引入交联反应性基团

为充分发挥PPE优异的介电性能和耐热性,日本旭化成工业首先推出了热固性PPE^[24]。该热固性PPE是在PPE的分子主链上引入可进行交联反应的烯丙基。该固化物的 T_g 可提高至240℃以上,并且不溶于卤代烃和芳烃溶剂中。

北京化工大学张纪贵等^[25]以9-蒽甲醇为改性单体,通过与末端为酚羟基的超支化PPE发生Mitsunobu反应,制得了末端含蒽生色团的新型荧光超支化聚合物。热重分析(TGA)表明该聚合物具有良好的热稳定性,氮气和氧气环境下5%的热失重温度均约为257℃。在DMF溶液中,该聚合物的吸收光谱和发射光谱均表现出蒽单元的光谱特性,研究还发现,所得荧光超支化PPE在激发-发射过程中发生了分子内能量迁移或转移,表现出了典型的主客体发射体系的特性。

华侨大学材料科学与工程学院刘博等^[26]将制得的磺化聚苯醚(SPPE)加入PPE/PA6/MMT复合材料中,探讨SPPE对复合材料热性能和结晶性能的影响。结果表明,氯磺酸常温下能成功对PPE进行磺化;加入SPPE使复合材料的结晶温度和熔融温度呈现下降趋势,材料的热分解温度也有所降低。

3 PPE改性的研究展望与应用

由于PPE改性后具有优异的电性能、耐热性、尺寸稳定性、阻燃性、耐热水性以及均衡的力学性能和耐候性能,应用发展很快。在电子、汽车、办公自动化、医疗设备、纺织机械、航空航天军事方面用途广泛。

目前,改性PPE主要用于电视机、显示设备、复印机、摄像机、电器接插件和汽车工业等。尤其由于PPE树脂介电损耗低,常用来加工超高频电子元件。随着国内外通讯产业的迅猛发展,采用交联PPE生产印刷电路板非常普

遍^[27-31],国内用量更是呈几何级增加。

PPE/PA 合金是结晶和非结晶的非相容性合金,由于 PA 是连续相、PPE 是分散相,其在加工成型后性能获得很大改善,兼具两者优点。目前国外采用最新的相容和掺混技术制备的系列合金具有热变形温度高、尺寸稳定性、韧性、耐化学药品性和加工性能优异的特性。可以用于生产电子电器元件、家用电器、键盘、光盘、传真通讯、录像机等精密元件;另外适用于汽车制造,汽车的大型挡板、汽车装饰件、缓冲器、车身垂直塑料外板等各种护板护罩等;在化工行业中用于泵、阀门、高压容器等。PPE/PA 已经成为 PA 改性产品中非常成功的产品,用途和用量都在不断增加。

为了解决 PPE/PA 合金吸水性较大的问题而开发出 PPE/PBT 合金,该产品的物理、力学性能及制品尺寸在潮湿环境中仍保持稳定。美国 GE 公司开发的 GF 增强的 PPE/PBT 合金耐热性大于 200℃,现有 10%、20%、30% GF 增强产品,阻燃性能优异,适宜制作电器、电子设备的零部件。此外 PPE/PBT 的增容剂有乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-PS 共聚物、顺丁烯二酸酐-苯乙烯共聚物等。

由于聚苯硫醚(PPS)树脂结构为苯环与硫的交替连接,分子链的刚性及规整性大,具有良好力学性能和耐热性。日本 GE 塑料公司采用新的相容技术,开发出的 PPE/PPS 合金热变形温度大于 270℃,其耐溶剂性和耐洗涤性较好,韧性好,翘曲性小,可以满足电器、电子设备耐热、阻燃和表面安装等技术要求。

耐光性 PPE 树脂是重要的改性 PPE 品种,可以用于电子电气、汽车零件、机械零件等多种领域。将树脂加入阻燃剂后燃烧不流液滴,可用于绿色工程中,如精密仪表框架、二脉冲式电源电路、光盘显示器等的罩壳和支架。其最具发展前景的领域是用于合成显示器和发光二极管。发光二极管可以用于汽车、电子、通讯与光学系统内,是重要的高科技组件,目前中国已在大量使用耐光性改性 PPE 生产这种发光二极管。

山东道恩集团所属工程塑料研究中心研制出 PS-HI 改性的 MPPE 及增强 MPPE,性能达到或超过同类进口产品,解决了熔体流动性差、加工成型困难等技术难题。MPPE 的物理、力学及阻燃性能优异,相对密度低,尺寸稳定,在打印机、复印机、传真机、商用电脑等的壳体材料中大量使用。今后,随着 MPPE 应用技术的发展和社会环保意识的增强,其市场前景将更加广阔。

美国 GE 塑料公司推出一种新的 PPE 系列树脂,具有食品包装要求的平衡的刚性和韧性,适用于从冷藏箱到微波炉的宽温度使用范围。这种材料是 PPE 与 PS 的共混物,其定位是专门应用于食品等包装行业,性价比合理。用于制作各种食品容器、碟盘、盖和发泡包装。

比利时 Asahi Thermofil 公司开发出 PPE 和 PPS 合金 Xyron DG,大大拓宽了 PPE 共混料的应用范围。Xyron DG 具有更高的耐热性、刚性,并且可在高温下保持较高的强度、耐

化学药品性和尺寸稳定性,为阻燃性树脂,可用作投影仪部件,替代昂贵的液晶聚合物。DG20 是 20% GF 增强和无机填料填充品级,主要优点为高刚性,目前正在应用开发。DG61 是刚性最高的品级,GF 含量高达 60%,应用目标是替代金属制作汽车上的收音机部件。

改性 PPE 目前在全球消费量逐年增加,据不完全统计年均增长率高达 10% 以上。2001 年美国、西欧和日本仅用于汽车行业中的改性 PPE 量就达到 12 万 t 左右。消费集中领域是家用电器、汽车和办公自动化等领域,其中汽车领域是最有发展前景的行业。中国改性 PPE 消费量也逐年增加,国内许多企业为了满足国内市场的急需,有多家企业进行改性 PPE 的生产,另外每年仍需从国外进口 2 万多吨 PPE 和改性 PPE 以满足国内市场需求。随着中国汽车、电子、办公自动化工业的快速发展,其需求量将呈现极其快速增长速度。

参考文献

- [1] Yoshiyuki I, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(1): 158-161.
- [2] 钱知勉. *上海塑料*, 2004(1): 9-15.
- [3] 钱丹,等. *工程塑料应用*, 2007, 35(9): 21-23.
- [4] 邢秋,等. *热固性树脂*, 2006, 21(5): 49-53.
- [5] 王勇. *化工新型材料*, 2002, 30(12): 1-5.
- [6] 胡洋,等. *中国塑料*, 1999, 13(3): 7-11.
- [7] 张玉芳,等. *绝缘材料*, 2007, 40(4): 9-17.
- [8] Jayakannan M, et al. *European Polymer Journal*, 2004, 40: 1169-1175.
- [9] 蔡强. *中国石油和化工经济分析*, 2007(3): 34-35.
- [10] 钱伯章. *石油化工技术进展与市场分析*[M]. 北京: 石油工业出版社, 2007.
- [11] 郭雪娇,等. *工程塑料应用*, 2008, 36(9): 8-11.
- [12] 赵芸芳. *化学与黏合*, 2008, 30(4): 47-49.
- [13] 汪晓东,等. *北京化工大学学报*, 2001, 28(1): 33-36.
- [14] 王海宾,等. *塑料工业*, 2008, 36(2): 47-50.
- [15] 郭建明,等. *塑料工业*, 2009, 37(增刊): 7-9.
- [16] 汪晓东,等. *材料研究学报*, 2001(2): 193-199.
- [17] 武德珍,等. *高分子材料科学与工程*, 2006, 21(4): 126-129.
- [18] 冯威,等. *高分子材料科学与工程*, 2001, 16(6): 79-82.
- [19] 袁文,等. *塑料工业*, 2008, 36(9): 26-28.
- [20] Ooba M, et al. *Electric circuit substrate having resin insulating layer for high frequency*: JP, 03269910[P]. 1991-12-02.
- [21] Katanyoese T, et al. *A curable polyphenylene ether resin composition and a cured resin composition obtainable there from*: EP, 494722[P]. 1992-07-15.
- [22] Yin Mengsong, et al. *含有环氧的可交联的聚苯醚树脂的组成和制备*: 中国, 1385454A[P]. 2002-12-08.
- [23] Kamaoka T, et al. *Curable poly (penitence ether) compositions and composite materials and their cured products and laminates with improved dimensional stability chemical and heat resistance, and layer adhesion*: JP, 08239566[P]. 1996-09-17.
- [24] Yamamoto H, et al. *Poly (penitence ether)-based resin compo-*

- sition prepreg and laminate and the method therefore: JP, 11012456[P]. 1999-01-49.
- [25] 张纪贵,等.北京化工大学学报,2007,34(1): 24 - 29.
- [26] 刘博,等.化工新型材料,2009,37(9): 96 - 98.
- [27] 周文胜,等.工程塑料应用,2004,32(7): 71 - 74.

- [28] 刘拥君.上海化工,2002,27(23): 20 - 23.
- [29] 王结良,等.中国塑料,2004(1): 46 - 49.
- [30] 苏民社,等.绝缘材料,2003(2): 34 - 36.
- [31] Tracy J E, et al. Curable polyphenylene ether-thermo-setting resin in composition and process: US, 5834565[P]. 1998-11-10.

PROGRESS AND APPLICATION IN MODIFICATION OF PPE

Li Aiyang

(Jiangsu Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Chang Jieyun

(Changzhou University, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT The modification of PPE with PS-HI, GF, SEBS, PB, PA6, PE-LD, EP and CE was reviewed, and the application of the modified PPE in eletron, automobile, medical facilities, textile machinery was also introduced.

KEYWORDS PPE, modification, progress, application

天津石化中融指注塑新品试产成功

天津石化公司烯烃部与天津石化研究院联合开发的中融指注塑产品 PPH - M12 日前试产成功,294 t 产品质量全部达标。PPH - M12 产品具有刚性强、耐冲击性能优良、加工性能好等优点。天津石化首次在环管反应器中采用宽分布国产聚合催化剂,并改进了助剂配方,使产品各种性能得到大幅提升。注塑料 PPH - M12 与 T30S 相比性价比。该产品的批量生产既可优化聚丙烯的产品结构,满足市场需求,还能为企业带来良好收益。(中色)

工塑巨头纷纷扩大产能

近期,世界化工巨头们纷纷发表了其工程塑料业务在华扩能的声明:

2011 年 1 月 12 日,巴斯夫宣布,其浦东基地的工程塑料改性装置产能将在现有年 4.5 万 t 基础上新增 6.5 万 t。该扩建项目一期工程增产 3.9 万 t,预计 2013 年完工;二期工程增产 2.6 万 t,计划于 2015 年完成。该扩建项目耗资逾千万欧元,可提供 50 多个新岗位。届时,巴斯夫在华聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)工程塑料产能将达 11 万 t,占巴斯夫亚洲总产能的 50% 以上。负责巴斯夫亚太区工程塑料业务的集团高级副总裁欧达富表示:“巴斯夫致力于发展中国的工程塑料市场,将采取必要的战略措施来巩固市场地位,此次扩建再次表明了我们成为客户工程塑料首选供应商的决心。”

2011 年 1 月 7 日,阿科玛公司宣布,始建于 2007 年的阿科玛常熟氟聚合物 Kynar 聚偏氟乙烯(PVDF)工厂,将于 3 月投产。同时,阿科玛决定追加投资,加速常熟工厂二期建设进程,计划于 2012 年中期将常熟工厂产能提高 50%。此举表明,阿科玛将在欧洲、北美和亚洲同时拥有大规模的 PVDF 生产基地。阿科玛全球 PVDF 业务部总经理阿万·派荣表示:“亚洲是 Kynar PVDF 销售增长战略的重要地区,此次扩产将使阿科玛常熟工厂达到世界级规模,并能够为各应用领域内的亚洲客户提供全方位的本地服务,以进一步加强我

们在氟聚合物领域的领先地位。”

2010 年 12 月,拜耳材料科学公司宣布投资 10 亿欧元对其上海工厂的聚碳酸酯和 MDI 进行大规模扩能。扩能后,作为聚碳酸酯原材料的 MDI(二苯基甲烷二异氰酸酯)的年产能将增加一倍多达到 100 万 t,高性能聚碳酸酯年产能将达到 50 万 t。并将其聚碳酸酯业务的总部迁往上海,确保更进一步靠近快速发展的亚洲聚碳酸酯市场。拜耳材料科学 CEO Patrick Thomas 说道:“中国和整个亚洲地区经济的强势增长给我们带来了难得的发展机遇,我们希望充分把握这些机遇。对我们来说,在亚太地区建立起必要的产能以满足不断增长的本地需求是重要的战略步骤。”

这些消息的发布并不是个别企业的个体行为——扩大产能已经成为业内大企业的基本共识。这种共识所带来的将是一种巨人间的搏斗——大企业对行业份额的重新瓜分。虽然整个市场还未走到这一步,但这种可能性已经越来越明确。出现洗牌这种市场情况的必要条件是持续火爆或者巨变,可是似乎现在已经很少有人会赞成市场持续火爆的观点。也就是说,如果市场有所回落,企业的产能扩张不能得到有效释放,就有可能引发比预想更激烈的企业竞争。(工塑网)

德戴姆勒将和日本东丽合资建厂生产

碳纤维强化塑料

据报道,日本合成纤维制造商东丽(Toray)拟于今年 3 月和戴姆勒公司在德国埃斯林根共同投资约 82.5 万欧元,制造和销售碳纤维合成塑料(CFRP)。东丽、戴姆勒和其他投资方分别持股 50.1%、44.9%、5%。戴姆勒预定该工厂从 2012 年开始向其梅赛德斯-奔驰品牌车供应高技术轻质汽车部件,最初每年超过 1 万辆汽车使用碳纤维合成塑料,然后逐渐扩充至每年 2~3 万辆汽车使用。碳纤维合成塑料相比钢铝材料能够减轻车身重量,实现节约能源。2010 年,东丽和戴姆勒签署了共同开发碳纤维合成塑料的协议,现在新技术正式进入量产阶段。(中聚)