

聚苯醚共混体系的研究进展

李 宁 王汝敏 赵 瑾 顾军渭

(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要 根据近几年国内外聚苯醚共混体系的研究情况, 介绍聚苯醚与聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、热塑性弹性体等热塑性树脂及环氧树脂等热固性树脂共混体系的研究进展, 并对聚苯醚共混体系的发展前景进行了展望。

关键词 聚苯醚 热塑性树脂 热固性树脂 共混体系 进展

聚苯醚(PPO)是美国通用电器公司(GE)于20世纪60年代中期开发的热塑性树脂, 属五大通用工程塑料之一。PPO具有优良的物理力学性能、耐热性和电气绝缘性。它的吸湿性低, 强度高, 尺寸稳定性好, 高温下的耐蠕变是所有热塑性工程塑料中最优的。但是纯PPO树脂的玻璃化转变温度(T_g)高, 熔体流动性差, 需要在300℃高温加工, 限制了它的应用。为此, 人们采用了多种方法对PPO进行改性, 主要有物理(共混、填充、增强和微发泡等)和化学(共聚、嵌段和接枝等)改性两类方法。目前, 共混改性是PPO最重要的改性措施。共混改性PPO具有优异的综合性能, 被广泛用于汽车工业、电子电气、办公设备、精密器械、纺织器材等诸多领域^[1~3]。笔者就近几年国内外PPO与其它热塑性树脂及热固性树脂共混体系的研究进展作一综述。

1 PPO与热塑性树脂共混

1.1 PPO/聚苯乙烯(PS)共混体系

早在20世纪60年代美国GE公司就推出了PPO与PS的共混合金Noryl, 该合金具有优良的力学性能、耐热性、阻燃性及尺寸稳定性, 同时具有优异的成型加工性, 但是PPO/PS共混体系存在热变形温度低、耐油性和耐溶剂性差的缺点^[3]。

苯乙烯单体理论上可聚合成无规聚苯乙烯(aPS)、间规聚苯乙烯(sPS)、等规聚苯乙烯(iPS)3种。常见的通用PS主要就是aPs, 不能结晶, 耐热性能较差, 软化温度为80℃。而iPS和sPS由于规整度较高, 结晶性能好, 具有耐热性高、耐化学药品性好、密度小、湿度敏感性低等优点。PPO与sPS、iPS的共混体系也成为现今研究的热点^[4, 5]。

F. Picchioni等^[6]研究了(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)和(苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SEBS)与PPO/PS共混体系的相容性及它们的形态和降解温度。所有的共混体系都表现出单一的 T_g , PPO已完全溶于SBS和SEBS的链段中。他们发现反应时间对组分间相互作用的强度有轻微的不利影响, 而混合温度有着积极的影响。随着PPO含量的增加, 共混体系的热稳定性降低。SEBS由于具有较高的 T_g 和与PPO/PS更一致的形态, 它比SBS对PPO/PS有更好的增容效果。

当共混体系两组分分别为结晶性和非结晶性聚合物时, 共混体系的形态结构受共混组分相容性、配比、结晶组分结

晶度、结晶动力学因素、共混工艺条件等的影响^[1, 7]。

PPO与sPS的共混体系是一种刚性-刚性、半结晶共混体系。sPS是一种半结晶聚合物, 在一定条件下可形成束状形态结构, 而无定形的PPO可作为一种增韧剂, 分散于这种束状结构中, 从而使体系的韧性得到较大提高。

K. Dikshit等^[8]应用广角X射线衍射和差示扫描量热分析研究了sPS及PPO/sPS共混体系结晶的分子取向及多晶型行为。发现在相同的淬火条件下, PPO/sPS中的结晶相比sPS中的要规整得多。冷结晶PPO/sPS的结晶有序高于相同条件下sPS是由于中间相含量的减少。晶型取决于结晶温度、共混组分、分子取向度。不考虑分子取向, 在较高结晶温度下, 冷结晶sPS中仅有 α 晶体, 而在PPO/sPS中并存着 α' 、 α'' 、 β 3种晶型。

G. Dutt等^[9]研究了熔融混合PPO/sPS共混体系的加工条件对形态、极限拉伸性能、断裂模式的影响。用扫描电子显微镜观察发现共混体系有完整的球晶形成, 且随着结晶温度的升高粒度增加。在所有冷结晶共混体系的片层束上形成了一种网筛状结构, 其结构随结晶温度变化不大。随着结晶温度的不同, PPO/sPS(50/50)共混体系具有不同的拉伸性能和失效模式。在无定形域为0.6 μm 的试样中, 当拉伸加载时, 无定形椭圆晶被冷拉成纤维状, 具有极高的拉伸强度, 说明共混体系相间具有良好的界面粘接。可以通过改变组分和加工条件来控制无定形域的尺寸, 这个尺寸对于材料的力学性能非常重要。

E. M. Woo等^[10]发现了具有最高临界相容温度(UCST)行为的PPO与聚4-甲基苯乙烯(P4MS)的合金。指出由于P4MS苯环上的甲基导致了相行为的明显变化, PPO/P4MS在室温环境中是不相容体系, 而在较高温度下具有UCST行为而转变为一个可相容体系。

1.2 PPO/聚酰胺(PA)共混体系

PPO/PA共混体系的热变形温度、耐油性和耐溶剂性均优于PPO/PS共混体系。但PA与PPO的相容性较差, 所以必须使用增容剂来提高共混体系的性能。在实际应用中大多采用的是反应性增容剂, 通过与共混组分的官能团的相互反应, 生成嵌段或接枝共聚物, 从而实现增容作用^[11]。

Wu Dezhen 等^[12]分别采用马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-GMA)、马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)作增容剂对PPO/PA6共混体系进行增韧。当采用MAH接枝率为1.87%的EPDM-g-MAH作增容剂时,共混体系的悬臂梁缺口冲击强度为558 J/m;采用GMA接枝率为1.94%的EPDM-g-GMA作增容剂时,共混体系的悬臂梁缺口冲击强度为612 J/m。MAH与GMA的接枝提高了EPDM的极性,使其在两个极性的聚合物PPO和PA6中的相容性变好、分散性更好、粒子尺寸减小,得到较好的增韧效果。在PPO/PA6/SEBS-g-MAH体系中,SEBS-g-MAH形成了网状相畴,这种网状相畴可比粒子更有效地阻止裂纹增长。

唐成华^[13]应用(苯乙烯/GMA)共聚物(SG)增韧PPO/PA6共混体系。SG在PPO/PA6共混体系中的增容机理是通过在熔融共混过程中就地生成SG-g-PA6或PPO-g-SG-g-PA6接枝共聚物,从而增强PA6和PPO的相互作用,在两相界面之间起到类似乳化剂的作用,促进了PPO的分散及分散相的稳定。研究发现在PPO/PA6共混体系中加入SG后,材料的拉伸强度和断裂伸长均得到提高。综合效果最好的是PPO/PA6/SG质量比为40/60/10的共混体系,其拉伸强度、断裂伸长率都达到了最大值,而且试验数据的标准偏差也最小。

Wang Xiaodong 等^[14]通过熔融挤出用马来酸酐接枝的(乙烯/1-辛烯)共聚物(POE-g-MAH)增韧PPO/PA6共混体系。共混体系的悬臂梁冲击强度在MAH的接枝率为0.46%时达630 J/m,而加入未接枝的POE的共混体系的悬臂梁冲击强度仅为49 J/m。这可能与接枝后POE的极性增加和MAH与PA6的胺基反应在聚合物间产生链接有关。透射电子显微镜照片表明在PPO/PA6/POE-g-MAH共混体系中PPO为连续相,PA6和POE-g-MAH为分散相;随着POE上MAH接枝率的增加,POE-g-MAH粒子的尺寸明显减小。流变学研究指出由于MAH与PA6胺基的反应导致了熔体扭矩和粘度的增加,接枝率越高,扭矩和粘度越大。

1.3 PPO/聚酯共混体系

PPO与聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的性能具有一定的互补,二者共混体系的物理、力学性能不因吸水而变化,同时又具有PPO/PA共混体系的耐热性和抗冲击性^[3]。

H. A. M. Van Aert 等^[15]研究了PPO/PBT共混体系。PPO与PBT为不相容体系,且由此得到的共混体系的相形态经常不稳定。而对PPO选择性地官能化(如采用羟烷基、羧烷基、甲酯、氨基和t-BOC保护的氨基)形成多嵌段共聚物作增容剂,所得共混体系的相容性均好于未官能化PPO的体系。实验发现具有羧酸端基的PPO与PBT有较好的相容性。

C. Sadhan 等^[16]采用几种低分子量环氧树脂(EP)来改善PBT与PPO的相容性。双官能团的EP能分别与PBT和

PPO反应,从而起到增容剂的作用。红外光谱分析表明有PBT与EP共聚物生成,这种共聚物可与PPO反应,提高共混体系的相容性。共混体系的形态和退火后形态的稳定性依赖于EP的含量和种类。

1.4 PPO/热塑性弹性体共混体系

Wang Xiaodong 等^[17]采用SEBS和SEBS-g-MAH通过熔融挤出增韧PPO,探讨了它们的形态、力学性能和流变学性能。透射电子显微镜显示两种共混体系在SEBS或SEBS-g-MAH低浓度的情况下有“海-岛”结构,而在浓度足够高时为双连续结构。SEBS的渗流临界值高于SEBS-g-MAH。与SEBS-g-MAH共混后PPO的悬臂梁冲击强度得到极大提高,特别是在SEBS-g-MAH含量为20%时达到最大值1200 J/m。同时发现SEBS使PPO的熔融粘度升高,这可能是由于SEBS中E/B嵌段本身的缠结性所致;而加入SEBS-g-MAH后PPO的熔融粘度降低,这是由于SEBS-g-MAH的分子量较低和MAH接枝后降低了E/B嵌段的极性。

2 PPO与热固性树脂共混

PPO与热固性树脂的共混体系具有优良的电学性能,主要应用于覆铜板行业。目前研究较多的为PPO/EP共混体系。PPO与EP进行共混改性时,要求PPO的分子链带有能与环氧基团反应的末端基,如胺烷基或羟基末端基,以得到较好的相容性^[18]。

G. D. Merfeld 等^[18]测量了一系列PPO树脂与双酚A二缩水甘油醚EP(DGEBA)的相容性,探讨了PPO分子量、封端或接枝官能团、共混组分对相容性的影响。甲基封端和反丁烯二酸接枝的PPO由于具有较多的吸热作用,它们与DGEBA的相容性较低。PPO与DGEBA的相容效果对分散相的最终尺寸起决定性作用,在一定范围内,升高反应温度使分子流动性增大,会导致分散相尺寸的增加;而在更高的温度下,反应速率的增加大于相分离速率的增加,出现了较小尺寸的分散相。

孟季茹等^[19]利用浊点绘制了PPO/溴化EP共混体系的相图,通过对相图的分析研究了体系的相容性。研究认为,PPO/溴化EP共混体系表现UCST行为,当PPO含量为60%~70%时体系的浊点曲线与 T_g 曲线相交;PPO/溴化EP共混体系在甲苯与二氯甲烷(体积比为3:1)的混合溶剂中的均一性良好,得到的层压板的耐热性能得到了改善,介电常数降低到3.2,阻燃性较佳,其它各项性能均有不同程度的提高。

S. J. Wu 等^[20]研究了PPO/DGEBA共混体系和加入氰酸酯后的固化行为、相容性、相分离。从PPO/DGEBA共混体系和DGEBA中观测到了自催化机理,也发现PPO/DGEBA共混体系的固化速度快于DGEBA,固化速度的加快是由于PPO的酚端基和氰酸酯的三元胺反应所致。固化过程中,DGEBA聚合,在PPO的含量大于50份时反应引起的相分离将伴随着相转换。随着PPO含量的增加,PPO/DGEBA共混体系的固化热降低,这应归结于在固化时PPO对形成

环氧网络立体和扩散的限制及相分离。研究发现当 PPO 形成连续相时,体系的韧性将有较大的增加。将三烯丙基异氰酸酯(TAIC)作为原位增容剂加入时,TAIC 相容于 DGEBA 且可与 PPO 键合。扫描电子显微镜观察发现,TAIC 提高了 PPO/DGEBA 共混体系的相容性和耐溶剂性,减小了较大 PPO 粒子出现的几率。

S. Poncet 等^[21]应用频率介电测试来监控和定性 PPO/DGEBA/4,4'-亚甲基二(3-氯-2,6-二乙基)苯胺(MCDEA)共混体系的相分离过程。发现相分离过程起始于大量 DGEBA/MCDEA 扩散进 PPO 包含相。在含 60% PPO 的共混体系中,PPO 的稀释效应对减小反应速率和降低玻璃化转变温度有较大作用。共混体系的形态受相分离时动力学、扩散、粘度条件的影响。

3 结语

近年来,我国对 PPO 共混体系的研究开发力度较大,但由于起步较晚,与国外相比还存在着较大差距,因此,应加快我国 PPO 共混合金的研发,实现高性能合金的国产化。今后,利用相转移催化剂合成具有遥爪结构的共聚物^[22],来改善 PPO 共混体系的相容性将成为研究热点。开发新型接枝型和嵌段型的增容剂也是今后的发展方向。

参考文献

1 吴培熙,等.聚合物共混改性.北京:中国轻工业出版社,1996.

2 霍刚.中国塑料,2000,14(5):14
3 胡洋,等.中国塑料,1999,13(3):7
4 刘宗语,等.石化技术,1997,4(4):201
5 杨敏,等.广州化学,2003,28(3):53
6 Picchioni F, et al. J Appl Poly Sci, 2003,88(11):2 698
7 吴培熙.河北工学院学报,1994,23(2):62
8 Dikshit K, et al. J Appl Poly Sci, Part B, Polymer Physics, 2003,41(14):1665
9 Dutt G, et al. J Appl Poly Sci, 2003,87(12):1984
10 Woo E M, et al. Polymer, 2002,43(15):4225
11 殷敬华,等.现代高分子物理学(上册).北京:科学出版社,2001.
12 Wu Dezhen, et al. Eur Polym J, 2004,40(6):1223
13 唐成华.化工进展,2003,22(2):199
14 Wang Xiaodong, et al. J Appl Poly Sci, 2003,88(14):3110
15 Van Aert H A M, et al. Polymer, 2001,42(7):2803
16 Sadhan C, et al. Polymer, 2001,42(21):8681
17 Wang Xiaodong, et al. Polymer, 2002,43(1):37
19 孟季茹,等.复合材料学报,2003,20(1):20
18 Merfeld G D, et al. Polymer, 2003,44(17):4981
20 Wu S J, et al. J Appl Poly Sci, 2000,75(1):26
21 Poncet S, et al. Polymer, 1999,40(24):6811
22 Jayakannan M, et al. Eur Polym J, 2004,40(6):1169

ADVANCE OF THE RESEARCH ON PPO BLENDING SYSTEM

Li Ning, Wang Rumin, Zhao Jin, Gu Junwei

(Department of Chemical Engineering, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The advance of the research on blending polyphenylene oxide(PPO) with thermoplastic resin such as polystyrene, polyamide, thermoplastic elastomer, and with thermosetting resin such as epoxy resin was presented in accordance with recent research status at home and abroad. The developing trend of PPO blending system was expected.

KEYWORDS polyphenylene oxide, thermoplastic resin, thermosetting resin, blending system, advance

AAS 树脂中试和工业化技术开发取得重要进展

兰州石化公司石化研究院研制出 1 种在汽车工业、电器工业和户外工程塑料上有着广泛用途的石化新产品——AAS 树脂(由丙烯腈、丙烯酸丁酯、苯乙烯组成的三元接枝共聚物)。目前,这一项目的中间试验研究和工业化技术开发工作在国内通过了技术鉴定。

AAS 树脂是 1 种新型树脂和新型树脂改性剂。AAS 树脂无双键结构,耐候性要比 ABS 提高 10 倍,克服了 ABS 树脂长期露置室外时力学强度显著下降、受日光分解而使颜色变黄等缺点。同时,这种新产品具有优良的综合性能。

在此之前,国内 AAS 树脂的研制和生产尚属空白。整个项目包括“AAS 树脂中试”和“AAS 树脂工业化技术开发”两个课题。

小试阶段科研人员在探索 AAS 树脂基本规律的基础上,先后在 3 m³ 聚合釜上进行了基础胶乳的合成试验和 8 m³ 釜接枝中间试验,中试得到的 AAS 树脂的性能完全达到

了合同指标要求。

该项目在国内首次完成了小试试验、中间试验及“5000 t/a AAS 树脂基础设计报告”的系列 AAS 树脂技术研究开发。其中,部分技术形成了自己独特的创新点,获得了专利授权,授权号为:ZL00101339.4。

同时,为了提高该产品的性能,课题组还采用了一些先进的办法,形成了多项技术创新点。研究成果达到了国内领先水平。

(曹建明)

大口径双壁波纹管通过鉴定

杭州波达塑业有限公司选用国产设备和原料研制生产的 DN800 大口径硬聚氯乙烯(PVC-U)双壁波纹管日前通过浙江省级科技成果鉴定。

作为一种新型市政污水管材,PVC-U 双壁波纹管具有环保、节能、防腐、安装简便、施工周期短、连接密封好、使用寿命长等特点,受到各地用户的欢迎和好评。目前,这项技术已申报多项国家专利。

(沈镇平)