

聚苯硫醚共混合合金的研究进展

马海云 殷锦捷

(辽宁工程技术大学材料科学与工程系, 阜新 123000)

摘要 综述近年来聚苯硫醚(PPS)共混合合金的研究进展, 分别从形态结构(PPS/结晶性共混体系、PPS/非结晶性共混体系)和性能(PPS/通用工程塑料共混体系、PPS/特种工程塑料共混体系)两个角度对 PPS 共混合合金进行了较为详尽的总结, 并展望了 PPS 共混合合金的发展趋势。

关键词 聚苯硫醚 共混合合金 结晶性 相容性

采用物理或化学方法对不同种类聚合物进行共混, 是聚合物材料改性最快捷、最经济的方法。对特种工程塑料进行共混改性可以均衡各聚合物组分的性能, 取长补短, 克服单一聚合物组分性能上的不足, 从而获得综合性能较为理想的聚合物共混材料。此外, 聚合物共混可以满足一些特殊需要, 制备一系列具有崭新性能的新型聚合物材料, 经共混可使某些聚合物体系产生特殊性能, 如防静电性、导电性、阻燃性、润滑性等, 成为“功能化”塑料合金^[1,2]。

聚苯硫醚(PPS)是 20 世纪 60 年代末首先由美国开发的一种综合性能良好的耐高温热塑性工程塑料。玻纤增强 PPS 的热变形温度(HDT)高达 260℃, 在空气中的起始分解温度高达 450℃, 可在 200℃以下长期使用。PPS 的化学稳定性优异, 在 200℃以下不溶于任何溶剂, 被认为是一种仅次于聚四氟乙烯(PTFE)的理想耐化学腐蚀材料。PPS 阻燃性好, 其垂直燃烧级别可达 UL 94V-0 级; 尺寸稳定性好, 高温环境吸湿后尺寸几乎不变, 尺寸稳定性超过热固性塑料。PPS 的不足之处是韧性差、熔融过程粘度不稳定(在空气中加热易氧化交联), 所以由纯 PPS 制备的制件很少见, 往往是 PPS 的共混改性物或复合改性物。

PPS 共混合合金发展很快, 种类繁多。笔者就近年来的 PPS 共混合合金研究进展进行综述。

1 PPS 共混合合金的形态和结构

聚合物共混合合金的形态结构是决定其性能的关键因素, 由于聚合物共混合合金的多相性, 不同组成有不同的形态结构, 通过对其形态结构的分析, 可以知道聚合物之间的相容性, 从而找出组成、相容性、微观结构、力学性能之间的关系。

PPS 作为一种高度结晶的聚合物, 与其它聚合物共混时有两种情况: 一种是与非结晶性聚合物共混, 另一种是与结晶性聚合物共混。这两种共混体系的性能与其形态结构密切相关。

1.1 PPS/非结晶性聚合物共混体系

结晶/非结晶聚合物共混体系中两组分对体系的形态结构有着最重要的影响。由于非结晶聚合物与结晶聚合物分子间的排斥作用, 两者在分子水平上是不相容的, 即使相容也仅局限在结晶聚合物的非晶区^[2]。

(1) PPS/聚砜类共混合合金 聚砜(PSU)是分子主链上

含有砜基的热塑性树脂, 主要有双酚 A 型 PSU、聚醚砜(PESU)和聚芳砜(PASU), 均为非结晶性聚合物。G. R. Brain 等^[3]对溶液共混制得的 PPS/PESU 共混合合金的结晶动力学进行了研究, 结果表明, PESU 的存在阻碍 PPS 结晶, 共混合合金的 Arrami 指数(n)要比纯 PPS 小。S. Mitsuhiro 等^[4]通过差示扫描量热(DSC)研究发现, PPS/PESU 共混合合金呈现出两个玻璃化转变温度(T_g), 并且 T_g 随 PESU 含量的增加而升高, 表明 PPS/PESU 共混合合金在分子水平上是不相容的。研究还表明, 共混合合金中 PPS 的冷结晶温度比纯 PPS 稍高, 并且其结晶熔融热随 PESU 含量的增加而下降, 表明 PESU 阻碍了 PPS 的结晶; 但在等温结晶过程中, PESU 含量为 10% 时会促进 PPS 结晶, 当其含量大于 10% 时, PESU 才会阻碍 PPS 结晶。PPS/PESU 共混合合金的平衡熔点随 PESU 含量的增加呈线性下降。

研究者针对 PPS/PESU 共混合合金相容性差的问题进行了改进, 采用改性聚酰亚胺(PI)增容是方法之一。研究发现, 经改性 PI 增容的 PPS/PESU 共混合合金中 PPS 的晶粒尺寸显著减小, PPS 与改性 PI 之间的界面张力小于 PESU 与改性 PI 间的界面张力, 表明改性 PI 是一种有效的 PPS/PESU 共混合合金界面增容剂^[5~7]。

(2) 其它 PPS/非结晶聚合物共混合合金 Jae-Do. Nam 等^[8]利用马来酸酐(MAH)对(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)进行化学改性制备了 MAH 增容 ABS(MABS), 与 PPS 在双螺杆挤出机中熔融共混制得 PPS/MABS 共混合合金, 利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)及扫描电子显微镜(SEM)研究表明, PPS 与 MABS 之间存在着强烈的相互作用, 热力学分析显示 PPS/MABS 共混合合金只出现一个 T_g , 热稳定性也比 PPS/ABS 合金有所提高。

K. Kubo 等^[9]研究了 PPS/聚苯醚(PPO)共混合合金, 将 PPS 在 300℃的熔融状态下用二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)封端, PPO 用 MAH 改性处理, 发现 PPO 均匀分散于 PPS 基体中, 其力学强度远高于 150℃下制备的 PPS/PPO 共混合合金。在此基础上, 他们还用(苯乙烯/缩水甘油丙烯酸甲酯)共聚物作增容剂制备出 PPS/PPO 共混合合金, 发现共混合合金的拉

伸性能强烈地依赖于 PPO 的粒径与分布^[10]。

PPS 与 PPO 共混可提高 PPO 的耐热性(260℃以上),但两者相容性较差,加入羧化聚苯乙烯(PS)作为增容剂可使 PPO 的相尺寸明显减小,当羧化 PS 加入量为 1% 时,共混合金的力学性能达到最优^[11]。

PPS/聚碳酸酯(PC)体系是一类重要的共混合合金。在 250℃ 共混时,PPS 的加入显著降低合金中 PC 组分的粘均相对分子质量,这是由于 PC 发生了降解;在 PPS/PC(75/25)合金中加入环氧树脂(EP)作为偶联剂,能明显降低两相间的界面张力;差示热分析(DTA)及 SEM 研究表明,PPS 与 PC 的相容性提高,且在一定范围内合金的 T_g 、拉伸强度随 EP 含量的增加而提高^[12,13]。

PPS/酚酞型聚醚酮(PEK-C)共混合合金的 DSC 研究表明,加入适量 PEK-C 能增强 PPS 的结晶性能,当 PPS 与 PEK-C 的配比为 90/10 时,PPS 的结晶能力最强;PEK-C 含量超过 10%,共混合合金的结晶性能降低^[14]。

1.2 PPS/结晶性聚合物共混体系

由于结晶/非结晶聚合物共混体系中无定形热塑性树脂的存在,共混体系的耐化学药品性下降,因而开展高性能结晶/结晶工程塑料共混体系的研究无论在应用上还是在理论上都具有实际意义。在结晶/结晶聚合物共混体系中由于结晶聚合物尚有非晶区,结晶性及晶体结构又受多方面因素影响,此类共混物的形态结构就更为复杂。

(1) PPS/聚酰胺(PA)共混合合金 PPS/PA 共混合合金是 PPS/结晶性聚合物共混体系研究中较为成功的共混合合金。目前对 PPS 与 PA6、PA46、PA66 等共混合合金的研究较多^[15~24]。

由于 PPS 和 PA 的溶解度参数相近[$\delta_{PS} = 12.5$ (J/cm^3)^{1/2}, $\delta_{PA} = 12.7 \sim 13.6$ (J/cm^3)^{1/2}],虽然 PPS 与 PA 的熔融温度和热分解温度相差悬殊,但二者在高温下相容性良好,可制得任何比例的共混合合金。在 PPS/PA 共混合合金中,由于 PPS 的熔点和熔体结晶温度都比 PA6 的高,共混熔体降温时 PPS 先于 PA6 结晶,PA6 使 PPS 的结晶温度有较大提高,这可能与 PPS 和 PA6 之间界面相互接触而产生的界面诱导结晶等有关。

(2) PPS/聚醚醚酮(PEEK)共混合合金 PEEK 是一种半结晶性高性能热塑性树脂,具有优异的综合性能。麦堪成等^[22~24]用 DSC 研究了熔融时间(T_m)和退火结晶时间(T_a)及 PPS 对 PEEK 多熔融行为的影响。结果发现,PPS 的加入使 PEEK 熔融多峰移向高温,易于形成熔融 3 峰;随 T_a 延长及 PPS 含量的增加,低温峰移向高温,高温峰移向低温,在中间峰温区形成单一高而尖的熔融峰。在接近 PEEK 熔点温度退火时,共混合合金中 PEEK 的熔点比纯 PEEK 高^[25]。

K. Wu 等^[26]将磺化 PPS 与磺化酚酞型聚醚醚酮(SPEEK-C)共混制备了一种新型半均性阳离子型渗透膜,它具有优异的电性能、力学性能及尺寸稳定性等,拓宽了 PPS 的应用领域。

(3) 其它 PPS/结晶性聚合物共混合合金 为改善 PPS 与 PTFE 间的相容性,需在合金中加入增容剂。据报道^[27]由日本大金公司研制的(四氟乙烯/全氟烷基乙烯醚)共聚物、(四氟乙烯/六氟丙烯)共聚物(PFEP)和(四氟乙烯/丙烯醚)共聚物可作为 PTFE 与 PPS 的增容剂,可以降低两相的界面张力,使 PPS/PTFE 共混合合金形成理想的“海岛”结构,从而增强组分间的相容性。

在熔融态时,热致液晶聚合物(TLCP)在基体中取向,冷却时形成微纤,对基体树脂起增强作用,TLCP 与 PPS 共混时能形成原位复合材料^[28~32]。

PPS/间规聚苯乙烯(sPS)为不相容合金,在所有配比的共混合合金中均有明显的相分离现象,两相之间没有协同作用发生^[33]。

PPS/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混合合金也属于不相容体系,但两者的共聚物作为增容剂可大大提高 PPS 与 PET 的相容性,使共混合合金的性能得到改善^[34,35]。

2 PPS 共混合合金的性能

2.1 与通用工程塑料共混

通常将 PPS 与通用工程塑料共混主要是改善 PPS 的韧性和熔融稳定性,提高 PPS 的冲击强度。PPS 与 PA 共混可使共混合合金拥有高韧性^[36]。将 PPS 与 PPO 共混可改善 PPO 的成型加工性,同时保持其优良的耐热性、阻燃性、耐化学药品性和力学性能。PPS/PC 共混合合金具有优良的力学性能、电气性能及加工性能。虽然 PPS 和 PS 均为脆性材料,但 PPS/PS 共混合合金的冲击强度较高。

2.2 与特种工程塑料共混

PPS 与特种工程塑料共混时 PPS 主要起改性剂作用,它能明显改善特种工程塑料的熔融加工性,同时还能保持材料的优异综合性能。PESU-C(酚酞型聚醚醚酮)在 300℃ 时熔体流动速率(MFR)基本为 0,但加入 40% PPS 后,共混合合金的 MFR 增加到 7.64 g/10min,可以进行注塑加工。PTFE 是通用的三大润滑剂之一,与 PPS 的共混合合金是优良的耐磨减摩材料,特别适合于制作轴承,PPS/PTFE 共混合合金比纯 PPS 有更高的韧性和耐腐蚀性^[37]。PSU 具有优异的力学性能和较高的热变形温度,但其加工性、耐化学药品性、阻燃性均较差,与 PPS 共混可实现性能互补,PPS/PSU 共混合合金可制造齿轮、轴承、电气开关、绝缘罩、容器和薄膜等。此外,PPS 与 PI 共混能提高 PPS 的耐热性和电气绝缘性,降低 PI 的成本,改善加工性。

3 展望

由于 PPS 的特殊性能,与其它工程塑料有理想的互补性,因而近年来 PPS 共混合合金发展速度很快,已经开发出很多具有商业价值的共混合合金,有着广阔的应用前景。目前国内已有 PPS 的规模化生产,但无论在数量还是在质量方面与国外相比均有很大差距。今后 PPS 共混合合金的研究方向应该是如何增强 PPS 与其它聚合物间的相容性以制备高性能 PPS 共混合合金材料,同时设法降低成本以形成规模化、系列

化合金品种, 以便于满足各行业的需求。

参考文献

- 1 邓如生. 共混改性工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2003. 12
- 2 吴培熙, 等. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 45
- 3 Brian G R, et al. Polymer, 1996, 37(16): 3 633
- 4 Mitsuhiro S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 1 686
- 5 Lai Mingfang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(13): 2 906
- 6 Lai Mingfang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(6): 1 297
- 7 Lai Mingfang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(10): 436
- 8 Nam Jae-Do, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(4): 661
- 9 Kubo K, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2001, 286(9): 555
- 10 Kubo K, et al. Journal of Applied Polymer Science. 2002, 86(12): 3 030
- 11 Vijay K, et al. Polym Eng Sci, 1998, 38(12): 2 046
- 12 Choi Jonghan, et al. Polymer, 1997, 38(17): 4 401
- 13 Lim S, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36(20): 2 502
- 14 Zhang Mingqia, et al. Thermochimica Acta, 1995, 257: 183
- 15 Kawashima K, et al. 工业材料(日), 1990, 39(7): 71
- 16 Mai Kancheng, et al. Journal of Applied Science, 1999, 74(12): 3 033
- 17 Akhtar S, et al. Polym Eng Sci, 1996, 14(3): 225
- 18 Hou C S, et al. Chinese J Polym Sci, 1996, 12(6): 110
- 19 Mai Kancheng, et al. Journal of Applied Science, 2000, 78(11): 1 579
- 20 Lee Bo-Sun, et al. Polymer Composites, 2003(2): 192
- 21 侯灿淑, 等. 高分子材料科学与工程, 1998(1): 75
- 22 麦堪成, 等. 高分子学报, 2001(1): 121
- 23 麦堪成, 等. 高分子材料科学与工程, 2000(5): 81
- 24 麦堪成, 等. 高分子材料科学与工程, 2000(7): 72
- 25 Mai Kancheng, et al. Journal of Applied Science, 1998, 69: 637
- 26 Wu K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(5): 1 478
- 27 叶昌明, 等. 有机氟工业, 2001(2): 1
- 28 Guschl P C, et al. Polymer Composites, 2002, 23(3): 285
- 29 Han, et al. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(9): 1 506
- 30 Kestenbach H J, et al. Material Research, 2003, 6(1): 75
- 31 Degauna B E R, et al. Polymer Composites, 2000, 21(2): 72
- 32 Gopakumar T G, et al. Polymer, 1999, 40: 357
- 33 Hwang Seok-Ho, et al. European Polymer Journal, 2002, 38(9): 1 881
- 34 Stephen J H, et al. Journal of Polymer Science, 2000, 38: 599
- 35 Stephen J H, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(9): 3 473
- 36 Kawakami K, et al. JP 261 687. 2003-09-49
- 37 Kibe H, et al. 工学院大学研究报告. 工学院大学(日), 2002.

ADVANCE IN THE RESEARCH OF POLY(PHENYLENE SULFIDE) BLENDS

Ma Haiyun, Yin Jinjie

(Department of Material Science and Technology, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

ABSTRACT The recent advance in the research of poly(phenylene sulfide) blends was described. It was discussed from the aspects such as morphology and structure (PPS/crystallized polymer blends, PPS/noncrystallized polymer blends), and properties (PPS/general engineering plastics blends, PPS/super engineering plastics blends) in detail. And the future development of PPS blends was expected.

KEYWORDS poly(phenylene sulfide), blends, crystallinity, compatibility

优惠发售《2000~2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》光盘

应广大读者的要求, 我社已将中国工程塑料工业协会加工应用专委会历年论文集加工制作成光盘版, 光盘定价 150 元/盘。需购买的读者请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集光盘”。

“论文集光盘版”主要包括以下内容:

- (1) 2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 337 页)及会议通讯录(约 200 人)
- (2) 2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 373 页)及会议通讯录(约 350 人)
- (3) 2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 351 页)及会议通讯录(约 250 人)
- (4) 2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集全文(正文 270 页)及会议通讯录(约 100 人)
- (5) 2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 339 页)及会议通讯录(约 200 人)

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031 传真: (0531) 5816706-808 5947355

电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐号: 1602001209014424079