

知识介绍

聚苯醚合金的增容技术*

冯 威 武德珍 胡 洋 金日光

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京, 100029)

提要 介绍了增容剂的作用及其分类方法, 详细综述了 PPO 合金的各种增容技术, 包括添加高分子和低分子增容剂, 以及 PPO 的官能化方法和由它而实现的原位增容; 同时给出了各种增容剂的增容机理。

关键词 聚苯醚合金, 增容剂, 原位增容, 综述

前言

聚合物共混物的形态结构对其性能有着重要的影响, 而形态结构又受制于参与共混的聚合物组分之间的热力学相容性。对于大多数聚合物共混物, 各组分间是热力学不相容的, 不相容的聚合物共混物分散相相畴粗大, 两相之间界面作用薄弱, 界面清晰, 力学性能很差, 没有实用价值。提高聚合物共混物相容性的方法有多种, 如改变聚合物的分子量; 通过调整分子链的结构使聚合物共混物组分间的极性相匹配; 在聚合物共混物组分间引入氢键、离子-偶极、电子转移等特殊的相互作用来提高它们之间的相容性; 最常用的方法是向体系中加入适当的增容剂来提高相容性^[1]。

增容剂又称为相容剂、界面活化剂、乳化剂等, 它在高分子合金的研究和开发过程中起着重要作用。增容剂的开发推动了新型高分子合金的研究, 而非相容体系聚合物的共混又促进了增容技术的发展, 包括新型多功能增容剂的合成、增容剂的作用原理(化学增容和物理增容)、增容剂与聚合物基体的相容化技术(反应挤出、原位增容、动态微交联等), 主要的发展趋势是化学改性与物理改性相结合的同时, 实现化学增容和物理增容相结合^[2]。增容剂应具备以下条件: (1) 与聚合物共混时其自身易细化、

分散开来; (2) 可以阻止聚合物相分离和重新凝聚; (3) 能够降低聚合物组分间的界面张力; (4) 能够提高聚合物组分间的界面粘接力^[3]。

增容剂的分类方法通常有 3 种。第一种是按增容剂与聚合物基体之间发生的两种作用方式, 即物理作用和化学作用划分为两类, 一类是非反应型增容剂, 一类是反应型增容剂。前者主要是通过增容剂分子和聚合物主链间的物理相互作用, 类似于“乳化剂”来降低相界面张力, 提高相界面粘接力; 后者是利用增容剂上的活性基团与基体主链上的活性基团发生化学反应而达到增容目的, 用反应型增容剂的增容过程因为伴随着化学反应的进行, 又称为反应增容。第二种是按增容剂分子量的大小分为低分子(小分子化合物)型和高分子型两类, 前者一般为反应型增容剂, 后者有反应型(酸酐型、羧酸型、环



冯 威 男, 1969 年生。1991 年毕业于河北轻化工学院化工系, 同年于河北工业大学化工系攻读硕士学位, 在李佐邦教授的指导下从事感光耐热高分子的研究工作。1994 年 9 月考入北京化工大学材料科学与工程学院, 攻读博士学位, 师从金日光教授, 从事高强超韧工程塑料合金的开发与研究。现在中科院化学所博士后流动站工作, 合作导师徐端夫院士。

* 国家八六三资助项目。

氧型等) 和非反应型两种,同时高分子型增容剂又可分为 AB 型、AC(或 ABC) 型和 CD 型 3 种。第三种是按增容剂的形成方法分为添加型和原位反应型两类。添加型增容剂是指增容剂与高分子基体同时共混、熔融挤出;原位反应型是指增容剂的生成和共混同时进行,主要是指以官能化的聚合物基体作为增容剂,在熔融共混过程中它与另一基体的官能团反应生成 AB 型共聚物,从而实现原位增容(In-situ Compatibility)。在前文^[4]中已述及第二代聚苯醚(PPO)合金的共同特点是它们均为非相容体系,其合金化的关键是解决它们之间的相容性问题,本文以添加型和就地形成型为主线详细概述专利文献中出现的 PPO 合金的各种增容技术。

1 添加型增容剂

1.1 低分子增容剂

低分子增容剂在共混反应中的增容机理由两部分组成:一是通过催化或“桥联”反应而生成共聚物;二是在共聚物生成的同时,共混组份的一相或两相发生硫化或交联。在不含橡胶组份的合金中,增容机理以前者为主。低分子增容剂的优点是加入量少,简便易行。Meer^[5]同时采用低分子氧化聚烯烃蜡和三苯磷酸酯作为 PPO/PA(聚酰胺)体系的增容剂,用氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)共聚物增韧后,合金的缺口冲击强度较不加增容剂时提高 4~5 倍。Meer 推测这种增容效果源于两种基体与氧化聚烯烃蜡发生了接枝反应,三苯磷酸酯起到偶联剂的作用,生成了 PPO-g-PA 共聚物。Gallucci^[6]用 1,4-苯醌做 PPO/PA 体系的增容剂也取得了较好的增容效果,增韧体系的冲击强度提高了 3 倍。Gallucci 推测增容作用的原因是 1,4-苯醌在 PPO 与 PA 之间起到了“桥联”的作用,生成了 PPO-g-PA 共聚物,这种共聚物均匀分散于两相的界面层处而起到增容作用。此外,氨基硅烷、马来酸酐、柠檬酸等小分子

化合物也可用作 PPO/PA、PPO/PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)等体系的增容剂^[7]。

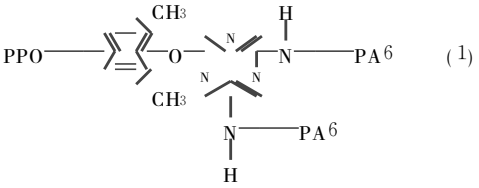
1.2 高分子增容剂

聚合物共混体系的增容常依靠添加非反应型或反应型的嵌段或接枝共聚物来完成,其效果一般优于低分子增容剂。

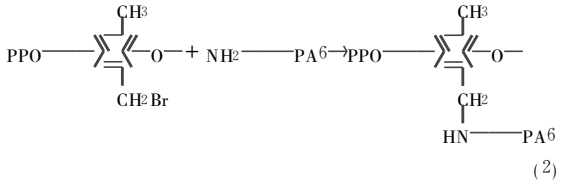
1.2.1 非反应型高分子增容剂 Hallgren^[8]以甲苯为溶剂,在回流状态下,先用氰脲酰氯对 PPO 进行封端,而后将封端后的产物与 ε-己内酰胺在 130~140℃ 反应生成 PPO-b-PA,其结构如式 1 所示。用它作为 PPO/PA 体系的增容剂,加入 10% 的 SEBS 作为增韧剂,增韧效果明显,其结果列于表 1。

表 1 PPO-b-PA 作为增容剂的 PPO/PA 合金的冲击性能

编号/ 组份	PPO	PA6	PPO-b-PA	SEBS	缺口冲击 强度/J·m ⁻¹
1	50	50	—	10	27.8
2	27	27	46	10	712.6



Lai^[9]用溴化 PPO 与 PA6 在 NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中于 190℃ 下反应制得 PPO-g-PA6 共聚物,反应过程如式 2 所示。用它作为 PPO/PA6 合金体系的增容剂对共混体系的相态起到了很好的细化作用。



Akkapeddi^[10]用 SEBS 做为 PPO/PP(聚丙烯)合金的增容剂,结果表明采用低分子量 SEBS Kraton G 1652,其增容效果优于高分子量的 Kraton G 1651 和二嵌段苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR) Kraton G 1701;同时在加入 PP 之前,需先加 Kraton G 1652 与 PPO 预混合,

日本东亚合成化学公司开发成功反应型增容剂 RESEDA 系列产品 GP-100-2000^[19~21], 可用于 PPO/PA、PPO/ABS(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物)、PPO/PBT、PPO/PO(聚烯烃)等合金体系。该系列增容剂是采用大分子单体法合成的,其特点是:反应单体位于主干上,大分子位于侧链上,整个大分子具有帘状结构。适于 PPO 合金体系的 RESEDA 产品列于表 3, RESEDA GP-500 用于 PPO/PA 体系,作用过程是:在 PPO/PA 共混体系中添加少量的具有帘状结构的 GP-500,于挤出机中熔融共混时,分子中的环氧基与 PA 6 上的端氨基起反应,立

即生成新的增容剂,该增容剂的支链部分一端象多把钩子钩住了 PA 6,而另一端伸入到 PPO 中,具有这种帘状结构的增容剂比一般嵌段、接枝共聚物的增容效果大得多,作用机理如图 1 所示。

表 3 用于 PPO 合金体系的 RESEDA 系列增容剂

种类	主要组成(主链/支链)	适用体系
GP-200	PS/PMMA	PPO/ABS
GP-400	改性丙烯酸/PS	PPO/PA、PPO/PBT
GP-500	环氧改性 PS/PS	PPO/PA、PPO/PBT
GP-600	PE/PS	PPO/PO

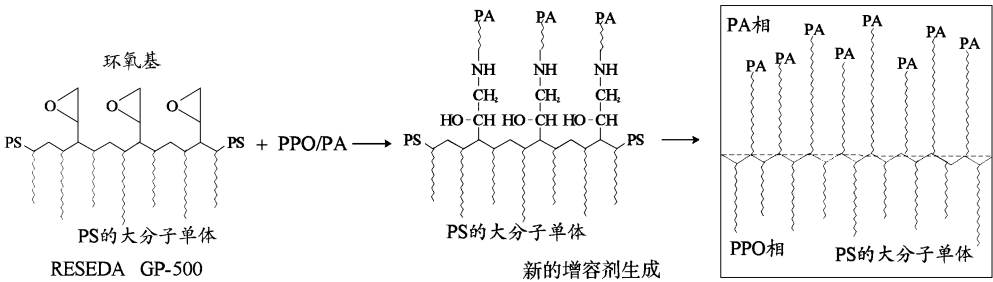


图 1 RESEDA GP-500 对 PPO/PA 合金的增容作用

日本油脂公司^[22~25]用含双键的过氧化物在温度低于过氧化键(—O—O—)的分解温度下,与第一单体 M₁ 进行共聚,制得侧链带—O—O—键的预聚物,接着用这种预聚物与第二单体 M₂ 进行加成聚合得到主链为 PM₁、支链为 PM₂ 的接枝共聚物,推出了 Modiper A 系列增容剂。其中适于 PPO 合金体系的 Modiper A 增容剂列于表 4。

表 4 用于 PPO 合金体系的 Modiper 系列增容剂

种类	主要组成	适用体系
A 1100	LDPE- <i>g</i> -PS(70/30)	PPO/PE
A 3100	PP- <i>g</i> -PS(70/30)	PPO/PP
A 4100	EGMA- <i>g</i> -PS(70/30)	PPO/PBT、PET、PPS
A 8100	E/EA/MA- <i>g</i> -PS(70/30)	PPO/PA

EGMA—乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油醚的共聚物(85/15);
E/EA/MA—乙烯-甲基丙烯酸乙酯-马来酸酐共聚物(85/12/3);
LDPE—低密度聚乙烯;PPS—聚苯硫醚。

2 聚苯醚的官能化和原位增容

在 PPO 合金的开发与研制过程中,官能化的 PPO 在共混时与 PA、PET、PBT 等第二组分反应生成 AB 型的嵌段或接枝共聚物作为体系的增容剂是第二代 PPO 合金相容性提高的一个有效方法。这一增容过程是原位增容,所得合金能达到宏观均相而微观相分离的形态结构,其性能集共混的两种聚合物的优点于一体,因而原位增容的方法在 PPO 合金的增容技术中占有重要的地位。实现原位增容的首要条件是使 PPO 官能化,其方法有反应挤出和溶液聚合两种方法。能够使 PPO 官能化的具有反应性的物质多为双官能或多官能的低分子化合物,反应可以发生在 PPO 的主链上,也可以发生在 PPO 的端基处。

2.1 马来酸酐化的聚苯醚

马来酸酐化 PPO 作为 PPO 合金体系的增容剂早有报道^[26,27], 酸酐化过程一般是采用反挤出挤出的方式, 将预先混合好的含马来酸酐的 PPO 粉末在挤出机(单螺杆或双螺杆)中进行熔融反应。其特点是有无引发剂该反应均可发生, 所用引发剂一般为过氧化物型, 如过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酰等, 马来酸酐可以接枝在 PPO 的主链上, 形成 PPO-*g*-MAH(马来酸酐); 也可以接到 PPO 的端基位, 形成 PPO-MAH。用马来酸酐化的 PPO 与 PA 或 PET 等共混, 在熔融过程中可以发生式 3 所示的反应。所生成的 PPO 与 PA 或 PET 的接枝或嵌段共聚物均匀分散于两种基体的界面层处, 起到增容剂的作用。表 5 列出了马来酸酐化 PPO 与 PA 在增韧剂的存在下共混所得合金的缺口冲击强度。可见, 马来酸酐化 PPO 起到了很好的增容作用, 使 PPO/PA/SEBS 体系达到了超韧化的目的, 同时可以看出, PPO-*g*-MAH 较 PPO-MAH 具有更好的增容效果^[28]。

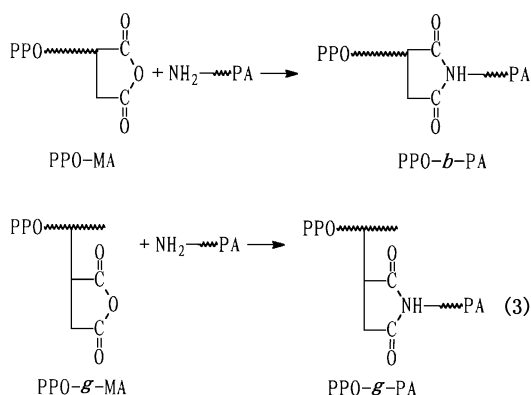


表 5 马来酸酐化 PPO/PA 合金体系的冲击性能

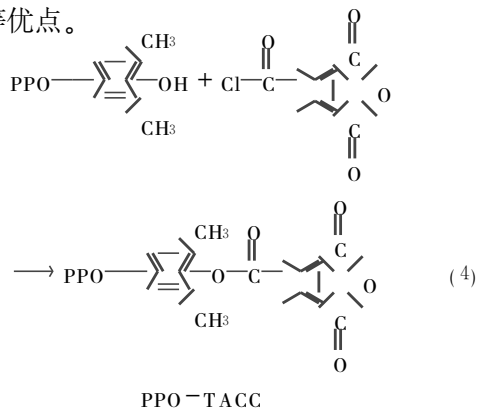
组 份/(wt) %	缺口冲击强度/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
PPO/PA(50/50)	38
PPO- <i>g</i> -MAH/PA(50/50)	60
PPO/PA/SEBS(49/41/10)	48
PPO- <i>g</i> -MAH/PA/SEBS(49/41/10)	614
PPO-MAH/PA/SEBS(49/41/10)	521

2.2 PPO 端基反应赋予 PPO 官能化

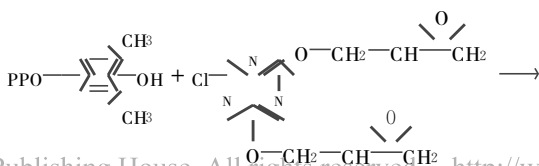
由于 PPO 的端羟基在高温下易氧化降解, 因而在 PPO 的合成后期要对其端羟基进行封

端处理, 包括酯化和醚化。PPO 的端基官能化就是利用这一过程, 直接引入带有反应活性的小分子化合物, 而用作 PPO 合金的相容剂。

David^[29]用偏苯三酸酐酰氯(TACC)与未封端的 PPO 以甲苯为溶剂进行溶液反应, 生成 PPO-TACC, 反应过程见式 4, 用它作为 PPO/PA 66 体系的增容剂, 达到较好的增容效果, 同时具有合金不易变色、尺寸稳定、耐溶剂性好等优点。



众所周知, 环氧基是非常活泼的反应基团, 将它引入到 PPO 主链中的工作早有报道, 较早报道的是用环氧氯丙烷直接与 PPO 在溶液中反应, 使 PPO 环氧化, 这种方法需使 PPO 溶解于环氧氯丙烷中, 浪费了大量的溶剂, 且对人体有害。随后又有学者用四邻苯二甲酰氯与环氧甘油同 PPO 一起在溶液中反应得到端基为环氧基的 PPO, 这种方法的缺点是反应速度慢且过程繁琐。为了克服以上缺点, Brown^[30]利用氰脲酰氯的高反应活性与缩水甘油醚反应, 得到 2-氯-4, 6-二环氧甘油-1, 3, 5-三嗪(DGCC), 再用 DGCC 与带羟基的 PPO 在溶液中反应得到 PPO-DGCC, 其过程见式 5。用它作为 PPO/PA 体系的相容剂, SEBS 作为增韧剂, 性能列于表 6 中。从表中可知, 带有环氧基 PPO 的加入, 有利于提高 PPO 与 PA 两相的界面粘接力, 细化分散相, 增容效果明显。



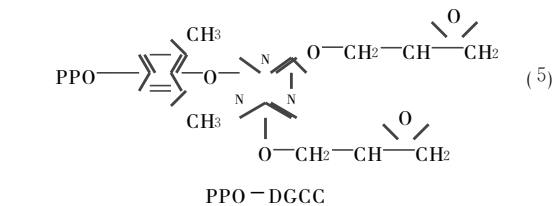


表 6 环氧基官能化的 PPO/PA 合金体系的性能

组份/编号	1	2	3	4
PA-66	41	41	41	41
PPO	24.5	—	—	—
PPO-BGCC	24.5	49	—	—
PPO-DGCC	—	—	49	—
PPO-MGCC	—	—	—	49
SEBS	10	10	10	10
缺口冲击强度, J/m	246	342	678	822

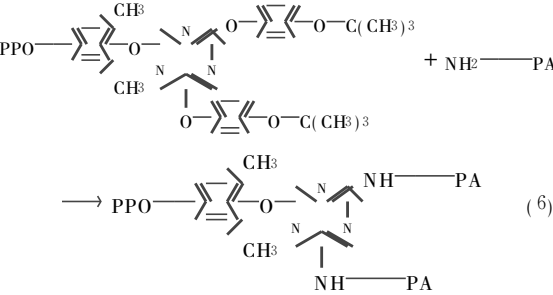
BGCC-2-氯-4-丁氧基-6-环氧甘油-1,3,5-三嗪;
MGCC-2-氯-4-(2,4,6-环三甲基)苯氧基-6-环氧甘油-1,3,5-三嗪。

在另一篇专利中, Brown^[31]利用氰脲酰氯的高反应活性与苯酚或含脂肪类醇反应得到 3,5-对叔丁苯基-1-氯-1,3,5-三嗪, 将它在溶剂中与 PPO 反应得到端基带苯氧基的 PPO, 这种官能化的 PPO 与 PA 66 或 PA 6 共混, 以 SEBS 作为增韧剂, 所得合金的冲击强度列于表 7 中, 从表中可以看出, PPO-对叔丁苯基三嗪起到了很好的增容作用, 使 PPO/PA 合金达到了超韧化的目的。其增容作用的机理是 PA 中的端氨基与 PPO 的端苯氧基发生了取代反应, 如式 6 所示。

表 7 苯氧基化的 PPO/PA 合金的冲击性能

组份/编号	1	2	3	4	5	6	7	8
PPO	49	49	—	—	—	—	—	24.5
PPO-对叔丁苯氧基三嗪*	—	—	49	49	49	49	49	24.5
PA-66(—NH ₂ >60mmol/g)	41	—	—	41	20.5	—	—	—
PA-66(—NH ₂ <60mmol/g)	—	—	41	—	20.5	—	20.5	—
PA-6(—NH ₂ >60mmol/g)	—	41	—	—	—	41	20.5	41
SEBS	10	10	10	10	10	10	10	10
缺口冲击强度, J/m	37	48	192	753	230	945	983	924

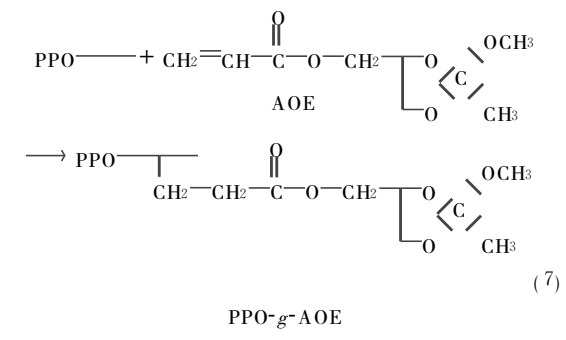
* 叔丁苯氧基三嗪的接枝率为 2.27%。



Khouri^[32,33]用丙烯酸原邻酸酯(AOE)与 PPO、引发剂、润滑剂一起经熔融反应挤出得到 PPO-g-AOE, 反应过程见式 7。这种物质可以用作 PPO/PA、PPO/PBT 等合金的相容剂, 推测其反应机理是 PA 上的端氨基或 PBT 上的端羟基与原邻酸酯开环反应。用它作为 PPO/PBT 体系的增容剂, 共混所得合金的冲击性能列于表 8 中。

表 8 原邻酸酯化的 PPO/PBT 合金体系的冲击性能

组份/编号	1	2	3	4	5	6
PPO-g-AOE	1	1	1	1	1	1
PBT	2	2	2	2	2	2
SEBS	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
AOE 接枝率	0.76	1.00	1.28	1.5	1.64	2.56
缺口冲击强度, J/m	183	602	660	785	620	539



将水杨酸线性多元化后得到多元水杨酸，再用它与 PPO 经熔融共混封端，所得封端产物可用作相容剂与 PA、PBT、聚醚酰亚胺等共混^[34]。

3 参考文献

1 吴培熙,张留城编著·聚合物共混改性,北京:中国轻工业出版社,1996 年版
2 金日光·中国化工信息,1996,42
3 Paul D R, and Newman S·Polymer blends, Vol. 2, 35, 1979
4 冯威,高瑜,金日光(已投稿)
5 Meer R V D·US,4659 760.1987
6 Gallucci R R, and Avakian R W·US,4 659 763.1987
7 Veno K, Maruyama T·US,4 315 086.1982
8 Hallgren J E·et al·US,4 678 839.1987
9 Lai Y-C·J Appl·Polym Sci,1994,54:1289
10 Akkapeddi M K·Adv Polym Tech,1992,11:263
11 Xanthos M·Reactive extrusion: principles and practice, 1992
12 Landry C J·et al·US,5 302 662.1994
13 Jo W H, Kim H C·Intern J Polymeric Mater,1993,21:37

14 Kim H C, Jo W H·Polym Eng Sci,1995,35:648
15 王洪澎,张权,李洋·高分子材料科学与工程,1992,8 (2):108
16 Orikasa Y, et al·EP,304 041.1988
17 Junji M, et al·EP,268,981.1987
18 Oshima J, et al·US,5 242 982.1994
19 前田佳治等·高分子加工(日),1989,40(4):26
20 东贵四郎·ザリマ-ダイジエスト,1987,39(8):26
21 铃木信吉等·高分子论文集(日),1990,47(1):63
22 Yamamoto T·Polymer,1991,32:19
23 铃木信吉等,高分子论文集(日),1987,44(2):81
24 铃木信吉等·高分子论文集(日),1987,44(2):89
25 铃木信吉等·プラスチックス,1990,41(6):116
26 Neugebauer W·US,5 115 044.1992
27 Nagaoka K, et al·US,5 296 533.1994
28 Campbell J R, Hobbs S Y, et al·Polym·Eng·Sci,1990, 30:1056
29 Aycock D F, et al·US,4 600 741.1986
30 Brown S B, et al·US,4 895 945.1990
31 Brown S B·US,5 001 201.1991
32 Khouri F F, et al·US,5 247 006.1993
33 Khouri F F, et al·US,5 162 448.1992
34 Richards W D, White D M·EP,592 144.1993

Compatibilization Techniques for Polyphenylene Oxide Blends

Feng Wei, Wu Dezhen, Hu Yang, Jin Riguang
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029))

Summary In this paper, the function and classification of compatibilizer were introduced, and various compatibilization techniques for polyphenylene oxide(PPO) blends were reviewed in detail, whic included adding polymer or low molecule weight compatibilizers, and compatibilizing in-situ resulted from functional PPO. At the same time, the compatibilization mechanisms were given.

Key words Polyphenylene oxide blends, Compatibilizer, In-situ compatibilization, Review