

高聚物掺混物文集

〈 四 〉

聚 苯 醚 掺 混 物

兵器工业非金属材料专业情报网

一九九二年六月

前 言

由中国兵器工业非金属材料专业情报网编辑出版的《高聚物掺混物文集》是该网组织有关成员单位的工程技术人员对 1985 年以来国外有关 6 种工程塑料（尼龙、聚甲醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚酰亚胺）掺混料的最新文献进行检索、筛选、翻译和编写的。该文集内容新颖、数据可靠，共分 6 册。每册均包括 1 种工程塑料掺混物的综述文章 1 篇、典型译文多篇，全文集共约 30 余万字。重点介绍了国外发达国家为了适应工业应用对 6 种工程塑料进行增强、增韧等掺混改性的最新研究、开发成果及该技术领域的新动向，并提供了各种掺混物的性能数据及应用实例，对从事本专业研究、开发、生产的工程技术人员和教学人员将有较大的参考价值，特别适于用户根据产品性能要求选择材料。

由于我们水平所限，错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

《高聚物掺混物》调研组

1992 年 8 月

目 录

综述报告

聚苯醚合金及其应用.....陈秋明 (1)

译文

低温下冲击性能优异的聚苯醚-聚酰胺共混物.....

陈秋明 阎恒梅 (26)

聚苯醚与热塑性聚酯共混物.....陈秋明 阎恒梅 (32)

耐溶剂性聚苯醚树脂料.....陈秋明 阎恒梅 (40)

阻燃聚苯醚树脂料..... 234 厂情报室 53 所陈秋明 (49)

含聚苯醚的热塑性模塑料..... 234 厂情报室 53 所陈秋明 (54)

耐冲击热塑性树脂料制造方法.....陈秋明 阎恒梅 (60)

聚苯醚合金及其应用

摘要 本文主要介绍以 PPE 为基础的聚合物合金概况, 包括结构与性能的关系、合金化中相容化剂及复合化作用、PPE 在合金化中的作用、PPE 合金制造技术进展以及各种 PPE 合金 (如 PPE/PS、PPE/PA、PPE/PBT、PPE/PPS、PPE/ABS、功能性 PPE 合金等) 制备特点、性能与应用。

1. 概述

1.1 简况

聚苯醚 (PPE) 一般是指聚 2, 6-二甲基-1, 4-苯醚。它是 1957 年由 A. S. Hay 根据氧化偶联法制得的。1964 年由美国 GE 公司工业化^[1]。PPE 具有优良的耐热性 (T_g 210°C), 突出的机械和电绝缘性能、惊人的阻燃性能。但由于其熔融粘度高、流动性差, 成型加工要求温度高、耗能高, 注射、挤出制品易变形, 此外耐溶剂性也不好^[2]。为此, 1966 年 6 月 GEP 公司开发了 PPE 与 HIPS 的聚合物合金, 使其加工性大幅度改善, 并以改性聚苯醚 Noryl 的商标大量投放市场, 深受用户欢迎。这是使 PPE 一跃成为五大通用工程塑料之一的转机。此后, PPE 在实际应用中几乎全部以聚合物合金形式应用, 它以优良的机械性能和电绝缘性能等迅速在汽车部件、电器电子零部件及 OA 机械等方面进行了开发应用, 其商品名 Noryl 甚至成为聚合物合金的代名词^[1, 3]。

PPE/PS 合金占据了聚合物合金市场的绝大部分, 目前已扩展到 PPE/PA、PPE/ABS、PPE/聚烯烃、PPE/聚酯、PPE/热塑性弹性体等合金^[3], 并已成为尖端工业中新材料应用和进展显著的聚合物合金类。

在聚合物合金化中,首先赋予工程塑料的特性是耐冲击性,与通用塑料相比具有高刚性的工程塑料往往耐冲击性低,在尽可能保持工程塑料刚性前提下,提高冲击性能的那类聚合物合金,称作第一代工程塑料合金,其典型代表是 PPE/PS。而被称作第二代工程塑料合金的是高耐热性和高冲击性兼备的聚合物合金,其典型代表是 PPE/PA、PPE/PBT、PPE/PPS 等,这类聚合物合金通常是并用了耐冲击改性剂与玻璃化温度(T_g)高的非结晶性聚合物的三种组分构成的。高 T_g 的非结晶型聚合物的功能作为有机填料使用,PPE 是典型代表。

PPE 合金的基本特征如下^[4]:

- a. 机械性能优良,刚性、冲击强度、耐疲劳等综合性能优良;
- b. 阻燃性与耐热性兼备;
- c. 电绝缘性优异,是介电常数与频率变化依赖性小的树脂;
- d. 吸水性小,耐水性优良,即使在热水中也稳定;
- e. 成型收缩率小,尺寸稳定,精度优良;
- f. 与其它工程塑料相比密度小等。

据报道^[6-7],1990 年日本的 PPE 合金生产量为 68kt,其应用情况是汽车领域约 30%,电器电子领域约 20%,商用机械领域约 45%,其它约 5%^[6];美国生产量为 91kt,其应用情况是设备与动力工具约 23%,运输工具约 19%,办公机械约 17%、电器电子约 14%,其它约 20%。

1.2 结构与性能^[2,8]

聚合物合金化能赋予许多功能,其代表性功能有耐热性、耐冲击性、刚性、成型性、尺寸稳定性、耐候性、耐化学药品性、阻燃性、粘接性、亲水性、疏水性、气密性、电镀性、光泽性、摩擦性、光学特性、生物体适合性、价格下降等,这些特性与聚合物合金的相结构

有大的关系。

PPE 合金与其它聚合物合金一样分为性质相似的聚合物之间相容系聚合物合金，不同性质的聚合物之间非相容系聚合物合金，介于这两者之间的部分相容系聚合物合金。相容系聚合物合金属单相结构，特点是制造工艺简单，通常获得两种聚合物中间的性能，不能期望其性能有大的提高，如 PPE/PS 合金。而非相容系聚合物合金属多相结构，通常构成合金的组分聚合物一方为连续相、另一方为分散相的相分离结构，且合金性能受形成连续相的组分聚合物的物理、化学性能影响大，分散相充分微分散的非相容系合金具有构成合金组分聚合物各自的优点，往往具有单一聚合物不能得到的优良特性，但是聚合物组分间只简单混合得不到有用的合金材料，因此必须采用特有的合金化技术。部分相容系聚合物合金也属于多相结构，其性能取决于相组合的聚合物之间的相容性及制造条件。除特殊情况外，大部分 PPE 合金属非相容系合金，所以得到具有特性的新材料机会很多。

1.3 合金化中相容化剂的作用 [9, 10]

进行 PPE 合金开发的重要条件包括相容化技术、混炼技术、复合化技术，赋予阻燃、导电性等特种功能技术，成型加工、涂饰、电镀等评价技术及解析技术等。对于非相容性聚合物的合金化，相容化技术尤其重要。作为相容化手段之一的相容化剂在合金化中占有重要地位，各大公司都将其作为与对手竞争的技术诀窍。所谓“相容化剂”是在不相容的共混体系中加入少量第三组分就能提高组分间相容性的物质。相容化剂的本质是含有与构成合金的两组分聚合物相同结构的链段或有相容性结构的链段的共聚物。目前使用最多的是嵌段共聚物或接枝共聚物。该物质并不是完全相容异种聚合物，而是能适当减少分离的两相间界面张力。也就是控制相态。这在制备微观相分离结构

聚合物合金中起重要作用。其原理是相容化剂与合金化两聚合物组分进行化学反应或具有相容性，由此被分离的不同种聚合物间的界面张力减小。

如在 PPE 合金化中使用的 モデイバ系列相容化剂是聚烯烃系接枝共聚物，其 モデイバ-A 系列主链是聚烯烃，支链是乙烯基共聚物的接枝共聚物，モデイバ-B 系列是聚烯烃嵌段共聚物，它是由乙烯基聚合物彼此相互组合的二嵌段共聚物；RESEDA GP 系列，其主链可以是酸改性丙烯酸、环氧改性丙烯酸、环氧改性 PS、环氧改性 PE 等的共聚物，支链为乙烯基聚合物等相容化剂，在 PPE 合金化中起着显著的作用。

1.4 PPE 合金的复合化^[11]

PPE 合金是通过 PPE 与各种聚合物通过合金化得到的。必要时在此基础上采用复合化技术以制得各种功能性合金。通常可添加玻璃纤维、碳纤维、有机纤维、金属纤维、云母等无机填充物及润滑剂、增塑剂、防老剂等以获得高刚性、高耐热、屏蔽性、耐摩擦性等高性能合金。

2. PPE 在聚合物合金化中作为高功能赋予剂^[8]

结晶性聚合物与非结晶性聚合物优点与缺点往往相互补充。五大通用工程塑料的优缺点如表 1 所示。PPE 具备非结晶性聚合物的特征，由于其化学稳定性和耐水分解性优良，可作为各种聚合物合金成分使用，起高功能赋予剂作用。

作为“高 T_g 非结晶性聚合物”的代表 PPE，如图 1 所示那样在工程塑料聚合物合金化的第二代——高耐热、高冲击性合金中起有机填料作用^[8, 4]。

表 1 通用工程塑料的主要特征^[8]

	非 结 晶 性		结 晶 性		
	PPE	PC	PA	PBT	POM
优点	尺寸稳定性、耐热性、电气特性、阻燃性好	尺寸稳定性、耐热性、电气特性、阻燃性、耐冲击性好	成型性、耐油性、耐磨耗性好	成型性、耐油性、耐磨耗性好	成型性、耐油性、耐磨耗性好
缺点	成型性和耐油性差	成型性和耐油性差	尺寸稳定性、耐热性、耐水性差	尺寸稳定性和耐热性差	尺寸稳定性和耐热性差

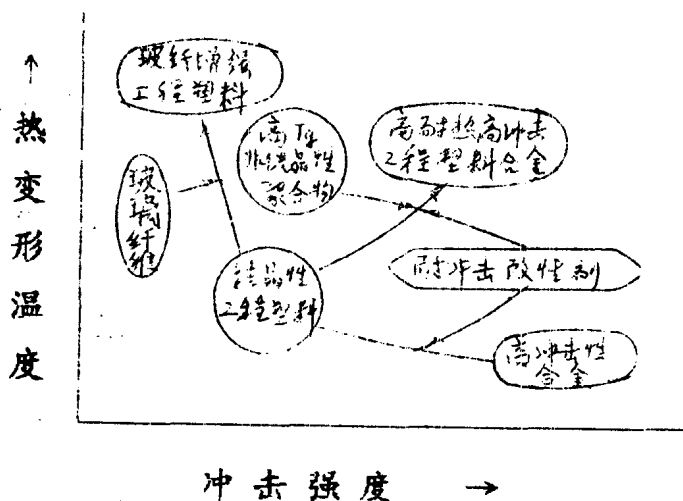


图 1 第二代工程塑料合金（赋予耐热性和冲击性）^[2, 3]

3. PPE 聚合物合金制造技术进展

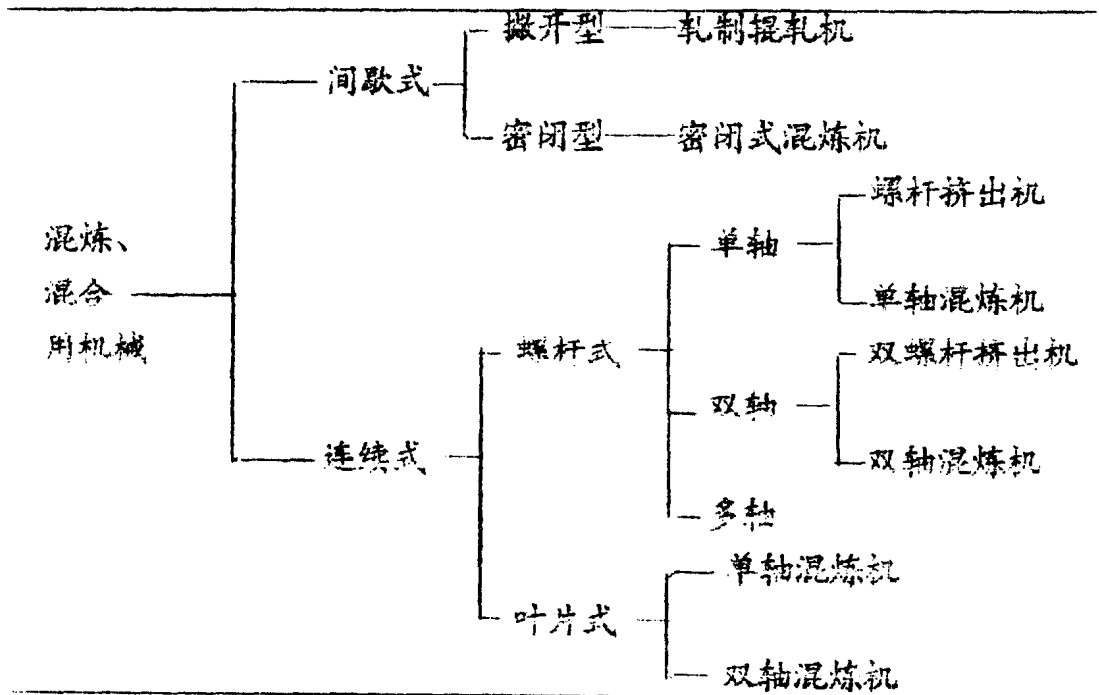
根据 W.M. Priest 和 L.R. Schmidt 解析的 PPE、PPE/PS 熔体流变学的研究得知，这种非结晶性聚合物的熔体粘度在低剪切速度下明显增大，并与剪切速度依赖性很大，见表 2。

表 2 PPE 熔体粘度与剪切速度的依赖性^[8]

温度 °C	(毛细-电流法)			
	单位: Pa · s			
	剪 切 速 度 , s ⁻¹			
	1	10	100	1000
280	10.93	9.95	8.76	8.04
300	10.43	9.31	8.22	7.63
320	9.57	8.51	7.55	7.02
340	8.46	7.54	6.75	6.21
360	7.90	6.42	5.77	5.20

随着粘弹性研究与挤出解析, 挤出机的水平也提高了, PPE 的挤出加工已经容易进行了。与此同时, 由于选择双螺杆挤出机的螺杆结构和挤出条件技术提高, PPE 与其它聚合物合金化也能稳定进行。作为合金化手段的混炼设备可采用归纳于表 3 中的各种设备。

表 3 聚合物混炼、混合及合金化反应使用的设备^[3]



S. Wu 等认为^[8, 12], 工业上有应用价值的聚合物合金分散粒子直径最好为 1 μm 以下, 其分散粒子直径控制用下式给出, 即

$$D = 4 \cdot \rho^{0.84} \cdot r / (G \cdot \eta) \quad \therefore G \cdot \eta \cdot D / r = 4 \cdot \rho^{0.84}$$

式中, D = 平均粒子直径; ρ = 分散相与基体的粘度比; r = 界面张力; η = 基体的粘度。这一研究结果在 PPE 系合金中广泛使用了。实践表明, 其合金中分散相与基体熔融混炼时的粘度比越接近于 1, 越能得到微细分散粒子; 界面张力越小, 分散粒子直径就越小 (其曲线图示于图 2)。

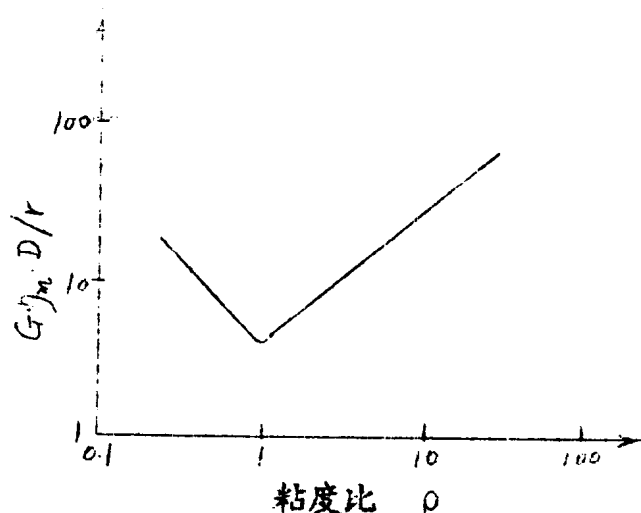


图 2 分散粒子直径 (D) 的无因次项与粘度比 (ρ) 的关系^[8, 12]

在挤出机内进行化学反应改性 (实际上是接枝或嵌段共聚) 的方法, 在 PPE 合金化中开始得到广泛应用。安信等人报告了尼龙与马来酸酐改性 PPE 聚合物合金形成之际在双螺杆混炼机内的分散粒子状态变化是在拌随化学反应混合初期粒子直径迅速细微化, 以后变化微小, 比加大剪切混炼强度细微分散化快, 这一实验结果表明界面张力的作用是显著的^[8]。

4 PPE 的各类合金

4.1 PPE/PS (HIPS) 类合金

该类合金在聚合物合金中是生产最早, 产量最大的材料。如前所述, 它们属于相容性聚合物合金, 世界各公司都有许多品种, 总计约 170 个品种以上。其合金技术具体特征介绍如下^[8, 11]。

4.1.1 PPE 与 PS 共混比例

PS 的分子量、分子量分布, HIPS 中的橡胶粒子数量、粒子直径及分布、交联度、接枝量等特性控制, 在合金化后的材料性能中都充分反映出来。PPE 与 PS 可以任意比例共混。图 3 是共混比例与玻璃化温度的关系。由图得知, 共混物的玻璃化温度在 PS 与 PPE 玻璃化温度之间大约接近直线关系, 且有极好的相容性。但 Izod 冲击强度正如图 4 所示, PPE 约为 40% 时取最大值。

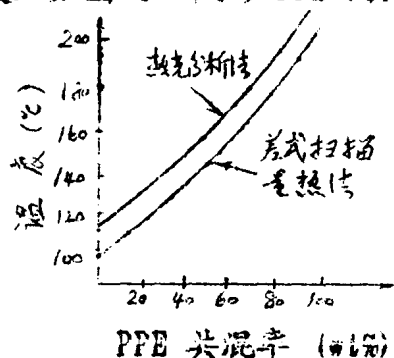


图 3 PPE 与 PS 共混比例与玻璃化温度关系^[4]

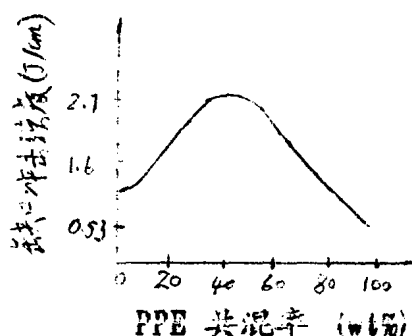


图 4 PPE 与 PS 共混比例与冲击强度的关系^[4]

4.1.2 共混物与阻燃剂的共混比例

在制备阻燃 PPE/PS 合金中, 与有机磷酸酯系化合物完全相容, PPE:PS:阻燃剂的比可自由选择, 耐热和阻燃性可根据用途设定^[8]。而采用卤化铁为阻燃剂时其用量为 PPE 与 PS 总量的 0.1%~3% 时可得到有效的阻燃效果, 最好 PPE:PS=50:50, PS 最好为 HIPS^[18]。

4.1.3 合金的性能与应用

PPE/PS 合金根据不同的改性方法,其热变形温度不同,一般为90~170℃,且有介电性能优异的特点,如介电常数和介质损耗角正切值极低,受温度、湿度、频率等影响小,体积电阻与电绝缘强度即使在工程塑料中也属优良类型。该类合金玻璃化温度高,又由于在一般使用温度下分子运动小或分子中不具有大的极性基团,偶极子极化度小,所以吸水率低、难以水解,且耐酸、碱,但不耐卤代烃和芳香烃。此外,为获得机械性能好的品级可添加增强填充剂如玻纤、滑石等,为获得其它性能在不影响材料基本性能的前提下,可添加其它相应的添加剂如抗静电剂、抗氧剂、阻燃剂、脱模剂等。该类合金典型性能见表4^[4,2]。

表4 PPE/PS 合金的典型性能^[11]

项 目 \ 牌 号	731	SEI	PX 9406	GFN 3	SEI- GFN3	HFG 300
无机填充物, %	0	0	0	30	30	30
拉伸强度, MPa	56	63	68	120	120	105
伸长率, %	60	60	60	5	5	7
弯曲强度, MPa	88	88	90	150	150	135
弯曲弹性模量, MPa	2500	2500	2500	6800	6800	7600
Izod 冲击强度, kJ/m	0.18	0.20	0.23	0.10	0.10	0.10
热变形温度, °C						
低负荷下	136	133		151	145	
高负荷下	128	125	125	142	140	100

该类合金主要应用于电器电子领域,如用作连接器、线卷骨架、继电器开关、谐振器、电视机、视频照相机零件等;汽车领域如配电

盘、散热器零件、轮罩、连接器、保险丝盒、装饰件等；机械领域如复印机、电子式记录机、印刷机械、传真通讯、计时机等仪器仪表零部件、水泵、风扇等零件^[14]。

4.2 PPE/PA 类合金

该类合金是第二代聚合物合金的典型代表，也是除 PPE/PS 外生产研究厂家最多的，品种也较多。PPE 是非结晶、PA 为结晶性聚合物，两者属典型的非相容性聚合物。由于 PA 具有成型流动性好、耐环境性好（耐油）的优点，但有熔点低、耐热性差、吸水性高、尺寸稳定性差的缺点，而 PPE 作为有机填料与 PA 共混得到的 PPE/PA 合金改善了 PA 的缺点，同时克服了 PPE 自身成型流动性差、耐溶剂性不好的缺点。

PPE/PA 合金最早是由 GE 公司提出的，由旭化成公司最早商品化的产品为ガイロン-G 系列，主要应用于电器领域中。自 GE 欧洲公司 1934 年发表 Noryl-CTX 以来，PPE/PA 系合金的开发在世界上呈现激烈竞争，同时应用于 Be-1、PAO 两汽车外板方面特别有名^[8]。

因为 PPE、PA 是非相容性聚合物，因而单纯熔融搅拌合，其共混物分散相不稳定，注射成型时引起宏观相分离，即使采用其它加工方法其制品也非常脆，因此必须采用相容化技术。据报道，其代表性相容化技术有：

① 在 PPE 与 PA 混炼时使其共存的极性化基团产生部分化学交联的方法。

② 将 PPE 经接枝或嵌段改性，再与 PA 进行混炼，或为改善冲击性而在改性 PPE 中配入聚烯烃和聚烯烃弹性体，然后再与 PA 进行混炼^[10]。常用的接枝/嵌段物是含有羧基化合物或酸酐及羧酸、酯、酰胺、酰亚胺等烯键不饱和化合物^[15]。

③添加第三组分—相容化剂^[9, 16]。常用的相容化剂有 EGMA-g-PS 类型, 如使用 モデイバ-A 4000 中的 A 4100、A 4200、A 4400 (它们是乙烯基-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (EGMA) 与乙烯基聚合物的接枝物); 环氧改性 PS (主链) / PS (支链) 等。如 PPE 和 PA 在共混时加入相容化剂 GP-500 得到了满意的效果, 其扫描电镜 (SEM) 观察 PPE 相呈微球状均匀分布于 PA 相中。这是由于环氧基与 PA 反应, PS 与 PPE 相容的缘故, 其效果见表 5。

表 5 PA·6/PPE 共混体系中添加 GP-500 的效果^[10]

项 目 \ 实 验 序 号	1	2	3
树脂组分, 质量份			
PA·6	60	60	60
PPE	40	40	40
GP-500	0	1	3
混炼温度, °C	260	260	260
熔体流动速率, 240 °C, g/10 min	34.0	29.0	24.7
拉伸强度, MPa	38.0	43.0	45.5
断裂伸长率, %	11.9	21.1	57.6
冲击强度, kJ/m ²	1.8	6.1	8.1

第③种方法在近年来应用较多, 效果明显。若将第②种方法与第③种方法结合起来效果更佳^[17]。

除上述外, 为了改善材料的冲击性能特别是低温下的冲击强度, 在制备合金时常添加冲击改性剂, 这种改性剂通常是在同一分子内兼有不饱和基和极性基的化合物, 如链烯基芳香族化合物-共轭二烯烃共聚物、聚烯烃类共聚物等弹性体^[17, 16, 18, 18]。

4.2.1 汽车外装用品级

① GTX 系列^[1]、ガイロン系列^[20]、PPA 系列^[21]等

GTX 系列是 GEP 公司根据特有的相容化技术使 PPE 与 PA 在其界面形成稳定的海-岛结构 (PA 为海、PPE 为岛), 实现了优良的热稳定性和高冲击强度, 若在其中配合了弹性体, 还赋予耐冲击性。该品级有在联机喷涂中耐钢板喷涂温度 (180℃) 的 GTX 910 和耐中涂、上涂温度 (140~160℃) 的 GTX 600 及在低温下耐冲击性大幅度提高的 GTX 6006 品级, 其性能见表 6。

表 6 汽车外用材 PPE/PA 合金 GTX 系列^[1, 22]

项 目	ASTM	条 件	GTX910	GTX600	GTX6006
相对密度	D792		1.07	1.07	1.07
热变形温度, ℃	D638	0.46 MPa	196	186	180
拉伸强度, MPa	D638	23℃	56	56	50
断裂伸长率, %	D638	23℃	100	150	150
弯曲强度, MPa	D790	23℃	73	70	70
弯曲弹性模量, MPa	D790	23℃	2000	1800	1800
悬臂梁冲击强度, kJ/m	D256	23℃, 3.175 mm	0.22	0.50	0.80
		-30℃, 3.175 mm	0.13	0.15	0.30

此外还有旭化成公司开发的耐联机喷涂型汽车外装材料 ガイロン, 该材料除弯曲强度略高于 GTX 系列外其它性能相近。东レ、帝人等公司也相继开发了 PPA 系列、PA 46/PPE 系列等。

② アートリー系列^[13]

该系列是住友化学集团在世界上最早开发成功的 PPE/PA/弹性体三元合金。其相结构研究表明 PA 为海、PPE 为岛、弹性体 (EPR、EPDM、SBR) 在 PPE 中为湖的结构。它兼备了结晶性树脂 PA 优良的

耐油性和成型性、非结晶性树脂 PPE 优良的耐热性和尺寸稳定性、弹性体优良的耐冲击性，因此具有制备大型制品的高流动性、苛刻条件下涂膜粘接性等汽车外板材料要求的诸特性。此外有良好的成型设备内滞留稳定性和高的耐热老化性，其典型性能见表 7。该系列合金还有阻燃、导电、低线胀系数等各种品级。

表 7 アートリ- 系列 PPE/PA/弹性体合金的一般性能⁽¹⁾⁽²⁾

项 目	测试方法 (ASTM)	条件	PPE/PA 9/橡胶			PPE/PA66/橡胶		纤维增强 PPE/PA/橡胶	
			X-19S	X-18H	X-19H	Y20S	Y19H	AG 8	YG 8
			一般耐热	高冲击	耐热冲击	通用	耐热冲击	耐热复合	高耐热
相对密度	D792		1.09	1.06	1.06	1.09	1.06	1.31	1.34
拉伸屈服强度, MPa	D638	3.2 t	56	54	60	56	56	>120	>120
断裂伸长率, %	D638	3.2 t	90	60	90	60	60	4	4
弯曲弹性模量, GPa	D790	3.2 t	2.0	2.1	2.1	2.15	2.1	7.8	8.2
弯曲强度, MPa	D790	3.2 t	80	79	84	83	80	230	240
Izod 冲击强度 kJ/m 缺口	D256	3.2 t							
		23°C	>0.40	>0.40	>0.40	0.42	0.40	0.12	0.09
		-30°C	0.12	0.20	0.17	0.15	0.16	0.03	0.08
热变形温度, °C	D648	0.4°C, 0.4MPa	185	181	184	200	189	215	250
		0.4°C, 1.86MPa	120	100	100	145	140	205	210
线胀系数, 1/K	D690		9×10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	8×10^{-6}	8×10^{-6}	8×10^{-6}	8×10^{-6}
成型收缩率, MD/TD, %	住友 化学法	3.0 t	1.1/1.0	1.15/1.05	1.15/1.05	1.2/1.1	1.2/1.1	0.2/0.4	0.2/0.4
最适加工方法			注射	注射、挤出	挤出、吹塑	注射	挤出吹塑	注射	注射

在汽车领域中可用作挡泥板、后置控制板、前照灯罩、摇臂控制板、轮罩等外用构件，外部装饰零件。另外期待着用于代替大型金属制件。

4.2.2 耐油、耐热、低翘曲品级ガイロン-G 系列

该系列是旭化成公司 PPE/PA 合金的先驱品种，是属于玻纤增强 PPE/PA 系合金，从根本上改善了改性 PPE 的弱点，是耐油性、耐热性、刚性、尺寸精度（特别是翘曲性）、流动特性优良的材料。其性能见表 8^[9, 20]。

表 8 PPE/PA 合金ガイロン-G 系列典型性能^[9, 20]

项 目	G 010H	G 020H	G 010Z (无翘)	PBT
玻纤含量, %	30	30	30	30
成型性				
成型温度, °C	260-290	280-300	240-280	250-270
薄壁成型性	优	优	优	优
成型收缩率, %	0.5	0.5	0.5	0.7
成型制品翘曲性	小	小	小	小
相对密度	1.32	1.32	1.44	1.52
洛氏硬度, L	112	115	112	106
热变形温度, 1.86 MPa, °C	180	220	170	210
拉伸强度, MPa	130	140	130	120
弯曲强度, MPa	190	200	170	180
弯曲弹性模量, GPa	7.5	8.0	7.5	7.6
Izod 缺口冲击强度, kJ/m				
缺口, 6.3 mm 厚	0.07	0.07	0.08	0.09
阻燃性, 1.57 mm 厚	HB	HB	V-0	HB