

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.004

# 高流动性玻纤增强 PPE/PS 合金的开发

江翼,丁超

(金发科技股份有限公司产品研发中心,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510520)

**摘要:**为解决聚苯醚(PPE)在注塑过程中出现的成型缺陷,开发高性能的PPE合金,提高材料的流动性,在PPE中加入聚苯乙烯(PS),在固定玻纤含量为30%的基础上,从PPE树脂种类、PPE/PS比例两方面考察了玻纤增强PPE/PS合金的力学性能、流动性能及热性能。结果表明,采用低黏PPE树脂如LXR035或630在不明显降低PPE/PS合金力学性能的前提下,能显著提高合金的流动性,但耐热性能有所降低;随着PS比例的增加,合金材料的流动性显著提高,但力学性能及耐热性能也呈现规律性的降低。以PPE LXR035为原料、PPE/PS比例为4:3时制备的合金的性能与国外典型牌号产品性能相当,并已获得了实际应用。

**关键词:**玻纤增强;聚苯醚;合金改性;流动性能;耐热性能

**中图分类号:** TQ316.6+7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0018-04

## Development of Glass Fiber Reinforced PPE/PS Alloys of High Flowability

Jiang Yi, Ding Chao

(Research and Development Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd.,

National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510520, China)

**Abstract :** In order to solve the molding defects of polyphenyl ether (PPE) in the process of injection molding and develop high performance PPE alloy with good flowability, polystyrene (PS) was added to PPE and the content of glass fiber was fixed at 30%. The mechanical properties, flowability properties and thermal properties of glass fiber reinforced PPE/PS alloys of different PPE type and PPE/PS ratio were investigated. The results showed that low viscosity PPE resin PPE LXR035 or PPO 630 could significantly improve the flowability without reducing the mechanical properties of PPE/PS alloys, but the heat resistance of alloy was decreased. The flowability of alloys could increase but the mechanical properties and heat resistant reduced with the increase of PS ratio. The performance of the alloy prepared with PPE LXR035 and the ratio of PPE/PS was 4:3 was comparable to that of typical foreign brands, and the material was applied practically.

**Keywords :** glass fiber reinforced ; polyphenylene ether ; alloy modification ; flowability ; heat resistance

聚苯醚(PPE)是美国通用电气公司采用氧化偶合技术首次制备,并于1964年生产的一种高性能工程塑料<sup>[1]</sup>。未经改性的PPE树脂具有良好的力学性能、耐热性及高强度;但是纯PPE树脂玻璃化转变温度高( $T_g=215^\circ\text{C}$ ),熔体黏度高,成型加工性差,且纯PPE树脂的制品易发生应力开裂、缺口冲击强度低,限制了它的应用<sup>[2-3]</sup>。

PPE分子结构中不含任何可水解基团,其吸湿性低,尺寸稳定性好,玻纤增强PPE合金在热水管

接头、水泵、阀芯、水喷嘴及其与水接触的其他环境中得到广泛的应用。该行业门槛高,要求材料必须能够满足NSF 61认证,压力测试以及脉冲测试等认证;材料必须具有良好的流动性。国外沙伯基础公司的材料在该行业占据垄断地位,国内PPE改性材料起步晚,水处理行业几乎未涉及,在此行业有很大的发展空间。

目前国内对PPE的研究逐渐活跃,董芬等<sup>[4-5]</sup>研究了PPE/高抗冲聚苯乙烯(HIPS)合金的增韧

通讯作者:江翼,主要研究方向为工程塑料的加工改性 E-mail: jiangyi@kingfa.com.cn

收稿日期:2018-09-16

引用格式:江翼,丁超.高流动性玻纤增强PPE/PS合金的开发[J].工程塑料应用,2018,46(12):18-21,25.

Jiang Yi, Ding Chao. Development of glass fiber reinforced PPE/PS alloys of high flowability[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):18-21, 25.

阻燃改性,对比了两种增韧剂对合金力学性能及流动性能的影响;刘裕红<sup>[6]</sup>研究表明当材料中的 PPE/HIPS 比例为 6:4,阻燃剂含量为 12%,SEBS-g-MAH 为 8% 时,可兼顾材料的阻燃性能及力学性能;上述对玻纤增强的 PPE 合金未有涉及。赵芸芳<sup>[7]</sup>通过熔融法制备的玻纤增强 PPE 合金,其合金性能与日本旭化成公司的 G702H 材料性能相当;陈英楠等<sup>[8-9]</sup>研究了 PPE/HIPS 合金中加入丁二烯接枝聚苯乙烯(PB-g-PS)接枝物后,能显著提高材料的韧性;吴倩等<sup>[10]</sup>采用预辐射和悬浮接枝聚合技术制备了超高分子量聚乙烯接枝 PS 共聚物,能提高共混物的冲击强度并显著提高其耐磨性,肖春燕等<sup>[11]</sup>采用自制的界面改性剂 LJ01 能显著改善热氧化后玻纤增强 PPE 的老化性能;姜李龙等<sup>[12]</sup>研究表明采用适宜的加工工艺能使玻纤和基体本身的优良性能充分表现出来。但上述文献涉及到材料流动性方面欠缺。

为解决在注塑过程中出现的成型缺陷(如欠注、缺胶、断胶口等),笔者从 PPE 树脂种类、PPE/PS 不同比例两方面,探讨了合金的力学性能、流动性能以及耐热性能。优选的配方与国外典型牌号性能相当。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PPE:LXR050,特性黏度  $49.0 \sim 51.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,分子量 49 000~57 000,蓝星化工新材料有限公司芮城分公司;

PPE:LXR035,特性黏度  $35.5 \sim 37.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,分子量 22 000~27 000,蓝星化工新材料有限公司芮城分公司;

PPE:630,特性黏度  $36.5 \sim 38.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,分子量 24 000~28 000,Sabic 公司;

PS:350K,国亨化学股份有限公司;

玻纤:ECS306HR-3,重庆国际股份有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

注塑机:EM80-V 型,震雄塑料机械有限公司;

万能试验机:CMT6103 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

熔指测试仪:BMF-003 型,德国 Zwick 公司;

热变形温度(HDT)/VICAT(维卡软化点)测试仪:Compact 6 型,德国 Coesfeld 公司;

差示扫描量热仪:DSC204F1 型,德国 Netzsch 公司。

### 1.3 材料准备

将 PPE 树脂、PS 树脂与其他助剂按比例先混合均匀,投入同向双螺杆挤出机中,然后在第五节螺筒侧喂料口加入 30% 含量的玻纤,经模头挤出、水冷、风干、切粒。挤出温度控制在  $250 \sim 280^\circ\text{C}$ 。

造粒后的材料在经  $120^\circ\text{C}$  烘干 4 h,注塑成标准样件,注塑温度  $290 \sim 310^\circ\text{C}$ 。

### 1.4 性能测试及表征

力学性能:拉伸强度按 ASTM D638-2014 测试,测试速度  $10 \text{ mm}/\text{min}$ ;弯曲性能按 ASTM D790-2003 测试,测试速度  $2 \text{ mm}/\text{min}$ ;悬臂梁冲击强度按 ASTM D256-1997 测试。

流动性:熔体流动速率(MFR)按 GB/T 3682-2000 测试,测试条件为  $300^\circ\text{C}/10 \text{ kg}$ 。

热性能:热变形温度(HDT)按 ASTM D648-2016 测试,负荷  $1.82 \text{ MPa}$ ,试样厚度  $6.4 \text{ mm}$ ,升温速率  $120^\circ\text{C}/\text{h}$ ;  $T_g$  按 ASTM D3418-08 测试,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 PPE 树脂种类对合金性能的影响

#### (1) 力学性能。

表 1 对比了 3 种 PPE 树脂对合金力学性能的影响。其中含 LXR050 树脂的合金整体性能高,含 LXR035 树脂的合金与含 630 树脂的合金性能相近,略低于含 LXR050 树脂的合金。这主要归功于 PPE 树脂分子量的影响,因 LXR050 树脂分子量高,相应合金的相对分子质量大,随合金相对分子质量的增加,合金的拉伸强度及冲击强度都增加;LXR035 树脂和 630 树脂分子量接近,合金的拉伸强度及冲击强度相当,但上述两种树脂的分子量比 LXR050 树脂低,其合金的拉伸强度及冲击强度比含 LXR050 树脂的合金性能差。

表 1 不同 PPE 树脂种类对合金力学性能的影响

| 项目                                           | LXR050 | LXR035 | 630   |
|----------------------------------------------|--------|--------|-------|
| 拉伸强度 / MPa                                   | 132    | 125    | 123.2 |
| 弯曲强度 / MPa                                   | 197.2  | 187.2  | 189.0 |
| 弯曲弹性模量 / MPa                                 | 7 770  | 7 530  | 7 600 |
| 悬臂梁缺口冲击强度 / $(\text{J} \cdot \text{m}^{-1})$ | 143    | 135    | 130   |

#### (2) 流动性。

材料的流动性可用 MFR 来表征。一般来说,MFR 越高,材料的流动性越好。图 1 对比 3 种 PPE 树脂对合金 MFR 的影响。由图可知,LXR035 树脂合金与 630 树脂合金的 MFR 相近,分别达到  $25.24 \text{ g}/10 \text{ min}$  和  $25.86 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,明显高于

LXR050 树脂合金的 MFR 10.4 g/10 min。这主要与原料的分子量有关, LXR035/630 原料分子量在 22 000~28 000, 而 LXR050 原料分子量在 49 000~57 000, 一般情况下, 分子量越小, 分子链移动越容易, 材料的 MFR 越高, 流动性越好<sup>[13]</sup>。

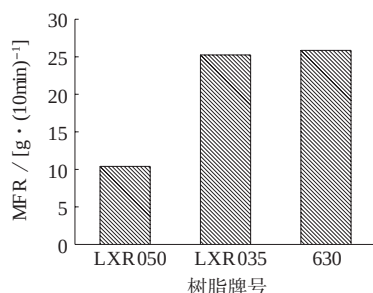


图1 不同 PPE 树脂种类时合金的流动性

### (3) 耐热性能。

评价材料的耐热性, 从不同概念出发, 有不同的测试方法, 也就有不同的表征形式。其主要方法: HDT、维卡软化点、 $T_g$ 、差示扫描 (DSC) 和差热分析、热重分析法、高温力学性能实验、高温蠕变实验和热老化分析等<sup>[14]</sup>。笔者主要考察了材料的 HDT 和  $T_g$ , HDT 表征材料开始发生热变形的温度,  $T_g$  是度量高聚物链段运动的特征温度。

图 2 示出不同 PPE 树脂种类时合金的耐热性能。由图 2 可知, 合金的 HDT 温度比  $T_g$  温度低 10℃ 左右, 且两者变化规律一致, 从高到低依次为: LXR050 树脂合金 > 630 树脂合金 > LXR035 树脂合金。表明 LXR050 树脂合金的耐热性最好, 630 树脂合金的耐热性次之, LXR035 树脂合金的耐热性最差。三种合金的 HDT 及  $T_g$  都在 150℃ 以上, 完全能在与水接触的环境中使用而不发生变形。

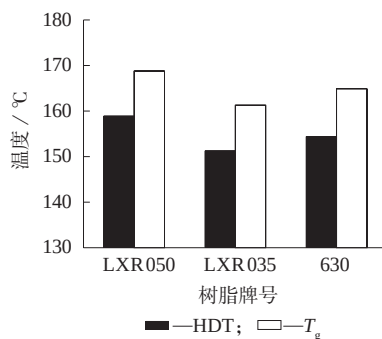


图2 不同 PPE 树脂种类时合金的耐热性能

## 2.2 PPE/PS 不同比例对合金性能的影响

### (1) 力学性能。

在选用 PPE LXR050 树脂, 30% 玻纤含量的基础上, 对比了不同 PPE/PS 比例对合金力学性能的

影响, 结果见表 2。由表 2 可看出, 随 PPE/PS 比例的降低, 合金的力学性能逐渐下降, 当 PPE 含量低于 50% 时, 力学性能下降显著。说明当 PPE 含量在 50% 以上时, PPE 主链的苯环结构受聚烯烃柔性链的影响较少, 可忽略, 因而合金的力学性能降低不明显, 当 PPE 含量小于 50% 时, 聚烯烃的柔性链起主导作用, 合金力学性能下降明显, 应根据客户需求合理选择 PPE/PS 比例, 既可实现 PPE 优异的力学性能, 又能降低成本<sup>[15]</sup>。

表2 PPE/PS 不同比例对合金力学性能的影响

| 项目                    | PPE/PS 比例 |       |       |       |
|-----------------------|-----------|-------|-------|-------|
|                       | 2:1       | 1:1   | 1:2   | 1:3   |
| 拉伸强度 / MPa            | 132       | 119.1 | 83.2  | 69.22 |
| 弯曲强度 / MPa            | 197.2     | 183.8 | 132.5 | 103.7 |
| 弯曲弹性模量 / MPa          | 7770      | 7598  | 7210  | 6850  |
| 悬臂梁缺口冲击强度 / (J · m⁻¹) | 143       | 113   | 83    | 65    |

### (2) 流动性。

不同 PPE/PS 比例合金的 MFR 测试结果见图 3。由图 3 可知, 随 PPE/PS 比例的降低, PPE 组分含量减少, PS 组分含量增加, 合金的 MFR 成倍增加, 由原来的 10.4 g/10 min 增至 60.12 g/10 min, 合金的流动性得到极大改善。通过调节 PPE/PS 比例可大幅度调节合金的流动性, 为后续产品开发提供了实用的理论依据。

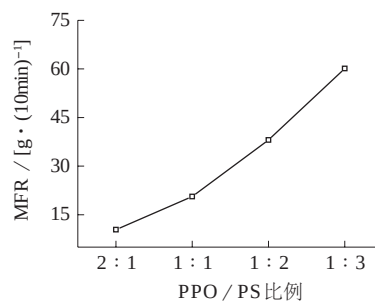


图3 PPE/PS 不同比例时合金的 MFR

### (3) 耐热性。

不同 PPE/PS 比例合金的 HDT 及  $T_g$  见图 4。合金的 HDT 比  $T_g$  低且表现出相同的变化趋势, 即

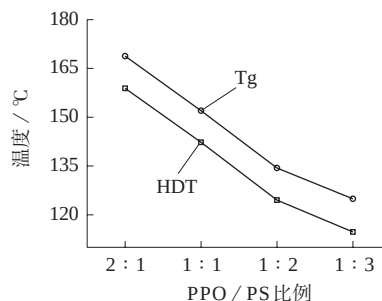


图4 不同 PPE/PS 比例合金的 HDT 及  $T_g$

随 PPE/PS 比例的下降而显著降低。这主要是因为 PPE 的 HDT 在 210~215℃, PS 的 HDT 在 85~90℃; 随 PPE/PS 比例降低, 体系中的 PPE 组分含量降低, PS 组分含量增加, 因而合金的 HDT 降低。

### 2.3 国内外材料对比

目前市面上常见的 PPE 材料主要厂家有 Sabic 公司和旭化成公司。在上述实验的基础上, 优选 PPE LXR035 原料、PPE/PS=4:3 比例制备的合金 PPE-2211 GF30 性能与 Sabic 公司的 GFN 1630V 性能结果对比见表 3。

表 3 PPE-2211 GF30 和 GFN 1630V 性能对比

| 项目                                              | GFN 1630V | PPE-2211 GF30 |
|-------------------------------------------------|-----------|---------------|
| 拉伸强度 /MPa                                       | 120       | 123.4         |
| 弯曲强度 /MPa                                       | 175       | 179.1         |
| 弯曲弹性模量 /MPa                                     | 7 200     | 7 430         |
| 悬臂梁缺口冲击强度 /( $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ )   | 96        | 112           |
| MFR /( $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ ) | 22.1      | 35.2          |
| HDT /℃                                          | 148       | 145           |

由表 3 可知, 与 GFN1630V 相比, 除热变形温度低 3℃外, PPE-2211 GF30 合金的力学性能优于 Sabic 公司的 GFN1630V 材料; 特别是合金的 MFR 明显高于 GFN1630V 材料, 易于加工成型。其整体性能达到甚至超过国外水平。此合金在国内某知名厂家已得到应用, 填补了国内改性 PPE 产品在水处理行业的空白。

### 3 结论

(1) 在力学性能降幅不明显情况下, 选用低黏树脂可大幅度改善合金的流动性能, 但耐热性能下降, HDT 下降 3~4℃,  $T_g$  下降 4~7℃。

(2) 通过降低 PPE/PS 比例, 可大幅度改善合金的流动性能, 但合金的力学性能及耐热性能都呈线性降低, 须合理选择 PPE/PS 比例。

(3) 通过优选配方的合金材料综合性能可达到国外同类产品水平。

### 参考文献

- [1] 胡洋, 冯威, 高瑜, 等. 聚苯醚合金的研究进展 [J]. 中国塑料, 1997, 13(3):7-11.  
Hu Yang, Feng Wei, Gao Yu, et al. Recent progress in polyphenylene oxide alloys[J]. China Plastics, 1997, 13(3):7-11.
- [2] 王勇. 改性聚苯醚国内外进展 [J]. 化工新型材料, 2002, 30(12):1-5.  
Wang Yong. Progress of modified polyphenylene oxide at home and abroad[J]. New Chemical Materials, 2002, 30(12):1-5.
- [3] 何伟. 聚苯醚合成与改性应用前景广阔 [J]. 中国石油和化工, 2003(7):67-69.  
He Wei. The broad application for synthesis and modification of polyphenylene oxide[J]. China Petroleum and Chemical Industry, 2003(7):67-69.
- [4] 董芬, 李刚, 何亚东, 等. 国产聚苯醚合金的增韧阻燃改性 [J]. 塑料, 2011, 40(2):1-4.  
Dong Fen, Li Gang, He Yadong, et al. Toughening and flame-retarding of modified PPO / HIPS alloy[J]. Plastics, 2011, 40(2):1-4.
- [5] 汪晓东, 张强, 冯威, 等. 聚苯醚与 SEBS 及 SEBS-g-MAH 共混物的相容性和力学性能 [J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(1):33-36.  
Wang Xiaodong, Zhang Qiang, Feng Wei, et al. Miscibility and mechanical properties of blends of poly(phenylene oxide) with SEBS and maleated SEBS[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2001, 28(1):33-36.
- [6] 刘裕红. 高性能无卤阻燃 PPO / HIPS 合金的改性研究 [J]. 塑料科技, 2015, 43(5):48-51.  
Liu Yuhong. Study on modification of high-performance halogen-free flame retardant PPO / HIPS alloys[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(5):48-51.
- [7] 赵芸芳. 玻纤增强聚苯醚合金的制备与性能研究 [J]. 化学与黏合, 2008, 30(4):47-49.  
Zhao Yunfang. Preparation and properties of glass fiber reinforced polyphenylene oxide alloy[J]. Chemistry and Adhesion, 2008, 30(4):47-49.
- [8] 陈英楠, 宋立新, 刘明明, 等. HIPS / PPO / PS / PB-g-PS 共混物的力学性能与形态结构 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3):68-71.  
Chen Yingnan, Song Lixin, Liu Mingming, et al. Mechanical properties and morphology of HIPS / PPO / PS / PB-g-PS blend[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(3):68-71.
- [9] 宋立新, 任建楠, 任亮, 等. 核壳改性剂增韧聚苯醚 / 聚苯乙烯共混物的形态结构及性能 [J]. 塑料工业, 2014, 42(6):25-28.  
Song Lixin, Ren Jiannan, Ren Liang, et al. Morphology structure and property of polyphenylene oxide / polystyrene blends with core-shell modifier[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(6):25-28.
- [10] 吴倩, 李文斐, 张健夫, 等. 聚苯醚 / 改性超高分子量聚乙烯共混物的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33 (3):78-83.  
Wu Qian, Li Wenfei, Zhang Jianfu, et al. Preparation and properties of polyphenylene oxide / modified UHMWPE blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(3):78-83.

PA66 的相对黏度为 3.45~3.50, MFR 为 18~20 g/10 min, 黄点指数 $\leq -4$ 。该高黏 PA66 树脂产品力学强度高, 热稳定性好, 抗冲击、耐腐蚀、耐磨损, 能够满足国内用户的使用要求, 打破了国外对技术的垄断。

#### 参考文献

- [1] 谷新春, 颜焕敏, 王宇光. 尼龙-66 市场分析和预测[J]. 现代化工, 2013, 33(11):5-10.  
Gu Xinchun, Yan Huanmin, Wang Yuguang. Marketing analysis and development prospect on PA-66[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(11):5-10.
- [2] 王正宏, 张敏, 黄宇选, 等. 尼龙 66 改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(1):121-124.  
Wang Zhenghong, Zhang Min, Huang Ningxuan, et al. Research progress on modification of nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):121-124.
- [3] 刘亚庆, 董娟. 高抗冲玻纤增强尼龙 66 的研制[J]. 塑料科技, 2000(3):16-21.  
Liu Yaqing, Dong Juan. Preparation of glass fiber reinforced nylon 66 with high impact strength[J]. Plastics Science and Technology, 2000(3):16-21.
- [4] 郑宏奎, 赵文聘, 黄平. 尼龙 66 增韧剂的配方研究[J]. 塑料科技, 2000(6):17-19.  
Zheng Hongkui, Zhao Wenpin, Huang Ping. Study on the formula of toughened PA-66[J]. Plastics Science and Technology, 2000(6):17-19.
- [5] 王一中, 容建华, 余鼎声, 等. 高粘尼龙 66 的热行为研究[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(2):9-11.  
Wang Yizhong, Rong Jianhua, Yu Dingsheng, et al. Study on the thermal behavior of high viscosity nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(2):9-11.
- [6] 吴大诚, 姜姜东, 谭敏韶, 等. 高分子物理学[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1982.  
Wu Dacheng, Jiang Jiangdong, Tan Minshao, et al. Polymer physics[M]. Beijing: Textile Industry Press, 1982.
- [7] 辽阳石油化纤公司, 上海第九化学纤厂. 锦纶 66 生产基本知识[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1987:52-67.  
Liaoyang Petroleum Chemical Fiber Company, Shanghai Ninth Chemical Fiber Factory. Basic knowledge of nylon 66 production [M]. Beijing: Textile Industry Press, 1987:52-67.
- [8] 彭治汉, 施祖培. 塑料工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001:38-39, 41.  
Peng Zhihan, Shi Zupai. Plastics industry manual[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2001, 12:38-39, 41.
- [9] 史子瑾. 聚合反应工程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.  
Shi Zijin. Fundamentals of polymerization engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1991.
- [10] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
Pan Zhuren. Polymer Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2005.

#### (上接第 21 页)

- [11] 肖春燕, 李建, 张义盛, 等. 玻璃纤维增强改性聚苯醚的性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(6):29-31.  
Xiao Chunyan, Li Jian, Zhang Yisheng, et al. Study on the properties of glass fiber reinforced modified polyphenylene oxide[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6):29-31.
- [12] 姜李龙, 何亚东, 黄英, 等. 三螺杆挤出玻纤增强 PPO 复合材料[J]. 塑料, 2017, 46(1):109-112.  
Jiang Lilong, He Yadong, Huang Ying, et al. Three screw extrusion glass fiber reinforced PPO composite[J]. Plastics, 2017, 46(1):109-112.
- [13] 潘祖仁, 孙经武. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980:8-10.  
Pan Zuren, Sun Jingwu. Polymer Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1980:8-10.
- [14] 仲伟虹, 李芙蓉, 张佐光, 等. 先进复合材料耐热性定义与表征[J]. 纤维合金, 1998, 6(2):15-17, 29.  
Zhong Weihong, Li Furong, Zhang Zuoguang, et al. Definitions and expression of heat resistance for advanced polymeric composites[J]. Fiber Composites, 1998, 6(2):15-17, 29.
- [15] 郭雪桥. 聚苯醚合金高性能化的研究及应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2009:30-34.  
Guo Xueqiao. The preparation and application of high-performanced polyphenylene oxide alloy[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009:30-34.