

玻璃纤维增强改性聚苯醚的研究

郭雪娇 苑会林 李大鹏

(北京化工大学新型高分子材料的制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要 采用高抗冲聚苯乙烯(HIPS)及玻璃纤维(GF)对聚苯醚(PPO)进行共混改性, 探讨了 GF 含量与改性 PPO(MPPO)流动性能、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、冲击强度及热性能的关系; 并研究了偶联剂(KH-550)对 MPPO 微观形态的影响及苯偶姻与 MPPO 力学性能的关系。

关键词 聚苯醚 高抗冲聚苯乙烯 玻璃纤维 力学性能 增强 耐热

聚苯醚(PPO)不仅具有优良的物理力学性能、电气绝缘性及耐热性, 而且其高温下的耐蠕变性较好。但是 PPO 的加工流动性较差, 限制了其应用。1966 年美国 GE 公司用高抗冲聚苯乙烯(HIPS)对 PPO 进行改性, 实现了改性 PPO(MPPO)的工业化生产, 商品名为“Noryl”^[1], 从此, MPPO 作为通用工程塑料以其优良的综合性能和众多的品级获得了迅速的发展, 现已成为当今世界上五大工程塑料之一, 被广泛应用于汽车、电子电器、家用电器等领域。我国 PPO 新工艺的研发及 MPPO 的开发始于 20 世纪 80 年代初(由上海市合成树脂研究所和北京市化工研究院承担), 目前在上海和北京已建有千吨级的生产装置。2006 年 10 月蓝星化工新材料股份有限公司芮城分公司万吨级 PPO 生产装置投产。山东道恩集团也推出了 HIPS 改性的 MPPO 产品, 其性能达到或超过同类进口产品。

目前用于 PPO 共混改性的主要成分是聚苯乙烯(PS), 因为 PS 是少数几个能与 PPO 相容的高聚物之一, 能在很宽的比例范围内共混形成合金, 并且极大地改进了 PPO 的加工流动性^[2]。玻璃纤维(GF)以其高性价比而被广泛用于各种高性能工程塑料的增强、增韧及增粘。笔者在第一代 MPPO(PPO/PS)的基础上用 GF 与 PPO、HIPS 共混, 制得了一种高耐热、高硬度、低收缩的 MPPO, 并对这种 MPPO 材料的熔体流动性、力学性能、热学性能等进行了测试和研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PPO: 白色粒料, 特性粘度为 $45.97 \text{ cm}^3/\text{g}$, 蓝星化工新材料股份有限公司芮城分公司;

HIPS: 425, 韩国锦湖石油化学株式会社;

GF: 长城牌, 无碱无捻纤维, 北京市兴旺玻璃纤维厂;

硅烷偶联剂: KH-550, 曲阜市万达化工有限公司;

抗氧剂苯偶姻: 市售。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: 20 mm, L/D 40, 昆山科信橡塑机械有限公司;

全液压四缸直锁两板式注塑机: JPH-120 型, 广东泓利机器有限公司;

简支梁冲击试验机: XIJ-5 型, 承德金建检测仪器有限公司;

电子拉力试验机: CMT4101 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

维卡软化点/热变形试验机: XRW-300 型, 承德金建检测仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400 型, 承德金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

分别称取一定量的 PPO、HIPS, 加入搅拌机中充分搅拌, 然后将经过 KH-550 处理的 GF 与预混好的树脂装入双螺杆挤出机中在挤出温度 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 、螺杆转速 150 r/min 下挤出、造粒。将粒料在 120°C 真空烘 3 h, 用注塑机在注射温度 $255 \sim 300^\circ\text{C}$ 、注塑压力 100 Pa 、注射速率 80 g/s 、模具温度 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 下注塑成测试试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率 50 mm/min ;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试, 测试速率 2 mm/min ;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 试样为 $120 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试,试样为 120 mm ×15 mm ×10 mm,缺口深度为厚度的 1/3;

热变形温度按 GB/T 1634 - 1979 测试,测试条件:23℃,载荷 1.8 kPa,加热速率 50℃/h;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试,测试条件:(300 ±0.2)℃,砝码 5.0 kg 和 10.0 kg,口模直径 2.095 mm。

2 结果与讨论

2.1 配方设计

PPO 的加工流动性能较差,且成本高,故在保证其拉伸强度等力学性能优势的条件下,结合本实验室前期工作,优选出 PPO/HIPS (苯偶姻) 混合料与 GF 的质量配比,见表 1,以达到工程化应用^[3]。

表 1 MPPO 试验配方 %

编号	PPO/HIPS	GF ¹⁾
1 [#]	100	0
2 [#]	90	10
3 [#]	80	20
4 [#]	70	30
5 [#]	60	40
6 ^{#2)}	70	30

注:1) GF 均用 KH - 550 处理。2) 6[#] 为 PPO/HIPS 混合料中不添加苯偶姻的配方。

2.2 苯偶姻对 MPPO 力学性能的影响

PPO 的耐候性和加工性能并不理想,若采用高温加工,则会使制品表面严重发黄,性能下降。有氧存在的情况下,PPO 在加工及使用过程中都会被破坏。因此在加工过程中需要添加抗氧化剂苯偶姻,使 PPO 在加工和使用过程中稳定。实验表明,添加适量(0.5%,下同)苯偶姻后,不仅 MPPO 的表面比没有添加时光滑、颜色明亮,而且材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及热变形温度都有一定的提高,如表 2 所示。

表 2 苯偶姻对 MPPO 力学性能的影响

编号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ · m ⁻²	热变形温度 / ℃
4 [#]	132.2	153.44	32.75	149.5
6 [#]	129.4	143.93	32.01	147.9

2.3 GF 含量对 MPPO 流动性能的影响

PPO 熔体本身的流动性能很差,其 MFR 仅为 0.97 g/10 min (砝码质量 10 kg),加入质量分数 40% 的 HIPS 之后其 MFR 增加到 21.73 g/10 min,可见 HIPS 对 PPO 流动性的改善作用很好。但由于 GF 的加入使得其熔体粘度增高,MFR 下降,给加工

造成了一定难度。图 1 为 MPPO 中 GF 含量与 MFR 的关系曲线。由图 1 可以看出,GF 的加入使得 MPPO 的 MFR 下降,其下降趋势随 GF 含量的增加而变缓,但即使在 GF 质量分数高达 40% 时 MFR 仍比纯 PPO 高得多。

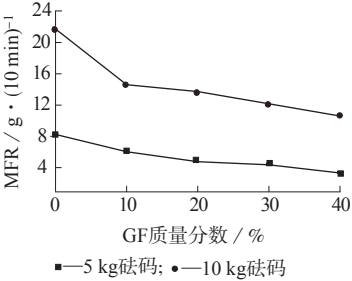


图 1 GF 含量对 MPPO 流动性能的影响

2.4 GF 含量对 MPPO 力学性能的影响

(1) 拉伸强度

图 2 示出 GF 含量对 MPPO 拉伸强度的影响。由图 2 可看出,当 GF 质量分数小于 30% 时,随 GF 含量的增加,MPPO 的拉伸强度增加很多,在 GF 质量分数为 30% 时拉伸强度达到最大值。当 GF 质量分数超过 30% 后,其拉伸强度反而有所下降。这是因为 GF 含量低时,树脂起桥梁作用,把零散的 GF 连接起来,GF 是主要的承载者,在界面起传递应力的作用。当基体受到外力冲击时,基体吸收外来的冲击能通过树脂与 GF 的偶联传递到 GF 上,再经 GF 分散在较大体积范围内,这样会在大的范围之内引发树脂产生银纹,从而吸收更多的冲击能量;当基体受到拉应力时,就将应力通过树脂与 GF 的偶联传递到 GF 上;要将材料拉断,必须把 GF 从树脂中拔出,这样就需要很大的拉应力。因此材料宏观上就表现为拉伸强度提高。但是随 GF 含量的进一步增加,其拉伸强度下降,可能是由于 GF 在基体中的分散性不好,容易堆积在一起,使材料变得不均匀,不能完全体现 GF 对基体的增强作用。

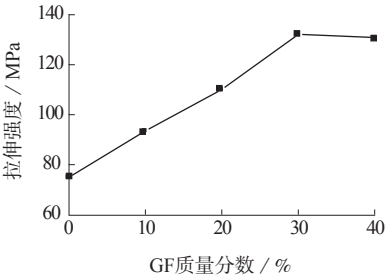


图 2 GF 含量对 MPPO 拉伸强度的影响

(2) 断裂伸长率

图 3 示出 GF 含量对 MPPO 断裂伸长率的影响

响。从图 3 可以看出, GF 的加入使得 MPPO 的断裂伸长率下降得很快, 当 GF 质量分数大于 10% 时, 断裂伸长率则呈平缓下降趋势。

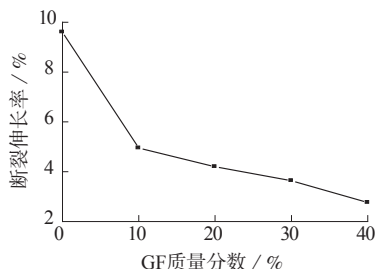


图 3 GF 含量对 MPPO 断裂伸长率的影响

(3) 弯曲强度

图 4 示出 GF 含量对 MPPO 弯曲强度的影响。由图 4 可看出, 在 GF 质量分数小于 30% 时, 随 GF 含量的增加, MPPO 的弯曲强度增加很多, 与拉伸强度的变化趋势类似, 当 GF 质量分数为 30% 时弯曲强度达到最大值, 而当 GF 质量分数超过 30% 后, 弯曲强度反而有所下降。材料弯曲强度的提高是因为 GF 属高刚性材料, GF 的加入也就提高了树脂基体的刚性, 当 GF 质量分数增加到 30% 以上时, 弯曲强度下降也是由于 GF 含量过高使 GF 在 MPPO 基体中的分散性不好所致。

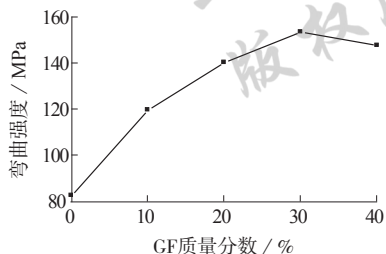
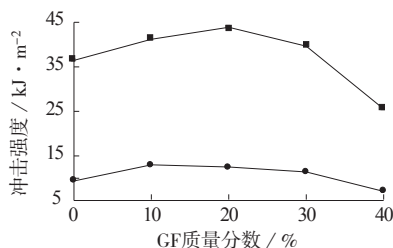


图 4 GF 含量对 MPPO 弯曲强度的影响

(4) 冲击强度

图 5 示出 GF 含量对 MPPO 冲击强度的影响。从图 5 可以看出, MPPO 的冲击强度、缺口冲击强度均随 GF 含量的增加而先增大后减小, 在 GF 质量分数为 20% 时达到最大值, 当 GF 质量分数超过 20% 后 MPPO 的两种冲击强度均下降。



■—冲击强度; ●—缺口冲击强度

图 5 GF 含量对 MPPO 冲击强度的影响

2.5 GF 含量对 MPPO 热性能的影响

图 6 为 GF 含量对 MPPO 热性能的影响。从图 6 可以看出, 随着 GF 含量的增加, MPPO 的热变形温度提高, 当 GF 质量分数达到 10% 时, 可使热变形温度提高约 6℃。继续添加 GF 时, 热变形温度仍有提高, 但增幅不大。

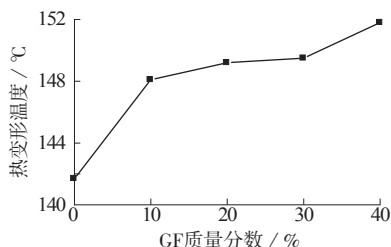
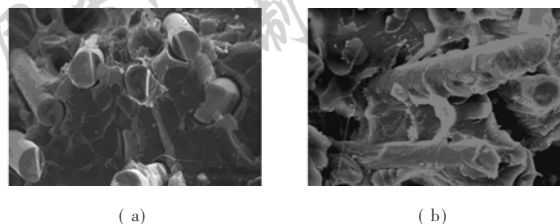


图 6 GF 含量对 MPPO 热性能的影响

2.6 GF 表面处理对试样断面形貌的影响^[4]

试样冲击断面的形貌可以反映出材料组分间的相容性。图 7 为 MPPO 试样冲击断面的 SEM 照片。



a—GF 表面未经处理; b—GF 表面经 KH-550 处理

图 7 GF 增强 MPPO 试样冲击断面的 SEM 照片 (×1 000)

从图 7a 可以看出, 未经偶联剂处理的 GF 表面与基体的界面清晰, GF 被拔出, 表面光滑, 无树脂附着物存在, 表明两者相容性不好, 是通过物理吸附产生的界面粘结, 粘结力较小, 在外力作用下, 容易发生界面脱粘, 因此增强效果不是很好, 只起到填充和部分增强的作用。由图 7b 可知, 含有经 KH-550 处理 GF 的试样断裂时, 从基体拔出的 GF 表面布满基体树脂, 界面粘结增强, 可以缓冲外界力对材料的冲击, 从而使得材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度等力学性能有较大的提高。表 3 列出 KH-550 对 MPPO 力学性能的影响。从表 3 可以直观地看出, 当体系中添加偶联剂 (KH-550) 后 MPPO 的力学性能比未添加时高很多。

表 3 KH-550 对 MPPO 力学性能的影响

材料	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ·m ⁻²	断裂伸长率 / %
添加 KH-550 ¹⁾	132.2	153.4	39.6	3.64
未添加 KH-550	119.4	143.9	32.0	3.27

注: 1) 质量分数为 0.5%。

3 结论

(1) PPO 在高温易变色, 需要在加工过程添加

抗氧剂苯偶姻,苯偶姻的加入可以显著地改善制品的表面颜色和光泽。

(2) 加入一定量的 GF 后, MPPO 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均有提高,但是 GF 超过一定比例时会使材料的力学性能有所下降。加入一定量的 GF 后对 MPPO 的热性能也有提高。

(3) 用偶联剂处理 GF,可以显著改善 GF 与基体的界面相容性,从而提高 MPPO 的力学性能。

STUDY ON MODIFIED POLYPHENYLENE OXIDE REINFORCED BY GLASS FIBER

Guo Xuejiao, Yuan Huilin, Li Dapeng

(The Key Lab of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Polyphenylene oxide(PPO) was modified by high impact polystyrene(HIPS) and glass fiber(GF) . The effects of GF content on the fluidity, tensile strength, elongation at break, bending strength, impact strength and heat distortion temperature of MPPO were discussed. The effects of coupling agent(KH-550) on the morphology and benzoin on the mechanical properties of MPPO were studied.

KEYWORDS polyphenylene oxide, high impact polystyrene, glass fiber, mechanical property, reinforcing, heat resistance

尼龙行业发展呈上升势头

2008 年是我国经济最困难的一年,人民币汇率升值、出口退税下调、劳动力成本上升、成品油价格居高不下、煤电油运力紧张……在国内外经济环境变化带来的重重压力之下,我国企业正在经历产品升级和结构调整的“阵痛”。尼龙产业(己内酰胺、PA 切片、锦纶丝、工业丝、帘子布、PA66 盐)亦难以独善其身。然而年初至今以来尼龙行业内的三大事件却为我们展现了不同的一面。

(1) 己内酰胺反倾销政策于 2008 年 6 月 6 日尘埃落定

己内酰胺反倾销政策于 2008 年 6 月 6 日尘埃落定,商务部宣布终止对原产于日本、比利时、德国、荷兰和俄罗斯的进口己内酰胺征收反倾销税。己内酰胺为尼龙 6 产品的主要原料,此次终止对己内酰胺实施反倾销措施政策的变化,使短期内己内酰胺价格不会有明显变化,长期而言,利于我国尼龙产业的发展。

(2) 聚酰胺材料工程技术中心成立

2008 年 7 月 18 日,神马集团公司与中科院化学研究所共建的“聚酰胺材料工程技术中心”隆重举行揭牌仪式。我国专家认为,两者自此实现了“产学研”的强强联手、优势互补的合作方式,将使我国聚酰胺行业的创新要素迅速向优势龙头企业集聚,促进该行业科技成果向现实生产力的快速转化。该中心的成立,不仅能进一步提高神马集团的国际核心竞争力,更能带动国内聚酰胺行业整体技术水平的快速提升,对我国国民经济及国防军工建设具有十分重要的意义。

(3) 纺织品出口退税回调

由于受美国次贷危机和经济放缓的影响,2008 年 1~6 月对美国出口纺织品服装共 102.59 亿美元,同比增速下降

参考文献

- [1] 肖勤莎,罗毅.改性聚苯醚的发展现状[J].塑料,1998(5):25-31.
- [2] 钱知勉.当前工程塑料改性及加工的主要课题(Ⅱ)[J].上海塑料,2004(1):9-15.
- [3] 钱丹,苑会林.国产聚苯醚合金改性的研究[J].工程塑料应用,2007,35(9):21-23.
- [4] 武德珍,战佳宇,许桂连,等. EPDM-g-MAH 对 PPO/PA6 共混体系结构与性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2006(4):126-129.

1.03%。上半年我国对美国出口纺织品服装在 2 月和 6 月先后两次出现负增长,降幅达到 7.79% 和 1.03%,而其它各月增速均未超过 1%。为了加强对出口型企业的扶持,财政部、国家税务总局发出通知,从 8 月 1 号起,调整部分商品的出口退税率,纺织品、服装的出口退税率提高 2%。这是我国自 2006 年推出下调企业出口退税率外贸政策以来,出口退税率的首次上调。

此三大事件对尼龙产业链发展有重大意义。第一,反倾销的终结虽为我国己内酰胺的生产企业带来一定冲击,但程度并不严重,且对于整个产业链的发展是有利的,己内酰胺短期内价格不会出现大幅波动,某种程度上可以减轻我国尼龙产业的成本压力;第二,纺织品出口退税的回调,短期内为我国疲软尼龙丝市场带来好消息,预计未来半年内尼龙产业用丝的出口市场发展较好,会带动民用丝市场在一定程度上回暖;第三,聚酰胺材料工程技术中心成立,更标志我国尼龙工程塑料技术的重大进步,本土尼龙工程塑料及工业制品在国际上的竞争力将进一步提高,一旦技术突破成功,我国将摆脱对于高端尼龙工程塑料进口的依赖性,并且充分满足下游高端制品企业的需求。通过以上三大利好因素,预计今年下半年尼龙产业链将异军突起,迎来新的起点。(芳)

湖北宜硕首条 PVC 生产线投产成功

8 月 11 日正式投产的宜硕塑料制品项目首条 PVC 生产线,经过一个星期运行正常,各项技术参数达标,产品质量合格,已累计生产 PVC 塑料管材 70 t。预计,这条生产线月最大生产量可达 300 t,月产值约 360 万元。首条 PVC 生产线的投产成功,标志宜硕塑料制品项目一期工程进入攻坚阶段。(中聚网)