

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.024

POM 结晶改性技术研究进展

刁鹏杰¹, 金玉顺¹, 李响^{2,3}, 刘若凡¹, 关礼争^{2,3}, 姚丽菲^{2,3}, 伍一波¹

(1. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102617; 2. 开滦煤化工研发中心, 河北唐山 063018;

3. 石油和化工行业聚甲醛制备及加工应用工程实验室, 河北唐山 063018)

摘要: 综述了近年来国内外聚甲醛(POM)结晶改性方面的研究与应用进展, 阐述了结晶改性的多种方法及其原理, 详细介绍了无机成核剂、有机成核剂、金属类成核剂和复合成核剂对POM的结晶动力学参数、结晶度、结晶速率、球晶尺寸等结晶性能和缺口冲击强度、拉伸强度等力学性能的影响, 简述了结晶抑制剂、调整加工工艺在结晶改性方面的研究现状。最后对POM结晶改性的研究方向提出了一些建议。

关键词: 聚甲醛; 结晶改性; 成核剂; 抑制剂; 加工工艺

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0146-06

Research Progress in Crystallization Modification Technology of POM

Diao Pengjie¹, Jin Yushun¹, Li Xiang^{2,3}, Liu Ruofan¹, Guan Lizheng^{2,3}, Yao Lifei^{2,3}, Wu Yibo¹

(1. School of New Materials and Chemical Engineering of Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Kailuan Coal Chemical Research and Development Center, Tangshan 063018, China;

3. Engineering Laboratory for Preparation and Processing of Polyformaldehyde in Petroleum and Chemical Industry, Tangshan 063018, China)

Abstract : This research review introduced the research and application progress of crystalline modification of polyoxymethylene (POM) worldwide in recent years. Various methods and principles of crystalline modification of POM has been expounded. The effects of inorganic nucleating agents, organic nucleating agents, metal nucleating agents and composite nucleating agents on the crystallization kinetics parameters, crystallinity, crystallization rate, spherulite size and other mechanical properties of POM, such as notch impact strength and tensile strength, have been illustrated in detail. The research progress of crystal inhibitor and processing adjustment methods in crystal modification of POM have been briefly described. Finally, some suggestions on the research direction of POM crystallization modification are discussed.

Keywords : polyformaldehyde ; crystallization modification ; nucleating agent ; inhibitor ; processing technology

聚甲醛(POM)是一种分子链结构规整, 主链结构为 $(CH_2O)_n$ 的线性高分子热塑性工程塑料, 具有屈服强度高, 抗疲劳性、抗蠕变性、耐摩擦性、耐化学药品性好等特点, 广泛应用于汽车、电子器件、精密仪器、日用品等领域^[1], 在现代高科技工程材料设计、开发和生产上, POM同样具有不可替代的重要地位^[2]。但由于POM在注塑成型的加工处理过程中较易产生大颗粒球晶, 其制品具有缺口敏感性大、冲击韧性差、成型收缩率大等缺点难以实现精密成型, 限制了POM的进一步应用, 尤其是在附加值较高的电子电器、精细零部件等领域^[3]。POM结晶改性的基本方式有以下几种: 一是通过直接加入成核剂, 使POM原来的均相成核向异相成核转

变, 可以有效地降低球晶尺寸, 甚至改变其球晶形态, 从而提高POM的加工尺寸稳定性能, 因为结晶型的聚合物的冲击强度与其结晶性能息息相关^[4]; 其它的方法还有添加球晶生长抑制剂, 球晶生长抑制剂可以干扰POM分子链向晶粒表面的迁移, 从而降低结晶速率以满足快速成型的需求; 提高加工设备的质量, 严格控制加工条件, 如对聚合物进行拉伸, 通过拉伸来提高聚合物的结晶性能。温度控制等对POM的结晶性能也有一定的影响。笔者详细综述了POM结晶改性的一些研究进展。

1 添加成核剂

成核剂的主要作用是利用其直接结晶产生的大量活性

基金项目: 高品质纺丝级聚甲醛性能研究及关键技术开发项目(H2022-068)

通信作者: 李响, 硕士, 工程师, 主要研究方向为高分子材料合成

收稿日期: 2023-02-13

引用格式: 刁鹏杰, 金玉顺, 李响, 等. POM结晶改性技术研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 146-151.

Diao Pengjie, Jin Yushun, Li Xiang, et al. Research progress in crystallization modification technology of POM[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 146-151.

中心来实现快速诱导晶体成核的目的,而在此诱发结晶周期过程中,成核剂又因为本身独特的高效、迅速、直接的诱导晶体成核效果,在较短的时间内就可以形成大量晶核,从而减少了它在整个直接诱发晶体反应循环中的诱导结晶周期,提高了其直接诱发结晶的效率,增加了直接诱导结晶的温度范围及降低了球晶体积^[5]。王亮亮等^[6]在POM结晶成核剂研究进展的文章中,对一些国内外实验室所使用的晶体成核试剂进行了研究分析,收录整理和概述了碳酸钙、硅藻土、碳纳米管、滑石粉等无机成核剂,聚酰胺、均聚甲醛等有机成核剂,氧化镁、超细Fe粉等金属类成核剂和滑石粉/弹性体等复合成核剂对POM结晶特性和热力学性能等的重要影响,细化工艺后得到的POM球晶堆砌更加紧密均匀,不容易再产生缺陷^[7]。

1.1 无机成核剂

纳米CaCO₃材料可作为无机成核剂在聚合物中应用,惠江涛等^[8]制备了POM/纳米CaCO₃复合材料,并研究了不同降温速率下的非等温结晶行为。研究结果显示,随着降温速率的增加,POM与POM/CaCO₃复合材料的结晶峰均向低温方向移动,且结晶放热峰逐渐变宽,同时CaCO₃的加入使POM结晶峰向高温方向偏移。杨玮婧等^[9]利用改性纳米CaCO₃粉末与POM熔融共混制成了POM/CaCO₃纳米复合材料,研究了成核剂对POM结晶行为和力学性能的影响,实验结果表明,当CaCO₃质量分数为0.8%时,POM的平均球晶尺寸由120 μm降低至60 μm,缺口冲击强度由5.5 kJ/m²提高至6.1 kJ/m²。

硅藻土是一种带有沟槽结构的硅酸盐类细粉末,这种结构会在聚合物冷却结晶时吸附高分子链使其结晶速率提高。徐卫兵等^[10]研究了硅藻土对POM的成核影响,成核剂硅藻土的添加降低了POM球晶半结晶的时间 $t_{1/2}$ 和POM球形晶体粒子径向生长的单位面积的界面活化能,结晶速率常数 k 值明显提高,使POM球状粒子的结晶速率也大大加快,用偏光显微镜(PLM)仪器可以观察到球晶大幅度被细化,有利于实现对POM的高效快速精密结晶成型。

徐卫兵等^[11]先后通过差示扫描量热(DSC)法和PLM探讨了硅镁石对POM的结晶成核的作用。研究人员发现,加入适量比例的硅镁石可以降低POM树脂的球晶尺寸系数和垂直于分子链方向的结晶单位面积,提高了其结晶速率,改善了其冲击强度。研究人员进一步证实,当硅镁石质量分数达到0.8%时,POM树脂的结晶动力学常数 k 值和有效晶核数开始逐渐下降,原因很可能在于硅镁石在POM树脂中的填充量超过了饱和的状态,过量的硅镁石会发生聚集,不利于POM的结晶。

姚日升等^[12]研究了滑石粉对POM结晶性能的影响,实验结果表明,滑石粉不会改变POM的晶型,当滑石粉质量分数为0.3%时,POM晶粒尺寸最小,结晶度和拉伸强度也最小。POM的拉伸强度与晶粒尺寸 L_{110} 大小有关, L_{110} 越大拉伸强度越大;但是当滑石粉的质量分数为0.5%时POM的冲

击强度才呈现极大值,因此为了提高POM的冲击强度,滑石粉质量分数控制在0.5%为宜。Kailasanathan^[13]等用不同质量分数的滑石粉制备POM复合材料,研究了滑石粉作为成核剂对POM结晶度的影响。DSC分析发现,在质量分数3%以下时,随着滑石粉质量分数的增加,POM的结晶度增加,在滑石粉的质量分数为1%时POM结晶度最小,在滑石粉质量分数3%时POM结晶度最高,结晶度达到83.8%。但进一步增加滑石粉质量分数时,POM的结晶度反而下降。

徐定宇等^[14]将少量成核剂氮化硼加入POM中,使其形成小而均匀的球晶,提高了尺寸稳定性。氮化硼和POM都为六方晶型,使得两者都产生了一定的热浸润效果,并因此都能产生有效的晶核,从而发挥了成核功能。张凌等^[15]通过DSC法探讨了纯POM与添加了成核剂氮化硼后的POM两者的等温结晶动力学。试验结果表明,在添加了少量氮化硼后,POM的结晶峰温度提高了4℃,结晶过程阶段发展转化为异相反应的三维表面生长化的阶段,结晶速度也变快。

徐卫兵教授^[16]在关于POM/蒙脱土纳米复合材料非等温结晶动力学研究中详细阐述了用熔融插层法生产POM/蒙脱土纳米复合材料。试验结果显示,POM和POM/有机蒙脱土纳米复合物的结晶活化能分别为334.6 kJ/mol和196.9 kJ/mol,表明通过添加有机蒙脱土,能够有效降低POM的结晶活化能,同时使POM半结晶时间减少,发挥了异相成核的功能。

Santos等^[17]制备了POM和石墨烯纳米片(GNP)纳米复合材料。DSC分析结果表明,GNP的加入干扰了POM的结晶过程,改变了结晶度,提高了结晶温度,表明GNP对POM起到了成核剂的作用。当纳米粒子的质量分数为0.25%时,复合材料的熔化温度也有升高的趋势,熔化温度可达178.5℃,这表明随着填料的添加,增加了晶体的完美度或片层的厚度。然而,当GNP质量分数超过0.50%时,观察到POM存在严重的基质降解现象,熔化温度随填料的增加而下降,这表明过量的添加量会使填料团聚,进而损害晶体的完美。结晶度也呈现先提高后下降的趋势,GNP的质量分数为0.125%时,POM/GNP复合材料的结晶度最高,与纯POM的结晶度相比,提高了4%。

Wang等^[18]成功研究制备了含有不同纳米ZrO₂含量的POM基复合材料,通过PLM和DSC法研究了ZrO₂对POM结晶性能和热力学性能的影响。研究结果表明,纳米ZrO₂作为POM的成核剂,减小了POM的平均晶粒尺寸,大大提高了晶体生长的速率。

孙尧等^[19]利用转矩流变仪熔融制备POM/碳纳米管(MWCNTs)复合材料。实验结果显示,MWCNTs对POM材料具有明显的成核效果,在POM树脂中加入大约质量分数0.5%的MWCNTs时,POM的结晶温度升高6℃左右,而在MWCNTs的加入剂量逐渐增大后,结晶温度也基本不再发生变化,成核效果也呈完全的热饱和状态。王平等^[20]也利用热熔共混与高温复合工艺制备了POM/MWCNTs的纳

米复合体系,将在表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯的MWCNTs加入到POM系统中,当质量分数为4%时,所生产的POM纳米复合体系的球晶尺寸最小,球晶分散程度也较均匀,且其表面强度最佳,发挥了较强的稳定结晶与成核作用。

孙澜晖等^[21]首先采用三聚甲醛和1,3-二氧戊环为单体,用三氟化硼和乙醚的络合物作为反应引发剂,用原位聚合方法成功生产出了共聚POM/SiO₂纳米复合材料。结果显示,纳米SiO₂颗粒在POM基质的散布相当均匀,粒度在100 nm之间,实现了纳米级的扩散。部分纳米粒子充当了成核剂,从而使POM结晶速度加快,球晶尺寸减小,不过由于还有部分纳米粒子的存在,阻碍了片晶的进一步生长,破坏了片晶间的几何尺寸对称性。王梦辉^[22]设计制备了SiO₂原位改性POM,并对比了直接混合改性POM的力学性能、热性能等。通过DSC来分析复合材料的结晶性能,实验结果表明封端处理后封端聚甲醛(g-POM)的结晶温度较未封端聚甲醛(p-POM)有所提升,说明g-POM的成核结晶能力会更好。通过SiO₂成核剂的作用,POM的结晶性能得到了提升,结晶温度有所降低。

Kongkhlang等^[23]采用熔融插层工艺,成功地生产了POM/有机改性膨润土纳米复合材料,膨润土的有机改性主要采用了伯铵盐表面处理,并通过加入有机改性的膨润土得到了新的成核位点,从而改善了POM材料的结晶稳定性、变形速度、弯曲弹性模量和断裂伸长率。

1.2 有机成核剂

有机成核剂一直是国内外实验室研究POM结晶改性的热点方向,孙建丽等^[24]探讨了高摩尔质量羧酸盐类成核剂HC对POM结晶成核的影响,利用DSC仪、PLM以及等温结晶动力学分析探讨了这种成核剂对POM晶体形状、结晶度以及结晶速率的影响。结果表明,高分子量羧酸盐成核剂HC的添加,减少了POM晶粒细化能力和结晶诱导次数,显著提高了POM的结晶效率。当成核剂HC质量分数达到0.3%时,成核剂HC效果突出,球晶变小,成核密度高,球晶界面模糊。但是,继续增加成核剂HC的添加量时,球晶尺寸厚度不断增大,表明了部分的成核剂在成核中已不起作用了,而过多的成核剂则可以形成晶体缺陷^[25]。

冯清正等^[26]采用新型自制成核剂Risun-DII对POM树脂的结晶情况进行定量调控。结果表明,当Risun-DII质量分数由0.1%增加到1.0%后,POM的结晶速度显著提高,结晶温度由143.8℃增加至147.1℃,结晶峰半峰宽由3.4℃降低至2.3℃,结晶冷却焓和结晶度亦随之提高。当球晶进一步细化后,POM球晶的直径可减小至不足25 μm;由于成核剂数量的不断提高,POM的结晶情况也进一步得到改善。自制成核剂Risun-DII与POM有很好的分子相容性,将成核物加入POM中可获得更多的晶核点,所得到的晶核点也可均匀分布在POM中,预防了晶核点的过多扩散和晶核间互相碰撞,因而使POM的单分子链有序地排列,大大缩短了POM的结晶历程,加快了POM的结晶速率,减小了POM的

球晶尺寸,提高了POM的结晶程度。

Jiao等^[27]利用三丁基(辛基)磷双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(TBOP-TFSI)和POM熔融物共混制备了POM/TBOP-TFSI复合材料,深入探讨了TBOP-TFSI对POM晶体特性的作用。结果表明,纯POM的球晶尺寸通常为370 μm,而TBOP-TFSI质量分数为3%以上的POM/TBOP-TFSI复合材料的球晶尺寸通常仅仅为98 μm。TBOP-TFSI与POM的分子相容性很好,能够有效促进POM成核,增加POM的成核密度,降低POM的球晶体积,加快POM的结晶速度,进一步提高POM的结晶水平。

徐卫兵等^[28]用DSC分析法和PLM法系统研究了PA12在POM树脂工艺中的成核效应。研究结果显示,采用母料法的扩散工艺可使PA12在复合材料系统中散布更为均匀,成核效果也更加明显。PA12的平均熔点(T_m)大约为178℃,而POM的平均熔点大约为165℃,所以在熔融固态液体POM的自熔体冷却过程中,由于弥散在POM树脂中的PA12优先于POM结晶,而形成了能够使POM凝聚的晶核,并且在POM与PA12之间还因为氢键的作用,使POM分子链运动性能明显减弱,从而表现出其高分子成核剂的重要功能。

Li^[29]采用双螺杆挤出机熔融挤出法制备了一系列不同质量比的POM/PLA共混物,并对其结晶行为进行了广泛研究。根据结晶动力学参数数据表明,随着POM中PLA含量增加, $t_{1/2}$ 值逐渐增大,高胶黏性的PLA对POM具有异相成核作用,降低了POM结晶的能垒,又因为PLA分子链的纠缠作用,使得POM的晶粒减小,但由于PLA的结晶温度远低于POM,所以复合物的结晶速率有所下降。随后Li等^[30]又采用熔体挤压法制备了一系列POM/左旋PLA(PLLA)共混体系,并通过熔融纺丝和后拉伸技术制备了双组分纤维。研究表明,虽然PLLA的存在降低了双组分纤维中POM的结晶度,但拉伸后由于应力诱导结晶效应促进了层状折叠链晶体的结晶取向,从而又增强了POM的结晶度。

王亚涛等^[31]研究了酚醛树脂(Novolac)对纤维增强POM复合材料结晶性能及增强效果的影响规律。研究结果表明,在玻纤及碳纤维增强POM复合材料中加入Novolac可有效减少POM球晶尺寸并降低POM结晶度,提高纤维在树脂基体中的分散及分布的均匀性,从而使纤维增强POM的效果更加显著,并可制备出力学性能更优异的高含量纤维POM复合材料。

鲍岩松^[32]用双螺杆挤出机熔融接枝了全同聚丁烯-1(iPB-1),采用的引发剂为过氧化二异丙苯(DCP),单体为马来酸酐(MAH)和甲基丙烯酸丁酯(BMA),合成出来的接枝物iPB-g-MAH-co-BMA作为成核剂来改性POM,研究结果表明,iPB-g-MAH-co-BMA与POM的相容性较好,因为iPB-g-MAH侧链的羧基与POM的端羟基能够形成氢键,同时能够抑制球晶晶核的生长,细化球晶的尺寸大小,提高了材料的拉伸性能和弯曲强度。

Li^[33]研究了PA6纤维诱导POM/聚丁二酸丁二酯共混体

系的界面结晶。由于PA6纤维具有较强的非均相成核能力,在纤维表面产生了致密的核,从而促使垂直于PA6纤维的POM片层生长,形成了独特的界面带状结晶。随着结晶温度的升高,纤维的成核密度降低,为纤维周围扭曲的薄片提供了更多的生长空间。该研究的结晶温度高于PBS相的熔点,因此成核和随后的结晶只与POM相有关。这些结果有力地证明了PA6有效的促进POM成核结晶。

1.3 复合成核剂

在POM中加入复合成核剂,将不同的成核剂复合可以起到协同作用,有利于成核剂的开发。张美玲^[34]应用机械熔融共混的方法,成功研发生产出了POM/热塑性聚氨酯/纳米碳酸钙(POM/TPU/nano-CaCO₃)复合材料,TPU和nano-CaCO₃的加入,降低了POM结晶度的同时也减小了球晶尺寸。POM复合材料的球晶一般比纯POM颗粒要小,且由于TPU的掺入能够将POM球晶细化,也可能由于在合成大分子链间的所有组分之间会交联生成氢键效应,使得POM的连接链刚性提高,更有利于取向晶体,也因此能够产生比较稳定的晶核,从而发挥了成核剂的功能^[35]。

黄秀云等^[36]探究了复合成核剂对POM结晶性能的影响,通过研究各种无机成核剂、有机成核剂的单组分成核效果和复合体系的成核效果,研究结果表明,由弹性体和滑石粉组成的复合成核体系能够减少POM球晶尺寸,使共聚甲醛的成型收缩率由3.3%降至2%。Shu等^[37]则系统研究了多种无机、有机和复合型成核剂对共聚甲醛晶体特性和结构力学特性的影响。研究表明,纳米CaCO₃、梨木醇及衍射体TMB-5、聚酰胺PA-4以及C-1/PA-4等复合物对POM晶体成核的效应优异,可使POM球晶尺寸逐步减小并且使POM的晶体更加完整,同时也增加了POM的冲击强度。

Zeng等^[38]在油酸和正丙胺存在下,通过一种简便的途径合成了银纳米颗粒。结果表明,合成银纳米颗粒的平均粒径约为10 nm,合成银纳米颗粒的表面覆盖有质量分数为19.6%的单层表面活性剂。通过添加预先合成好的银纳米颗粒,制备出了POM/银纳米复合材料。分散在POM基体中的少量银纳米粒子表现为异质核,这可以提高POM的结晶速率,增加POM球晶的数量并减小POM球晶的尺寸。然而,较高负载量的银纳米粒子容易聚集,这在一定程度上抑制了POM的结晶。

Kinga等^[39]先用聚ε-己内酯(PCL)对纳米羟基磷灰石(HAp)进行官能化(1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为偶联剂),然后使用挤出共混技术将其加入POM基质中,制备出POM复合材料(POM/HAp-g-PCL)。使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、DSC和热重(TG)分析等方法对所获得的POM/HAp-g-PCL复合材料进行了研究。实验结果表明,少量HAp-g-PCL可作为POM结晶过程的成核剂,提高了POM的结晶性能和热稳定性能。

Liu等^[40]用纳米银和马来酸酐接枝的聚烯烃弹性体(MAH-g-POE)作为增强剂来改性POM,采用FTIR、扫描电

子显微镜、DSC、TG和动态力学性能分析等方法进行表征和分析,研究不同含量的纳米银和MAH-g-POE弹性体对POM各方面性能的影响。实验结果表明,纳米银和弹性体的复合物与POM具有良好的相容性,改性后的POM的微观表面会变得粗糙,弹性体的存在能让纳米银更好地附着在POM上,由于异相成核的原因,提高了POM的结晶性能。

2 其它改性方法

影响POM结晶的因素其实还有很多,大体上可以粗略分为两大类:一是分子链本身的结构,比如说分子链本身的几何规整性、几何对称性、复杂程度等;二是其所处的外界工作环境,比如温度、是否混合杂质、是否受到应力作用等^[41]。

2.1 添加其它助剂

任德才等^[42]第一次提出了在POM中加入少量聚氧化乙烯(PEO),并通过PEO本身保持相对稳定的结晶条件来控制POM整个的结晶流程。研究归纳了PEO的平均分子量以及其浓度变化对POM晶体行为的作用。结果表明,PEO的加入量并不能限制POM的成核形式,在PEO浓度较小或相对分子量较少时PEO并不能自动生成结晶。但在PEO浓度及相对分子量提高时,PEO能逐步进入到POM的晶间,使POM球晶尺寸得以逐步增大。

赵洋等^[43]详细考察了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)含量和相形态特征对POM的结晶行为的影响。研究结果显示,在POM球晶的生长过程中将游离的ABS相作为异物排斥于晶体之外,使其能在球晶空隙间迅速富集并在球晶中产生囊裹。ABS使POM的晶体完整化程度略有减弱,但晶态稳定性几乎未改变。而ABS的添加量和相形式影响了POM结晶情况。当ABS质量分数为0~50%时,ABS能够促进POM结晶;而ABS质量分数为60%~90%时,则会强烈影响POM结晶,从而导致POM出现分步结晶的现象。

陈自安等^[44]通过球晶生长抑制剂来干扰POM的结晶,或者通过加入球晶生长抑制剂,使其在加热时的POM中产生抑制球晶有序生长的聚集态结构,并能够影响或干扰结构链的有序排列,从而使得球晶生成速率表现出多级,大大降低POM的结晶速率。同时,成核剂也可用来减少在生长受限条件中的成核量,从而增加成核的密度,并保持其高结晶性,细化成颗粒。研究确定了抑制物种类以及其与POM晶体的作用、研究了添加量以及分散特性对其球晶生长速度、结晶动力学、结晶度以及晶体形状等的影响机制与变化规律。讨论了成核剂及其作用对成核、结晶动力学、生长速度、高结晶度以及晶体形状等的影响。并在此理论基础上,协同调节以减少生长抑制剂结晶速度和增加成核剂结晶速度之间的冲突,平衡减少结晶速度与减少控制物质结晶度之间的平衡选择,以达到“温和晶体、形成高结晶度和细化晶粒”的目标。

王振华等^[45]向POM中加入高分子增容剂M。结果表明,增容剂M不仅能提高材料的增容性能,拉伸强度达到120.9 MPa,弯曲强度为170.5 MPa、缺口冲击强度为8.6 kJ/m²。除此之外,还能提高POM的结晶性能,促进结晶过程的

进行,虽然结晶度有所下降,但结晶温度得到了提高。

2.2 调整加工工艺

孟晓宇等^[46]利用了纳米碳光纤(CNFs)在POM基质中的均匀扩散及其取向特性,成功生产出了一种拥有良好力学性能和热力学稳定性的POM/CNFs材料。实验结果证实,CNFs会与POM分子链产生氢键相互作用,提高了CNFs在POM基体内的分散,并使POM/CNFs复合材料的结晶度明显提高。另外,还探讨了高温拉伸对POM/CNFs复合材料性能的影响。实验结果表明,CNFs会根据拉伸方向进行定向排列,同时由于复合材料在拉伸后结晶度会增加,因此拉伸强度也会显著提高,含有质量分数0.3%,0.5%,0.7% CNFs的复合材料结晶度分别从原来的79.9%,77.3%,76.4%增加至83.9%,84.3%,82.2%。

Volpe等^[47]通过一系列等温和非等温结晶动力学试验,研究在不同加工过程中的冷却速率,流动和剪切测试对POM的结晶性能的影响。结果表明,在流动条件下观察到POM结晶过程的增强,提出了静态结晶的Kolmogoroff-Avrami-Evans (KAE)模型。随着冷却速率的增加,冷却阶段的放热峰值变宽,峰值温度向较低的温度转移,低的冷却速率能提高POM的结晶度。剪切只会影响球晶的生长,不会影响POM的成核,剪切速率越大,球晶尺寸越大。但由于流动的影响,结晶速度得到了提高。

3 结语

POM的结晶改性是POM研究中最基本的方向之一,也是促进POM更多应用的重要手段之一。通过添加成核剂、抑制剂和拉伸等来提高POM的结晶度,但到目前为止,成核剂方面的相关研究仍只局限在对一些常用的无机矿物质和合成有机物,可以实现POM特定性能的专用成核剂还有待开发。除此之外,还需要不断完善加工设备,改进加工工艺,研究出多功能性的成核体系,充分发挥各组分的协同作用。

参考文献

- [1] 于建. 工程塑料应用, 2001, 29(3):41-44.
Yu Jian. Engineering Plastics Application, 2001, 29(3):41-44.
- [2] 王志春. 云南化工, 2000(4):35-38, 44.
Wang Zhichun. Yunnan Chemical Industry, 2000(4):35-38, 44.
- [3] 刘鹏波, 等. 高分子材料科学与工程, 2004(5):147-150.
Liu Pengbo, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2004(5):147-150.
- [4] 张敏宏, 等. 合成树脂及塑料, 2010, 27(03):75-80.
Zhang Minhong, et al. Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27 (03): 75-80.
- [5] 高亮. 改善聚甲醛结晶性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
Gao Liang. Study on Improving the Crystallization Properties of Polyoxymethylene[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [6] 王亮亮, 等. 塑料工业, 2012, 40(9):5-9, 22.
Wang Liangliang, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(9):5-9, 22.
- [7] Chen Wenhua, et al. Nano-micro letters, 2018, 10(3):39.
- [8] 惠江涛, 等. 中国塑料, 2010, 24(12):52-56.
Hui Jiangtao, et al. China Plastics, 2010, 24 (12):52-56.
- [9] 杨玮婧, 等. 合成材料老化与应用, 2016, 45(06):29-32.
Yang Weijing, et al. Aging and Application of Synthetic Materials, 2016, 45 (6):29-32.
- [10] 徐卫兵, 等. 高分子材料科学与工程, 2001(6):94-98.
Xu Weibing, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, (06):94-98.
- [11] Xu Weibing, et al. Polym Eng Sci, 2001, 41 (11):1 903-1 912.
- [12] 姚日生, 等. 安徽化工, 1992(1):4-7.
Yao Risheng, et al. Anhui Chemical Industry, 1992(1):4-7.
- [13] Kuttalam K C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 139(10). DOI: 10.1002/app.51762.
- [14] 徐定宇, 等. 塑料工业, 1983, (04):10-13.
Xu Dingyu, et al. China Plastics Industry, 1983, (04):10-13.
- [15] 张凌, 等. 塑料, 2004(3):20-23.
Zhang Ling, et al. Plastics, 2004(3):20-23.
- [16] 徐卫兵, 等. 应用化学, 2001(9):721-725.
Xu Weibing, et al. Applied Chemistry, 2001(9):721-725.
- [17] Santos Clara Luz de Souza, et al. Journal of Composite Materials, 2021, 55(11):1 485-1 498.
- [18] Wang Jin, et al. Polym Plast Technol Eng, 2007, 46:469-473.
- [19] 孙尧, 等. 高分子学报, 2009(7):684-688.
Sun Yao, et al. Acta Polymerica Sinica, 2009(7):684-688.
- [20] 王平华, 等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(10):74-77.
Wang Pinghua, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25 (10):74-77.
- [21] 孙澜琰, 等. 高校化学工程学报, 2008(3):497-502.
Sun Lanhui, et al. Journal of Chemical Engineering of Colleges and Universities, 2008, (03):497-502.
- [22] 王梦辉, 等. 化学研究, 2022, 33(5):453-459.
Wang Menghui, et al. Chemical Research, 2022, 33(5):453-459.
- [23] Kongkhlang T, et al. Polymer, 2008, 49:1 676-1 684.
- [24] 孙建丽, 等. 塑料工业, 2006(7):19-21.
Sun Jianli, et al. China Plastics Industry, 2006(7):19-21.
- [25] 徐卫兵, 等. 塑料科技, 1995(1):7-10.
Xu Weibing, et al. Plastic Science and Technology, 1995(1):7-10.
- [26] 冯清正, 等. 工程塑料应用, 2014, 42(5):105-108.
Feng Qingzheng, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42 (5):105-108.
- [27] Jiao Q, et al. Nanomaterials (Basel), 2019, 9(2). DOI: 10.3390/nano9020206.
- [28] 徐卫兵, 等. 塑料工业, 2000(4):34-36.
Xu Weibing, et al. China Plastics Industry, 2000(4):34-36.
- [29] Li J, et al. Polymers (Basel), 2019, 11(9). DOI: 10.3390/polym11091516.
- [30] Li J, et al. Polymers (Basel), 2019, 11(11). DOI: 10.3390/

- polym11111753.
- [31] 王亚涛,等.塑料,2013,42(3):36-40.
Wang Yatao, et al. *Plastics*, 2013, 42(3):36-40.
- [32] 鲍岩松. MAH/BMA 接枝全同聚丁烯-1 制备及改性聚甲醛研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
Bao Yansong. Study on the preparation and modification of polyformaldehyde by MAH/BMA grafting homopolybutene-1[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.
- [33] Zheng, Zi Liet al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40: 394-402.
- [34] 张美玲,等.塑料科技,2010,38(2):31-35.
Zhang Meiling, et al. *Plastic Science and Technology*, 2010, 38(2):31-35.
- [35] 胡献国. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6):167-168.
Hu Xianguo. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2000, 16(6):167-168.
- [36] 黄秀云,等. 复旦学报(自然科学版), 1998(3):253-258.
Huang Xiuyun, et al. *Journal of Fudan University (Natural Science Edition)*, 1998(3):253-258.
- [37] Shu Ying, et al. *Polym Plast Technol Eng*, 2006, 45(8):963-970.
- [38] Zeng Y C, et al. *Polymers*, 2020, 12(2):424-424.
- [39] Kinga P, et al. *Nanomaterials*, 2022, 12(5):858-858.
- [40] Liu Y, et al. *Polymers(Basel)*, 2021, 13(12). DOI: 10.3390/polym13121954.
- [41] Felix R, et al. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1990, 176(1):323-332.
- [42] 任德财,等. 黑龙江大学工程学报, 2011, 2(1):45-50.
Ren Decai, et al. *Journal of Engineering of Heilongjiang University*, 2011, 2(1):45-50.
- [43] 赵洋,等. 工程塑料应用, 2016, 44(1):6-11.
Zhao Yang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(1):6-11.
- [44] 陈自安,等. 中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集-主题 L: 高分子加工, 2017:9-10.
Chen Zian, et al. Summary of 2017 National Polymer Academic Papers Report of Chinese Chemical Society-Topic L: Polymer Processing, 2017:9-10.
- [45] 王振华,等. 中国塑料, 2022, 36(1):53-60.
Wang Zhenhua, et al. *China Plastics*, 2022, 36(1):53-60.
- [46] 孟晓宇,等. 工程塑料应用, 2021, 49(1):7-12, 19.
Meng Xiaoyu, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(1):7-12, 19.
- [47] Valentina V, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 34(2):634-645.