

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.004

PUR-T 对 POM 结晶行为的影响

穆学杰¹, 逯祥洲², 吕康辉², 高晟强², 刘英杰², 薛美玲²

(1. 胜利油田长龙橡塑有限责任公司, 山东东营 257091; 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042)

摘要: 聚甲醛 (POM) 在成型大尺寸制件时易产生凹陷、翘曲、空洞等缺陷, 适当降低结晶速率并保持高结晶度和细化晶粒是解决途径, 热塑性聚氨酯 (PUR-T) 可使 POM 结晶速率下降。研究了 PUR-T 种类、用量以及在基体中分散对 POM 结晶行为的影响。结果表明, PUR-T 存在下, POM 初始结晶温度和峰值结晶温度几乎不受影响, 尤其在 PUR-T 用量不高于 10% 时; POM 结晶焓明显下降, 表明结晶被抑制, 且 PUR-T 的熔点越高, 对 POM 结晶的干扰能力越强。聚酯型 PUR-T 的结晶抑制能力强于聚醚型。PUR-T 含量为 5%~10% 时, 在基体中分散性的适度提高反而不利于其对 POM 结晶的抑制作用, 却使结晶多层次性稍增加。PUR-T 被包裹在 POM 微纤之间或被排除在微纤之外, 使 POM 晶粒细化, 但对球晶光性、成核与生长方式以及 POM 结晶结构无影响。

关键词: 聚甲醛; 结晶行为; 结晶动力学; 热塑性聚氨酯

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0019-07

Effect of PUR-T on Crystallization Behavior of Polyoxymethylene

Mu Xuejie¹, Lu Xiangzhou², Lyu Kanghui², Gao Shengqiang², Liu Yingjie², Xue Meiling²

(1. Shengli Oilfield Changlong Rubber & Plastics Co., Ltd., Dongying 257091, China;

2. College of the Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Polyoxymethylene (POM) is prone to produce defects such as depression, warping and voids in the process of forming large size parts. The solution is to reduce the crystallization rate properly, maintain high crystallinity and refine the grains. PUR-T can decrease the crystallization rate of POM. The effects of PUR-T type, content and dispersion in matrix on the crystallization behavior of POM were studied. The results show that the initial crystallization temperature and peak crystallization temperature of POM are almost unaffected in the presence of PUR-T, especially when the amount of PUR-T is less than 10%. The crystallization enthalpy of POM decrease obviously, which indicate that the crystallization is inhibited, and the higher the melting point of PUR-T, the stronger the interfering ability to the crystallization of POM. The crystallization inhibition ability of polyester type PUR-T is stronger than that of polyether type. When 5%-10% PUR-T is used, the moderate increase of its dispersion in matrix is not conducive to its inhibiting effect on POM crystallization, but slightly increase the multi-layers of crystallization. PUR-T is encapsulated between POM microfibrils or excluded from the microfibrils, which refines the POM grains, but has no effect on the spheroidal light properties, nucleation and growth patterns, and the crystalline structure of POM.

Keywords: polyoxymethylene; crystallization behavior; crystallization kinetics; thermoplastic polyurethane

聚甲醛 (POM) 力学性能优异, 常被称为“塑料金属”。同时具有突出自润滑性、耐磨性、优良的电性能、抗动态疲劳性能和卓越抗溶剂能力, 在电子电器、精密仪器、汽车等行业有着广泛应用^[1-3]。POM 分子链结构规整、柔顺性好, 赋予其快速结晶速率、高结晶度 (可达 85%) 以及大晶粒等结晶特性^[4-6]。

该结晶特性使 POM 在加工成型过程中易出现表面凹陷、翘曲, 甚至内部空洞等缺陷, 而无法直接成型厚壁大尺寸制件, 只能直接成型薄壁小尺寸的制件, 制约了 POM 制品的尺寸及应用^[7-8]。也因这一结晶特性, POM 板材需采用间歇模压制备, 成型周期长 (1~3 h) 且尺寸受限; 棒材需采用冷顶法, 靠挤

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51673104)

通讯作者: 薛美玲, 工学博士, 教授, 主要从事高分子材料成型加工中形态结构控制研究 Email: meilingxue2003@163.com

收稿日期: 2018-12-29

引用格式: 穆学杰, 逯祥洲, 吕康辉, 等. PUR-T 对 POM 结晶行为的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):19-25.

Mu Xuejie, Lu Xiangzhou, Lyu Kanghui, et al. Effect of PUR-T on crystallization behavior of polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):19-25.

出机机头压力在无牵引力下极其缓慢挤出,且需在125~135℃油浴中完成定型。

若能使POM的结晶速率降低,对其加工成型过程中的结晶行为进行有效的控制,在保证高结晶度的同时使晶粒细化,确保POM加工的制品同时具有高刚高强特性和一定的韧性,必将满足厚壁大尺寸制件的直接成型和板材/棒材等的快速连续成型,极大地拓展其应用领域,充分发挥其应用优势。

结晶速率取决于成核密度、成核速率和生长速率。一般结晶聚合物的起始结晶温度比熔点低大约30℃,而POM仅有16℃左右,说明POM本征成核速率极为快速,从成核上来降低POM结晶的结晶速率非常困难。那么,抑制球晶生长速率是“使POM温和结晶”的最佳并唯一选择。理论上,可以采用与POM有相互作用的聚合物,使之与POM在基体中形成抑制球晶生长的聚集态结构,使POM结晶速率下降。

热塑性聚氨酯(PUR-T)是由聚酯或聚醚多元醇与异氰酸酯和扩链剂经扩链反应合成的嵌段聚合物,鉴于其氨基酯基与POM醚键的亲合作用并有望形成氢键键合,使二者具有良好的相容性^[9-10],常用来增韧POM^[11-17]。也是基于二者的相互作用,可用作POM结晶抑制剂,用以牵制或干扰结晶过程中链段的有序排列,使结晶速率下降。

笔者以PUR-T为结晶抑制剂,利用其与POM的亲或键合作用使其牵制或干扰链段有序排列过程,使结晶速率下降。理论上,PUR-T对POM结晶的影响与其链结构、用量以及在基体中的分散密切相关。笔者采用不同链结构的PUR-T,详细研究了其对POM结晶过程(成核和生长)和结晶行为的影响,以及PUR-T链结构、用量及其在基体中的分散对POM结晶行为的相关影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM:M90,云南云天化股份有限公司;

二氰二胺:分析纯,天津博迪化工有限公司;

PUR-T:四种熔点依次升高的聚酯型PUR-T(PUR-T-1, PUR-T-2, PUR-T-3, PUR-T-4)和一种聚醚型聚氨酯PUR-T-5,万华化学集团。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:SHJ-30型,螺杆长径比为36,南京杰恩特机电有限公司;

转矩流变仪:RM200C型,哈尔滨哈普电气技

术有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-204F1型,德国耐驰公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1200EX型,日本电子株式会社;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6700F型,日本JEOL公司;

偏光显微镜(PLM):BX-51型,日本Olympus公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪:Rigaku D/max 2500型,日本理学公司。

1.3 材料制备

树脂加工前需充分干燥:POM于95℃干燥3 h;PUR-T于120℃干燥2 h。

(1)双螺杆挤出机加工条件:将干燥好的POM和PUR-T分别按比例称量,加入质量分数为0.4%的二氰二胺作为POM的稳定剂,混合均匀。挤出温度为180~195℃;螺杆转速为120 r/min。挤出过程中,于同一冷却段截取样条,干燥后用于测试。

(2)转矩流变仪加工条件:将干燥好的POM和PUR-T分别按比例称量,加入质量分数为0.4%的二氰二胺作为POM加工的稳定剂,混合均匀后,加入到转矩流变仪中进行混炼,混炼温度185℃,混炼时间为10 min。混炼结束后,迅速取出试样于冰水中冷却以统一试样的热历史。试样干燥后用于测试。

1.4 测试及表征

DSC测试:测试前用高纯度钢对仪器进行温度校正,测试在高纯氮气气氛保护下进行,试样质量为(7.5±0.5) mg。测试程序:试样从0℃升温至230℃,升温速率为10℃/min,恒温5 min以消除热历史,然后以10℃/min的速度降温至室温,记录DSC曲线及相关数据。

SEM观察:在液氮环境中将样品淬断,断面喷金后进行观察。

球晶生长速率的在线录像与球晶形态观察:样品采用超薄切片机切成7~8 μm厚的薄膜并置于两盖玻片之间,放入可控温的热台上,于220℃消除热历史后,迅速将热台温度降至给定的结晶温度下等温结晶,用PLM在线录像球晶的生长实况,并观察球晶形态。

WAXD分析:采用Cu K_α靶(波长0.154 nm),加速电压40 kV,电流100 mA,步长0.02°,扫面区间2θ=1°~40°。

2 结果与讨论

2.1 PUR-T 种类、用量和分散对 POM 结晶性能影响

熔点依次升高的四种聚酯型 PUR-T 及 PUR-T-5 用量对 POM 结晶行为的影响见表 1, 加工设备为双螺杆挤出机, FWHM 为半峰全宽温度。数据表明: PUR-T 加入对初始结晶温度 (T_i) 和峰值结晶温度 (T_c) 几乎无影响, 尤其在用量不高于 10% 时, 表明 PUR-T 对成核速率没有明显影响。

表 1 PUR-T 种类及用量对 POM 结晶行为影响的 DSC 数据

种类	PUR-T 质量 分数 / %	T_i / °C	T_c / °C	ΔH_c / (J · g ⁻¹)	FWHM / °C
纯 POM	0	153.0	145.0	178.1	6.7
PUR-T-1	5	153.0	144.9	170.7	7.3
PUR-T-1	10	153.0	145.0	173.9	7.0
PUR-T-1	15	152.5	145.2	157.5	5.8
PUR-T-2	5	153.0	145.4	144.7	6.0
PUR-T-2	10	152.5	145.0	173.1	7.0
PUR-T-2	15	152.5	145.0	154.8	7.1
PUR-T-3	5	152.5	145.2	171.0	6.4
PUR-T-3	10	152.0	145.0	163.8	6.6
PUR-T-3	15	152.5	145.4	156.1	5.4
PUR-T-4	5	153.0	145.4	167.4	6.0
PUR-T-4	10	153.0	145.2	159.3	5.8
PUR-T-4	15	153.0	144.7	130.2	7.2
PUR-T-5	5	153.0	144.6	167.5	7.3
PUR-T-5	10	152.5	144.7	166.1	7.2
PUR-T-5	15	152.0	144.4	156.7	7.9

PUR-T 使 POM 结晶焓 (ΔH_c) 明显下降, 说明抑制了 POM 结晶, 且 PUR-T 的熔点 (T_m) 越高, 也就是分子链刚性越强, 其对 POM 结晶的干扰能力越强。几种 PUR-T 中, 熔点较高 PUR-T-4 对 POM 结晶的抑制能力最强。PUR-T-4 的结晶抑制能力强于聚酯型 PUR-T-5。

相同含量的不同 PUR-T 对 POM 结晶的抑制不同。体现在对 ΔH_c 的影响为: PUR-T-1、PUR-T-2 分别加入 POM 时, ΔH_c 均出现先稍有下降后略有上升最后再次下降的规律。当 PUR-T-1、PUR-T-2 的含量分别为 15% 时, POM/PUR-T-1 的 ΔH_c 相较于纯的 POM 下降 11.6%, POM/PUR-T-2 的 ΔH_c 相较于纯的 POM 下降 13.1%。PUR-T-3、PUR-T-4 分别加入 POM 中时, ΔH_c 随 PUR-T 含量的增加而逐渐变小, 当含量达 15% 时, POM/PUR-T-3 的 ΔH_c 相较于纯的 POM 下降 12.4%, POM/PUR-T-4 的 ΔH_c 下降 26.9%, 远远低于其它三种聚酯型 PUR-T。综合得出, 几种 PUR-T 中, 熔点较高 PUR-T-4 对 POM 结晶的抑制能力最强。进一步将 PUR-T-4 与 PUR-T-5 作比较, 发现聚酯型的 PUR-

T-4 的结晶抑制能力要强于聚酯型 PUR-T-5。也就是说, 当硬段增加时, 二异氰酸酯的含量也随着增加, 有利于氨基和 POM 分子链上的醚键结合, 从而实现 PUR-T 对 POM 结晶的有效抑制。

以 PUR-T-4 为例, 采用 SEM 研究了其在 POM 中的分散状况, 如图 1 所示。

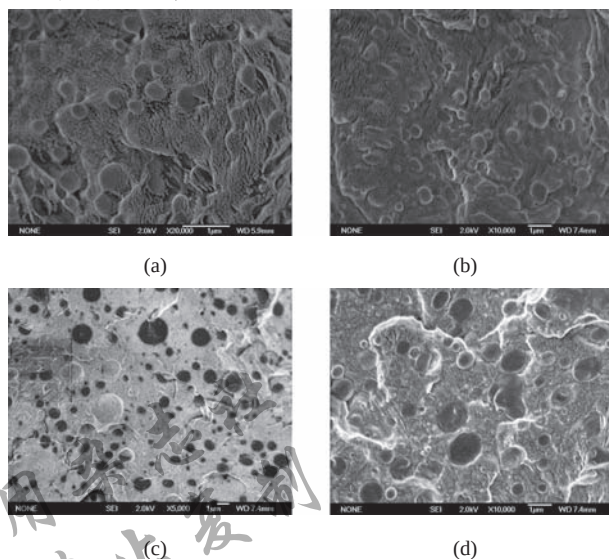


图 1 不同用量的 PUR-T-4 在 POM 中的分散状况

由图 1 可见, 当 PUR-T 用量为 5% 时, 其以 0.3 ~ 0.5 μm 的球形颗粒均匀分散在 POM 基体中, 此时结晶焓归一化后没有出现明显下降; 用量为 10% 时, 分散情况无明显变化, 归一化后的结晶焓也无明显变化。但是当用量提高到 15% 时, 粒径分布明显变宽, 不再像用量为 5% ~ 10% 时那样均匀, 出现粒径为 1 ~ 2 μm 的大粒子, 表明分散相出现一定程度的团聚。DSC 结果显示 POM 峰值结晶温度出现下降, 归一化后的结晶焓骤降, 半峰全宽温度增加, 表明结晶速率和结晶度受到显著抑制。PUR-T 用量为 20% 时, 其粒径明显增大为 0.5 ~ 1 μm , 对结晶的抑制作用也将更为显著。

图 2 为 10% PUR-T-4 在 POM 中的分散情况的 TEM 结果。

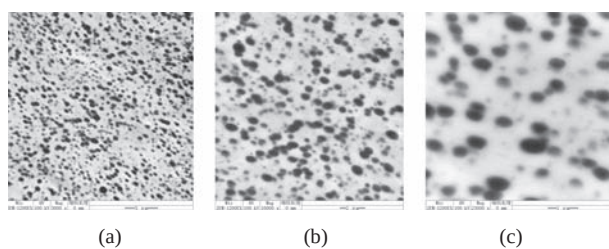


图 2 10% PUR-T-4 在 POM 中的分散状况

通过在 5000 倍、10000 倍和 25000 倍数下的 10% PUR-T-4 在 POM 的分散状况,可以清晰的看到 PUR-T-4 颗粒与 POM 基体之间的界面模糊,出现一个逐渐变化的层次,说明 PUR-T-4 与 POM 相容性良好,有利于有效干扰 POM 分子链的有序排列、抑制 POM 的结晶过程,达到温和结晶的目的。为了验证以上实验结果,进一步采用转矩流变仪对 PUR-T-2, PUR-T-3, PUR-T-4 三种 PUR-T 与 POM 进行共混,加工样品的 DSC 数据见表 2。

表 2 PUR-T 种类及用量对 POM 结晶行为影响的 DSC 数据

PUR-T 质量分数/%	样品	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	FWHM / $^\circ\text{C}$
0	POM	145.7	183.1	167.3	154.2	
5	POM/PUR-T-2	144.4	177.3	168.4	140.1	7.8
	POM/PUR-T-3	144.6	166.7	168.0	138.9	7.8
	POM/PUR-T-4	144.7	151.7	170.6	147.4	6.8
10	POM/PUR-T-2	144.3	167.4	169.1	141.2	7.4
	POM/PUR-T-3	144.6	160.6	168.8	139.1	6.6
	POM/PUR-T-4	144.6	156.1	170.8	138.0	6.9

由表 2 可知,当不同种类的 PUR-T 的加入量相同时, POM/PUR-T 的峰值结晶温度 T_c 均无明显的变化。当 PUR-T 用量为 5% 时, POM/PUR-T-4 的 ΔH_c 最低,相较于纯 POM 的 ΔH_c 降低幅度大约为 17.1%。而当 PUR-T 含量提高到 10% 时, POM/PUR-T-4 的 ΔH_c 相较于该用量下其它种类的 PUR-T 仍然是最低的,显示与 5% 含量时相似的规律。数据表明 PUR-T 种类及用量对 POM 结晶性能的影响规律与双螺杆挤出机加工样品的影响规律相同。进一步验证出 PUR-T-4 在几种 PUR-T 中对 POM 的结晶改善效果更好,抑制作用更佳。

图 3 为采用转矩流变仪加工时, PUR-T-4 在不同用量下,加工转速的变化(分散状况)对 POM 结晶行为的影响。

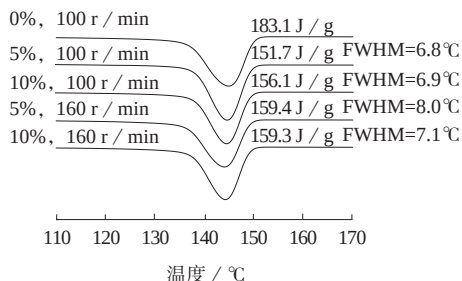


图 3 不同转速及 PUR-T-4 用量时 POM 结晶行为

如图 3 所示,在用量为 5%~10% 时,转速由 100 r/min 提高到 160 r/min 时, POM 结晶焓稍增加, FWHM 温度仅稍微增加。PUR-T-4 在此用量内,其分散性的适度提高反而不利于其对 POM 结晶的抑制作用,却使结晶的多层次性稍增加。

2.2 PUR-T-4 用量对 POM 非等温结晶动力学的影响

通常,高分子聚合物的结晶过程可以分为两部分:初级结晶阶段和二次结晶阶段。初次结晶阶段从成核开始,到晶体生长直至相邻球晶发生聚并为止,结晶行为遵循 Avrami 方程^[18-19];二次结晶阶段指的是结晶后期从球晶发生聚并开始算起,片晶生长空间不足,生长缓慢,结晶行为不符合 Avrami 方程的线性关系。而研究结晶动力学的最终目的在于了解温度场对高分子结晶过程以及结晶形态结构的影响,优化加工工艺以获得优异产品,虽然 Avrami 方程在聚合物的等温结晶动力学的应用中应用广泛,但非等温结晶过程更接近聚合物的实际加工过程,且易实现。

Avrami 方程:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \quad (1)$$

Z_t 为 t 时高分子聚合物结晶的动力学速率常数,与聚合物的结晶方式有关, n 为 Avrami 指数,与成核与生长方式有关, X_t 为 t 时高分子聚合物的相对结晶度,根据式 (2) 由 DSC 数据求出。

$$X_t = \frac{\int_{T_i}^{T_f} (dH/dT) dT}{\int_{T_i}^{T_f} (dH/dT) dT} \quad (2)$$

将式 (1) 改写为:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = \log Z_t + n \log t \quad (3)$$

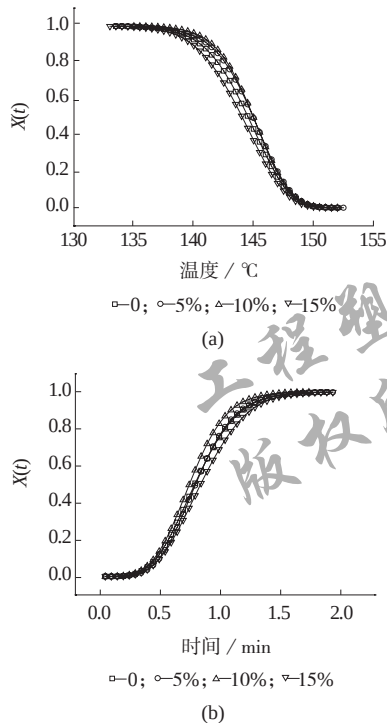
在非等温条件下,以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\log t$ 作图, Avrami 指数 n 和结晶速率常数 Z_t 通过直线的斜率与截距得出,由这种方法可以求出 n 和 Z_t 随冷却斜率 φ 的变化。考虑到冷却速率的影响 Jeziomy 改进了 Avrami 方程,用下式对 Z_t 进行修正^[20]:

$$\log Z_c = (\log Z_t) / \varphi \quad (4)$$

只从一条 DSC 升温或者降温曲线就能获得表现 Avrami 指数 n , 表征结晶速率。

图 4 为 PUR-T-4 加入后 POM 的相对结晶度-结晶温度/时间曲线。从图 4a 可以看出,与纯 POM 相比,在相同的结晶温度下,随着 PUR-T-4 含量的增加,其相对结晶度出现了先增加后下降的现

象。具体地说,当 PUR-T-4 的含量为 10% 时,其相对结晶度达到最大,而随着 PUR-T-4 增加到 15% 时,相对结晶度反而出现了比较明显的下降,这种现象可能是前面提到的团聚现象导致的,也就是说,当 PUR-T-4 含量过大时其在 POM 基体中并没有有效的分散,其对 POM 的结晶度不仅没有促进作用反而有一定的抑制作用。从图 4b 可以看出,随着 PUR-T-4 用量的增加,在相同的结晶温度下,其结晶度也出现了先增加后降低的趋势。结合前面的数据可以得出,当 PUR-T-4 的含量为 10% 时,其虽然对 POM 的结晶有一定的抑制作用,但是其相对结晶度仍能保持较高的水平,这对 POM 力学性能的保持具有较大的意义。



a—相对结晶度—结晶温度曲线; b—相对结晶度—时间曲线

图 4 PUR-T-4 加入后 POM 的相对结晶度—结晶温度/时间曲线

PUR-T-4 加入后 POM 的 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 和 $\lg t$ 的曲线如图 5 所示,其对应的非等温结晶动力学参数 (Avrami 指数 n , 结晶速率常数 Z_c) 见表 3。

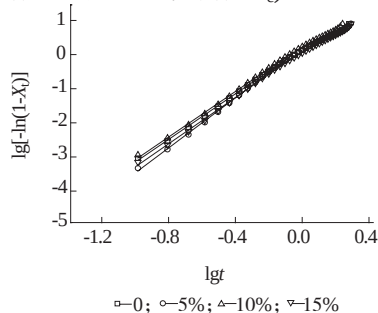


图 5 PUR-T-4 加入后 POM 的 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\lg t$ 关系曲线

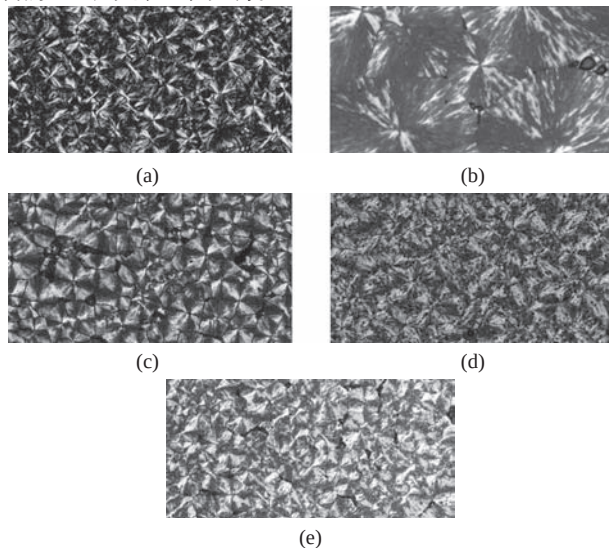
表 3 PUR-T-4 加入后 POM 的非等温结晶动力学参数

PUR-T-4 质量分数 / %	n	$\lg Z_c$	Z_c
0	3.42	0.28	1.07
5	3.76	0.30	1.07
10	3.42	0.35	1.08
15	3.48	0.19	1.04

由于曲线在结晶过程中除去主结晶外还有次级结晶发生,由图 5 可以看出,曲线在结晶后期出现弯曲,这一阶段聚合物的结晶可能不遵循 Avrami 机理^[21]。因此截距 $\lg Z$ 和斜率 (即 Avrami 指数 n) 一般选聚合物结晶度在 1%~80% 范围内求得的数据,再根据 (4) 式求得结晶速率常数 Z_c 。由表 3 可看出,纯 POM 以及加入不同用量的 PUR-T-4 后, POM 相的 Avrami 指数 n 均为 3.5 左右,说明了 PUR-T-4 的加入没有改变 POM 的成核生长方式。这里 Avrami 指数 n 呈现非整数化,是因为在初始结晶阶段,已经结晶的部分结晶度并不是没有变化,而是由于晶体进一步完善而相应提高,可反映出结晶初期成核或结晶生长模式发生变化。当 PUR-T-4 用量为 5% 时, Z_c 无变化;当 PUR-T-4 用量为 10% 时 Z_c 出现升高,而前面数据表明 PUR-T-4 在 10% 含量下对 POM 结晶有明显抑制作用,这是由于 Z_c 与成核速率、生长速率和核的数目有关,表现出 10% PUR-T-4 的加入使得 POM 的结晶呈现多层次性;而当 PUR-T-4 用量为 15% 时, Z_c 明显变小,说明此用量下, PUR-T-4 对 POM 的结晶也有一定抑制作用。

2.3 PUR-T 对 POM 结晶形态和结晶结构的影响

图 6 为 165 °C 结晶 0.5 h 后 PUR-T 对 POM 球晶形态和光性的影响。



a, b—POM ($\times 200, \times 500$); c—POM/PUR-T-1;
d—POM/PUR-T-2; e—POM/PUR-T-4

图 6 PUR-T 对 POM 球晶形态和光性的影响

由图6可见,当不加入任何PUR-T时,POM的球晶生长的非常完善,黑色消十字明显,球晶链段以晶核为出发点呈向外发散的大晶粒状态,且球晶之间接触生长形成明显的直线边界,呈现出球晶生长前沿相似的生长速度。而加入PUR-T之后使POM晶粒明显细化,有黑色颗粒状异物出现在POM球晶的晶粒内及球晶间隙,说明PUR-T被包裹在POM微纤之间或被排除在微纤之外,但球晶仍保持负光性。PUR-T在POM基体中,对聚甲醛的结晶起到一定的抑制和细化晶粒的作用,且对POM光性无影响。

图7为POM和POM/PUR-T的WAXD图谱。由图7可以看出,纯POM的WAXD曲线基线非常的平直,衍射峰形对称,峰强而尖锐,这充分说明了POM良好的结晶性能。如图所示,加入10%含量的不同种类的PUR-T后,POM的衍射峰的峰形及衍射角均基本保持不变,并且没有出现新的衍射峰,表明不同种类的PUR-T加入后POM仍为六方晶系^[22],并没有改变POM的晶型,对POM结晶结构无影响。

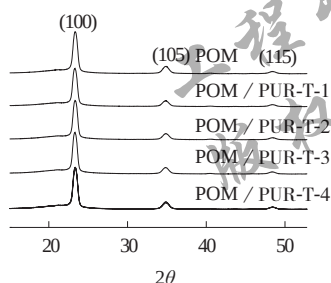


图7 POM和POM/PUR-T的WAXD图谱

3 结论

PUR-T存在下,POM的 T_i 和 T_c 几乎不受影响,尤其在PUR-T用量不高于10%时;POM结晶焓明显下降,表明结晶被抑制,且PUR-T的 T_m 越高,对POM结晶的干扰能力越强。聚酯型PUR-T的结晶抑制能力强于聚醚型。5%~10%PUR-T时,其在基体中分散性适度提高反而不利于其对POM结晶的抑制作用,却使结晶多层次性稍增加。PUR-T使POM晶粒细化,且PUR-T被包裹在POM微纤之间或被排除在微纤之外,对球晶光性无影响,对POM结晶结构无影响。

参考文献

[1] Calderón B A, Sobkowicz M J. Evidence of compatibility and thermal stability improvement of poly(propylene carbonate) and polyoxymethylene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017:45823.

[2] 危学兵,刘廷福,刘军舰,等.长玻纤增强聚甲醛复合材料的制备与性能[J].塑料,2014,43(2):23-25.
Wei Xuebing, Liu Tingfu, Liu Junjian, et al. Preparation and performance of long glass fiber reinforced POM composite[J]. Plastics, 2014, 43(2):23-25.

[3] Yang Wenqing, Wang Xuanlun, Yan Xingru, et al. Toughened polyoxymethylene by polyolefin elastomer and glycidyl methacrylate grafted high density polyethylene[J]. Polymer Engineering and Science, 2017, 57(10):1119-1126.

[4] Sun Lanhui, Yang Zhenguo, Li Xiaohui. Study on the friction and wear behavior of POM / Al₂O₃ nanocomposites[J]. Wear, 2008, 264(7):693-700.

[5] 李树材,尚翠,刘娜,等.POM/PUR-T/改性纳米ZnO复合材料的结晶与力学性能研究[J].塑料科技,2015,43(1):32-35.
Li Shucai, Shang Cui, Liu Na, et al. Study on crystallization and mechanical properties of POM / PUR-T / modified nano-ZnO composites[J]. Plastics Science & Technology, 2015, 43(1):32-35.

[6] 陈自安.POM加工中结晶速率及结晶度的协同控制研究[D].青岛:青岛科技大学,2017.
Chen Zian. The study of synergistic control between crystallinity and crystallization rate of POM in POM processing[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.

[7] 董振强,杜钦青,郑豪,等.超细聚四氟乙烯微粉改性聚甲醛复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2018,34(6):156-160.
Dong Zhenqiang, Du Qinqing, Zheng Hao, et al. Preparation and properties of superfine polytetrafluoroethylene powder modified polyformaldehyde composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(6):156-160.

[8] 张钊,李晓莉,马迪.热塑性聚氨酯/无机纳米粒子增韧改性聚甲醛研究[J].聚氨酯工业,2017,32(2):24-27.
Zhang Zhao, Li Xiaoli, Ma Di. Research of polyformaldehyde toughening modified with thermoplastic polyurethane elastomer and inorganic nanoparticle[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(2):24-27.

[9] Stribeck A, Elmar Pösel, Eling B, et al. Thermoplastic polyurethanes with varying hard-segment components. Mechanical performance and a filler-crosslink conversion of hard domains as monitored by SAXS[J]. European Polymer Journal, 2017, 94:340-353.

[10] 刘娜,李宝龙,李树材.POM/TPU共混合金的增韧与断裂行为研究[J].塑料工业,2014,42(9):27-31.
Liu na, Li baolong, Li shucai. Study on the toughening and fracture mechanics of POM / TPU blends[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(9):27-31.

[11] Zhang Boyuan, Xu Ling, Guo Zhaoxia, et al. Effects of glass fiber on the properties of polyoxymethylene / thermoplastic polyurethane / multiwalled carbon nanotube composites[J]. Polymer

- Composites, 2017, 38(7):1 319–1 326.
- [12] Mehrabzadeh M, Rezaie D. Impact modification of polyacetal by thermoplastic elastomer polyurethane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(14):2 573–2 582.
- [13] Kawaguchi K, Tajima Y. Interfacial reaction and its influence on phase morphology and impact properties of modified-polyacetal / thermoplastic polyurethane blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(6):4 375–4 382.
- [14] Cheng Zhengang, Wang Qi. Morphology control of polyoxymethylene / thermoplastic polyurethane blends by adjusting their viscosity ratio[J]. Polymer International, 2006, 55(9):1 075–1 080.
- [15] Tang Weihua, Wang Huanhuan, Tang Jian, et al. Polyoxymethylene / thermoplastic polyurethane blends compatibilized with multifunctional chain extender[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 127(4):3 033–3 039.
- [16] Gao Xiaoling, Qu Cheng, Fu Qiang. Toughening mechanism in polyoxymethylene / thermoplastic polyurethane blends[J]. Polymer International, 2004, 53(11):1 666–1 671.
- [17] Zheng Xin, Zhang Caixia, Luo Chuntao, et al. TPU inclusion complex modified POM: Fabrication of high performance POM composites with both excellent stiffness–toughness balance and thermostability[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(11):2 983–2 991.
- [18] 张凌. 聚甲醛结晶行为及其增韧研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- Zhang Ling. A study on the crystallization behavior and toughening of polyoxymethylene[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2004.
- [19] 杨昌风, 朱寒, 吴一弦. 稀土高顺式聚丁二烯等温结晶动力学及结晶形态的研究[J]. 高分子学报, 2016(12):1 743–1 751.
- Yang Changfeng, Zhu Han, Wu Yixian. Isothermal crystallization kinetics and morphological features of high cis polybutadiene produced with rare earth catalyst[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(12):1 743–1 751.
- [20] 刘莉, 王炳昕, 王韵然. 反式-1,4-聚异戊二烯的非等温结晶动力学[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(6):433–436.
- Liu Li, Wang Bingxin, Wang Yunran. Non-isothermal crystallization kinetics of trans-1,4-polyisoprene[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35(6):433–436.
- [21] 吴其晔. 高分子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011:83–86.
- Wu Qiye. Polymer physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2011:83–86.
- [22] 杨军忠, 邝清林, 崔跃飞, 等. 聚乙烯 / POE 接枝物对聚甲醛耐摩擦性能的影响[J]. 塑料, 2018, 47(5):45–49.
- Yang Junzhong, Kuang Qinglin, Cui Yuefei, et al. Influence of polyethylene and POE grafts on tribology properties of POM[J]. Plastics, 2018, 47(5):45–49.

长江中下游微塑料污染处于中等偏高水平

微塑料是一种新型环境污染物。它是指粒径小于 5 mm 的塑料颗粒。微塑料体积小, 容易被水生生物摄食, 同时也可能会成为其它污染物的载体。近年来微塑料污染在全球范围内受到广泛关注。在之前的研究中, 对于微塑料污染的主要关注区域在海洋, 但越来越多的研究发现, 内陆水体也存在数量可观的微塑料, 而江河也被认为是海洋微塑料污染的重要来源。

在之前的多个模型研究中, 长江都被认为是全球微塑料输海通量最高的河流。但是上述模型研究缺少实际数据的验证和支持。中国科学院水生生物研究所化学生态学学科组作为国内最早关注内陆水体微塑料污染的研究团队之一, 与水生所鲸类保护生物学学科组合作, 对长江中下游干流水体微塑料的污染情况进行了系统的调查。

研究团队采集了从葛洲坝下(宜昌)到长江口前(南通)长达 1 700 km 江段的 15 个样点的水体和沉积物微塑料样品, 分析了水体和沉积物的微塑料浓度、微塑料形貌特征和微塑料种类组成, 初步摸清了长江中下游微塑料污染的特征, 并探讨了先前预测模型可能存在的问题。

调查结果发现, 长江中下游江段微塑料的平均浓度在全球采用类似方法采样调查的河流中处于中等偏高的水平。大城市和与长江联通的大型开放水域可能会增加临近区域长江

干流水体的微塑料浓度。研究还发现, 长江中下游微塑料浓度总体并未呈现从上游至下游递增的趋势, 长江的沉积物中也存在微塑料。这表明, 相当数量的微塑料可能滞留在了长江流域内部。

该研究结果表明, 早先的模型研究由于未充分考虑微塑料的滞留以及选取的数据点位不合适, 对长江微塑料输海通量的估算可能会存在一定的偏差。更重要的是, 长江把数量可观的微塑料留在了流域内部, 同时将微塑料对水生生态系统和对人类健康的风险留在了长江流域内。今后需要对整个长江流域微塑料污染的来源、归趋和生态效应进行更为详细调查研究, 从而为长江流域微塑料污染的管理和长江生态环境的保护提供更为可靠科学支撑。该研究的结果已发表在环境科学领域国际重要期刊《Science of the Total Environment》上。

水生所化学生态组此前已经对长江三峡水库的微塑料污染情况进行了系统的调查, 发现了水库是微塑料的热点区域, 同时水库的水动力条件会影响微塑料在水库的环境归趋。团队还研究了地处偏远地区的藏北高原湖泊和青海湖的微塑料污染情况, 梳理总结了国内内陆水体微塑料污染的相关研究, 同时还与鲸类保护学科组合作研究了江豚消化道微塑料的残留情况。

(中国塑料技术网)