

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.010

不同粒径硅藻土改性 POM 研究

史振苇, 乔辉, 丁筠, 赖金琼, 陈侃, 王树建

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 用硅烷偶联剂处理的硅藻土改性聚甲醛 (POM), 研究不同含量及不同粒径的硅藻土对 POM 拉伸性能、冲击性能、弯曲性能及耐热性的影响, 采用扫描电子显微镜观察 POM/硅藻土复合材料的微观形貌。结果表明, 不同粒径的硅藻土在 POM 基体中分散性较好, 且随着硅藻土含量的增加, 复合材料的弯曲性能和耐热性显著提高。

关键词: 聚甲醛; 硅藻土; 改性

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0046-04

Modification Research of Polyformaldehyde by Diatomites with Different Particle Sizes

Shi Zhenwei, Qiao Hui, Ding Yun, Lai Jinqiong, Chen Kan, Wang Shujian

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Diatomites treated with silane coupling agent were used to modify polyformaldehyde (POM) matrix. Combined with scanning electron microscope (SEM) analyzing the morphology, the effects of different content and size of diatomite on the tensile, flexural and heat-resistant properties of POM were studied. The results show that diatomites with different particle sizes have good dispersity in POM matrix, and the flexural, thermal resistance properties were improved significantly with increasing the content of diatomites.

Keywords: POM; diatomite; modified

硅藻土是由水生植物硅藻的遗骸经长期的沉积矿化作用而形成的生物矿物材料。在我国其分布广泛, 价格低廉, 硅藻土还具有独特的有序排列的微孔结构、比表面积大、导热系数低、吸附性强、活性好等优点^[1-5]。其在聚合物改性方面的应用国外已有一定的研究基础, 而我国还处于起步阶段^[6-8]。

聚甲醛 (POM) 素有“赛钢”的美誉, 具有耐疲劳性好、力学强度高及耐磨自润滑性好等优点, 主要应用于汽车零部件、齿轮、机床、轴承等起骨架作用的产品^[9-12]。但是随着其广泛应用, 对 POM 制品的力学性能特别是弯曲性能及耐热性提出了更高要求, 因此研究制备高性能 POM 改性材料成为领域热点^[13-17]。

笔者采用不同含量及不同粒径的硅藻土对 POM 进行改性, 从力学性能、耐热性研究并结合微观形貌分析, 评价其对 POM 基体的改性效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM: M90-44, 日本宝理塑料株式会社;

硅藻土: 粒径分别为 320 目 (45 μm)、1250 目 (10 μm)、2500 目 (5 μm), 吉林远通矿业有限公

司;

硅烷偶联剂: KH550, 市售;

抗氧剂: 1010, 市售。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机: MHS-20 型, 昆山美弧橡塑机械有限公司;

注塑机: II1-90F2 型, 东华机械有限公司;

电子万能拉力机: CMT4204 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

热变形、维卡软化点温度测定仪: XRW-300 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

热重 (TG) 分析仪: Q500, 美国 TA Instruments 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): TM3030 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

POM/硅藻土复合材料的制备分为 3 组, 每组使用不同粒径的硅藻土, 复合材料中硅藻土质量分数分别取 0%, 5%, 12%, 19%, 26%, 抗氧剂 1010

联系人: 丁筠, 博士, 主要从事聚合物功能改性材料研究

收稿日期: 2016-03-19

质量分数为 0.2 %。首先将硅藻土在 80℃ 烘干约 5 h,使用 0.2% 的硅烷偶联剂在 100℃ 下对硅藻土进行干法处理,得到经表面处理的硅藻土, POM 在 90℃ 烘干约 5 h,将烘干后的 POM、硅藻土与抗氧化剂按照比例在高速搅拌机中混合均匀,得到预混料。然后将预混料加入双螺杆挤出机进行挤出造粒,粒料烘干后在注塑机中注塑成型,制得样条。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO527-2 : 2012 在室温下进行测试;

冲击性能按 ISO179-1 : 2010 在室温下进行测试;

弯曲性能按 ISO178 : 2001 在室温下进行测试;

热变形温度按 ISO75-2 : 2013 进行测试;

TG 分析: 氮气氛围,升温速率 10℃ / min,温度范围 50 ~ 700℃;

SEM 形态观察: 将 POM / 硅藻土试样在液氮条件下淬断后表面喷金,并在 SEM 上观察。

2 结果与讨论

2.1 POM / 硅藻土复合材料的力学性能

(1) 拉伸性能。

图 1、图 2 为不同含量及粒径硅藻土改性 POM 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。从图中可以看出,随着硅藻土含量的增加,复合材料的拉伸强度和

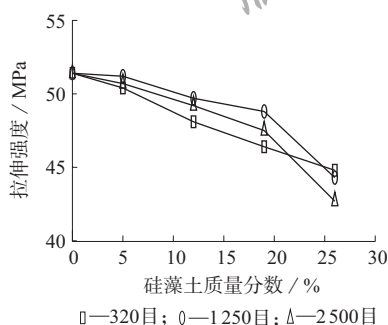


图 1 不同含量及粒径硅藻土改性 POM 复合材料的拉伸强度

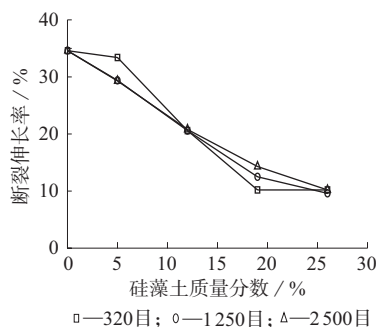


图 2 不同含量及粒径硅藻土改性 POM 复合材料的断裂伸长率

断裂伸长率呈下降趋势。究其原因: 一是硅藻土与 POM 基体的界面相容性可能还需要进一步改善; 二是硅藻土的形状有针状和圆盘状的, 复合材料在抵抗拉伸变形过程中, 因局部受力不均匀会引起性能降低。此外, 在实验研究范围内, 硅藻土粒径对拉伸性能没有明显影响。

(2) 冲击性能。

图 3 示出不同含量及粒径硅藻土改性 POM 复合材料的冲击强度。由图 3 可以看出, 硅藻土粒径对冲击性能的影响较小, 2500 目硅藻土改性 POM 的冲击强度略低一些。随着硅藻土含量含量的增加, 复合材料的冲击强度呈下降趋势。当硅藻土含量大于 19% 时, 不同粒径改性的 POM 冲击强度降低趋于平缓, 说明高含量硅藻土未引起冲击强度显著降低。

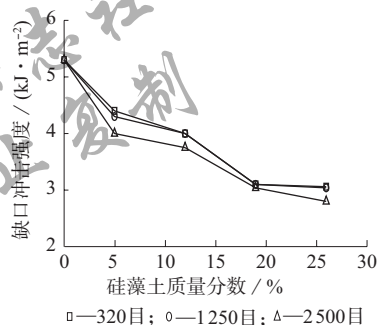


图 3 不同含量及粒径硅藻土改性 POM 复合材料的冲击强度

(3) 弯曲性能。

图 4、图 5 分别为不同含量及粒径硅藻土改性 POM 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量。可以看出, 随着硅藻土含量的增加, 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量总体呈上升趋势, 特别是弯曲弹性模量提高更显著。320 目硅藻土对复合材料弯曲性能的改善效果最明显, 硅藻土含量为 26% 时, 弯曲强度提高了约 15%, 弯曲弹性模量提高了约 80%。弯曲性能的提高一方面是由于硅藻土属于无机刚性

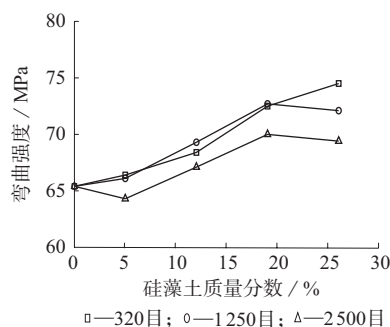


图 4 不同含量及粒径硅藻土改性 POM 复合材料的弯曲强度

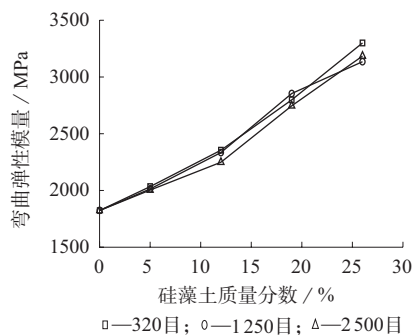


图5 不同含量及粒径硅藻土改性 POM 复合材料的弯曲弹性模量

2.2 POM/硅藻土复合材料的耐热性能

图6为不同含量320目硅藻土改性 POM 复合材料的热变形温度。可以看出,加入硅藻土对复合材料的耐热性改善效果显著。在硅藻土加入量仅为5%的情况下,复合材料的热变形温度提高了7.9℃,而当硅藻土含量为26%时,热变形温度提高至95℃以上,提高了约24.2℃。图7为不同含量320目硅藻土改性 POM 复合材料的 TG 曲线。由图7也可以发现,加入硅藻土并没有引起复合材料热失重温度拐点的降低。

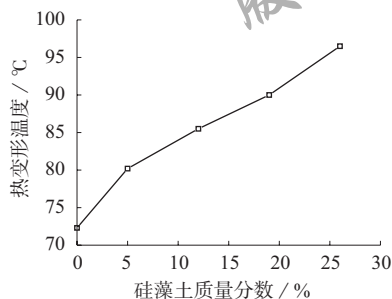


图6 不同含量320目硅藻土改性 POM 复合材料的热变形温度

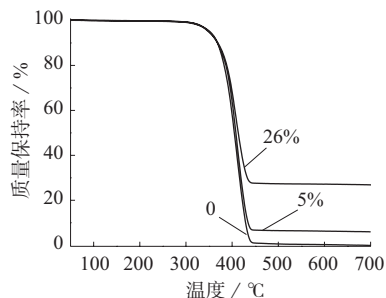


图7 不同含量320目硅藻土改性 POM 复合材料的 TG 曲线

2.3 POM/硅藻土复合材料的 SEM 分析

不同目数硅藻土的 SEM 照片如图8所示。从

图8可以看出,2500目硅藻土天然形态的圆盘和针状结构破坏较多,所以其力学性能改性效果要小于320目和1250目硅藻土。

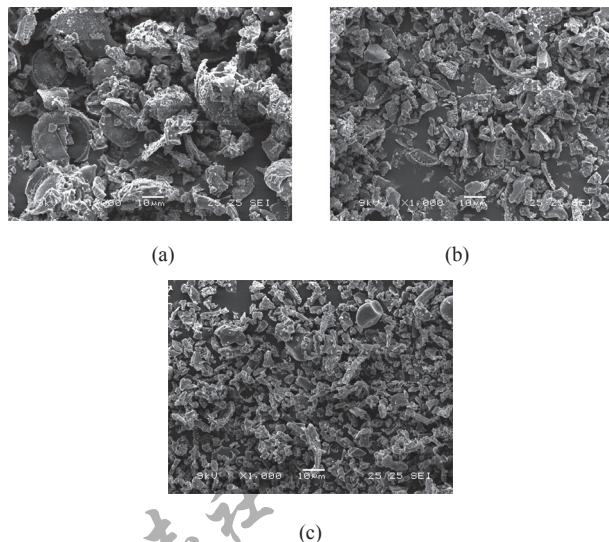


图8 不同目数硅藻土的 SEM 照片

因此笔者只比较了320目和1250目硅藻土在5%及26%含量时改性 POM 的 SEM 照片,见图9。从图9可以看出,不同粒径及含量硅藻土改性 POM 的 SEM 照片没有明显差别,经处理的硅藻土都较均匀分布在 POM 基体中,且基本被 POM 包覆,未出现严重的团聚现象。结合图8可以看出,硅藻土是一种具有多级微孔结构的无机刚性粒子,具有良好的吸附性,其高吸附性和高刚性可以有效提高复合材料的刚性和耐热性。

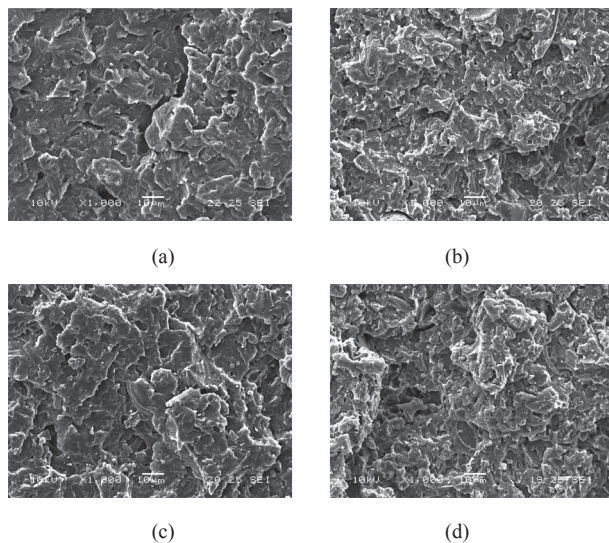


图9 硅藻土改性 POM 的 SEM 照片

3 结论

(1) 随着硅藻土含量的增加,改性 POM 复合材料的弯曲性能得到较大提高,尤其对弯曲弹性模量改善明显。

(2) 硅藻土的加入也对耐热性有显著改善作用,在其含量为 26 % 时,复合材料的热变形温度最高可提高 24℃ 以上。

(3) 三种不同粒径的硅藻土对改性 POM 复合材料的性能影响差别不大,总体而言 320 目硅藻土对综合性能改善较好,在硅藻土含量为 26% 时,弯曲性能提高最大,且拉伸、冲击性能降低不明显。

参考文献

- [1] 徐梓铭,张寿庭,何鸿,等.对中国硅藻土产业可持续发展的战略思考[J].资源与产业,2009,11(4):16-21.
Xu Ziming, Zhang Shouting, He Hong, et al. Review on strategy of sustainable development of diatomite industry in China[J]. Resources and Industries, 2009, 11(4):16-21.
- [2] 梁基照,李傲,彭万. PP/硅藻土复合材料拉伸性能的研究[J].塑料科技,2007,35(9):36-39.
Liang Jizhao, Li Ao, Peng Wan. A study of tensile properties of PP / diatomite composites[J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(9):36-39.
- [3] 朱健,王韬远,王平,等.硅藻土基多孔吸附填料的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附[J].中国环境科学,2012,32(12):2205-2212.
Zhu Jian, Wang Taoyuan, Wang Ping, et al. Preparation of diatomite-based porous adsorption filler and adsorption on Pb^{2+} [J]. China Environmental Science, 2012, 32(12):2205-2212.
- [4] 胡舒龙,吕建,卢凤英,等.硅藻土/不饱和聚酯复合材料的性能研究[J].塑料科技,2013,41(11):42-45.
Hu Shulong, Lv Jian, Lu Fengying, et al. Study on property of diatomite / unsaturated polyester composite[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(11):42-45.
- [5] Gencil O, Coz Diaz del J J, Sutcu M, et al. A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113(15):732-740.
- [6] 肖力光,赵壮,于万增.硅藻土国内外发展现状及展望[J].吉林建筑工程学院学报,2010,27(2):26-32.
Xiao Liguang, Zhao Zhuang, Yu Wanzeng. The development status and prospects of diatomite[J]. Journal of Jilin Architectural Engineering Institute, 2010, 27(2):26-32.
- [7] 徐建军,张传顺,管继南.硅藻土的应用及研究进展[J].广西轻工业,2011(5):23-24.
Xu Jianjun, Zhang Chuanshun, Guan Jinan. Application and study progress of diatomite[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2011(5):23-24.
- [8] Tan Yiqiu, Zhang Lei, Zhang Xingyou. Investigation of low-temperature properties of diatomite-modified asphalt mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2012, 36:787-795.
- [9] 程晔华,李云勇,刘莹,等.国内外聚甲醛产品的开发及应用[J].工程塑料应用,2009,37(9):59-64.
Cheng Yehua, Li Yunyong, Liu Ying, et al. Exploitation and application of POM production at home and abroad[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(9):59-64.
- [10] 庞绍龙,林桂芳.工程塑料聚甲醛的生产及其应用研究[J].化学工程与装备,2010(3):120-122.
Pang Shaolong, Lin Guifang. Study on the production and application of engineering plastics POM[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2010(3):120-122.
- [11] 吴步军.国内聚甲醛的生产现状与市场分析[J].广东化工,2008,35(10):3-5.
Wu Bujun. Production status and market analysis of POM in China[J]. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(10):3-5.
- [12] 王小明,徐泽夕,王越峰,等.聚甲醛的生产和应用[J].塑料工业,2012,40(3):46-49.
Wang Xiaoming, Xu Zexi, Wang Yuefeng, et al. The production and application of POM[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(3):46-49.
- [13] 刘莉,徐开杰.聚甲醛改性研究现状[J].工程塑料应用,2008,36(2):71-75.
Liu Li, Xu Kaijie. Study status on modification of POM[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(2):71-75.
- [14] 宋美丽,田广华,方伟,等.晶须复合增强聚甲醛的改性研究[J].塑料工业,2014,42(7):28-30.
Song Meili, Tian Guanghua, Fang Wei, et al. Research on the modification of whisker toughening polyoxymethylene composite[J]. Plastics Industry, 2014, 42(7):28-30.
- [15] Li Zhongjiang, Feng Danjiang, Jun Zhongyang, et al. Influence of novel nucleating agent on the mechanical properties and crystallinity of polyoxymethylene[J]. Advanced Materials Research, 2012, 466-467:31-35.
- [16] 曹志奎,李建通,张付伟,等.聚甲醛增韧改性研究进展[J].塑料工业,2012,40(5):1-5.
Cao Zhikui, Li Jiantong, Zhang Fuwei, et al. Study progress on toughening modification of POM[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5):1-5.
- [17] 郭莉萍,徐翔民,张予东,等.聚甲醛的改性研究进展[J].高分子通报,2012,6(6):63-69.
Guo Liping, Xu Xiangmin, Zhang Yudong, et al. Study progress on modification of POM[J]. Polymer Bulletin, 2012, 6(6):63-69.