

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.005

抗静电聚甲醛的制备及性能

王军^{1,2}, 徐海军¹

(1. 唐山中浩化工有限公司, 河北唐山 063611; 2. 河北省煤基材料与化学品工程技术研究中心, 河北唐山 063018)

摘要:以聚乙二醇/季铵盐基甲基丙烯酸酯共聚物(DC3)为复合抗静电剂, 乙烯-丙烯酸甲酯-乙酸乙烯酯无规三元共聚物(AX8)为增容剂, 通过熔融挤出制备永久型抗静电改性聚甲醛(POM)材料。分别研究了DC3和AX8含量对POM表面电阻率和体积电阻率及力学性能的影响。结果表明, 当DC3质量分数为1%, AX8质量分数为5%时, POM的表面电阻率降到 $2.7 \times 10^9 \Omega$, 体积电阻率降到 $4.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 拉伸和弯曲强度略有下降, 断裂伸长率略有提高, 冲击强度则比纯POM提高了25.35%, 且水洗30 d后, 抗静电性能和力学性能均未发生明显的变化, 达到了POM抗静电标准要求。

关键词:聚甲醛; 永久抗静电剂; 表面电阻率; 增容剂

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0022-04

Preparation of Antistatic Polyoxymethylene and Its Properties

Wang Jun^{1, 2}, Xu Haijun¹

(1. Tangshan Zhonghao Chemical Co. Ltd., Tangshan 063611, China;

2. Hebei Provincial Engineering Technology Research Center of Coal-based Chemicals and Materials, Tangshan 063018, China)

Abstract: The permanent antistatic polyoxymethylene (POM) was prepared by melt-blending method with polyethylene glycol/quaternary ammonium salt base methyl acrylate copolymer (DC3) as composite antistatic and ethylene-propene-ethylene vinyl acetate random copolymers (AX8) as compatilizer. The effects of DC3 and AX8 contents on the antistatic and mechanical properties of POM were studied respectively. The results show that when the mass fraction of DC3 and AX8 is 1% and 5% respectively, the surface resistivity of POM is reduced to $2.7 \times 10^9 \Omega$, the volume resistivity is reduced to $4.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, the tensile and bending strength decrease slightly and elongation at break increases slightly, the impact strength is improved by 25.35% compared with that of pure POM. After washing 30 days, the antistatic and mechanical properties don't change obviously. The prepared permanent antistatic POM material achieves the requirement of POM antistatic standard.

Keywords: polyoxymethylene; permanent antistatic agent; surface resistivity; compatilizer

聚甲醛(POM)具有优异的强度和刚性, 良好的耐磨自润滑性, 广泛应用于汽车工业、电子电器、精密机械等领域^[1-2]。随着其应用领域的扩大, POM因自身的高绝缘性而带来的静电聚集弊端也逐步显现: 由POM制备的齿轮、滑轮或滑道等各种传动、转动设备会因摩擦而产生大量的静电荷, 当这些静电荷富集到一定程度后会影响设备的正常运转甚至带来生产事故; 此外, POM用于煤矿等井下粉尘工作环境中的零部件时, 产生的静电容易吸附粉尘, 极易引起瓦斯爆炸等事故的发生^[3-4]。因此, 为了进一步扩大POM的应用领域, 有必要对其进行抗静电化改性。

然而POM是较难进行抗静电改性的树脂之一, 由于其本身的热稳定性差, 常见的低分子抗静电、导电填料因极性较强, 容易引起POM在加工过

程中分解, 此外, POM分子链结构规整, 结晶度高, 与一般高分子抗静电剂的相容性差^[5]。目前, 添加弱极性低分子抗静电剂^[6-7]或亲水性高分子(聚乙二醇、单硬脂酸甘油酯)^[8-9]等成为POM抗静电改性的有效方法。

笔者选用复合型高分子抗静电剂聚乙二醇/季铵盐基甲基丙烯酸酯共聚物(DC3)及增容剂乙烯-丙烯酸甲酯-乙酸乙烯酯无规三元共聚物(AX8)与POM粒子经过熔融共混, 制备具有较低表面电阻率的永久抗静电POM材料。重点考察抗静电剂和增容剂的添加量对POM抗静电性能和力学性能的影响。

联系人: 王军, 高级工程师, 主要从事聚甲醛工程塑料生产和改性技术研究及管理工作

收稿日期: 2016-06-02

1 实验部分

1.1 主要原料

共聚 POM : F20-03, 韩国工程塑料株式会社;
抗静电剂 DC3 : 杭州临安德昌静电科技公司;
增容剂 AX8 : 珠海百胜化工有限公司;
抗氧剂 245 : 天津利安隆有限公司;
三聚氰胺: 四川锦华化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: Victory 80 型, 奥地利恩格尔注塑机有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJF-5.5 型, 美国英斯特朗试验设备有限公司;

电子万能拉力试验机: H10K-S 型, 美国英斯特朗试验设备有限公司;

高绝缘电阻测试仪: ZC-90G 型, 上海太欧电子有限公司。

1.3 抗静电剂母粒的制备

由于抗静电剂添加量较少, 为了防止出现共混不均匀的现象发生, 预先将 DC3 与 POM 按质量比 1:9 共混均匀后, 在双螺杆挤出机中挤出造粒得到 DC3 质量分数为 10% 的抗静电母粒。挤出机各段温度从加料口到机头依次为 165, 170, 170, 175, 180, 175 °C, 螺杆转速 200 r/min, 将所得母粒在 80 °C 下真空干燥 4 h 备用。

1.4 永久抗静电型 POM 的制备

将制备的抗静电母粒、增容剂、甲醛吸收剂三聚氰胺及抗氧剂 245 按一定配比与纯 POM 混合均匀后, 按照母粒工艺条件经过双螺杆挤出机挤出、造粒, 充分干燥后经注塑机注塑成标准试样, 注塑机四区温度分别为 180, 185, 185, 185 °C。

1.5 测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测定, 拉伸速率 50 mm/min ;

冲击强度按 GB/T 1843-1996 测定, 摆锤能量 2 J ;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测定, 测试速度 2 mm/min ;

体积电阻率和表面电阻率按 GB/T 1410-2006 测定, 试样为直径 100 mm, 厚 2 mm 的圆板;

耐久性水洗实验: 将试样在 20 °C 自来水下冲洗 30 d, 然后测试其性能。

2 结果与讨论

2.1 抗静电剂 DC3 含量对 POM 电阻率的影响

图 1 为不同 DC3 含量对 POM 表面电阻率和体积电阻率的影响。由图 1 可知, 纯 POM 的表面电阻率为 $2.2 \times 10^{15} \Omega$, 体积电阻率为 $3.3 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 属于高绝缘性材料, 其表面易产生电荷蓄积而形成静电。随着抗静电剂 DC3 的加入, 表面电阻率和体积电阻率有着明显的下降趋势。当其质量分数为 1% 时, 表面电阻率迅速降至 $3 \times 10^{12} \Omega$, 体积电阻率也降到 10^{13} 数量级, 再提高其含量, 电阻率基本保持不变, 尚且达不到抗静电标准 (表面电阻率应小于 10^{11} 数量级) 要求^[10]。DC3 属于永久型聚醚酯抗静电剂, 它通过迁移至材料表面吸收空气中的水分, 在制品表面形成导电层, 从而把 POM 表面电荷导走。但由于与 POM 相容性较差, 不容易从结构规整的 POM 晶体中迁移至表层, 而是在基体内部发生团聚, 所以继续增加 DC3 的含量并不能进一步降低 POM 的电阻率。

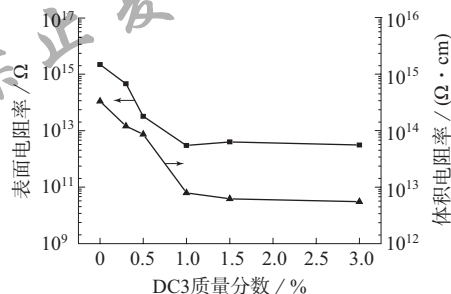


图 1 不同 DC3 含量的 POM 电阻率

2.2 抗静电剂 DC3 含量对 POM 力学性能的影响

图 2 为不同 DC3 含量对 POM 力学性能的影响。由图 2 可知, 少量 DC3 的加入对 POM 的拉伸和弯曲强度影响不大, 当 DC3 质量分数为 1% 时, 拉伸强度由纯 POM 的 62 MPa 波动到 60 MPa, 弯曲强度由纯 POM 的 79 MPa 波动到 78 MPa; 随着 DC3 含量的增加, 由于其与 POM 相容性变差, 少量抗静电剂团聚在基体内形成结晶缺陷, 导致 POM 的拉伸和弯曲强度降低。

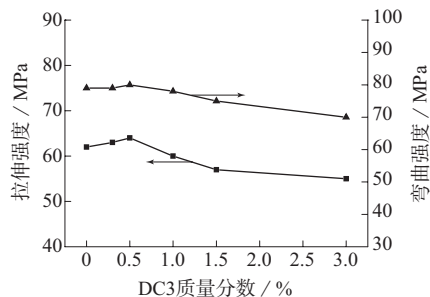


图 2 不同 DC3 含量的 POM 拉伸和弯曲强度

图3为不同DC3含量对POM冲击强度和断裂伸长率的影响。由图3可知,少量的DC3加入后,POM断裂伸长率和冲击强度均有所提高,当DC3质量分数为1%,冲击强度由纯POM的 7.1 kJ/m^2 提高到 8.1 kJ/m^2 ,断裂伸长率由纯POM的44%提高到46%,继续增加DC3含量,冲击强度基本不变,而断裂伸长率降低。这是由于DC3中的聚乙二醇存在一定的醚键,在POM基体中作为“软段”起到了一定的增韧效果,同时破坏了POM结晶区间的规整性,使其发生结晶细化导致冲击强度和断裂伸长率有所提高。随着抗静电剂含量的增加,因为相容性变差,在DC3团聚部分构成了结构缺陷使得断裂伸长率又出现了少量的下降。

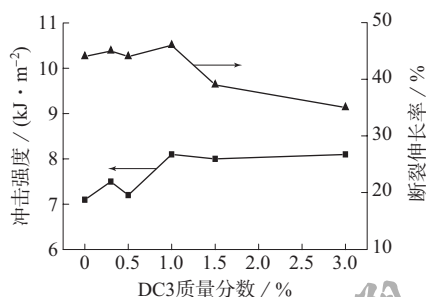


图3 不同DC3含量的POM冲击强度和断裂伸长率

2.3 增容剂AX8含量对POM电阻率的影响

DC3作为一种高分子型抗静电剂,与POM的相容性较差,当其质量分数为1%时表面电阻率降至 $3 \times 10^{12} \Omega$,还达不到理想的效果,为了进一步提高DC3的抗静电效果,选用AX8为增容剂,尽量提高DC3在POM表面层上的浓度,以达到良好的抗静电效果,同时避免团聚从而影响材料的力学性能。

图4为抗静电剂质量分数为1%时,不同AX8含量对POM表面电阻率和体积电阻率的影响。由图4可知,随着增容剂AX8的加入,两种电阻率都显示出明显的下降趋势,当增容剂质量分数达到5%时,表面电阻率迅速降低到 $2.7 \times 10^9 \Omega$,体积电阻率降到 $4.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$,已经完全达到了抗静电材料的要求。再提高AX8的质量分数到10%时,表面电阻率和体积电阻率又呈现出增大的趋势,分别达到了 $6.3 \times 10^{11} \Omega$ 和 $1.2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,抗静电效果变差。这是由于AX8中的丙烯酸甲酯与DC3中的季铵盐基甲基丙烯酸酯具有非常好的相容性,同时乙酸乙烯酯部分水解得到的—OH能够与POM形成氢键也提高了界面结合力,保证了DC3均匀地分散到基体内部避免团聚。而AX8中的乙烯链段与POM相容性差,与POM基体相互作用较弱,能够保证DC3向POM表面扩散,避免相容性

过好影响抗静电剂的迁移运动,从而达到永久抗静电效果。当增容剂AX8添加过量时,抗静电剂被完全包覆,不能迁移出来导致其表面浓度降低,使得材料的抗静电性能下降。

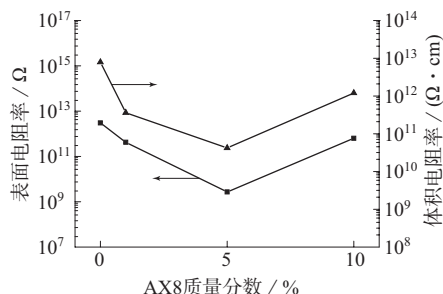


图4 不同AX8含量的POM电阻率

2.4 增容剂AX8含量对POM力学性能的影响

图5为不同AX8含量对POM拉伸和弯曲强度的影响。由图5可知,增容剂AX8的加入使POM的强度略有下降,当AX8质量分数为5%时,拉伸强度由未加AX8时的60 MPa下降到56 MPa,弯曲强度由未加AX8时的78 MPa下降到70 MPa。三元无规共聚物乙烯-丙烯酸甲酯-乙酸乙烯酯中—C—C—链为无规排列的柔性段,添加到POM内导致其结晶性下降,使得拉伸和弯曲强度略有下降。

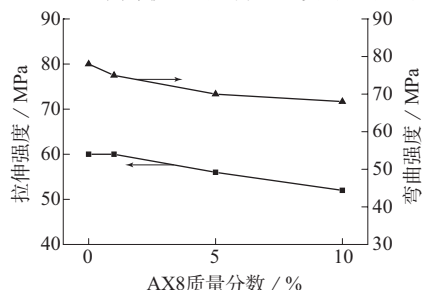


图5 不同AX8含量的POM拉伸和弯曲强度

图6为不同AX8含量对POM冲击强度和断裂伸长率的影响。

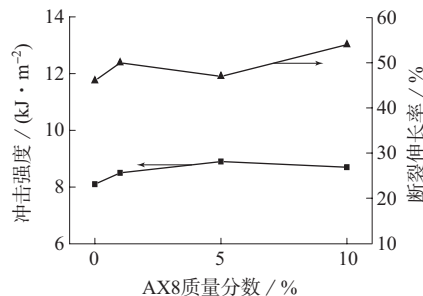


图6 不同AX8含量的POM冲击强度和断裂伸长率

由图6可知,增容剂AX8的加入使POM韧性略有提高。当AX8质量分数为5%时,冲击强度由未加AX8时的 8.1 kJ/m^2 提高到 8.9 kJ/m^2 ,相比纯POM提高了25.35%,断裂伸长率由未加AX8时的46%波动到47%,继续提高增容剂的含量,断裂

伸长率提高到 54%,而冲击强度基本不变。该增容剂外观为无色透明的热塑性弹性体,加入到 POM 中可以起到增韧剂的作用,所以对冲击强度和断裂伸长率都有一定的提升作用。

2.5 水洗对抗静电 POM 的影响

耐久性永久抗静电树脂最重要的指标之一,一般要求树脂的表面电阻率不因洗涤或者摩擦发生较大的变化。根据上述分析,优选出永久抗静电 POM 的最佳配方,即 DC3 质量分数为 1%,AX8 质量分数为 5%,然后考查了水洗对永久抗静电 POM 材料电阻率和力学性能的影响,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,经过 30 d 自来水的冲洗,材料表面电阻率仍保持在 10^9 数量级,而体积电阻率提高到 10^{11} 数量级,仍然满足 POM 的抗静电要求。拉伸和弯曲强度稍有提高,冲击强度和断裂伸长率都有一定的降低,但降幅较小。经过一定时间的水洗,与基体树脂作用力差的位于 POM 表面的抗静电剂会有少量流失,POM 内部的 DC3 会在增容剂 AX8 的调节下缓慢的向制品表面迁移,从而维持相对稳定的表面浓度,故体积电阻率会有所升高。同时随着时间的推移,POM 内部结晶不完善的部分会发生缓慢的重排完善其结晶程度,从而提高拉伸和弯曲强度,但冲击强度和伸长率均会有所降低。

表 1 水洗对永久抗静电 POM 性能的影响

项 目	水洗前	水洗后
表面电阻率 / Ω	2.7×10^9	8.9×10^9
体积电阻率 / ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.2×10^{10}	3.9×10^{11}
冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	8.9	8.1
断裂伸长率 / %	47	40
拉伸强度 / MPa	56	60
弯曲强度 / MPa	70	72

3 结论

(1) 永久型聚醚酯抗静电剂 DC3 能够降低 POM 的电阻率,当其质量分数为 1% 时,表面电阻率降到 $3 \times 10^{12} \Omega$,体积电阻率也降到 10^{13} 数量级,拉伸和弯曲强度基本不变,断裂伸长率和冲击强度有所提高,但不能满足抗静电标准要求。

(2) 增容剂 AX8 可有效调节抗静电剂和 POM 的相容性,当 DC3 质量分数为 1%,AX8 质量分数为 5% 时,材料表面电阻率降到 $2.7 \times 10^9 \Omega$,体积电阻率降到 $4.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$,达到了 POM 抗静电标准要求,且此时拉伸和弯曲强度仅略有下降,断裂伸长率略有提高,而冲击强度相比纯 POM 提高了 25.35%。

(3) 抗静电剂 DC3 成功实现了 POM 的永久抗静电化,水洗 30 d 后,其抗静电性能和力学性能未发生明显的变化。

参考文献

- [1] 马小丰,金旺,杨大志,等.碳纤维增强聚甲醛复合材料的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2014,42(1):24-26.
Ma Xiaofeng, Jin Wang, Yang Dazhi, et al. Study on preparation and properties of carbon fibers reinforced polyoxymethylene composites[J]. Engineering Plastic Application, 2014, 42(1):24-26.
- [2] 杨大志,贾伟艺,金旺,等.二异氰酸酯增容 POM/TPU 共混体系的研究[J].塑料科技,2014,42(5):114-117.
Yang Dazhi, Jia Weiye, Jin Wang, et al. Study on diisocyanate compatibilized POM/TPU blend system[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(5):114-117.
- [3] 杨挺,马要耀.2012 年聚甲醛市场分析[J].工程塑料应用,2013,41(6):126-129.
Yang Ting, MaYaoyao. Market analysis of POM in 2012[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):126-129.
- [4] 张延兵,黄金鹤,黄松海,等.抗静电与导电聚甲醛的研究现状[J].塑料科技,2014,42(3):118-123.
Zhang Yanbing, Huang Jinhe, Huang Songhai, et al. Research status of antistatic and conductive polyoxymethylene[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(3):118-123.
- [5] 张博媛,辛菲,郭朝霞,等.玻璃纤维对聚甲醛基导电复合材料性能的影响[J].高分子学报,2012(2):174-179.
Zhang Boyuan, Xin Fei, Guo Zhaoxia, et al. Effect of glass fiber on the properties of electrically conductive polyoxymethylene composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(2):174-179.
- [6] 秦旺平,程庆,汪炉林,等.高分子材料的阻燃抗静电改性研究进展[J].工程塑料应用,2014,42(4):123-128.
Qin Wangping, Cheng Qing, Wang Lulin, et al. Research progress in flame retardant and antistatic modification for polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(4):123-128.
- [7] 尹贺滨,鲍哈达,李杰,等.碳纳米管-炭黑混杂填充聚甲醛复合材料导电材料性能研究[J].高分子学报,2010(9):1 153-1 155.
Yin Hebin, Bao Hada, Li Jie, et al. Electrical properties of multi-wall carbon nanotube / carbon black hybrid filler filled polyoxymethylene composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(9):1 153-1 155.
- [8] 陈玉仙,冯志强,樊钺,等.抗静电聚甲醛及其制备方法:中国, CN105295294A[P]. 2016-02-03.
Chen Yuxian, Feng Zhiqiang, Fan Bo, et al. Antistatic polyoxymethylene and its preparation method:China, CN105295294A[P]. 2016-02-03.
- [9] 蒋杰,韦坚红,徐战.高分子材料抗静电剂的研究进展[J].塑料助剂,2016(2):1-4.
Jiang Jie, Wei Jianhong, Xu Zhan. Progress in study of antistatic agent used for high molecular material[J]. Plastics Additives, 2016(2):1-4.
- [10] 王选伦,李义兵,汤阳昆,等.油酸聚乙二醇酯对聚甲醛抗静电及力学性能的影响研究[J].山东化工,2014,43(2):7-9.
Wang Xuanlun, Li Youbin, Tang Yangkun, et al. Study on effect of oleic acid polyglycol ester on the antistatic and mechanical properties of polyoxymethylene[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43(2):7-9.