

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.013

POM/ACR 共混物的加工流变性能研究

李丽英, 杨玮婧, 梁雪美, 胡琳

(神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司研发中心, 银川 750411)

摘要: 将聚甲醛 (POM) 与丙烯酸酯类弹性体 (ACR) 在转矩流变仪中密炼共混 15 min, 研究了 POM/ACR 共混物的加工流变性能。结果表明, 随 ACR 用量的增加, 共混物熔体流动速率和最大转矩降低, 平衡转矩提高, 且塑化时间稍有延长。对于 ACR 质量分数为 16% 的共混物, 密炼试验表明密炼温度和转速的升高对其平衡转矩、塑化时间及物料温度均有影响, 但转速的影响更为突出。在相同的转速下, 随着密炼温度的升高, 平衡转矩变小、塑化时间缩短而物料温度上升的幅度变大; 在同一密炼温度下, 随着转速的提高, 平衡转矩总体上增大, 塑化时间明显变短, 物料温度上升的幅度明显变大。转速 70~100 r/min、密炼温度 175℃ 是 POM/ACR 共混物较为合适的加工条件。

关键词: 聚甲醛; 丙烯酸酯类弹性体; 流变性能; 转矩

中图分类号: TQ320.65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0058-04

Study on Processing Rheological Properties of POM / Acrylate Elastomer Blends

Li Liying, Yang Weijing, Liang Xuemei, Hu Lin

(R & D Center of SNCG Coal Chemical Industry Company, Yinchuan 750411, China)

Abstract : Polyoxymethylene (POM) and acrylate elastomer (ACR) were mixed and blended for 15 min in torque rheometer and the processing rheological properties of POM / ACR blends were studied. The results show that with ACR content increasing, the melt flow rate and the maximum torque of the blend are reduced, the balance torque increases, and the plasticizing time becomes longer slightly. The mixing tests of the blend with 16% ACR show that mixing speed and temperature have effects on the balance torque, plasticizing time and material temperature of the blend, but the effects of the mixing speed is more outstanding. Under the same mixing speed, with the increase of the mixing temperature, the balance torque decreases, the plasticizing time becomes shorter and the increasing extent of the material temperature becomes large. Under the same mixing temperature, with the increase of the mixing speed, the balance torque increases as a whole, the plasticizing time is shortened obviously and the increasing extent of the material temperature becomes large significantly. It is suitable for the processing of POM / ACR blend that the mixing speed is 100 r / min and the mixing temperature is 175℃ .

Keywords : polyoxymethylene ; acrylate elastomer ; rheological property ; torque

聚甲醛 (POM) 由于结晶度高而具有优异的刚性, 但是其易于脆裂, 韧性较差。近年来, 对 POM 增韧改性的研究很多, 如采用热塑性聚氨酯弹性体、聚酯弹性体等改善 POM 的冲击强度。丙烯酸酯类弹性体 (ACR) 是一类具有核-壳结构的高分子加工改性剂, 其具有优良的成型加工性和优异的耐候性, 能在很宽的温度范围内保持优异的冲击性能。任显诚等^[1]采用自制 ACR 对 POM 进行改性研究发现, 添加质量分数为 5%~9% 的 ACR 可使 POM 冲击强度提高 30%~40%, 并且经过光老化处理后, 冲击强度仍与纯 POM 相当。专利 CN 102391605A 中^[2]也报道了一种丙烯酸酯接枝苯乙烯类弹性体与聚氨酯协同改性 POM 的增韧剂, 能使改性 POM 冲击强度比单独添加聚氨酯的试样提高 5%~35%。

但是 ACR 的加入也会影响 POM 的加工流变性能, 而 POM 在加工过程中易受热降解, 因此对 POM/ACR 共混物的加工流变性能进行研究是十分必要的。为此, 笔者采用转矩流变仪通过密炼的手段着重研究了 POM/ACR 共混物的加工流变性能, 通过转矩-温度-时间的关系来分析转速和加工温度对 POM/ACR 共混物的加工性能的影响, 以期为此类共混物的实际加工提供参考依据。

1 实验部分

1.1 原料

POM : MC90, 神华宁夏煤业集团煤化工公司;

联系人: 李丽英, 工程师, 主要从事聚烯烃、聚甲醛结构性能研究及后加工研究

收稿日期: 2014-10-08

ACR:市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出造粒机:ZSK-26型,科倍隆(南京)机械有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:BMF001型,德国Zwick公司;

哈克转矩流变仪:美国Thermo Fisher公司。

1.3 试样制备

将POM和ACR按一定配比加入双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出温度为 $165\sim 185\text{ }^{\circ}\text{C}$;挤出粒料在真空干燥箱 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥4 h后备用。

1.4 性能测试

MFR按GB/T 21060-2007测试;

转矩流变性能测试:将一定质量的共混物粒料加入转矩流变仪的密炼机中,在不同密炼温度($170, 175, 180\text{ }^{\circ}\text{C}$)及不同转子转速($50, 70, 100, 120, 150\text{ r/min}$)下,熔融塑化15 min后得到相关曲线。

2 结果与讨论

2.1 MFR测试

图1为ACR用量对POM/ACR共混物MFR的影响。如图1所示,纯POM的MFR为 $9.6\text{ g}/10\text{ min}$,而随着ACR用量增加,POM/ACR共混物的MFR逐渐下降,当ACR质量分数增加到16%时,共混物的MFR降低至 $6.3\text{ g}/10\text{ min}$ 。这说明ACR的加入降低了POM/ACR共混物的MFR,即降低了共混物的熔体流动性,这对共混物的加工性能不利,因此需要进一步研究不同ACR用量下的加工流变性能。

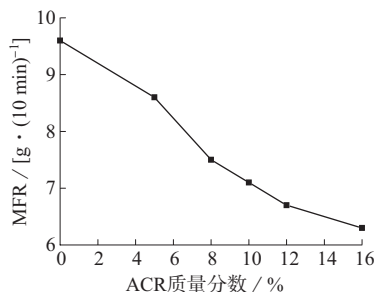


图1 ACR用量对POM/ACR共混物MFR的影响

2.2 不同ACR用量下POM/ACR共混物的转矩-时间曲线

图2为质量为50 g的POM/ACR共混物在密炼温度 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$,转速 100 r/min 时转矩随时间的变化曲线。由图2可以看出,随ACR用量的增加,共混物最大转矩降低,说明加入弹性ACR颗粒后,ACR具有比POM低的刚性使共混物对转子的摩擦

阻力减小。由于最大转矩出现在加料及塑化初期,这时反应物料消耗功率会突然增加,转矩突然升高容易导致设备意外停车。ACR的加入可以降低最大转矩,这有利于减少共混物在挤出或注塑过程中因为提高负荷而造成停车的风险。

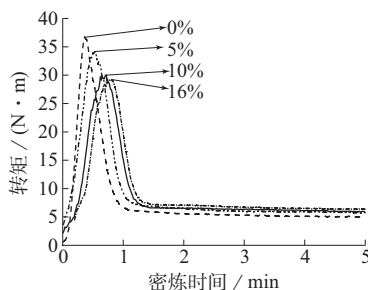


图2 不同ACR用量下共混物转矩随时间的变化曲线

然而,由图2还可看出,ACR的加入提高了POM的平衡转矩。平衡转矩是指物料在固定转速和温度下密炼塑化或混炼时达到均匀稳定状态后所对应的转矩。平衡转矩表征了分子量的大小,其值越小,物料表观黏度越低,熔体流动性越好^[3]。图2所示,当ACR质量分数为16%时,共混物平衡转矩由纯POM的 $5.5\text{ N} \cdot \text{m}$ 提高到 $7.1\text{ N} \cdot \text{m}$,说明ACR大分子的缠结影响了物料的黏度和流动性,使物料黏度提高,流动性降低,这与MFR分析结果一致。另外,ACR质量分数由5%提高到16%时,共混物平衡转矩增加的幅度并不大。

同时从图2可得出,ACR的加入还略微延长了POM的塑化时间(物料从最大转矩到达平衡转矩的时间),说明添加ACR后物料比POM基料稍难塑化,若使两相分散更均匀则需要稍长的塑化时间。但是由于POM的热稳定性较差,共混物塑化时间延长容易发生降解,且不利于生产效率的提高。

2.3 POM/ACR共混物转矩、温度、时间以及转速之间的关系

根据ACR对POM的增韧实验,发现POM/ACR共混物的缺口冲击强度随着ACR的用量增加而提高,当ACR质量分数为16%时,共混物的冲击强度比纯POM提高了2.6倍。因此,笔者重点研究了ACR质量分数为16%的共混物(65 g)在密炼过程中转矩、温度、时间以及转速之间的关系。

(1) 不同密炼温度及转速下共混物的转矩-时间曲线。

图3是密炼温度为 $170, 175, 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时且转速由 50 r/min 提高到 150 r/min 时共混物转矩随时间的变化曲线。由图3可以看出,共混物的物料在迅

速加入密炼室后表现出共同特点:在转子和加压上顶栓的作用下,物料被压实,并受到转子几何形状、转子转速、密炼室温度等多种因素的影响;由于此时物料没有熔融而保持固体颗粒,这些粒子在转子的剪切搅拌作用下发生相互摩擦和挤压,使转矩达到最大值而形成一个转矩峰;随后由于颗粒受热熔融和破碎,转矩开始随时间下降并达到平衡。另外,从图3可以看出,当转速高于100 r/min时,转矩随密炼时间变化的曲线波动较大。

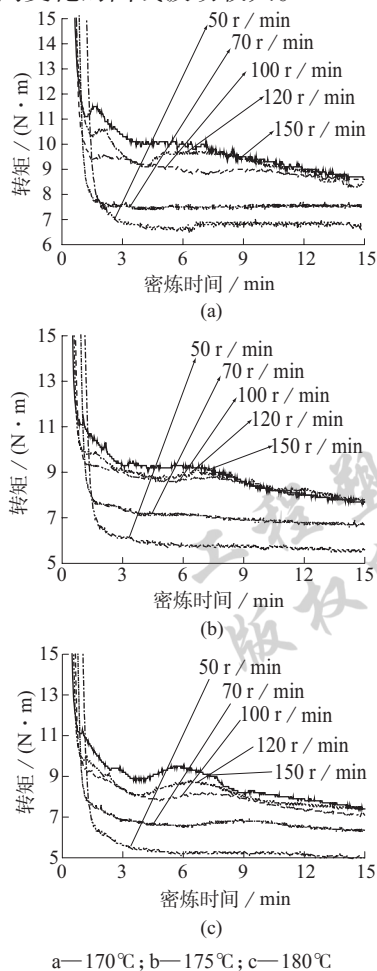


图3 不同密炼温度和转速下共混物转矩随时间的变化曲线

(2) 不同密炼温度下共混物的平衡转矩及塑化时间与转速的关系。

通过对图3的分析,获得了不同密炼温度下平衡转矩-转速、塑化时间-转速的关系曲线,分别见图4和图5。平衡转矩-转速关系曲线是表观黏度-剪切速率关系曲线的另一种表现形式,可以用于聚合物熔体结构变化及流变性能的研究^[4]。由图4可以看出,密炼温度相同时,平衡转矩随转速增加而逐渐增大。其中转速低于100 r/min的区域,转速越快,转子受到物料的阻力越大,物料的平衡转矩

随转速的增加而迅速增大。当转速高于100 r/min时,物料在短时间内迅速塑化,转子受到的阻力相差不大,平衡转矩随转速的增加而增速减缓,密炼温度175°C下的转矩还有所降低。由图4还可以看出,当转速相同时,密炼温度越高,平衡转矩越小。这是由于密炼温度增大时,物料熔体黏度变小,对转子的阻力降低。转速小于100 r/min时,不同密炼温度下的平衡转矩差值较小,而转速大于100 r/min时密炼温度对平衡转矩的影响总体上增大。

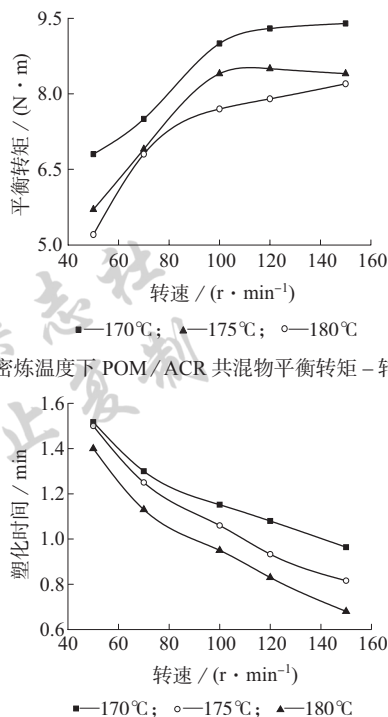


图4 不同密炼温度下 POM/ACR 共混物平衡转矩-转速关系曲线

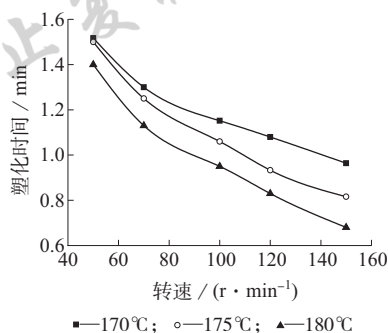


图5 不同密炼温度下 POM/ACR 共混物塑化时间-转速关系曲线

由于密炼温度越高,平衡转矩越小,因此,在 POM/ACR 共混物加工过程中,在设定的温度范围内可选取稍高的加工温度来保持物料流动的稳定性。但相比转速和密炼温度对平衡转矩的影响,转速的影响更大。因此在加工过程中必须注意控制转速,即选择中等的转速来避免转速过高导致分子链断裂和物料的热降解。

塑化时间用来表征聚合物塑化的难易程度。由图5可以看出,密炼温度相同时,物料塑化时间随转速增加而明显缩短;转速相同时,物料塑化时间随密炼温度升高而稍有缩短。分析认为,提高转速使物料受到的剪切作用增强,体系的黏度下降,物料快速塑化;提高密炼初始温度,物料受到设备加热与剪切热的双重作用而快速熔融,初始温度越高越有利于塑化。与温度相比,转速对塑化时间的影响依然更为明显。因此,在加工过程中应防止设备剪切

力过大,以避免因 POM 塑化时间过短导致其提前塑化从而使熔体受到过长时间的强剪切力作用而热分解的现象发生。

(3) 不同密炼温度下共混物物料温度与转速的关系。

表 1 是各密炼温度下,不同转速时记录的物料温度值。根据表 1 的数据,绘出了不同密炼温度下物料吸热温差与转速的关系曲线,如图 6 所示。由图 6 可见,随着转速的提高,物料的吸热温差明显升高。这是由于转速越高,聚合物分子间内摩擦越厉害,放出的热能越多,使得物料熔融时所能达到温度越高。这说明转速越高,物料温度上升的幅度越大,这很容易造成 POM 的热降解。密炼温度对物料温度的升高也有一定贡献,但转速的影响更为突出。

表 1 不同转速下物料温度的变化

转速 / (r · min ⁻¹)	密炼温度 170℃			密炼温度 175℃			密炼温度 180℃		
	$T_{\min}$ ℃	$T_{\max}$ ℃	ΔT ℃	$T_{\min}$ ℃	$T_{\max}$ ℃	ΔT ℃	$T_{\min}$ ℃	$T_{\max}$ ℃	ΔT ℃
50	163.7	181.3	17.6	164.5	185.7	21.2	166.1	190.6	24.5
70	165.0	185.1	20.1	165.4	189.4	24.0	167.6	193.8	26.2
100	166.4	191.4	25.0	167.7	195.8	28.1	169.2	199.9	30.7
120	166.8	195.8	29.0	168.4	199.7	31.3	170.2	203.5	33.3
150	168.4	201.7	33.3	169.8	205.0	35.2	171.4	209.0	37.6

注: $T_{\min}$ 为密炼室内加料时物料温度; $T_{\max}$ 为密炼室内物料受热后达到的最大温度; $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$, 即物料吸热温差。

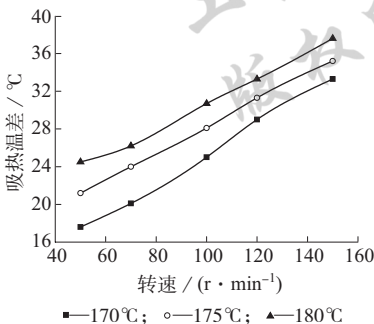


图 6 不同密炼温度下物料吸热温差-转速的关系曲线

综上所述, POM/ACR 共混物在加工过程中对转速更为敏感,对温度次之。转速 100 r/min 是一个明显的转折点,转速高于 100 r/min 时,塑化时间太短,物料温度过高,且转矩随时间变化的曲线波动较大,说明已经存在强剪切作用下的热分解。若保证物料有一个合适的塑化程度,则转速应选择在

70~100 r/min,另外 POM 热稳定性差,因此加工温度不宜过高,175℃即可。

3 结论

(1) 随着 ACR 用量的增加, POM/ACR 共混物的 MFR 和最大转矩降低,平衡转矩提高,且塑化时间稍有延长。

(2) 对于 ACR 质量分数为 16% 的共混物,转速和密炼温度对其平衡转矩、塑化时间和物料温度均有影响,但转速的影响更为突出。在相同的转速下,随着密炼温度升高,平衡转矩变小、塑化时间变短而物料温度上升的幅度变大;在同一密炼温度下,随着转速的提高,平衡转矩总体上增大,塑化时间明显变短,物料温度上升的幅度明显变大。

(3) 基于 POM 易于热分解的特点,在 POM/ACR 共混物加工过程中,在选择适当温度条件下,尤其注意转速的影响。转速为 70~100 r/min,密炼温度 175℃是共混物较为合适的加工条件。

参考文献

- [1] 任显斌,赵红军,蔡绪福,等. 丙烯酸酯弹性体对聚甲醛耐老化性能的影响[J]. 弹性体,2004,14(6):12-15.
Ren Xiancheng, Zhao Hongjun, Cai Xufu. Effect of acrylate elastomer on the aging-resistance of POM[J]. Elastomerics, 2004, 14(6):12-15.
- [2] 吕通建. 一种聚甲醛增韧剂、增韧聚甲醛及增韧剂的制备方法: 中国,102391605A[P]. 2012-03-28.
Lyu Tongjian. A preparation method of polyoxymethylene's toughening agent, toughened polyoxymethylene and toughening agent:CN, 102391605A[P]. 2012-03-28.
- [3] 江国栋,张军,周民吉,等. 正交设计在优化硬质聚氯乙烯配方中的应用[J]. 聚氯乙烯,2005(7):28-30.
Jiang Guodong, Zhang Jun, Zhou Minji, et al. Application of orthogonal design in optimizing the formulation of rigid polyvinyl chloride[J]. Polyvinyl Chloride, 2005(7):28-30.
- [4] 吴炳田,王亚,虞晨阳,等. 高聚物熔体平衡转矩-转速关系曲线测定方法的探讨[J]. 塑料,2010,39(3):97-99.
Wu Bingtian, Wang Ya, Yu Chenyang, et al. Investigation of the method for determination of polymer melt steady-state torque and rotating speed relationship by minilab micro compounder and rheometer[J]. Plastics, 2010, 39(3):97-99.

东邦特耐克丝推出高耐热树脂

据了解,近日东邦特耐克丝公司推出了一款高耐热树脂。该树脂由双马来酰亚胺(BMI)树脂改性而来,可在 250~300℃温度下连续使用。使用这种树脂的飞机引擎部件的开发已经展开,今后的目标是将其用于汽车领域。

东邦特耐克丝通过对 BMI 树脂实施改性处理,提高了

耐热性。改性 BMI 树脂的玻璃化转变温度在 320℃以上,与原来的同类树脂相比高 20℃以上。这样,连续使用温度也随之提高约 20℃。东邦特耐克丝表示,“这 20℃的差异可使其应用范围大幅扩大”。另外, BMI 树脂以前还存在受热膨胀及收缩后容易产生裂缝(热裂)的问题,而此次开发的树脂可大幅抑制裂缝的产生。
(盖世汽车网)