

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.006

玻璃微珠填充改性聚甲醛复合材料的制备及性能研究

陈曦^{1,2}, 马小丰^{1,2}, 金旺^{1,2}, 李建华^{1,2}

(1. 开滦煤化工研发中心, 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: 利用经硅烷偶联剂表面处理的玻璃微珠,通过双螺杆挤出机直接和间接共混挤出方法制备玻璃微珠填充改性聚甲醛(POM)复合材料。对两种方法制备的POM复合材料的力学性能进行了对比分析,并分析了玻璃微珠含量对间接法制备的POM复合材料熔体流动性能和热性能的影响。结果显示,采用间接法制备POM复合材料,当玻璃微珠质量分数为2%时,POM复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为8.94 kJ/m²,当玻璃微珠质量分数为5%时,POM复合材料的弯曲强度达到最大值,为124 MPa,较直接法制备的POM复合材料分别提高了28.1%和27.8%。添加适量的玻璃微珠有助于改善POM复合材料的熔体流动性能和热稳定性,当玻璃微珠质量分数为5%时,POM复合材料的熔体流动速率达到11.2 g/(10 min),较纯POM提高了24.4%;当玻璃微珠质量分数为10%时,POM复合材料的初始分解温度达到最大值,为400℃,较纯POM提高了近50℃。

关键词: 玻璃微珠; 聚甲醛; 复合材料; 力学性能; 热性能

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0028-05

Study on Preparation and Properties of Glass Beads Filled Polyoxymethylene Composites

Chen Xi^{1,2}, Ma Xiaofeng^{1,2}, Jin Wang^{1,2}, Li Jianhua^{1,2}

(1. Coal Chemical R & D Center of Kailuan Group, Tangshan 063611, China;

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

Abstract: Glass beads filled polyoxymethylene(POM) composites were prepared in twin-screw extruder by directly and indirectly process and using silane coupling agent modified glass beads as raw materials. The mechanical properties of the composites prepared by the two methods were compared and analyzed, and the effects of glass beads content on melt flow properties and thermal properties of the composites were studied. The results show that when the mass fraction of the glass beads is 2%, the notched impact strength of the composites prepared by indirectly process reaches a maximum value(8.94 kJ/m²), when the mass fraction of the glass beads is 5%, the flexural strength of the composites prepared by indirectly process reaches a maximum value(124 MPa), the notched impact strength and the flexural strength of the composites are increased by 28.1% and 27.8% respectively, compared with the composites prepared by direct process. The addition of some glass beads is good for improving the melt flow properties and thermal stability of the composites. When the mass fraction of the glass beads is 5%, the melt flow rate of the composites is 11.2 g/(10 min), increased by 24% compared with the pure POM. When the mass fraction of the glass beads is 10%, the initial decomposition temperature reaches a maximum value of 400℃, increased about 50℃ compared with the pure POM.

Keywords: glass beads; polyoxymethylene; composite; mechanical property; thermal property

玻璃微珠是一种非金属多功能材料,主要成分是SiO₂和Al₂O₃,具有密度小、压缩强度高、耐高温、耐腐蚀、导热系数低等特点。玻璃微珠为中空球形结构,表面光滑,具有很好的流动性能,且具有理想填料的孔隙率低、珠体吸收树脂少等诸多优点,是橡塑工业中一种重要的粉末填料。即使填充量较高时,玻璃微珠对基体树脂的黏度和流动性的影响也很小,制备的复合材料的加工性能好^[1]。此外,玻璃微珠堆积密度小,可减轻制品质量,加之其低廉的价格,能有效降低复合材料的加工成本。

聚甲醛(POM)是一种高结晶性、高密度的工程塑料,有较高的力学强度和弹性模量,还具备耐化学腐蚀、耐磨损、耐疲劳、耐蠕变等优点,但也存在缺口冲击强度低等缺点。以玻璃微珠作为填料制备的聚合物复合材料的力学性能、耐热性有一定改善,且不会降低熔体的流动性能^[2]。近年来,对玻璃微珠填充改性聚苯乙烯^[3]、聚氯乙烯^[4]、聚乙烯^[5]等的研究较为常见,但玻璃微珠填充改性POM的研究不

联系人: 李建华,工程师,从事煤基材料与化学品研究开发工作

收稿日期: 2014-08-26

多,邓聪等^[6]采用共混法制备了质量分数 15% 以下的玻璃微珠填充 POM 复合材料,研究结果显示玻璃微珠加入使材料的冲击强度略有提高,熔体流动速率略有降低。

POM 加工温度范围窄,加工过程中易分解出刺激性气体。目前公开的玻璃微珠填充改性 POM 研究多采用直接共混挤出法制备复合材料。而采用双螺杆挤出机直接共混挤出法制备无机粉体填充改性 POM 复合材料,当粉体含量较高时,粉体容易产生团聚且与螺杆和聚合物之间的摩擦剧烈,很容易引起局部温度过高而失控,导致 POM 分解^[7]。因此,开发新的制备工艺,对制备高粉体含量填充改性 POM 复合材料具有重要意义。

笔者在双螺杆直接共混挤出法的基础上,开发出了两步间接法挤出共混工艺,制备出了玻璃微珠填充质量分数高达 40% 的 POM 复合材料,并对直接法和间接法制备 POM 复合材料的力学性能进行了对比分析,研究了玻璃微珠含量对 POM 复合材料力学性能、热性能、熔体流动性能的影响。结果发现,在适量玻璃微珠含量时,间接法制备的 POM 复合材料的缺口冲击强度、弯曲强度均有较大程度提高,且复合材料的熔体流动性能和热稳定性均得到改善。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玻璃微珠:经过硅烷偶联剂表面处理,平均粒径为 2.6 μm ,上海汇精亚纳米新材料有限公司;

POM:F20-03,韩国工程塑料株式会社;

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T):EC80 A11,德国巴斯夫公司;

抗氧化剂:245,南京宁康化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

橡胶塑料混合器:LH60 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-30 型,兰州天华设计研究院;

万能材料试验机:5966 型,美国 Instron 公司;

熔体流动速率仪:7026 型,意大利 Ceast 公司;

热重分析仪:TGA4000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

注塑机:Victory 80 型,奥地利 Engel 公司;

切口机:6898 型,意大利 Ceast 公司;

悬臂梁冲击试验机:9010 型,意大利 Ceast 公

司;

维卡/热变形温度仪:P/N 6921 型,意大利 Ceast 公司;

电热真空干燥箱:ZK-1S 型,天津中环实验电炉有限公司。

1.3 试样制备

直接法:将质量分数分别为 2%,5%,10%,15% 的玻璃微珠和质量分数为 1% 的抗氧化剂与 POM 混合,并在高速搅拌机中搅拌均匀,然后在真空干燥箱内于 80℃ 下干燥 2 h,得到混料。再将混料通过双螺杆挤出机挤出,经过拉条、冷却、造粒后得到复合材料粒子,在 80℃ 真空干燥箱内干燥 3 h。

间接法:将 PUR-T 和玻璃微珠按质量比 1:9 加入到混炼器中,熔融密炼,制备玻璃微珠母料,并将玻璃微珠母料破碎,待用。按玻璃微珠母料质量分数分别为 2%,5%,10%,15%,20%,30%,40%,抗氧化剂质量分数为 1%,将玻璃微珠母料、抗氧化剂与 POM 混合,并在高速搅拌机中搅拌均匀,然后在真空干燥箱内于 80℃ 下干燥 2 h,得到混料。再将混料通过双螺杆挤出机挤出,经过拉条、冷却、造粒后得到复合材料粒子,在 80℃ 真空干燥箱内干燥 3 h。

将制备的玻璃微珠填充改性 POM 复合材料注塑成测试试样,进行性能测试和分析。密炼、挤出及注塑主要工艺参数如表 1 所示。

表 1 密炼、挤出及注塑主要工艺参数

项目	工艺参数
混合器温度/℃	175~190
混合器转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	50~80
挤出机机筒温度/℃	170~185
螺杆转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	50~100
注塑压力/MPa	60
注塑温度/℃	175~190
注射速度/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	60
模具温度/℃	80
保温时间/s	15

1.4 性能测试

拉伸强度、断裂伸长率按 ISO 527-1-2012 测试,测试速率为 5 mm/min,试样尺寸为 170 mm×10 mm×4 mm。

弯曲强度、弯曲弹性模量按 ISO 178-2010 测试,测试速率为 2 mm/min,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,支点跨度为 64 mm。

熔体流动速率按 ISO 1133-1-2011 测试,负荷为 2 160 g。

热变形温度按 ISO 75-1-2004 测试,负荷为 1.8 MPa。

热重分析: N_2 气氛, 升温速率为 $20^\circ C/min$, 测试温度范围为 $50 \sim 550^\circ C$ 。

缺口冲击强度按 ISO 180-2000 测试, 摆锤能量为 2 J。

2 结果与讨论

2.1 制备方法的选择

实验发现, 采用直接法制备玻璃微珠填充改性 POM 复合材料, 当玻璃微珠质量分数高于 15% 后, POM 发生明显的分解, 实验无法顺利进行。而改用间接法后, 可以制备出玻璃微珠质量分数达 40% 的 POM 复合材料。这是由于在间接法中, PUR-T 作为玻璃微珠的包覆材料, 其溶解度参数与 POM 相近, 改善了玻璃微珠与 POM 的相容性^[8], 且减小了共混过程中玻璃微珠间及与基体间的摩擦, 有效避免了出现局部温度过高的可能, 故可以制备出高玻璃微珠含量的 POM 复合材料。笔者采用间接法曾制备出玻璃微珠质量分数达 40% 的 POM 复合材料, 但此时复合材料的性能下降显著, 故在本实验中仅研究玻璃微珠质量分数最高为 30% 的 POM 复合材料的性能。

2.2 玻璃微珠含量对 POM 复合材料力学性能的影响

图 1 显示了不同制备方法下玻璃微珠含量对 POM 复合材料缺口冲击强度的影响。

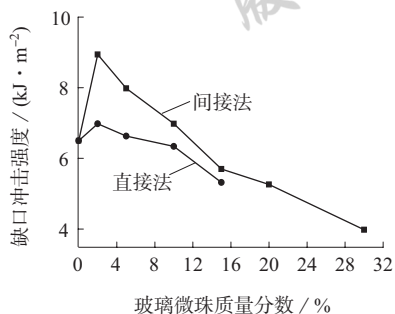


图 1 玻璃微珠含量对 POM 复合材料缺口冲击强度的影响

由图 1 可以看出, 随着玻璃微珠含量的增加, 两种方法制备 POM 复合材料的缺口冲击强度均呈先增加后降低的趋势, 且间接法制备的 POM 复合材料的缺口冲击强度明显高于直接法。当玻璃微珠质量分数为 2% 时, 直接法制备的 POM 复合材料的缺口冲击强度为 6.98 kJ/m^2 , 较纯 POM 提高了 7.3%; 而间接法制备的 POM 复合材料的缺口冲击强度达到最大值, 为 8.94 kJ/m^2 , 较直接法制备的 POM 复合材料提高了 28.1%, 较纯 POM 提高了 37.5%。说明适量的玻璃微珠在 POM 复合材料中可起到增韧

的作用, 而表面被 PUR-T 包覆的玻璃微珠的增韧效果更明显。这是由于玻璃微珠被 PUR-T 包覆后, 其表面与 POM 基体的浸润性得到改善, 界面粘结强度增大, 利于应力传递, 且玻璃微珠本身具有一定强度。当受到外力作用时, 玻璃微珠与基体发生剥离, 诱导银纹和剪切带产生, 进而消耗能量^[9]。随着玻璃微珠含量的进一步增加, POM 复合材料内部形成缺陷的机会增多, 导致其冲击强度逐渐下降。当玻璃微珠质量分数高于 15% 时, 两种方法制备的 POM 复合材料的冲击强度均低于纯 POM。

图 2 显示了不同制备方法下玻璃微珠含量对 POM 复合材料弯曲强度的影响结果。

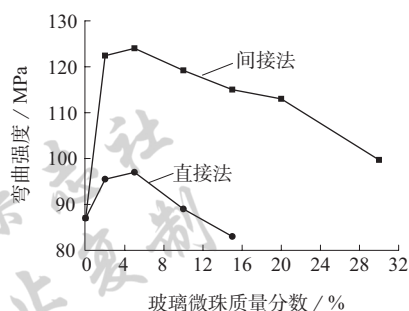


图 2 玻璃微珠含量对 POM 复合材料弯曲强度的影响

由图 2 可以看出, 直接法和间接法制备的 POM 复合材料的弯曲强度都随着玻璃微珠含量的增加呈现先增加后降低的趋势, 且都在玻璃微珠质量分数为 5% 时出现最大值, 间接法制备的 POM 复合材料的最大弯曲强度为 124 MPa, 远大于直接法制备的 POM 复合材料的 97 MPa, 提高了 27.8%, 较纯 POM 提高了 42.5%。这是因为玻璃微珠为刚性粒子, 适量的玻璃微珠均匀分散到 POM 基体内, 可以改善复合材料抵抗形变的能力, 提高复合材料的弯曲强度。而当玻璃微珠质量分数大于 5% 后, POM 复合材料的弯曲强度逐渐降低。这是因为玻璃微珠含量较高时容易产生团聚, 导致其在 POM 基体中分散不均造成的。

图 3 显示了不同制备方法下玻璃微珠含量对 POM 复合材料拉伸强度的影响。

由图 3 可以看出, 随着玻璃微珠含量的增加, POM 复合材料的拉伸强度逐渐下降, 但间接法制备的 POM 复合材料的拉伸强度的下降速度较直接法缓慢。当玻璃微珠质量分数为 15% 时, 直接法和间接法制备的 POM 复合材料的拉伸强度分别为 53 MPa 和 55.7 MPa, 较纯 POM 分别降低了 18.5% 和 14.3%。复合材料的拉伸强度很大程度上取决于

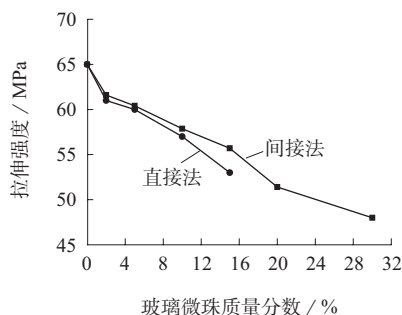


图3 玻璃微珠含量对POM复合材料拉伸强度的影响

填料自身的强度和填料与基体的界面结合力,玻璃微珠虽经过表面处理,但表面活性基团仍然很少,虽然制备的母料与POM基体的界面结合力有所改善,但仍小于基体分子间的作用力,因此,玻璃微珠的加入致使材料的拉伸强度降低,且随着玻璃微珠含量增加,复合材料的拉伸强度逐渐下降。

综上所述,间接法制备的玻璃微珠填充POM复合材料的力学性能均优于直接法制备的POM复合材料。因此,后续研究所使用的POM复合材料均是间接法制备的。

2.3 玻璃微珠含量对POM复合材料熔体流动性影响

图4显示了玻璃微珠含量对POM复合材料熔体流动速率的影响。

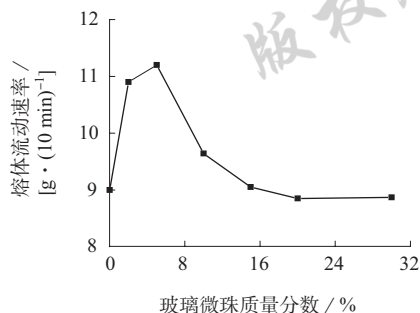


图4 玻璃微珠含量对POM复合材料熔体流动速率的影响

由图4可以看出,随着玻璃微珠含量的增加,POM复合材料的熔体流动速率呈现先增加后降低的趋势。当玻璃微珠质量分数为5%时,POM复合材料的熔体流动速率达到最大值,为11.2 g/(10 min),较纯POM的9.0 g/(10 min)提高了24.4%;当玻璃微珠质量分数不高于15%时,POM复合材料的熔体流动速率始终高于纯POM熔体流动速率;而当玻璃微珠质量分数达到30%时,POM复合材料的熔体流动速率仍能达到8.8 g/(10 min)。说明适量的玻璃微珠填充量有助于改善POM复合材料的加工性能。这是因为玻璃微珠的

微小球形结构以及表面润滑的特性使其具有优异的流动性,当加入一定量的玻璃微珠时,POM复合材料的熔体流动速率迅速增大,流动性能得到改善;随着玻璃微珠含量的继续增加,玻璃微珠之间以及其与POM基体间的摩擦力逐渐增大,致使POM复合材料的熔体流动速率减小。

2.4 玻璃微珠含量对POM复合材料热性能的影响

图5为玻璃微珠含量对POM复合材料热变形温度的影响。

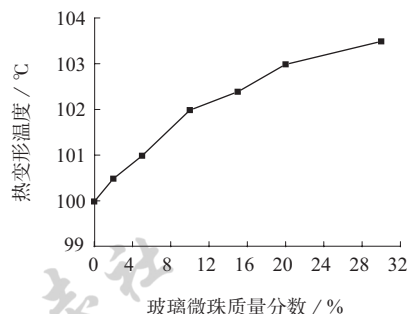
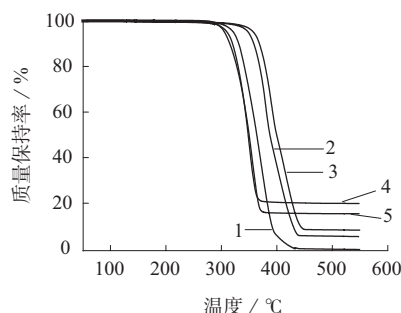


图5 玻璃微珠含量对POM复合材料热变形温度的影响

由图5可以看出,随着玻璃微珠含量的增加,POM复合材料的热变形温度逐渐增大,但提高幅度不大。当玻璃微珠质量分数为30%时,POM复合材料的热变形温度达到103.5℃,较纯POM提高了3.5℃。说明玻璃微珠的加入使POM复合材料的耐热变形性能得到了提高。这是由于玻璃微珠呈刚性,且耐高温,加入到POM中可以制约聚合物链段的整体运动,提高POM复合材料的耐热变形性能。但玻璃微珠呈球形结构,使其制约能力有限,致使POM复合材料的热变形温度提高幅度不大^[10]。

图6为POM复合材料的热重分析曲线。



玻璃微珠质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

图6 POM复合材料的热重分析曲线

从图6可以看出,纯POM的初始分解温度为350℃左右;随着玻璃微珠的逐渐加入,POM复合材料的初始分解温度逐渐提高。当玻璃微珠质量分数为10%时,POM复合材料的初始分解温度

为 400℃左右,较纯 POM 树脂提高了近 50℃,在 450℃左右分解完毕;但继续提高玻璃微珠质量分数至 15% 时, POM 复合材料的初始分解温度下降至 300℃左右,在 370℃左右完全分解,低于纯 POM。说明适量的耐高温玻璃微珠均匀分散在 POM 复合材料内部,有助于改善其热稳定性,而过高含量的玻璃微珠反而会加速 POM 的分解。

3 结论

(1) 间接法制备的 POM 复合材料的力学性能明显优于直接法。随着玻璃微珠含量的提高,缺口冲击强度和弯曲强度都呈现先增加后降低的趋势;当玻璃微珠质量分数分别为 2% 和 5% 时, POM 复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度分别达到最大值,分别为 8.94 kJ/m² 和 124 MPa;而其拉伸强度却逐渐降低。

(2) 加入适量的玻璃微珠有助于改善 POM 复合材料的熔体流动性能。当玻璃微珠质量分数为 5% 时, POM 复合材料的熔体流动速率达到最大值,为 11.2 g/(10 min);随着玻璃微珠含量的继续增加, POM 复合材料的熔体流动速率降低;而当玻璃微珠质量分数不高于 15% 时, POM 复合材料的熔体流动速率始终高于纯 POM 的熔体流动速率。

(3) 玻璃微珠含量的增加对 POM 复合材料的热变形温度影响不大,但对 POM 复合材料的初始分解温度影响明显。当玻璃微珠质量分数为 10% 时, POM 复合材料的初始分解温度为 400℃左右,较纯 POM 树脂提高了近 50℃;继续提高玻璃微珠的质量分数到 15% 后, POM 复合材料的初始分解温度下降,低于纯 POM 树脂的初始分解温度。

参考文献

- [1] 彭寿,王芸,彭程,等.空心玻璃微珠制备方法及应用研究进展[J].硅酸盐通报,2012,31(6):1509-1513.
Peng Shou, Wang Yun, Peng Cheng, et al. The research progress on preparation method and application of hollow glass microsphere[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(6):1509-1513.
- [2] 史伟,杨伟,杨鸣波,等.小粒径玻璃微珠共混改性 LLDPE 的研究[J].工程塑料应用,2004,34(2):14-17.
Shi Wei, Yang Wei, Yang Mingbo, et al. Study on LLDPE filled with small grain size glass beads[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 34(2):14-17.
- [3] 王雷,晋刚,谢云,等.玻璃微珠填充 PS 复合材料中超声波传播特性研究[J].塑料科技,2014,42(4):43-47.
Wang Lei, Jin Gang, Xie Yun, et al. Research on ultrasonic propagation characteristics of glass beads filled PS[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(4):43-47.
- [4] 戚欢,汪艳,陈康,等.玻璃微珠填充 PVC 复合材料结构与性能的研究[J].塑料工业,2008,36(11):52-54.
Qi Huan, Wang Yan, Chen Kang, et al. Study on structure and property of PVC composite filled with glass bead[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(11):52-54.
- [5] 马赞喆,黄丽.玻璃微珠改性超高分子量聚乙烯的耐热性能[J].北京化工大学学报(自然科学版),2010,37(2):49-53.
Ma Yunzhe, Huang Li. Heat resistance of ultra high molecular weight polyethylene composites modified by hollow glass bead[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition), 2010, 37(2):49-53.
- [6] 邓聪,曾泰,孙建丽,等.空心玻璃微珠填充改性 POM 的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(3):160-163.
Deng Cong, Zeng Tai, Sun Jianli, et al. Study on structure and properties of hollow glass bead filled POM[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(3):160-163.
- [7] 刘莉莉.陶瓷晶须填充 POM 复合材料的制备及其性能研究[J].塑料科技,2014,42(4):88-91.
Liu Lili. Study on preparation and properties of POM composites filled with ceramic whisker[J]. Plastic Science and Technology, 2014, 42(4):88-91.
- [8] 温变英,张学东,李迎春,等.聚甲醛与增韧改性剂间的相容性研究[J].塑料,1999,28(3):16-19.
Wen Bianying, Zhang Xuedong, Li Yingchun, et al. Study on compatibilities between POM and toughening agents[J]. Plastics, 1999, 28(3):16-19.
- [9] 李军伟,朱森,吴湘锋.空心玻璃微珠填充改性 ABS 复合材料的结构及性能[J].塑料工业,2010,38(11):24-27.
Li Junwei, Zhu Sen, Wu Xiangfeng. Structure and property of ABS composites filled with hollow glass beads[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(11):24-27.
- [10] 裴涛,许国杨,张凯舟,等.玻璃微珠对 PVC/ABS 合金材料性能的影响[J].塑料科技,2010,38(5):50-52.
Pei Tao, Xu Guoyang, Zhang Kaizhou, et al. Effect of glass bead on the properties of PVC/ABS alloy material[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(5):50-52.

饱和聚酯树脂需求持续增长

据市场调研机构 Markets & Markets 最新发布的报告,全球饱和聚酯树脂及其终端产品市场预计将以 5.3% 的复合年增长率从 2012 年的 31.46 亿美元增长至 2019 年的 44.36 亿美元。报告称,全球饱和聚酯树脂市场在过去几年中表现出显著的增长态势,预计在未来几年还会继续增长。工业和

消费者使用创新技术、开发新的应用方向,将是饱和聚酯树脂全球市场的关键影响因素。亚太地区 2012 年市场份额占全球总需求的 33%,作为一个高成长型市场,其也将是全球饱和聚酯树脂市场的主要增长点。鉴于中国和印度的高增长潜力,亚太将会在未来进一步推动整体性消费。

(中国聚合物网)