

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.007

煤基共聚甲醛增韧改性研究

申宏鹏¹, 孟永智¹, 方伟¹, 张彩霞¹, 田广华¹, 袁炜¹, 李锋²

(1. 神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司研发中心, 银川 750411; 2. 神宁集团煤化工分公司聚甲醛厂, 银川 750411)

摘要: 研究了不同增韧剂对煤基共聚聚甲醛(POM)的增韧效果,考察了不同含量的热塑性聚氨酯(PUR-T)对煤基共聚 POM 的力学性能、熔融结晶性能等的影响。结果表明,随着 PUR-T 含量的增加,共聚 POM 的韧性明显提高。同时研究增容剂 A 对煤基共聚 POM 增韧体系性能的影响,结果表明,增容剂 A 的加入能提高改性共聚 POM 的韧性并保持其强度。

关键词: 聚甲醛;增韧;热塑性聚氨酯;增容剂

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0035-04

Study on Toughening Modification of Coal-Based Co-POM

Shen Hongpeng¹, Meng Yongzhi¹, Fang Wei¹, Zhang Caixia¹, Tian Guanghua¹, Yuan Wei¹, Li Feng²

(1. The Research & Development Center of the Coal Chemical Industry Company of SNCG, Yinchuan 750411, China; 2. The Polyoxymethylene Factory of the Coal Chemical Industry Company of SNC, Yinchuan 750411, China)

Abstract: The tougheness effects of different toughening agents on the coal-based co-polyoxymethylene(POM) resin were studied, the influences of content of thermoplastic polyurethane(PUR-T) on the mechanical and melt crystallization properties of co-POM were examined. The results show that with the increase of PUR-T content, the tougheness of the co-POM is obviously improved. Meanwhile the influence of compatilizer on the properties of coal-based co-POM toughening system was studied. The results show that the compatilizer can improve the tougheness of modified co-POM and retain its strength.

Keywords: polyoxymethylene; toughen; thermoplastic polyurethane; compatilizer

聚甲醛(POM)是一种性能优越的高结晶热塑性工程塑料,其分子链由 C—O 交替排列并扭转成螺旋状,规则的分子链构型使得 POM 易于结晶。POM 的高结晶度赋予了其较高的硬度和刚性,使其具有耐磨、自润滑性好、抗疲劳性优异等特点,但是在机械加工过程中容易形成较大的球晶,从而导致 POM 产生韧性差,缺口敏感性大,制品易残留内应力等缺点,极大地限制了 POM 的加工应用领域。许多文献常用其它聚合物与 POM 共混来改善其性能^[1-3],以拓宽 POM 的应用领域。

目前,国内 POM 企业生产的 POM 产品多为通用料,仅用于低端产品市场且供过于求,而高端市场被国外改性牌号所垄断,面对低迷的市场状况,加快开发 POM 改性新产品具有重要意义。据资料报到,POM 增韧改性主要是通过添加弹性体共混来提高其冲击强度^[4-5]。神宁集团采用香港富艺国际工程有限公司提供的 POM 生产技术,以煤炭为原料,加工合成共聚 POM。自投料试车以来,神宁煤基共聚 POM 产品 MC90 与市场所售 POM 产品的性能、质量基本一致,但在加工制品过程中易脆断、开裂。其

原因是 MC90 产品韧性不足,冲击强度不能满足大尺寸制件的加工。因此笔者通过研究不同种类的弹性体增韧共聚 POM,考察弹性体含量对共聚 POM 的力学性能、熔体流动速率(MFR)、熔融结晶行为等性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原材料

共聚 POM: MC90,神宁集团煤化工公司;
高密聚乙烯(PE-HD): MB9500, MB9180, 市售;

热塑性聚氨酯(PUR-T)、增容剂 A: 市售;
聚酯弹性体: GB300, GP300, 市售。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出造粒机: ZSK26 型,科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机: VC200/80 型,奥地利恩格尔机械公司;

联系人: 申宏鹏,助理工程师,本科,从事聚甲醛产品技术研发工作

收稿日期: 2013-08-15

鼓风干燥箱:DHG-9245A型,上海慧泰仪器有限公司;

万能材料试验机:INSTRON 5966型,美国INSTRON公司;

简支梁冲击试验仪:HTP50型,德国Zwick有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC200F3型,德国耐驰机械仪器有限公司;

MFR仪:BMF001型,德国Zwick有限公司。

1.3 试样制备

将共聚 POM 在 90℃ 的鼓风干燥箱中烘干 4 h;按照配方设计,将共聚 POM、增韧剂和增容剂等混合均匀;使用同向平行双螺杆挤出机挤出造粒,螺杆温度 170~190℃,螺杆转速 600 r/min;粒料在 90℃ 下干燥 2 h,通过注塑机制备标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速度为 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试;

熔融结晶性能按 GB/T 19466.3-2004 测试;

MFR 按 GB/T 21060-2007 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同弹性体对改性共聚 POM 的物理力学性能的影响

为考察不同弹性体对共聚 POM 增韧改性的效果,试验中选取了 PE-HD、PUR-T、聚酯弹性体等不同的增韧剂,通过与共聚 POM 共混,按照 100 份共聚 POM 添加 10 份增韧剂 (100/10) 的比例混合,挤出造粒注塑后,进行了物理力学性能测试,结果如表 1 所示。

表 1 不同弹性体对改性共聚 POM 物理力学性能的影响

项 目	共聚 POM	MB9500	MB9180	PUR-T	GB300	GP300
MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]	9.0	11.3	10.4	8.5	6.6	7.8
拉伸强度/MPa	60.4	48.5	47.6	49.0	52.3	54.7
断裂伸长率/%	35.0	24.0	23.0	47.0	32.2	37.5
拉伸弹性模量/ MPa	2400	1990	2270	1890	2281	2324
弯曲强度/MPa	80.6	72.4	75.3	74.4	68.7	70.2
弯曲弹性模 量/MPa	2350	2160	2290	2010	2057	2216
缺口冲击强 度/(kJ·m ⁻²)	6.0	3.1	5.4	8.7	8.0	8.3

从表 1 可知,选用 PUR-T 作为共聚 POM 增韧剂,效果明显优于其它弹性体。PUR-T 与共聚 POM 共混改性后,缺口冲击强度由 6.0 kJ/m² 提高到

8.7 kJ/m²,断裂伸长率从 35% 提高到 47%,说明对于共聚 POM, PUR-T 增韧效果明显,是一种效果良好的增韧剂,这是因为一方面 PUR-T 为弹性体,其韧性较好,另一方面 PUR-T 分子链上的极性基团可以与 POM 分子基形成氢键^[6-7],从而使两者具有一定相容性。由表 1 看出,添加 PE-HD 增韧剂后共聚 POM 的 MFR 高于其它几种增韧剂。主要原因是 MB9500 和 MB9180 的 MFR 分别为 50,18 g/10 min,比共聚 POM 的 MFR 大很多,因而在共混挤出后其 MFR 偏高于共聚 POM。

2.2 PUR-T 含量对改性共聚 POM 性能的影响

从表 1 可知,添加 PUR-T 对共聚 POM 韧性提高较大。研究 PUR-T 含量对共聚 POM 缺口冲击性能(常温)、弯曲、拉伸性能、MFR 及热性能等影响。

(1) PUR-T 含量对改性共聚 POM 缺口冲击强度的影响。

图 1 为 PUR-T 含量对改性共聚 POM 缺口冲击强度的影响。由图 1 可知,纯共聚 POM 的缺口冲击强度为 6.0 kJ/m² 左右,当共聚 POM/PUR-T 的质量比为 100/16 时,改性共聚 POM 的缺口冲击强度为 12.0 kJ/m²;改性共聚 POM 的缺口冲击强度比纯共聚 POM 提高了 100%。从变化趋势可以看出,随着 PUR-T 含量的不断增加,改性共聚 POM 的缺口冲击强度也在逐渐提高。

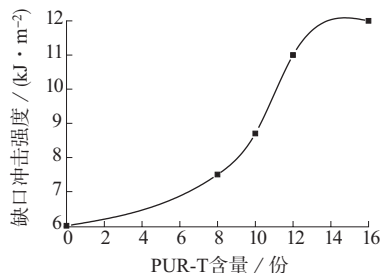


图 1 PUR-T 含量对改性共聚 POM 缺口冲击强度的影响

(2) PUR-T 含量对改性共聚 POM 拉伸、弯曲强度的影响。

图 2 示出 PUR-T 含量对改性共聚 POM 拉伸、弯曲强度的影响。

由图 2 可以看出,随着 PUR-T 含量的增加,改性共聚 POM 的拉伸、弯曲强度都有一定程度的下降,而且含量越大强度下降得越多。这说明 PUR-T 的添加大幅度地增加改性共聚 POM 韧性的同时也降低了其强度和刚性。共聚 POM 作为四大工程塑料中刚性最好的,如何解决添加 PUR-T 后共聚 POM 的刚韧性平衡问题,这将是扩大改性共聚

POM 应用领域的关键。

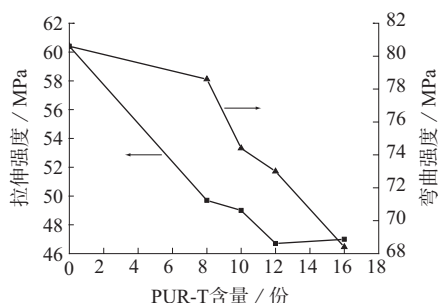


图2 PUR-T 含量对改性共聚 POM 拉伸、弯曲强度的影响

(3) PUR-T 含量对改性共聚 POM 的 MFR 的影响。

图 3 是 PUR-T 含量对改性共聚 POM 的 MFR 的影响。

从图 3 可看出,随着 PUR-T 含量的增加,改性共聚 POM 的 MFR 也在不断减小,共聚 POM 基体树脂的 MFR 为 9.0 g/10 min,当共聚 POM/PUR-T 比例为 100/16 时,改性共聚 POM 的 MFR 为 8.3 g/10 min。虽然添加一定量的 PUR-T 后会使得改性共聚 POM 的 MFR 有所降低但降幅不大,但 MFR 对改性共聚 POM 的加工性能影响不大,可通过注塑、挤出等加工工艺的微调。

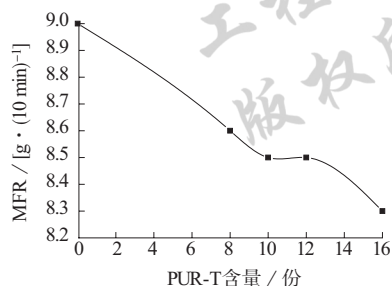


图3 PUR-T 含量对改性共聚 POM 的 MFR 的影响

(4) PUR-T 含量对改性共聚 POM 熔融结晶行为的影响。

表 2 列出 PUR-T 含量对改性共聚 POM 熔融结晶性能的影响。从表 2 可以看出,随着 PUR-T 含量的增加,改性共聚 POM 的熔融结晶温度都没有明显的变化,熔融结晶焓值略有减小。由此说明, PUR-T 在低添加量的情况下,对改性共聚 POM 的熔融结晶性能影响不是很大。

表 2 PUR-T 含量对共聚 POM 熔融结晶性能的影响

PUR-T 含量 / 份	熔融温度 / °C	熔融焓 / (J · g ⁻¹)	结晶温度 / °C	结晶焓 / (J · g ⁻¹)
0	139.4	146.1	169.2	165.5
8	139.7	133.2	169.0	153.7
12	140.2	131.9	168.1	147.9
16	139.8	127.0	168.9	147.7

2.3 增容剂对 PUR-T 改性共聚 POM 性能的影响

添加 PUR-T 能够大幅度提高纯共聚 POM 的冲击性能,但同时也降低了纯共聚 POM 的刚性,因此选择合适的共混第三组分,使得 PUR-T 粒子细化,在共聚 POM 中分散得更均匀,并在两相之间形成界面,使得界面的粘结性增强^[8]。笔者选用了增容剂 A 对按照配比共聚 POM/PUR-T 和共聚 POM/PUR-T/增容剂 A 分别为 100/10、100/10/1 进行对比实验。表 3 列出添加了增容剂 A 后改性共聚 POM 的性能。

表 3 增容剂 A 对改性共聚 POM 性能的影响

项 目	共聚 POM/PUR-T	共聚 POM/PUR-T/增容剂 A
MFR/[g · (10 min) ⁻¹]	8.5	7.5
拉伸强度 / MPa	47.1	50.1
拉伸弹性模量 / MPa	2031	2027
弯曲强度 / MPa	60.2	61.4
弯曲弹性模量 / MPa	1874	2020
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻³)	11	14

从表 3 可以看出,共聚 POM/PUR-T/增容剂 A 三组分共混体系的拉伸、弯曲强度都比共聚 POM/PUR-T 两组分共混体系略高,缺口冲击强度提高了 27%。这表明,增容剂 A 在提高共聚 POM/PUR-T 韧性的同时,也保持了其强度。

3 结论

PUR-T 是共聚 POM 较为有效的增韧剂,由于其分子链上的极性基团可以与共聚 POM 分子之间形成氢键,使得两者具有一定的相容性。PUR-T 在一定的添加量范围之内,能够大幅度地提高共聚 POM 的冲击性能,增容剂 A 能够提高增韧体系的韧性并保持其强度。PUR-T 增韧共聚 POM 对 MFR、熔融、结晶等的影响不大,不影响共聚 POM 的加工性能。

参考文献

- [1] 程振刚,王琪. 热塑性聚氨酯弹性体改性聚甲醛的研究[J]. 四川大学学报(工程科学版),2006,38(5):107-111.
Cheng Zhengang, Wang Qi. Thermoplastic polyurethane elastomer modified polyformaldehyde research[J]. Journal of Sichuan University,2006,38(5):107-111.
- [2] 温变英,张学东,李迎春,等. 聚甲醛/聚氨酯高韧合金的研究[J]. 塑料工业,2000,28(1):7-9.
Wen Bianying, Zhang Xuedong, et al. POM / PU high-toughness alloys[J]. Plastics Industry,2000,28(1):7-9.
- [3] 程振刚,王琪. 聚甲醛/热塑性聚氨酯弹性体在双螺杆挤出机共混中相形态的形成机理[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(5):202-204.

- Cheng Zhengang, Wang Qi. Polyoxymethylene / thermoplastic polyurethane elastomer in the twin screw extruder blend phase morphology formation mechanism[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(5):202-204.
- [4] Dziadur W. The effect of some elastomers on the structure and mechanical properties of polyoxymethylene[J]. Materials Characterization, 2001, 46:131-135.
- [5] Erro R, GazteJumendi M, Nazabal J. Transition and mechanical properties in polyoxymethylene / phenoxy blend[J]. Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 1996, 34:1 055-1 062.
- [6] Pielichowski K, Leszczynska A. Structure-property relationships in polyoxymethylene / thermoplastic polyurethane elastomer blends[J]. J Polym Eng, 2005, 25:359-373.
- [7] 于建. 聚甲醛的合金化及复合增强研究 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29(7):47-51.
- Yu Jian. Alloying of polyoxymethylene and compound enhancement study[J]. Engineering Plastics Applications, 2001, 29(7):47-51.
- [8] 孙洪利, 苑会林. 聚甲醛合金的增容改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(9):83-86.
- Sun Hongli, Yuan Huilin. The compatibilizing modified polyformaldehyde alloy research progress [J]. Engineering Plastics Applications, 2009, 37(9):83-86.

万华化学投资 12 万 t 高吸水性树脂项目

万华化学集团股份有限公司 10 月 18 日发布对外投资公告, 计划建设高吸水性树脂(SAP)项目。

根据公告, SAP 项目, 总体规划为 12 万 t/a。其中, 一期建设 3 万 t/a, 投资近 1.6 亿元人民币, 预计于 2014 年底建成投产。

据悉, SAP 产品 2012 年全球消费 171 万 t, 主要应用于卫生用品、农业、建筑业。其中个人卫生用品占总用量的 90% 以上。个人卫生用品主要包括婴儿纸尿裤、女性卫生巾、成人纸尿裤等, 随着生活水平的日益提高以及人口老龄化的发展, 未来 5 年我国婴儿纸尿裤和成人纸尿裤等产品的年增长率将达到 20% 以上。

万华化学拟在万华烟台工业园建设 SAP 项目, 综合利用万华烟台工业园区一体化公用工程和丙烯酸原料资源, 在园区内形成完整的丙烯酸产业链。

同日, 万华化学还公告, 拟在成都新材料产业功能区成立万华化学(成都)有限公司, 建立水性表面材料树脂、改性 MDI、热塑性聚氨酯等多种产品的生产装置, 配套建设西南物流、技术支持中心。项目总投资 10 亿元人民币, 项目占地约 240 000 m², 分两期建设。其中一期投资 2.5 亿元人民币, 建设期为两年。(中聚网)

国内首条碳纤维片状模塑料生产线投产吉林市

日前, 在吉林化工园区碳纤维产业基地一栋标准化厂房内, 吉林市华研碳纤维制品有限公司碳纤维片状模塑料生产线安装完毕, 这是国内首条能够生产碳纤维片状模塑料的生产线。

碳纤维片状模塑料主要原料由碳纤维、合成树脂等材料组成, 具有耐腐蚀、质量轻等优点, 其力学性能可与部分金属材料相媲美, 广泛应用于运输车辆、建筑、电子电气等行业。

近年来, 吉林市大力推进碳纤维产业发展, 碳纤维原丝生产能力和碳化能力快速提高。但下游碳纤维制品生产能力有限, 上游产能难以充分释放, 成为制约吉林市碳纤维产业发展的瓶颈。而从全国碳纤维产业发展情况来看, 碳纤维制品是整个产业发展的关键所在。在 2012 年中国吉林碳纤维产业发展大会上, 多位与会专家指出, 必须以碳纤维制品

的开发和应用来拉动碳纤维产业的发展。

正是按照这样的发展思路, 吉林化工园区积极引进碳纤维深加工项目。经过多轮洽谈, 园区成功从上海引进碳纤维片状模塑料生产项目。该公司拥有自主研发的碳纤维片状模塑料成熟生产技术, 已获得两项国家专利, 还有三项技术的专利申请已获国家知识产权局受理。

该公司生产的碳纤维片状模塑料中约 60% 是碳纤维, 对上游的原丝、碳化项目将产生相当大的拉动作用。

碳纤维片状模塑料也只是一种原料, 要消耗掉这种原料还要开发终端产品。华研碳纤维已经用碳纤维片状模塑料研发生产出多种性能优异的产品。他们生产的刹车片寿命是普通刹车片的 2 倍, 市场潜力巨大。

华研碳纤维 2012 年 6 月份落户吉林化工园区后租借厂房生产。为使这个碳纤维制品项目加快发展壮大, 吉林化工园区于今年投资建设了碳纤维产业基地, 作为碳纤维产业发展的孵化器和加速器。该基地规划面积 7.8 万 m², 2013 年 5 月初开工建设。

8 月初, 吉林化工园区便将刚刚完工的两栋共计 5 600 m² 的标准化厂房, 提供给华研碳纤维制品有限公司使用。经过两个月的紧张施工, 该公司完成了该生产线的设备安装及厂房内土建施工, 目前正全力进行辅助设备安装, 预计今年年底可正式投产。(色母粒网)

西布尔 50 万 t 聚丙烯生产装置投产

10 月 15 日, 西伯利亚 - 乌拉尔石油化工公司(西布尔)的聚丙烯工厂在秋明州托博尔斯克投产。

托博尔斯克聚合物工厂由两个单元组成: 一个年产 51 万 t 的丙烷脱氢(PDH)制丙烯生产装置和 50 万 t 的聚丙烯生产装置, 2010 年春季开始开工建设, 总投资 600 亿卢布(约合 19.4 亿美元)。

2012 年, 在俄罗斯的聚丙烯生产超过 66 万 t, 国内需求超过 88 万 t。IHS 化学预计, 直到 2020 年, 俄罗斯的聚丙烯消费增长平均每年 4.2%。

托博尔斯克聚合物工厂投产将使俄罗斯从一个聚丙烯净进口国转变为净出口国。

(工程塑料网)