

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.006

不同弹性体增韧聚甲醛的研究

姚秀超¹,朱勇飞¹,吕通建¹,李璐¹,赵静¹,吴树岭²

(1. 辽宁大学高分子材料研究所,沈阳 110036; 2. 沈阳科通公司,沈阳 110142)

摘要:以丙烯酸酯类弹性体(KT-28)和热塑性聚氨酯(PUR-T)为增韧剂,通过熔融共混法对聚甲醛(POM)进行增韧改性,研究了这2种增韧剂含量对POM熔体流动速率(MFR)、韧性和拉伸强度的影响。结果表明,随KT-28和PUR-T含量的增加,POM的MFR和拉伸强度逐渐降低,缺口冲击强度和断裂伸长率逐渐升高;KT-28增韧POM的MFR低于PUR-T增韧POM,表明KT-28与POM的相容性比PUR-T更好;POM/KT-28的缺口冲击强度和断裂伸长率均高于POM/PUR-T,且当增韧剂质量分数低于12%时,KT-28对POM拉伸强度的劣化影响比PUR-T的小,同时KT-28具有比PUR-T更低的价格成本,是一种增韧效果好且价格低廉的POM增韧剂。

关键词:聚甲醛;热塑性聚氨酯;丙烯酸酯类弹性体;增韧

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0030-04

Toughening of Polyoxymethylene with Different Elastomers

Yao Xiuchao¹, Zhu Yongfei¹, Lü Tongjian¹, Li Lu¹, Zhao Jing¹, Wu Shuling²

(1. Institute of Chemical Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2. Shenyang Ketong Plastic Co. Ltd., Shenyang 110142, China)

Abstract: Polyoxymethylene (POM) was toughened with acrylic ester type elastomer (KT-28) and thermoplastic polyurethane (PUR-T) as toughening agent through melt blending, effects of the two toughening agents contents on melt flow rate (MFR), toughness and tensile strength of POM were studied. The results show that with content of KT-28 and PUR-T increasing, the MFR and tensile strength of POM decrease, instead, the notched impact strength and elongation at break increase. The MFR of POM toughened by KT-28 is lower than that of POM toughened by PUR-T, which indicated that the compatibility of KT-28 and POM is better than that of PUR-T and POM. The notched impact strength and elongation at break of POM toughened by KT-28 are higher than those of POM toughened by PUR-T, meanwhile, the degradation effect of KT-28 on the tensile strength of POM is less than that of PUR-T when the mass fraction of toughening agent is below 12% and the price of KT-28 is lower than PUR-T, so it is a toughening agent with good toughening effect and low price for POM.

Keywords: polyoxymethylene; thermoplastic polyurethane; acrylic ester type elastomer; toughen

聚甲醛(POM)是一种具有优良综合性能的工程塑料。1956年杜邦公司成功地开发出均聚POM,并于1959年首先商品化。随后美国赛拉尼斯公司在1962年生产共聚POM^[1]。POM是乳白色不透明结晶性线型聚合物。具有良好的综合性能和着色性,其强度、刚性、耐冲击性和耐蠕变性等都为优异,耐磨性近似尼龙,吸湿性小^[2]。POM的比强度和比刚度与金属都十分接近,其制品80%以上用于代替铜、锌、铝等有色金属制造各种零部件,广泛应用于汽车工业、机械制造、精密仪器、电子电气、农业和日用制品等方面^[3]。但POM缺口的敏感性大,使其缺口冲击强度较低,所以对POM进行增韧具有重要意义。

传统增韧POM的方法有很多,常用的增韧剂

是聚氨酯。目前热塑性聚氨酯(PUR-T)是POM最常用的增韧剂,在POM中加入PUR-T可提高共混物的韧性^[4-6]。这是因为在共混过程中,POM的一部分醚键与PUR-T之间形成的氢键提高了两者之间的相容性。

但PUR-T的成本较高,因此笔者利用科通公司自主研发的丙烯酸酯类弹性体(KT-28)对POM进行增韧,与PUR-T增韧的POM进行对比,以便找到对POM增韧效果好且价格低廉的增韧剂。

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;

联系人: 吕通建, 教授, 主要研究方向为高分子材料改性加工

收稿日期: 2012-12-10

KT-28 : 沈阳科通塑胶有限公司;

PUR-T : U-290AL, 台湾昆仲有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: GH-100Y 型, 北京市塑料机械厂;

双螺杆挤出机: TSE-30 型, 南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机: WG-100 型, 无锡格兰机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: RXJ-5.5 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: SRZ-400C 型, 长春市智能仪器设备研究所;

万能材料试验机: RGL-20 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

真空干燥箱: ZK-82B 型, 上海市实验仪器总厂;

电子分析天平: ESJ120-4 型, 沈阳市龙腾电子有限公司。

1.3 试样制备

先将干燥后的 POM 与 PUR-T 和 KT-28 分别按一定的质量比 (95 / 5, 90 / 10, 88 / 12, 85 / 15, 80 / 20, 75 / 25) 混合均匀, 在双螺杆挤出机上熔融共混, 挤出造粒。挤出机各段温度从加料口到机头依次为 165, 175, 180, 175 $^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速 400 r/min。将所得粒料在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h, 然后经注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

MFR 按 GB / T 3682-2000 测试。测试条件为内孔参数 (9.55 ± 0.025) mm; 活塞参数 (9.457 ± 0.015) mm; 口模参数 (2.095 ± 0.005) mm; 温度 190 $^{\circ}\text{C}$; 负荷 3.97 N;

缺口冲击强度按 GB / T 1843-1994 测试;

拉伸性能按 GB / T 1040-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 PUR-T 和 KT-28 对 POM 的 MFR 影响

图 1 为不同含量的 KT-28 和 PUR-T 对 POM 的 MFR 影响。从图 1 可以看出, 2 种增韧剂增韧的 POM 的 MFR 均随增韧剂含量的增加而下降。MFR 的减小主要是因为 PUR-T 和 KT-28 与 POM 之间有氢键和相容效果, 使其分子间作用增强, 导致其黏度升高, MFR 减小。另外, 在相同含量的条件下, PUR-T 增韧 POM 的 MFR 高于 KT-28 增韧 POM。这说明 KT-28 与 POM 分子间的作用要强于 PUR-T, 其与 POM 的相容性也优于 PUR-T。

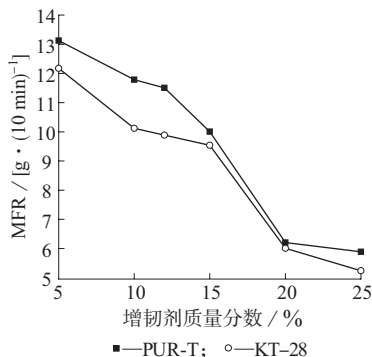


图 1 不同含量的 KT-28 和 PUR-T 对 POM 的 MFR 影响

2.2 PUR-T 和 KT-28 对 POM 韧性的影响

图 2 为不同含量的 KT-28 和 PUR-T 对 POM 缺口冲击强度的影响。从图 2 可以看出, 随增韧剂含量的增加, POM 缺口冲击强度均呈上升趋势, 当增韧剂质量分数为 5%~15% 时, 增韧 POM 的缺口冲击强度增加幅度并不大, 这是由于增韧体系中弹性体用量比较少, 在受到外力冲击下, 弹性体粒子所诱发的银纹和剪切带并不能被周围的弹性体所终止, 而发展成裂纹, 导致材料的破坏^[7-8]。当增韧剂质量分数大于 15% 后, 弹性体的含量达到一定值, 增韧体系在外力冲击下所产生的银纹和剪切带能够得到有效的终止, 使得材料的缺口冲击强度大幅提高, 达到 13 kJ/m² 以上。从图 2 还可以看出, KT-28 增韧 POM 的缺口冲击强度总体上高于 PUR-T 增韧 POM, 这也说明了与 PUR-T 相比, KT-28 与 POM 具有更好的相容性, 从而进一步提高了 POM 的韧性。

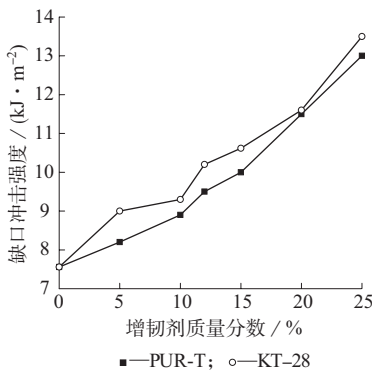


图 2 不同含量的 KT-28 和 PUR-T 对 POM 缺口冲击强度的影响

图 3 为不同含量的 KT-28 和 PUR-T 对 POM 断裂伸长率的影响。从图 3 可以看出, 加入 2 种增韧剂后 POM 的断裂伸长率变化趋势几乎相同, 即随着增韧剂含量的增加而增加, 且在增韧剂质量分数超过 20% 后显著增加。这是因为随 PUR-T 和 KT-28 含量增加, 增韧体系中应力集中点数量增多, 由于大量应力集中点产生了大量的银纹和剪切带,

与增韧体系在应力作用下所产生的大量微裂纹之间发生相互作用,导致裂纹的终止而不致迅速发展成破坏性裂纹,这种裂纹会大幅增加材料的断裂伸长率^[9]。另外KT-28增韧POM的断裂伸长率远高于PUR-T增韧POM。这是由于PUR-T与POM的氢键相容作用虽可在一定范围内增加两相结合,然而在其屈服之后的阶段,分子链段开始运动使氢键的相容作用削弱。而KT-28与POM具有更好的相容性,这种相容的结构可能在屈服之后并不会随着大分子链的运动而发生较大变化。

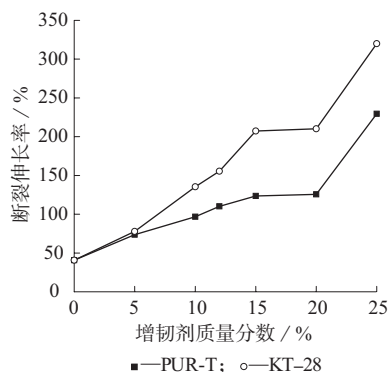


图3 不同含量的KT-28和PUR-T对POM断裂伸长率的影响

2.3 PUR-T和KT-28对POM拉伸强度的影响

图4为不同含量的KT-28和PUR-T对POM拉伸强度的影响。

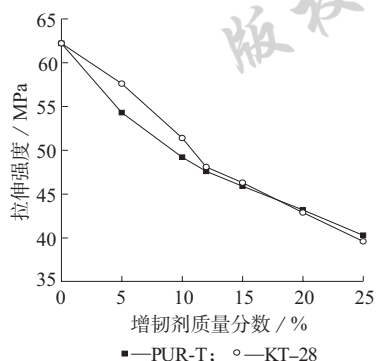


图4 不同含量的KT-28和PUR-T对POM拉伸强度的影响

从图4可以看出,随2种增韧剂含量的增加增韧POM的拉伸强度逐渐降低。这有2方面的原因:①弹性体的模量低于POM基体的模量导致增韧体系整体模量降低,从而导致拉伸强度降低;②弹性体含量的增加导致应力集中,诱发银纹和剪切带,并且随增韧剂含量的增加,银纹和剪切带的相互影响变大,导致增韧体系更容易发生形变,从而导致拉伸强度降低。从图4还可看出,在增韧剂质量分数低于12%时,KT-28增韧POM的拉伸强度高于PUR-T增韧POM,之后下降的趋势则相同。这表明,

在较低的增韧剂含量下,KT-28对POM拉伸强度的劣化影响比PUR-T的低。

3 结论

(1) 随增韧剂PUR-T和KT-28含量的增加,2种增韧剂增韧的POM的MFR均逐渐降低;在相同含量下,KT-28增韧的POM的MFR低于PUR-T增韧的POM,表明KT-28与POM的相容性要好于PUR-T。

(2) PUR-T和KT-28均使POM的冲击强度和断裂伸长率得到提高,这符合弹性体增韧塑料的一般规律。其中,KT-28对POM的增韧效果要好于PUR-T。

(3) PUR-T和KT-28均使POM的拉伸强度下降。在增韧剂质量分数低于12%时,KT-28增韧POM拉伸强度的下降程度低于PUR-T增韧POM。

(4) 在其它条件不变的情况下,KT-28对POM的增韧效果优于PUR-T,且在质量分数低于12%时,其对POM拉伸强度的劣化影响低于PUR-T,且KT-28的价格明显低于PUR-T,故该丙烯酸酯类增韧剂具有很大的商业拓展空间。

参考文献

- [1] 张克惠. 塑料材料科学[M]. 西安:西北工业大学出版社,2008:130.
Zhang Kehui. Plastic Materials[M]. Xi'an: The Northwest Industry University Press, 2008:130.
- [2] 徐蔓,夏叶清. 中国化工产品大全[M]. 北京:化学工业出版社,2005:906.
Xu Man, Xia Yeqing. Chemical Products of China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:906.
- [3] 桑永. 塑料材料与配方[M]. 北京:化学工业出版社,2009:100.
Sang Yong. Plastic Material and Formula[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009:100.
- [4] 汪晓东,金日光. 聚甲醛及其共混改性[J]. 合成树脂及塑料, 1995, 12(2):47-53.
Wang Xiaodong, Jin Riguang. Polyoxymethylene and blending modification[J]. Synthetic Resin and Plastic, 1995, 12(2):47-53.
- [5] 徐卫兵,朱士旺,蔡琼英. 聚甲醛和热塑性聚氨酯共混改性的研究[J]. 中国塑料, 1994, 8(3):35-39.
Xu Weibing, Zhu Shiwang, Cai Qiongying. Research on polyoxymethylene and thermoplastic polyurethane blend modification[J]. China Plastics, 1994, 8(3):35-39.
- [6] 任显诚,张勤英,杨德文. 聚氨酯增韧聚甲醛的研究[J]. 塑料工业, 2004, 6(6):14-16.
Ren Xiancheng, Zhang Qinying, Yang Dewen. Research on polyurethane toughening polyformaldehyde[J]. Plastics Industry, 2004, 6(6):14-16.

- [7] 刘春林,周如东,吴盾,等.TPU增韧改性POM的研究[J]. 聚氨酯工业,2008,23(4):12-14.
Liu Chunlin, Zhou Rudong, Wu Dun, et al. Study on TPU toughening polyformaldehyde [J]. Polyurethane Industry, 2008, 23(4):12-14.
- [8] 张辉,高西萍,李瑞海.POM/TPU共混物的力学性能和摩擦磨损性能研究[J]. 塑料工业,2009,37(1):10-12.
Zhang Hui, Gao Xiping, Li Ruihai. Study on mechanical and tribological properties of POM / TPU blend[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(1):10-12.
- [9] 刘正英,杨鸣波.工程塑料改性[M]. 北京:化学工业出版社,2007:189-204.
Liu Zhengying, Yang Mingbo. Modification Technology of Engineering-Plastics[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007:189-204.

欢迎订阅 2013 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等26项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013年定价15元/期,全年180元。1986年以来的期刊价目见表1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获6项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013年定价15元/期,全年90元。创刊号以来的期刊价目见表2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2012年底共40卷278期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2012年底共21卷89期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价530元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价230元。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市天桥区田庄东路3号杂志社

邮编:250031 传真:(0531)85947355

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993,1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
2013	12	15	180	180(单册)
合计	248		1230(优惠)	1330(优惠)

表2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
2013	6	15	90	90(单册)
合计	95		630(优惠)	680(优惠)