

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.008

聚甲醛/低密度聚乙烯接枝纳米二氧化硅复合材料的研究

宋芳¹, 姜立忠², 苏瞧忠³

(1. 天津市口腔医院, 天津 300041; 2. 中国化工集团公司, 北京 101318; 3. 湖南省平江县职业技术学校, 平江 414500)

摘要: 通过熔融接枝及熔融共混法制备了聚甲醛/低密度聚乙烯接枝纳米二氧化硅(POM/PE-LD-g-SiO₂)复合材料,并对复合材料的力学、热和摩擦磨损性能进行研究。结果表明,PE-LD-g-SiO₂的加入对POM基体具有良好的增强增韧作用,且随着PE-LD-g-SiO₂含量的增加复合材料的力学和热性能均呈现先增大后降低的趋势。当PE-LD-g-SiO₂的质量分数为4%时,复合材料的力学和热性能均达到最大值;而摩擦系数和体积磨损量逐渐降低,当PE-LD-g-SiO₂的质量分数为6%时,达到最小值。

关键词: 聚甲醛; 二氧化硅; 低密度聚乙烯

中图分类号: TQ326.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0032-04

Study on Polyoxymethylene / PE-LD Melt Grafted Silica Nanoparticle Composite

Song Fang¹, Jiang Lizhong², Su Qiaozhong³

(1. Tianjin Stomatological Hospital, Tianjin 300041, China; 2. China National Chemical Corporation, Beijing 101318, China; 3. The Pingjiang Hunan Votech School, Pingjiang 414500, China)

Abstract: Polyoxymethylene(POM)/low density polyethylene garfted nano-SiO₂(PE-LD-g-SiO₂) composites were successfully prepared with melt-grafting and melt-blending. Mechanical, thermal and friction/wear properties of the composites were studied. The results demonstrated that the strength and toughness of the composites were improved by the induction of PE-LD-g-SiO₂. The mechanical and thermal properties of the composites increased first and then decreased with the content of PE-LD-g-SiO₂ increasing and these reached a maximum when the mass fraction of PE-LD-g-SiO₂ was 4%. The friction/wear properties of the composites decreased with the content of PE-LD-g-SiO₂ increasing while the coefficient of friction and the volume of wear reach a minimum when the mass fraction of PE-LD-g-SiO₂ was 6%.

Keywords : polyoxymethylene ; silica ; low density polyethylene

聚甲醛(POM)树脂具有独特的力学性能,极好的耐疲劳性,良好的热、电性能和耐磨性,较小的蠕变性、较好的尺寸和化学稳定性,被广泛应用于机械、汽车、精密仪器、传动轴承部件和电子等领域,可作为制造轴承、齿轮、汽车仪表盘等零件的有色金属和合金替代物^[1-2]。然而,它也存在一些不足之处,如冲击韧性低、缺口敏感性大、耐热性差、摩擦系数较大等,这些缺点极大地限制了POM在各个领域中的应用范围。因此需要对POM进行增韧、耐磨改性,以提高其缺口冲击强度,改善其摩擦磨损性能。通常加入聚氨酯、橡胶等弹性体以改善其耐冲击性能^[3-5],然而弹性体在提高POM韧性的同时降低了材料的综合性能。研究表明,包括聚乙烯、刚性粒子等在内的非弹性体体系增韧高分子材料是近来研究的热点,尤其将弹性体与刚性粒子并用能够在增韧聚合物的同时保持较高的强度和刚性^[6-8]。熔

融接枝是一种工艺简单、较为常见的方法,常用于聚烯烃类聚合物与含双键类单体的接枝共聚反应,从而实现聚烯烃的接枝改性^[9-10]。

笔者首先采用双螺杆挤出机将低密度聚乙烯(PE-LD)与表面双键改性纳米二氧化硅(SiO₂)发生熔融接枝反应,制备了低密度聚乙烯接枝纳米二氧化硅(PE-LD-g-SiO₂),然后通过熔融共混法将PE-LD-g-SiO₂对POM树脂进行改性,并对制得复合材料的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

POM: 熔体流动速率9.0 g/10 min,上海蓝星化工新材料厂;

联系人: 姜立忠,博士,高级工程师,主要从事高性能聚合物的制备及聚合物结构与性能关系的研究

收稿日期: 2012-03-19

纳米 SiO_2 : RNS-D 型,北京中博纳科技有限公司;

2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基己烷(双二五):兰州助剂厂;

PE-LD: 112A,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: CTE-35 型,长径比 35,科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机: MA1200/370 型,宁波海天塑机集团有限公司;

傅立叶变换红外光谱仪(FTIR): Nicolet-170 SX 型,美国尼高力公司;

材料试验机: Z030 型,德国 Zwick 公司;

摆锤冲击试验机: HIT50 型,德国 Zwick 公司;

磨损实验机: MM-200 型,上海工业大学附属厂;

热变形维卡测试仪: 40-197-006 型,德国 Coesfeld 公司。

1.3 试样制备

按一定比例将 PE-LD、双二五和纳米 SiO_2 等原料在高速混合机中搅拌 3~5 min;然后将混合好的原料投入到双螺杆挤出机在 140~160℃,转速 260 r/min 下熔融、混炼、挤出造粒,并干燥,获得 PE-LD-g- SiO_2 。

将 PE-LD-g- SiO_2 、POM 按比例在高速混合机中搅拌 3~5 min;然后将混合好的原料投入到双螺杆挤出机在 150~180℃,转速 260 r/min 下熔融、混炼、挤出造粒,并干燥备用注塑。

注塑工艺条件为:注射温度 160~190℃,注射压力 80 MPa,注射速率 70 g/s,模具温度 40℃。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 10 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试,测试速率为 2 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

热变形温度按 GB/T 1634.2-2004 测试;

磨损性能按 GB/T 3960-1983 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是 PE-LD 与 SiO_2 熔融接枝后的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,熔融接枝产物除 PE-LD 的特

征峰外,在 1100 cm^{-1} 处的峰变得更宽,可能是生成的 Si—C 键的弯曲振动、Si—O—C 与 Si—O—Si 的对称收缩振动的耦合叠加,说明 SiO_2 表面接枝上了 PE-LD 大分子链。

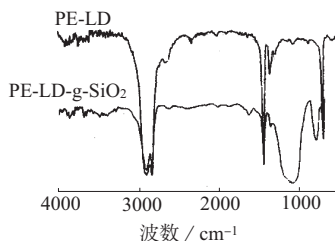


图 1 PE-LD 与 SiO_2 接枝前后 FTIR 图

2.2 PE-LD-g- SiO_2 含量对复合材料力学性能的影响

PE-LD-g- SiO_2 含量对 POM 树脂基复合材料力学性能的影响如图 2~图 4 所示。从图 2~图 4 可以看出,随着 PE-LD-g- SiO_2 含量的增加复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度呈现先增加后降低的趋势。这说明当 PE-LD-g- SiO_2 含量较低时,PE-LD-g- SiO_2 在 POM 树脂中分散得较为均匀,纳米粒子周围的接枝聚合物和均聚物的分子链相互之间及与基体分子链相互缠结形成微纤结构, SiO_2 粒子起到骨架连接点的作用,导致更强的界面作用,达到增韧效果。当 PE-LD-g- SiO_2 含量继续增加时,PE-LD-g- SiO_2 发生团聚形成应力集中点,从而使得 POM/PE-LD-g- SiO_2 复合材料的性能下降。当 PE-LD-g- SiO_2 的质量分

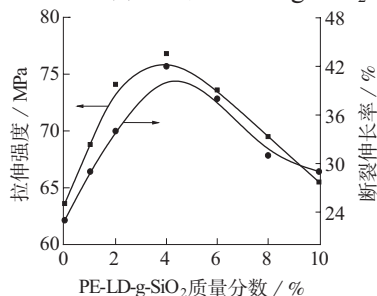


图 2 PE-LD-g- SiO_2 含量对复合材料拉伸性能的影响

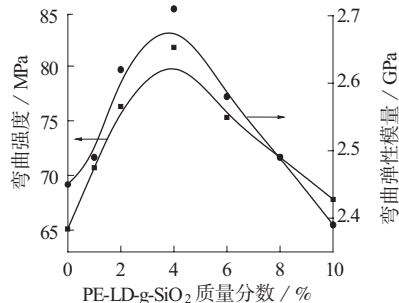
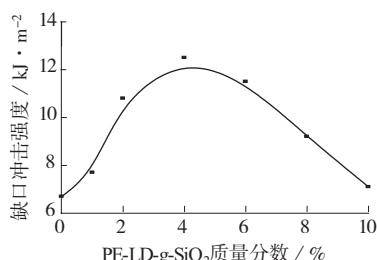


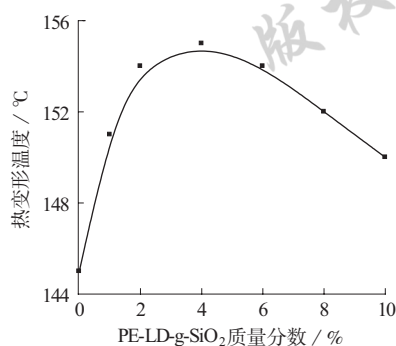
图 3 PE-LD-g- SiO_2 含量对复合材料弯曲性能的影响

图4 PE-LD-g-SiO₂含量对复合材料缺口冲击强度的影响

数为4%时, POM/PE-LD-g-SiO₂复合材料的性能最好。

2.3 PE-LD-g-SiO₂含量对复合材料热性能的影响

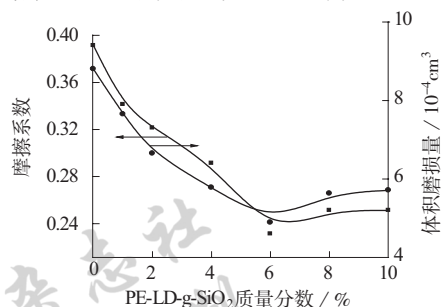
图5为不同PE-LD-g-SiO₂含量时复合材料的热变形温度曲线。从图5可以看出,随着PE-LD-g-SiO₂含量的增加,复合材料的热变形温度呈现先增大后降低的趋势。这是因为在较低PE-LD-g-SiO₂含量时, PE-LD-g-SiO₂在POM树脂基体中分散均匀,能较好地起到物理交联点的作用,从而能有效束缚住POM分子的运动,提高其耐热性;PE-LD-g-SiO₂含量继续增大时, PE-LD-g-SiO₂相团聚严重,能起到物理交联作用的数量降低,从而使得复合材料耐热性有所降低。PE-LD-g-SiO₂的质量分数为4%时, POM/PE-LD-g-SiO₂复合材料的热性能最好。

图5 PE-LD-g-SiO₂含量对复合材料热变形温度的影响

2.4 PE-LD-g-SiO₂含量对POM/PE-LD-g-SiO₂复合材料摩擦磨损性能的影响

图6为不同PE-LD-g-SiO₂含量时POM/PE-LD-g-SiO₂复合材料的摩擦系数和体积磨损量曲线。从图6可以看出,复合材料的摩擦系数和体积磨损量均随PE-LD-g-SiO₂含量的增加而降低,当PE-LD-g-SiO₂质量分数为6%时,摩擦系数由纯POM的0.39降至复合材料的0.23,体积磨损量由纯POM的 $8.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ 降低至复合材料的 $4.89 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$,均有较大的降幅。这说明PE-LD-g-SiO₂的加入能有效提高POM/PE-LD-g-SiO₂复

合材料的摩擦磨损性能。但随着PE-LD-g-SiO₂含量的继续增大,复合材料的摩擦系数和体积磨损量均有所增大,这说明过量的PE-LD-g-SiO₂会导致复合材料的摩擦磨损性能下降。这是因为,PE-LD-g-SiO₂含量过大时,PE-LD-g-SiO₂在POM基体中发生团聚严重,这些团聚体在外力的作用下,相对突出的颗粒增多,并且与基体的接触面积缩小得很快,粘结力降低的速度也很快,当降低到一定程度时,颗粒松动脱落,从而导致其耐磨性能下降。

图6 PE-LD-g-SiO₂含量对复合材料摩擦磨损性能的影响

3 结论

(1) PE-LD-g-SiO₂的加入对POM基体具有良好的增强增韧作用,且随着PE-LD-g-SiO₂含量的增加POM/PE-LD-g-SiO₂复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲弹性模量、缺口冲击强度和热变形温度均呈现先增大后降低的趋势。当PE-LD-g-SiO₂的质量分数为4%时,复合材料的力学性能和热性能达到最大。

(2) 复合材料摩擦系数和体积磨损量随PE-LD-g-SiO₂含量的增加逐渐降低。当PE-LD-g-SiO₂的质量分数为6%时,复合材料的摩擦系数和体积磨损量最小。

(3) POM/PE-LD-g-SiO₂复合材料与纯POM树脂相比具有更高的强度、刚性、耐冲击强度和热变形温度,以及更低的摩擦系数和体积磨损量等优点,十分适用于制作汽车、食品机械、造纸、农业机械等方面的耐磨零件,有着广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 于建. 聚甲醛的制备、特性及应用[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(3): 41-44.
- [2] 钱知勉. 聚甲醛的改性方向及其应用[J]. 上海塑料, 2005, 9(3): 31-33.
- [3] 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, 2006, 38(5): 107-111.
- [4] 汪晓东, 励杭泉. 酚醛树脂增容聚甲醛/丁腈橡胶共混物的力学性能与结晶形态[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2):

- 39-44.
- [5] 刘莉,徐开杰.聚甲醛改性研究现状[J].工程塑料应用,2008,36(2):71-75.
- [6] 邓琴,付东升,张康助.非弹性体增韧高分子材料的研究进展[J].现代塑料加工应用,2003,15(6):48-51.
- [7] Yang Hong, Zhang Qin, Guo Min, et al. Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites[J]. Polymer, 2006, 47: 2 106-2 115.
- [8] 张凌燕,陈慧杰,魏婷婷,等.低密度聚乙烯/高岭土对尼龙6的增韧增强协同作用研究[J].非金属矿,2008,31(3):3-5,8.
- [9] 施德安,殷敬华.聚丙烯熔接枝马来酸酐反应机理的研究[J].应用化学,2001,18(11):865-868.
- [10] 赖有根,钟明强,杨晋涛,等.硅烷接枝聚乙烯的加工流变性能[J].高分子材料科学与工程,2008,24(7):121-124.

市场潜力巨大,我国工程塑料行业蓄势待发

随着我国国民经济,以及汽车、电子和建筑等行业的迅速发展,我国工程塑料行业进入高速发展时期,成为全球工程塑料需求增长最快的国家。

数据显示,2010年,我国工程塑料消费量达244.3万t,同比增长11%,是全球需求增长最快的国家,而2011年更是进一步上升至272万t,预计到2013年我国工程塑料消费量将达到337万t,2015年突破400万t。

对此,业内人士分析指出,国内工程塑料行业的市场潜力非常巨大。一方面,仅从家电行业来看,今后仅以冰箱、冷柜、洗衣机、空调及各类小家电产品每年的工程塑料需求量将达60万t左右。另一方面,用于通信基础设施建设以及铁路、公路建设等方面的工程塑料用量也十分惊人,预计今后数年内总需求量将达到450万t以上。

事实上,作为当今世界塑料工业中增长速度最快的领域,工程塑料不仅对国家支柱产业和现代高新技术产业起着支撑作用,同时也推动传统产业改造和产品结构的调整。有关专家预计,未来5年,通用塑料工程化、工程塑料高性能化和低成本化,将成为发展的主要趋势。

由此可见,工程塑料行业的发展机遇已经凸显,尤其是一些高性能工程塑料如耐高温、耐磨、导电、电磁屏蔽功能的产品将得到很大的发展。因此,我国工程塑料企业紧紧跟随工程塑料发展的主流,不断加强和创新工程塑料高分子设计与制造过程,从而强化自身的实力和竞争力。(中聚网)

日本三菱将在我国生产多层共挤聚烯烃热收缩膜

日本三菱树脂将在我国设厂生产高性能农业用地膜,总投资额约为20亿日元,计划2013年夏天投产。目前,我国用作人工种植蔬菜的塑料大棚、植物工厂对地膜的需求量较大,三菱瞄准了这一商机,在我国本土设厂生产相关产品。

三菱树脂计划在我国生产的“多层共挤聚烯烃热收缩膜”是将多层树脂膜复合压制后,经过表面防水处理后的产品,使用寿命长达5年,是普通地膜的5倍,透光性能优异,有利于作物的生长。新工厂位于江苏省无锡市,预计投产后产量达4000 t/a。(色母粒网)

海福乐推出CP系列II紧凑型连续混炼挤出机

近期,海福乐密炼系统集团推出了CP系列II紧凑型连续混炼挤出机。该挤出机是一种专为高填充以及高颜料含量的化合物的加工而设计,并保证其优良品质和高产出性。CP连续混炼挤出机是一台整体设备,它包括独立控制连续

密炼机以及挤出机系统。它有以下优势:对产品质量的强大控制、多功能加工特性、能源效率高。

CP系列密炼机是具有高耐用性和可控性的多功能的加工设备。CP系列密炼机的集中复合、传输、控制以及机械辅助系统使得它即使在极度复杂困难的应用中也表现非常出色。CP的优势在于处理以塑料为基础的复合物包含高矿物含量或添加剂含量和色母粒,以及弹性体聚合物混合及要求高强度混合的应用。(色母粒网)

国际厂商竞相推出新型高性能玻璃纤维

美国OCV公司日前推出了Hepex-texTM系列玻璃纤维,其性能比E玻璃纤维强度提高30%、模量提高17%,线性热膨胀系数低于30%、耐振动性能提高10倍。用作风电叶片时其与E玻璃纤维相比,质量减轻10%、叶片长度增加6%;用于防弹、防爆时,与钢铁相比减轻40%,与K29芳纶和S玻璃纤维相比节省成本50%;用于压力容器时,与E玻璃纤维相比强度高30%、刚度高15%、韧性高70%,疲劳寿命提高10倍;此外该种产品还可用于航天航空。

美国AGF公司推出了S-SeriesTM系列产品,其强度提高40%~70%,可用于风电叶片、压力容器、防弹装甲、航空航天等领域,其高端产品还可应用于超级对撞机。其QuicksilverTM与E玻璃纤维相比,强度高,比S-2玻璃纤维制装甲高5%~10%的防护性能,为新型防弹玻璃纤维。日本东纺推出了NE系列玻璃纤维,其介电常数在低频和高频只是E玻璃纤维的2/3,可应用于超级电子计算机、高速宽频通讯设备和高性能电子设备,该产品用仪器制作印制电路板雷达天线罩透波高达98%。(中聚网)

日本研究人员开发出高强度耐热生物材料

日本一个研究小组日前以甘薯叶等原料生产出了具有高耐热性和极高弯曲强度的生物聚酯纤维。它能够代替金属应用于汽车、飞机和电脑部件,有助于减少产品质量。

甘薯叶和大麦茎秆中含有植物多酚。日本北陆先端科学技术大学院大学副教授等人,以天壤矿物水滑石作为触媒对其进行化学合成,然后在生成的聚合物中加入玻璃纤维,再进行压缩,最终成功获得了这种高耐热性和高弯曲强度的生物聚酯纤维。

生物材料能在土壤中分解,用生物材料代替钢铁、塑料等有利于减少二氧化碳排放。研究小组认为,这一成果若应用于汽车部件将有助于降低汽车油耗,他们准备与企业合作,早日实现工业应用。(中聚网)