

共聚酰胺对聚甲醛性能的影响研究^{*}

张丽娟 丁雪佳 吉才宏 韩海军 张德强 袁 园 褚文娟

(北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029)

摘要 采用双螺杆挤出机将共聚酰胺(COPA)与聚甲醛(POM)熔融共混,考察了COPA对POM结晶形态、相态结构、力学性能及动态流变性能的影响。结果表明,COPA的加入使POM的球晶细化,大大提高了POM的强度和韧性;当COPA的质量份数为10份时,共混物的拉伸强度和缺口冲击强度均比纯POM大幅度提高。共混物在低频区表现为典型的非牛顿流体行为,出现强烈的剪切变稀现象;复数粘度在低频区随着COPA含量的增加而提高。

关键词 聚甲醛 共聚酰胺 共混 改性

聚甲醛(POM)是高结晶线性热塑性聚合物,具有独特的力学性能、优异的耐磨自润滑性、耐油性、耐化学药品性、抗蠕变性及良好的热、电性能,吸水率低,在较大的温度范围内能够保持其力学、化学性能和电性能,是一种综合性能优良的工程塑料,被广泛用于汽车、电子、电气、家用电器、精密机械和建筑材料等行业^[1]。但由于其抗冲击强度欠佳、缺口敏感性大、低温脆性等限制了其应用领域。为了满足某些制品对性能提出的较高要求,必须对POM进行改性,通常采用的方法是共混工艺或成核技术。大量试验证明,通过共混技术对POM进行增韧改性是一种既经济又有效的改性方法,而且易于实现工业化生产。

国内关于共聚酰胺(COPA)改性POM的研究中,COPA多用于改性POM的热稳定性及其缺口冲击性能,但不能同时保证其强度。笔者针对COPA对POM的结晶成核作用,使POM/COPA共混物韧性提高的同时,其强度也有较大提高。并对POM/COPA共混物的结构与性能进行研究,有利于材料的结构设计与性能优化^[2]。

1 实验部分

1.1 原材料

POM: M90, 粒料, 云南云天化股份有限公司;

COPA: 尼龙6/尼龙66/尼龙1010, 熔点160~180℃, 市售。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: ZSK-25WLE型, 德国WP公司;

注塑机: JPH10型, 广东泓利机器有限公司;

电子万能材料试验机: LR30K型, 英国AME-TEK有限公司;

冲击试验机: Resil P/N 6957.000型, 意大利CEAST公司;

偏光显微镜: SM-LUX-POL型, 德国LEITZ公司;

扫描电子显微镜(SEM): H-800型, 日本日立公司;

扩展流变仪: ARES型, 美国TA公司。

1.3 试样制备

将POM、COPA在80℃下干燥3h,按照不同配比混合均匀,在双螺杆挤出机中挤出造粒制备POM/COPA共混物,挤出机料筒温度为170~180℃,螺杆转速为100 r/min,共混物于90℃干燥3h。最后注射成标准试样,注射温度为190℃。

1.4 性能测试

偏光显微镜分析: 将试样置于载玻片上,在180℃的热台上熔融,加盖玻片并施加一定的压力使熔体完全展开,缓慢冷却至室温后观察球晶大小,放大倍数为250倍^[3];

SEM分析: 将试样在液氮中脆断,表面喷金后,观察共混物的断面形貌和相结构;

拉伸强度按ISO 527/1-1993测试;

缺口冲击强度按ISO 179-1993测试;

动态流变测试: 测试方式为平行板,频率范围0.1~100 rad/s,测试温度180℃,应变5%。

2 结果与讨论

2.1 POM/COPA共混物的结晶形态

POM的分子链结构简单、规整、结晶速度快、洁净度高。因此,在结晶性聚合物中,POM是最易受结晶形态影响的聚合物之一。在熔融加工过程中,

^{*} 科技部科技人员服务企业行动项目(2009GJA1004508)

收稿日期: 2010-04-22

POM 分子链规整、无分枝、柔顺性好, 很容易形成大球晶^[3]。纯 POM 晶体结构为大的放射状球晶, 这些大球晶存在于 POM 制品中, 尤其存在于缺口附近的球晶成为制品受力时的应力集中点, 导致缺口冲击强度较低^[4]。图 1 为纯 POM 及 POM/COPA 共混物的偏光显微镜照片。

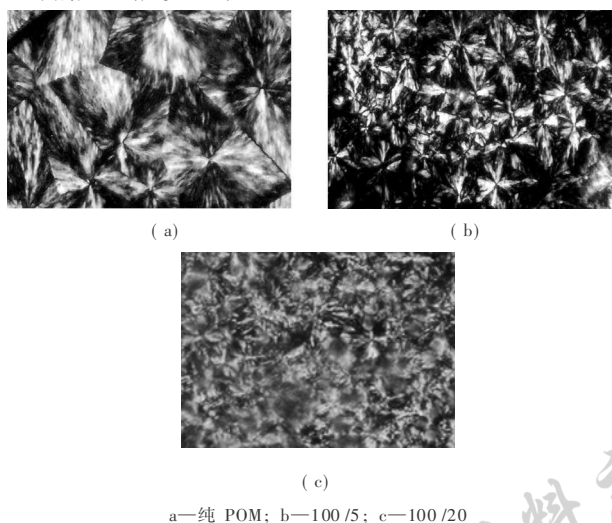


图 1 纯 POM 及 POM/COPA 共混物的偏光显微镜照片($\times 250$)

由图 1 可知, COPA 的加入使 POM 球晶尺寸明显变小, 球晶细化, 数目明显增多。晶核密度大大增加, 但当 COPA 含量较高时球晶变得十分细小。同时 POM 与 COPA 之间的氢键相互作用, 干扰了 POM 分子链的运动, 使 POM 分子链进入晶格时受到一定的阻碍, 从而减少了球晶的尺寸, POM 分子链或链段运动性降低, 体现出其高分子成核剂的作用^[5-6]。

2.2 POM/COPA 的 SEM 观察

图 2 为纯 POM 及 POM/COPA 共混物断面形态的 SEM 照片。由图 2 可知, 纯 POM 表面为脆性断裂, 其断裂过程是突发性的, 断裂表面非常光滑; 而 POM/COPA 共混物则转变成韧性断裂, 共混物体系在破坏时呈现剪切屈服的现象。这表明试样受到冲击载荷时, 能吸收更多的能量, 从而提高材料的冲击强度。

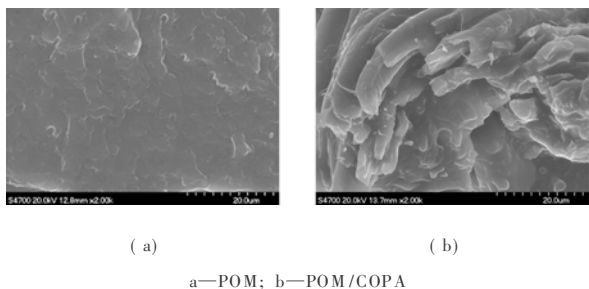
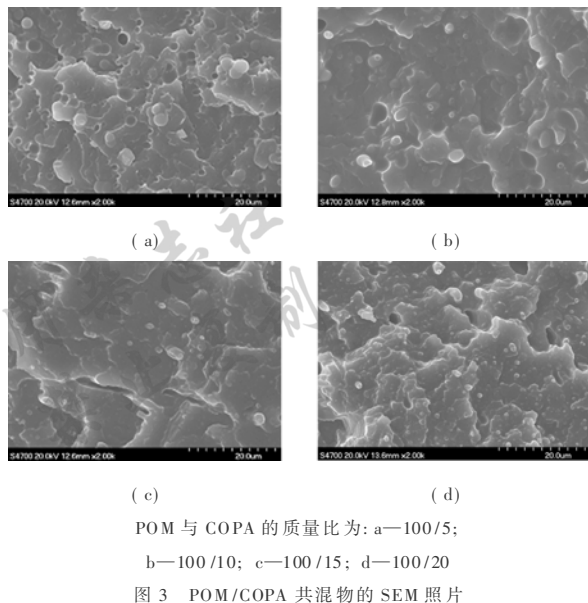


图 2 纯 POM 及 POM/COPA 共混物断面形态的 SEM 照片

图 3 为不同配比的 POM/COPA 共混物的 SEM 照片。由图 3 可知, POM/COPA 共混物熔体容易混合, 没有明显的分层现象, 显示出较好的工艺相容性, 因而 COPA 可在 POM 基体中形成良好的分散。随着 COPA 质量份数的增加, 两相的界面粘结力增强, 这是由于 COPA 中的端氨基与在 POM 分子中的一 O—结合, 两组分在熔融共混过程中形成了氢键, 从而降低了界面张力, 提高了界面结合力, 能够更好地传递和分散能量。



POM 与 COPA 的质量比为: a—100/5;
b—100/10; c—100/15; d—100/20

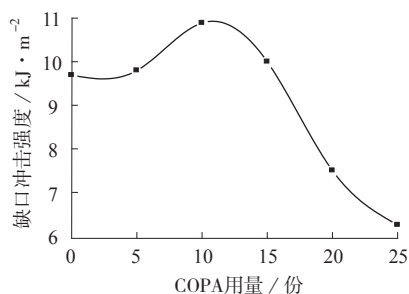
图 3 POM/COPA 共混物的 SEM 照片

2.3 POM/COPA 共混物的力学性能

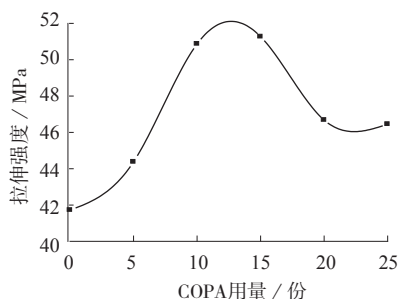
图 4 为 POM/COPA 共混物的力学性能曲线。从图 4 可以看出, 随着 COPA 用量的增加, 共混物的拉伸强度呈先增大后减小趋势。当 COPA 的质量份数达到 15 份时, 拉伸强度比纯 POM 提高了 22%, 继续增加 COPA 的用量, 共混物的拉伸强度反而下降。POM/COPA 共混物的缺口冲击强度在 COPA 用量较小时变化不大, 当 COPA 的质量份数为 10 份时, 比纯 POM 的缺口冲击强度提高了 12%, 但当 COPA 的用量进一步增加时, 共混物的缺口冲击性能急剧下降。这是由于 COPA 能发生自身结晶而导致相分离所致。

2.4 POM/COPA 共混物的流变性能

图 5 是不同配比的 POM/COPA 共混物的复数粘度(η^*)与频率(ω)的关系图。由图 5 可以看出, 纯 POM 和不同配比的 POM/COPA 共混物均表现为非牛顿流体行为, 出现强烈的剪切变稀现象, 称为流变渗流理论^[7]。在低频区, 纯 POM 和 COPA 的质量份数为 5 份的共混物的 η^* 变化较小, 随着 COPA 用



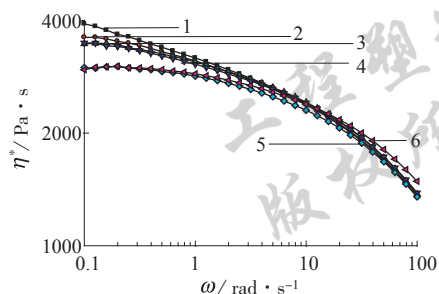
(a)



(b)

a—拉伸强度; b—缺口冲击强度

图4 POM/COPA共混物力学性能曲线



POM与COPA的质量比为:1—100/25; 2—100/20;

3—100/15; 4—100/10; 5—100/5; 6—纯POM

图5 POM/COPA共混物的复数粘度与频率的关系图

量增加, η^* 值增大, 并且随 ω 的减小而逐渐增加, 不显示牛顿平台, 低频区的斜率也随 COPA 用量增加而增大, 这是因为在其反应相容的共混物中存在一

个屈服应力造成的^[8]。

3 结论

(1) COPA 的加入使得 POM/COPA 共混物的球晶细化。POM/COPA 共混物由脆性断裂向韧性断裂转变, 此外, 由于氢键的相互作用使得 POM/COPA 共混物的相容性很好。

(2) 随着 COPA 用量的增加, 拉伸强度和缺口冲击强度先增大后减小。当 COPA 的质量份数为 15 份时, POM/COPA 共混物的拉伸强度与纯 POM 相比提高了 22%; 而当 COPA 的质量份数为 10 份时 POM/COPA 共混物的力学性能较理想, 缺口冲击强度提高了 12%。

(3) POM/COPA 共混物属于假塑性流体, 出现强烈的剪切变稀现象。复数粘度在低频区随着 COPA 用量的增加而增大。

参考文献

- [1] 胡友亮. 共聚酰胺对聚甲醛热稳定作用和结晶成核作用研究 [D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [2] 徐卫兵, 朱士旺, 蔡琼英. POM/COPA 共聚物的微观结构与力学性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(6): 123 - 126.
- [3] 李昕, 曲敏杰, 李建丰, 等. 聚甲醛/共聚酰胺共混物的结晶形态及力学性能 [J]. 塑料科技, 2007, 35(3): 34 - 37.
- [4] 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, 32(6): 14 - 16.
- [5] 温变英, 张学东, 王久芬. 聚甲醛的改性 [J]. 化工新型材料, 1998(1): 18 - 20.
- [6] 张凌. 聚甲醛的结晶行为及其增韧研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- [7] Zuo Min, Zheng Qiang, Wang Wanjie. Studies on structure and phase behavior of multicomponent polymers through rheological test [J]. Chin J Polym Sci, 2007, 25: 1 - 8.
- [8] 李文春. 碳纳米管/高密度聚乙烯复合材料的导电性和动态流变行为研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2005.

STUDY ON THE EFFECTS OF COPOLYAMIDE ON THE PROPERTIES OF POLYOXYMETHYLENE

Zhang Lijuan, Ding Xuejia, Ji Caihong, Han Haijun, Zhang Deqiang, Yuan Yuan, Chu Wenjuan

(The Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel of Beijing City,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT By melting co-mixing copolyamide(COPA) and polyoxymethylene in twin-screw extruder, the effects of COPA on the crystalline morphology, phase morphology, mechanical performance and dynamic rheological behavior of POM were investigated. The result indicated that, the addition of COPA made the crystal grain more fine, it increased the strength and toughness greatly. When the mass fraction of the COPA was 10, The tensile strength and izod impact strength were increased greatly. Dynamic rheological results showed that the blends was a typical non-newtonian fluid behavior at low frequency. It appeared strong shear thinning phenomenon. The complex viscosity increased with increasing content of COPA.

KEYWORDS polyoxymethylene, copolyamide, co-mixing method, modification