

玻璃纤维增强聚甲醛复合材料性能与结构的研究

张志坚 章建忠 叶凤林 崔峰波 张万虎

(中国巨石集团研发中心,桐乡 314500)

摘要 制备了一系列玻璃纤维增强聚甲醛(POM/GF)复合材料,采用傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜及万能材料试验机等对 POM/GF 复合材料的结构与力学性能进行了研究,并详细考察了增容剂二苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI)的不同添加量对复合材料性能的影响。结果表明,MDI 的加入使得 POM/GF 复合材料的性能显著提高,并在其添加量为 POM 质量的 0.7% 时具有最佳性能。

关键词 玻璃纤维 聚甲醛 复合材料 增强

随着国民经济的快速发展,高性能、低成本的热塑性树脂基复合材料得到了广泛应用。通过向热塑性树脂中添加增强纤维,同时对树脂进行改性等技术来制备纤维增强热塑性树脂基复合材料(包括新型结构复合材料、功能复合材料等)是新材料发展的一条行之有效的捷径。这已成为科技界、产业界的共识,也是实现通用塑料工程化、工程塑料功能化、特种工程塑料实用化的最佳技术路线。对增强纤维而言,目前用量最大、应用最广的主要是玻璃纤维(GF)^[1]。

聚甲醛(POM)是 20 世纪 60 年代问世的一种性能优越的工程塑料,现已成为世界五大工程塑料之一,产量仅次于尼龙和聚碳酸酯,居第三位,在新型结构材料中占有重要位置。它具有优良的力学性能、电绝缘性能及耐磨损性,比强度和比刚度接近于金属,尺寸稳定性较好、耐化学药品性优、耐蠕变性好、耐疲劳性突出,并且自润滑性能好、着色性强,是替代金属特别是铜、铝、锌等有色金属及合金制品的理想工程塑料,被广泛应用于电子电气、汽车、轻工、机械、化工、建材等行业^[2]。

在对 POM 的改性研究中,用于 POM 填充改性的粒子常见的有 CaCO₃、空心玻璃微珠、滑石粉和有机蒙脱土(OMMT)等。比如,杜荣呢等^[3]对纳米 CaCO₃ 填充改性 POM 的性能进行了研究;白时兵等^[4]对超细滑石粉复合粉体、超细 OMMT 复合粉体及超细 CaCO₃ 复合粉体填充改性 POM 进行了研究;邓聪等^[5]对空心玻璃微珠填充改性 POM 的性能进行了研究。而目前使用短切玻璃纤维(SGF)进行共混改性尚鲜有报道。笔者则对 GF 增强 POM(POM/GF)复合材料的性能与结构进行了探索研究。GF 增强 POM 时,GF 与 POM 基体之间的界面状态是极其重要的,良好的界面有利于提高复合材

料的性能。为了获得理想的界面结合效果,需要对 GF 表面进行处理,因此采用了巨石集团研制生产的 SGF,同时引入增容剂二苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI),使其形成 POM/增容剂/GF(POM/MDI/GF)三元复合体系,从而使 GF 与 POM 更好地复合,获得了较好的改性效果。笔者着重考察了增容剂 MDI 添加量对 POM/GF 复合材料性能与结构的影响,为今后对增强 POM 复合材料的深入研究提供依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

SGF: ECS11-03-500 型,中国巨石集团有限公司;

POM: Delrin 150 NC010(均聚 POM),美国杜邦公司;

增容剂: MDI, Adrich 化学试剂(美国)有限公司。

1.2 主要设备和仪器

高速混合机: SHR-10 型,张家港格兰机械有限公司;

双螺杆挤出机: 德国 Berstorff 公司;

注塑机: S-2000i100A 型,日本 Fanuc 公司;

万能材料试验机: Z050 型,德国 Zwick 公司;

冲击试验机: 65950000 型,意大利 Ceast 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q100 型,美国 TA 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 5700 型,美国 Thermo-Electron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-EM3200 型,北京中科科仪有限公司;

烘箱: 上海森信有限公司。

1.3 试样制备

试样制备工艺流程如图 1 所示。

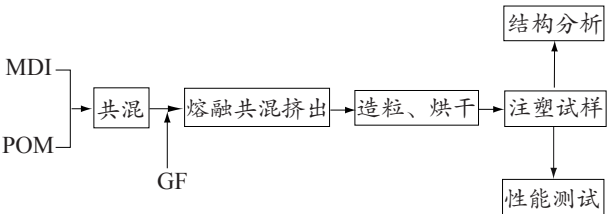


图 1 POM/GF 复合材料试样制备工艺流程

首先将 POM 在 80℃干燥 5 h,将 MDI 分别按 POM 质量的 0、0.3%、0.7% 和 1.0% 加入到高速混合机中搅拌均匀,再将混合料与 SGF 以质量比为 3 : 1 的流速加入到双螺杆挤出机中,并同时挤出造粒,将粒料放入烘箱中 80℃干燥 15 h,然后用注塑机注塑成试样,分别记为 M0、M1、M2、M3。试样制备工艺条件见表 1。

表 1 试样制备工艺条件

项 目	数 值
挤出温度 /℃	170 ~190
螺杆转速 /r · min ⁻¹	200
注射温度 /℃	185 ~210
注塑压力 /MPa	85
注射速率 /mm · s ⁻¹	95
模具温度 /℃	100

1.4 性能测试

拉伸强度按 ISO 527 - 1993 测试;弯曲强度按 ISO 178 - 1993 测试;简支梁缺口冲击强度按 ISO 179 - 1993 测试。

FTIR 测试:先将约 75 mg 溴化钾的盐片在红外灯下充分干燥,除水后扫描基线,然后将微量被测样品添加到溴化钾粉末中,再压成均匀透明盐片,在红外灯下充分干燥后再测试。

DSC 测试:切取约 10 mg 样品,以氮气保护,以 5℃/min 的升温速率从 0℃升至 200℃。

结构形态分析:将冲击试样断口经真空喷金后,用 SEM 观察其微观形态并拍照,加速电压 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 MDI 对 POM/GF 复合材料力学性能的影响

该 SGF 表面富含活泼氢官能团,同时采用羟基封端的均聚 POM 树脂,这些基团都能与增容剂 MDI 中的异氰酸酯基团发生剧烈反应(—H + —NCO→ —NHCO—),因此 MDI 能以化学键的形式使 GF 与 POM 牢固结合,更好形成 POM/GF 复合材料体系^[6]。

图 2 为 MDI 添加量对 POM/GF 复合材料力学

性能的影响。由图 2 可见,随 MDI 添加量的增加,复合材料的拉伸、弯曲强度及缺口冲击强度均逐渐提高,当 MDI 的添加量达到 POM 质量的 0.7% 时出现最大值,之后强度则都下降。

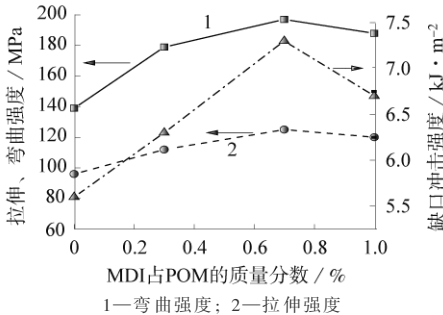


图 2 MDI 添加量对 POM/GF 复合材料力学性能的影响

当没有添加增容剂 MDI 时(即 M0 试样),GF 与 POM 仅仅是以物理作用(氢键、范德华力等)^[7]复合在一起,因此相互之间的作用力较弱,其力学性能较低,拉伸强度仅为 96 MPa,弯曲强度为 139 MPa,缺口冲击强度为 5.6 kJ/m²,但比纯 POM 的力学性能要高很多^[8];当加入 MDI 为 POM 质量的 0.3% 时(即 M1 试样),MDI 即开始与 GF、POM 间的活泼氢发生剧烈的反应,形成牢固的化学键,使 GF 与 POM 间不仅具有简单的物理作用,而且又增加了作用能更大的化学键结合,使其性能有较大的提高,其拉伸强度达到 112 MPa,弯曲强度达到 179 MPa,缺口冲击强度达到 6.3 kJ/m²;然而由于添加的 MDI 量很少,在 GF 与 POM 上还有大量的活泼氢过量而无法与 MDI 反应生成化学键,因此当 MDI 的添加量达到 POM 质量的 0.7% 时(即 M2 试样),GF 和 POM 上的活泼氢数量与 MDI 相对比较匹配,此时材料具有更高的力学性能,其拉伸强度达 125 MPa,弯曲强度达 197 MPa,缺口冲击强度达 7.3 kJ/m²;但随着 MDI 添加量进一步增多(为 POM 质量的 1.0%,即 M3 试样)时,过量的 MDI 无法与 GF、POM 上的活泼氢反应,由于其具有极高的活性,很容易与 H₂O 等低分子物发生反应而残留在复合材料中形成缺陷,因此 MDI 过量后,其力学性能反而下降,其拉伸强度降至 120 MPa,弯曲强度降至 188 MPa,缺口冲击强度降至 6.7 kJ/m²。因此可以说 MDI 的添加量为 POM 质量的 0.7% 时,复合材料具有最佳的力学性能。

2.2 MDI 对 POM/GF 复合材料结构的影响

利用 FTIR 法从分子结构官能团的角度对比研究了 M0、M1、M2 与 M3 等 4 种材料的结构差异^[9],

图 3 为 POM/GF 复合材料的 FTIR 图谱。由图 3 可见,4 种材料的 FTIR 图谱中在 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 处都有 3 个明显的振动峰,这 3 个振动峰恰恰是 POM 分子链 $-\text{OCH}_2\text{O}-$ 上 $-\text{CH}-$ 的特征振动峰,而 4 种材料中 POM 的质量分数约为 75%,因此将 4 种材料的 FTIR 图谱中这 3 个特征峰进行归一化之后,就可以根据图谱上其它峰的相对强弱,分析出 MDI 的添加量对其复合材料结构的影响。图 3 则已经进行这样的归一化处理。在 $2300 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 位置对应的是 $-\text{NCO}$ 的特征振动峰,在 $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 位置对应的是活泼氢的特征振动峰。因此对比图 3 中这两个位置特征峰强弱可以看出 MDI 的添加量对其与活泼氢反应程度的影响。M0 材料中,由于没有 MDI 存在,活泼氢含量最高,同时不含 $-\text{NCO}$; M1 材料中,加入了少量 MDI 后,活泼氢大为减少,但是还有一定的活泼氢和 $-\text{NCO}$ 残留在试样中; M2 材料中,加入了适量的 MDI 后,活泼氢进一步减少,此时试样达到了最佳的力学性能,但是 $-\text{NCO}$ 的残余量也进一步增加; M3 材料中,加入了过量的 MDI 后,活泼氢已不存在,但是 $-\text{NCO}$ 也大大过量而残留在材料中,其力学性能则下降。分析活泼氢与 $-\text{NCO}$ 在 M2、M3 材料中没有完全反应而都有残留的原因,可能是 MDI 与 POM 常温下都是固体颗粒,而且活泼氢与 $-\text{NCO}$ 的浓度相对于整个体系来说还是很低的,它们只有在“熔融共混挤出”过程中才能达到粘流态与 GF 发生碰撞而反应,因此活泼氢与 $-\text{NCO}$ 的反应几率很低,从而就出现了 M2、M3 材料因反应不完全而同时都残留着微量活泼氢与 $-\text{NCO}$ 的现象。

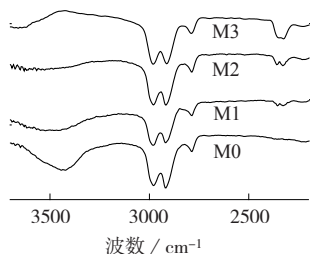


图 3 POM/GF 复合材料的 FTIR 图谱

采用 DSC 法从热分析的角度对比研究了 M0、M1、M2、M3 材料与纯 POM 树脂的结构差异^[10-11]。图 4 为 POM/GF 复合材料与纯 POM 树脂的 DSC 曲线。由图 4 可见,纯 POM 树脂的熔融峰相对较宽,同时在较低温度区还有一个比较平坦的侧肩峰,说明纯 POM 的分子量分布还是很宽的; M0 材料的熔融峰较纯 POM 变窄,且其熔融温度也下降,这是由

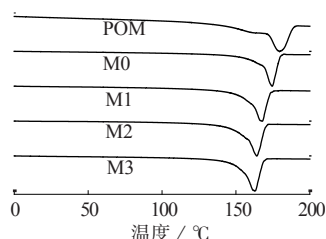
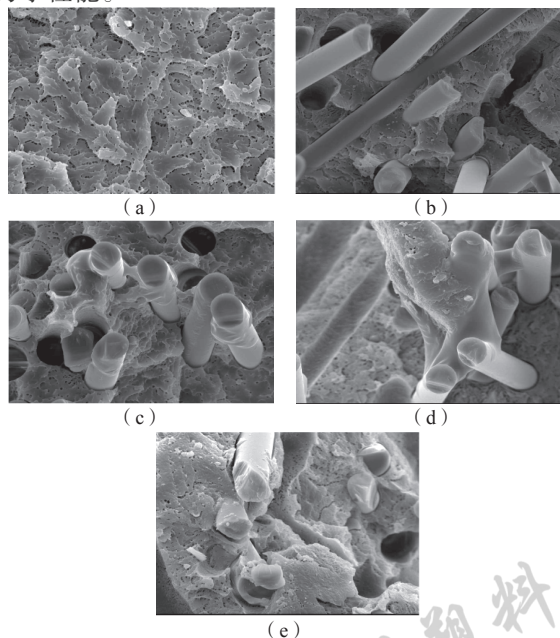


图 4 POM/GF 复合材料与纯 POM 树脂的 DSC 曲线

于加入质量分数为 25% 的 GF 后,GF 与 POM 之间的非化学键作用使体系的相容性增加,GF 在体系中的均匀分散,使得结晶 POM 的晶态结构产生缺陷或使片晶厚度下降等形态方面的原因,致使熔融温度下降; M1 材料的熔融温度继续下降,少量 MDI 的引入使 GF 与 POM 之间的化学键作用增强,从而使体系的相容性继续增加; M2 材料的熔融温度进一步下降,适量 MDI 的加入使得 GF 与 POM 间的相关活性基团基本得到充分反应,进一步使体系的相容性增加; M3 材料的熔融温度相对于 M2 已经变化很小了,这是由于此时加入的 MDI 已经过量,体系的相容性已稳定。总之,MDI 的引入对 POM/GF 复合材料的相容性起到了非常重要的促进作用,尤其当 MDI 加入量达到 POM 质量的 0.7% (M2 材料) 后,体系的相容性则基本保持不变。

通过 SEM 可直接观察各种试样冲击断口的微观形貌,能直观地反映增容剂 MDI 的引入对 GF 与 POM 间相容性的影响。图 5 为纯 POM 及 POM/GF 复合材料试样冲击断口的 SEM 照片。由图 5a 可见,纯 POM 的结晶性很强,大量的小孔表明, POM 在结晶过程中具有很强烈的收缩性^[12-13]; 而 M0 试样中由于没有添加 MDI, GF 表面比较光滑,几乎没有 POM 基体树脂的迹象,导致增强材料的断裂并不是由 GF 的断裂引起的,而是由于其界面结合得相对较弱,致使断裂从 GF 与 POM 的界面处开始,最终导致复合材料的强度相对较低,见图 5b; 在 M1、M2、M3 试样中,由于 MDI 化学键的连结作用,GF 表面不再像 M0 试样中那样光滑,而是附着了一层基体树脂,有的甚至将几根就近的 GF 连成一片,可见加入增容剂 MDI 后使 GF 与 POM 的界面结合能力大为加强,见图 5c ~ 图 5e。由于 GF 的强度高于 POM 基体,因此承载时基体先开裂,但是 GF 没有断裂,仍能承受载荷,通过更好的界面结合作用,可以将基体所承受的载荷传递给 GF,随着载荷的进一步增加,在最薄弱的 GF (受力较大或有缺陷的 GF) 开始断裂,随着载荷的不断增大,断裂 GF 相继增

多,直至材料整体断裂,这样 GF 就能充分发挥增强的作用。这表明加入的增容剂 MDI 促进了 GF 与 POM 的相容性,有效地提高了 POM/GF 复合材料的力学性能。



a—纯 POM; b—M0; c—M1; d—M2; e—M3

图 5 纯 POM 及 POM/GF 复合材料试样冲击断口的 SEM 照片

3 结语

(1) 增容剂 MDI 的加入使质量分数为 25% 的 GF 增强 POM 复合材料的力学性能显著提高,并在其添加量为 POM 质量的 0.7% (即 M2 试样) 时达到最大值。

(2) FTIR 测试表明,加入 MDI 后,能将 GF 表面的活泼氢与 POM 中的端羟基有效地连结起来,形成牢固的化学键,并在 MDI 的添加量为 POM 质量的 0.7% (即 M2 试样) 时两者反应最充分。

(3) DSC 与 SEM 测试表明,加入 MDI 后,由于化

学键的连结作用,大大促进并加强了 GF 与 POM 的相容性与界面结合能力。

参考文献

- [1] 陈程林. 聚丙烯改性技术及制品应用[J]. 玻璃纤维, 2006(3): 31-40.
- [2] 胡献国, 江龙英, 袁光成, 等. 聚甲醛自润滑材料的发展概况[J]. 高分子通报, 1997(2): 109-112.
- [3] 杜荣呢, 高小铃, 渠成, 等. 聚甲醛/纳米 CaCO_3 体系的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(3): 9-13.
- [4] 白时兵, 王琪, 夏和生, 等. 超细复合粉体改性聚甲醛的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 20(2): 213-216.
- [5] 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.
- [6] Mehrabzadeh M, Rezaie D. Impact modification of polyacetal by thermoplastic elastomer polyurethane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 2573-2582.
- [7] 徐卫兵, 朱士旺, 蔡琼英. 氢键作用对 POM/COPA 共混物结构与性能的影响[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 1994, 17(2): 120-124.
- [8] 罗毅, 肖勤莎. 聚甲醛工程塑料及其发展方向[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(2): 27-30.
- [9] 徐卫兵, 周正发, 朱士旺. POM/PU 共混物增容剂的合成与应用[J]. 塑料工业, 1995(2): 39-41.
- [10] Chiang Wenyen, Lo Mingsong. Properties of copolymer-type polyacetal/polyurethane blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 36: 1685-1700.
- [11] Pielichowski K, Leszczynska A. TG-FTIR study of the thermal degradation of polyoxymethylene (POM) / thermoplastic polyurethane (TPU) blends[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 78: 631-637.
- [12] Gao Xiaoling, Qu Cheng, Zhang Qin, et al. Brittle-ductile transition and toughening mechanism in POM/TPU/ CaCO_3 ternary composites[J]. Macromolecular Materials Engineering, 2004, 289: 41-48.
- [13] 付兴中, 王学文. 减少聚甲醛注塑制品收缩率的工艺研究[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(6): 17-19.

STUDY ON PROPERTY AND STRUCTURE OF GLASS-FIBER-REINFORCED POLYOXYMETHYLENE COMPOSITES

Zhang Zhijian, Zhang Jianzhong, Ye Fenglin, Cui Fengbo, Zhang Wanhu

(The Center of Research and Development, Jushi Group Co. Ltd., Tongxiang 314500, China)

ABSTRACT A series of glass-fiber-reinforced polyoxymethylene (POM) composites were prepared. Different approaches, including the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the differential scanning calorimetry (DSC) and the scanning electron microscopy (SEM), were used to study both the structural and the mechanical properties of the glass-fiber-reinforced POM composites. Our study focused on the relationships between the properties of the glass-fiber-reinforced POM composites and the quantities of diphenylmethane diisocyanate (MDI) being added. The results showed that the properties of glass-fiber-reinforced POM composites were greatly improved comparing to those without MDI, and the best properties were reached when the weight percent of MDI in POM was 0.7.

KEYWORDS glass-fiber, polyoxymethylene, composite, reinforce