

热经时处理对聚甲醛结晶行为的影响

于 建 刘慧璐 韩向民 胡 平 郭朝霞

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要 考察了热经时处理对聚甲醛(POM)结晶行为的影响。结果表明, 纯 POM 结晶是一个成核控制的过程, 随着热处理温度的提高或热处理时间的延长, POM 的晶核数目明显减少, 球晶尺寸和半结晶时间 $t_{1/2}$ 显著增大, 且与片晶相关的球晶显微结构上的有序性也将发生不可逆转的下降; 而热稳定剂对 POM 的结晶产生抑制作用, 并通过阻止和延缓 POM 的热分解对 POM 结晶速率变慢起到稳定的作用, 但这两种作用在某种程度上是相互制约的, 随着热处理时间的延长, 两种作用将达到平衡; POM 的分子量越小, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 增加的速度越大, 但无论 POM 分子量大或小, 其热处理条件下的结晶行为如晶核数目、球晶尺寸、半结晶时间 $t_{1/2}$ 等变化规律都反映出与纯 POM 相同的倾向。

关键词 聚甲醛 热经时 结晶行为

聚甲醛(POM)是一种具有高度结晶的工程塑料, 且由于 POM 的热稳定性较差, 容易在高温下产生不可逆的降解, 因此其在成型加工过程中必然因热的作用导致某种程度的降解而影响其结晶行为, 并最终对材料和制品的性能产生较大的影响。笔者曾采用核磁共振的方法, 在分析若干种具有代表性的共聚 POM 和均聚 POM 分子链结构特征的基础上, 考察了其分子中共单体的序列结构、热稳定性及其结晶与性能间的关系, 在揭示 POM 分子结构与性能的关系方面进行了一定的尝试^[1]。而在此则采用热经时处理的方法, 试图通过考察不同温度、不同热处理时间条件下 POM 的结晶行为, 以及分子量、热稳定剂等引起的 POM 结晶行为变化, 进一步揭示 POM 的热稳定性对其分子结构及结晶行为变化所产生影响的规律, 以期对 POM 树脂的生产和加工提供有意义的建议。

1 实验部分

1.1 样品制备

试验所采用的 1[#]和 2[#] POM 样品为日本产熔体流动速率(MFR)为 9~10 g/10 min 的共聚 POM 树脂, 其中 1[#]样品不含任何添加剂; 2[#]样品添加了热稳定剂并采用 Brabender 流变仪混炼。3[#]、4[#]和 5[#] POM 样品为日本商品化的共聚 POM, 其 MFR 分别为 2~3、9~10、27~29 g/10 min。将以上样品放在升温至 180℃的热台式偏光显微镜的热载台上, 待其熔融后压制成厚度约 10 μm 的均匀薄膜。

1.2 结晶动力学分析

将上述 5 种 POM 薄膜夹在 2 片盖玻片之间, 放入 JJY-1A 型结晶速度仪(辽宁营口测试仪器厂生

产), 并将其弹进设定在 190℃或 220℃的熔融炉中进行不同时间的热经时处理后, 在 145℃的结晶温度下测得样品的等温结晶曲线, 而后根据曲线计算出各结晶参数。

根据结晶曲线进行结晶参数计算时, 先按横坐标对应的格数在曲线上取 10~15 个点, 其中在曲线的起点和斜率较大处多取几个点。横坐标对应的时间等于记录纸格数 × 记录仪的走纸速度, 纵坐标为记录纸格数, 直接从曲线读出纵坐标为最大值一半时对应的半结晶时间 $t_{1/2}$ 。

1.3 球晶形态和结晶过程的观察

采用热台式偏光显微镜对样品进行球晶形态和结晶过程的观察。观察时将在结晶速度仪上经不同时间热经时处理的 POM 试样取出, 而后放在偏光显微镜的热载台上使其升温至 170℃熔融, 然后降温至 145℃, 观察并拍摄其动态结晶过程。

2 结果与讨论

2.1 纯 POM 在不同热经时条件下的结晶行为

由于 1[#]样品的主链由(—CH₂—O—)和少量的(—CH₂—CH₂—O—)两种链节组成, 在不含热稳定剂的条件下, 其大分子链上的(—CH₂—O—)极不稳定, 一般容易在较高的温度下发生急剧的热氧化降解, 表现为分子链断裂和链式分解^[2]。共聚 POM 的熔点一般在 165℃左右, 故笔者选取 190℃和 220℃作为处理温度对样品进行热经时处理, 之所以选取这两种温度, 主要原因是 190℃为 POM 制品注射成型时通常采用的温度, 而 220℃则为 POM 成型

温度的上限,在该温度条件下 POM 一般只有很短的稳定时间,因此研究不同热经时条件下纯 POM 结晶行为的变化,有助于揭示 POM 结晶的基本规律,以及热降解对 POM 结晶成核过程和生长过程的影响。

图 1 为在该处理条件下 POM 的半结晶时间 $t_{1/2}$ 与热经时时间的关系。从图 1 可以看出,经不同温度的热经时处理后,POM 的结晶行为发生明显的变化。在 220℃下,其半结晶时间 $t_{1/2}$ 随着热处理时间的延长而迅速增大,在后期甚至表现出加速的倾向;而在 190℃时其 $t_{1/2}$ 尽管随热处理时间的延长而增大,但相对 220℃而言变化非常小。这说明热经时处理对纯 POM 的结晶行为产生很大的影响,表现为纯 POM 的结晶速率随着热处理温度的提高及热处理时间的延长而急剧下降。

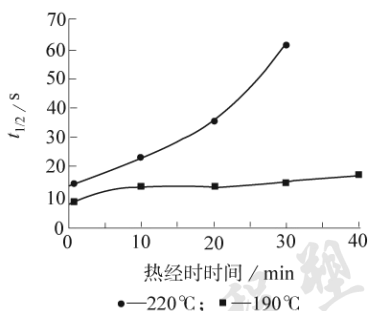
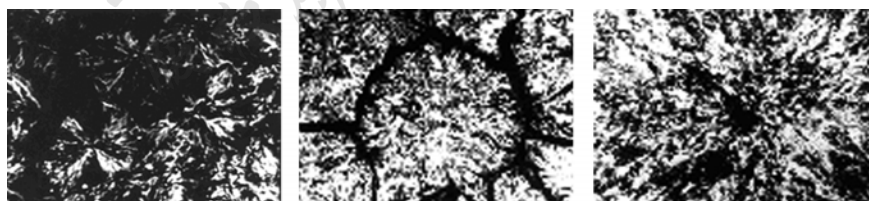


图 1 热经时处理对 1[#]纯 POM 样品 $t_{1/2}$ 的影响



(a)

(b)

(c)

a—40 s; b—10 min; c—30 min

图 2 1[#]纯 POM 样品在 220℃下经不同时间热处理后的偏光显微镜照片(×100 倍)

杂的反应,但共聚 POM 会发生分子链的断裂和脱甲醛的链式分解,而且随着热处理过程中分子量的急剧降低,最终(—CH₂—CH₂—O—)单元可以成为 POM 降解反应的终止点,导致其分子末端上(—CH₂—CH₂—O—)的相对含量增加,以及含氧末端基种类的改变。因此有理由认为,1[#]纯 POM 样品在热处理特别是高温热处理过程中所表现出来的半结晶时间 $t_{1/2}$ 的增加及晶核数目的显著减少,主要是由于 POM 大分子末端上(—CH₂—CH₂—O—)的相对含量增加及分子结构发生变化所致。

2.2 热稳定剂对 POM 结晶行为的影响

图 3 是 2[#]POM 样品在 220℃下经热经时处理后

图 2 为 1[#]纯 POM 样品在 220℃下经不同时间热处理后的偏光显微镜照片。对比图 2 a、图 2 b 和图 2 c 可以发现,在热处理时间为 40 s 的情况下,纯 POM 样品呈现较正常的结晶形态,但随着热处理时间的增加,其晶核数目明显减少,球晶尺寸显著增大,且与片晶相关的球晶显微结构上的有序性也发生不可逆转的下降,在热处理 10 min 后,甚至能观察到因结晶时的冷却过程所造成的沿球晶界面上的应力开裂现象。由此表明,POM 结晶是一个成核控制的过程,热经时处理导致的 POM 结晶速率的减慢,与体系中晶核数目减少有关,如在相同的显微镜视野中,可以清楚地观察到晶核数目急剧减少的过程,且该过程与半结晶时间 $t_{1/2}$ 随着热处理时间的变化基本吻合。

高分子的结构是决定其结晶能力的本质因素,高分子链的对称性越高、规整度越强,则分子更容易结晶。在共聚 POM 中,碳氧键比碳碳键更容易旋转,共聚 POM 的分子链在进行折叠时,更倾向于把(—CH₂—CH₂—O—)链节排斥在外,从而妨碍了整条分子链规整折叠,使得 POM 的结晶度下降,同时使结晶速率减慢^[3],而在热处理过程中,由于共聚 POM 本身是分子结构相对简单的高聚物,所发生的任何形式的热分解都不会使其产生支化或交联等复

的偏光显微镜照片。由图 3 可见,在纯 POM 中添加热稳定剂后,其结晶形态变化的基本倾向与纯 POM 相同,表现为随热经时时间的延长,样品的晶核数目减少,球晶尺寸增大,但在相同的显微镜视野中,可以观察到在 220℃较高的温度下经较长时间的热经时处理后,两种体系有着显著的差异:比如,处理 30 min 后,2[#]POM 样品球晶晶核数目的减少速度比 1[#]纯 POM 样品小得多,且其球晶依然保持着很好的有序性。这说明热稳定剂的加入不仅有效地阻止了 POM 分子的链式解聚,使其热稳定性有明显的提高,而且对 POM 的结晶行为也产生了很大的影响。从 2[#]POM 样品半结晶时间 $t_{1/2}$ 与热经时处理时间的

关系(见图 4)可以看出, 在 190℃ 和 220℃ 的温度条件下, 2[#]POM 样品的半结晶时间 $t_{1/2}$ 随热经时时间的变化规律与 1[#]纯 POM 样品(图 1)有着显著的差别, 如在热经时处理初期即处理时间在 10 min 以内时, 2[#]POM 样品的 $t_{1/2}$ 随热经时时间的延长而迅速增加, 且在较高温度下半结晶时间 $t_{1/2}$ 的增加幅度更大, 但均在约 10 min 后趋于平缓。

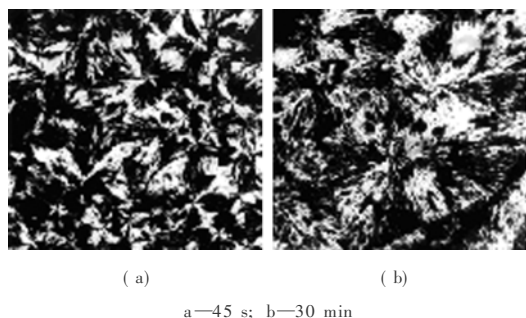


图 3 2[#]POM 样品 220℃ 下热经时处理后的偏光显微镜照片

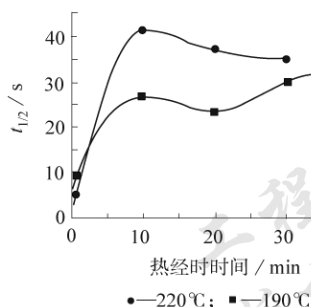


图 4 热经时处理对 2[#]POM 样品 $t_{1/2}$ 的影响

以上结果说明, 即使在添加热稳定剂的条件下, 热稳定性的好坏仍然是影响 POM 结晶行为的主要因素。比如, 与 220℃ 相比, 在 190℃ 下 2[#]POM 样品的半结晶时间 $t_{1/2}$ 变化要小得多, 这一倾向与 1[#]纯 POM 样品是相同的。但热稳定剂本身对 POM 的结晶行为有着两种不同的作用: 一是对 POM 结晶有抑制作用; 二是通过阻止和延缓 POM 的热分解, 对 POM 的结晶速率减慢起到稳定的作用。热稳定剂的这两种作用在某种程度上是相互制约的, 其中对 POM 结晶的抑制作用主要表现在热经时处理初期, 且热经时处理温度高时这种抑制作用较强。可以认为热稳定剂对 POM 结晶的抑制作用和热稳定剂与 POM 自由基或甲醛反应生成的衍生物有关^[4,5], 而 POM 自由基或甲醛是在其分解过程中产生的, 因此伴随着 POM 的热经时处理的进行, 特别是在热处理初期, 热稳定剂的抑制结晶作用比较显著, 表现为半结晶时间 $t_{1/2}$ 急剧增加, 而当这两种作用达到一定平衡后其 $t_{1/2}$ 将趋于稳定。

2.3 分子量对 POM 结晶行为的影响

采用 3 种不同分子量的商品化共聚 POM, 研究了热经时处理过程中分子量对 POM 结晶行为的影响。图 5 示出 3[#]、4[#]、5[#] 三种不同 MFR 值(即分子量不同)的 POM 样品在 190℃ 下热经时处理时各自的半结晶时间 $t_{1/2}$ 与处理时间的关系。图 5 表明, 无论 POM 样品的分子量如何, 在总体趋势上也反映出与纯 POM 相同的倾向, 即随热经时处理时间的延长, 其半结晶时间 $t_{1/2}$ 增加, 但增加速度则与样品的分子量有关, 表现为 POM 分子量越小, 其 $t_{1/2}$ 的增加速度越大。此外, 从图 5 可以看出, 当 POM 的分子量较小(如 4[#]、5[#]POM 样品)时, 其曲线的形状与图 4 基本相同, 两者的 $t_{1/2}$ 均随热经时时间的延长而在短时间内先迅速增加然后趋于平缓, 但分子量较大的 3[#]POM 样品, 其 $t_{1/2}$ 则随热经时时间的延长而在 30 min 内一直以近于线形的方式增大。笔者还利用偏光显微镜考察了热经时处理 40 s 和 30 min 后 3 种 POM 样品的形态变化, 发现随热处理时间的延长, 3 种 POM 球晶都表现为晶核数目减少, 球晶尺寸变大, 该组照片与图 3 极其相似, 考虑到文章篇幅的限制在此略去。

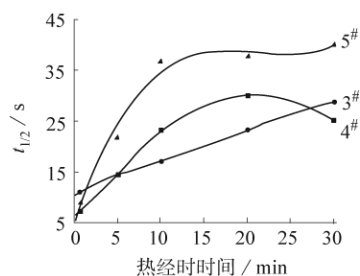


图 5 热经时处理对分子量不同的三种 POM 样品 $t_{1/2}$ 的影响

由于影响 POM 结晶行为的关键因素是热经时处理过程中其分子结构的变化, 而对于共聚 POM 而言, 已有研究表明, 无论使用哪一种共聚单体, 都可发现在分子量较小的级分中共聚单体的含量较大^[6]。因此可以认为, 分子量大的 3[#]POM 样品所表现的现象, 可能是由于其分子量较大级分的分子量足够大, 在较短时间内发生一定程度的热分解, 相对而言对其分子链规整折叠的妨碍较小, 使之在热处理初期所表现的热稳定性对 POM 结晶的抑制作用变得不明显, 致使热稳定剂对 POM 结晶的抑制作用和对结晶速率减慢起到的稳定作用难以达到平衡所致。如果热处理时间足够长, 3[#]POM 样品的 $t_{1/2}$ 则可能在 30 min 以后的某个时间开始出现平台区。

笔者研究过 POM 共单体的序列结构及其对热

稳定性和结晶行为的影响。结果证明在共聚单体含量基本相同、且在 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 单元序列长度 N_k [分布在 POM 分子链中 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 单元的平均重复次数]为 2.0 ~2.1 差别不大的情况下,共聚 POM 中的 MEM[平均重复次数为 1 的 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 占总的 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 单元的比例]含量越小,其耐热性越差,而且证明 POM 中共单体的序列结构也与其结晶速率的变化有着明确的相关关系,由分子中 MEM 含量所导致的耐热性变化与 $t_{1/2}$ 变化的规律完全一致,当共聚 POM 的耐热性越差时,其结晶速率变慢、 $t_{1/2}$ 增加^[1]。笔者还进而探讨了热稳定剂、分子量等因素对共聚 POM 结晶行为的影响。结果表明,POM 的热稳定性是影响其结晶行为的最重要因素,尽管热稳定剂的使用可以使 POM 的热稳定性得到很好的改善,但只能延缓而不可能阻止其热分解的进行,因此无论加入热稳定剂或提高 POM 的分子量都将无法改变 POM 随热处理时间的延长或处理温度的提高而产生的结晶速率减慢、晶核数目减少和球晶增大的倾向。

3 结论

(1) POM 结晶是一个成核控制的过程,随着热处理温度的提高或热处理时间的延长,POM 的晶核数目明显减少,球晶尺寸和半结晶时间 $t_{1/2}$ 均显著增大,且与片晶相关的球晶显微结构上的有序性也发

生不可逆转的下降,而其结晶行为的变化本质上是由热分解引起 POM 大分子末端上 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 的相对含量增加所致。

(2) 热稳定剂对 POM 的结晶行为有着两种不同的作用,即对 POM 结晶的抑制作用和对 POM 结晶速率变化的稳定作用,但热稳定剂的这两种作用在某种程度上是相互制约的,随着热处理时间的延长,两种作用将达到平衡。

(3) POM 的分子量对其结晶行为有较大的影响,表现为 POM 的分子量越小,半结晶时间 $t_{1/2}$ 的增加速度越大,但在总体上无论 POM 分子量大或小,其热处理条件下的结晶行为如晶核数目、球晶尺寸、半结晶时间 $t_{1/2}$ 等变化规律都反映出与纯 POM 相同的倾向。

参考文献

- 1 于建,刘慧璐,韩向民,等. POM 共聚单元的序列结构及其对热稳定性和结晶行为的影响. 工程塑料应用,2004,32(6):46
- 2 于建. 聚甲醛的耐热稳定化研究. 工程塑料应用,2001,29(4):28
- 3 刘慧璐. 聚甲醛的纳米复合及结晶性能研究:[硕士论文]. 北京:清华大学,2004.
- 4 于建. 各种添加剂及其相互作用对聚甲醛树脂耐候性的影响. 中国化学会全国高分子学术论文集. 广州:中国化学会,1995.
- 5 于建. POMの耐热性、耐候性に及す各种添加剂の影響. MGC 研究报告. 日本三菱瓦斯化学公司,1992.84
- 6 Toshio Ogawa. Fractionation and characterization of polyacetal copolymers by column elution method. Journal of Applied Polymer Science, 1990,40:1519

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POM

Yu Jian, Liu Huilu, Han Xiangmin, Hu Ping, Guo Zhaoxia

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT The influence of heat treatment on the crystallization behavior of polyoxymethylene (POM) was investigated. The results showed that the crystallization of pure POM was found to be a process dominated by nucleation. The quantity of crystal nucleus clearly lessened, whereas the spherulite dimension and half crystallization time $t_{1/2}$ markedly increased, and the ordered state of the spherulite microstructure corresponding to the lamellar crystal irreversibly decreased, with the increase of temperature or time during the heat treatment. Besides, the addition of thermal stabilizer restrained the crystallization of POM, together with leveling off the decreasing tendency of crystallization rate by preventing and retarding the thermal decomposition of POM; these two functions restricted each other to certain extent and achieved equilibrium as the heat treatment time increased. POM with lower molecular weight manifested more rapidly increasing of half crystallization time $t_{1/2}$ during the heat treatment process. However, the crystallization behavior (e. g. crystal nucleus quantity, spherulite dimension, $t_{1/2}$, etc.) all reflected the same changing tendency as those of pure POM under the condition of heat treatment whether POM had high or low molecular weight.

KEYWORDS polyoxymethylene, heat treatment, crystallization behavior

龙新化工 PMMA 产品领风骚

黑龙江龙新化工有限公司深入开展技术创新,提高产品竞争力,先后自主研发了抗冲击聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)特种板等具有自主知识产权的新产品,在激烈的市场竞争中

占有一席之地,成为我国有机玻璃业的知名品牌,产品出口美、日、韩、泰等国家。该公司还同高等院校和科研院所协作,先后研发出改性 PMMA 等 15 种新产品,其中“PMMA 改性能研究”已被列入国家火炬计划。(冰毅)