

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.022

通用级和纺丝级聚甲醛对比分析

乃国星¹,张彩霞²,孙亚楠²,方伟²,袁炜²,金政伟²,许瑞³,冯金³,周涛³

(1. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司甲醇分公司,银川 750411; 2. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤炭化学工业
技术研究院,银川 750411; 3. 高分子材料工程国家重点实验室,四川大学高分子研究所,成都 610065)

摘要: 主要研究了纺丝级聚甲醛(POM)(MC90-F)与通用级 POM(MC90)在热稳定性、结晶性能等方面的差异性。通过偏光显微镜、热重分析、差示扫描量热仪、表面醛和不稳定端基含量等测试方法,综合分析发现,MC90-F 相比 MC90 具有更加优异的热稳定性,其表面醛含量和不稳定端基含量均低于 MC90;MC90-F 的结晶速度明显低于 MC90,因此 MC90-F 纤维可进行高倍牵伸,实现高强聚甲醛纤维的制备,并应用于土工建材领域。

关键词: 聚甲醛;纤维;纺丝级;加工性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0120-04

Comparative Analysis of General and Spinning POM

Nai Guoxing¹, Zhang Caixia², Sun Yanan², Fang Wei², Yuan Wei², Jin Zhengwei², Xu Rui³, Feng Jin³, Zhou Tao³

(1. Coal To Methanol Branch, China Energy Group Ningxia Coal Industry Co. Ltd., Yinchuan 750411, China;

2. Institute of Coal Chemical Industry Technology, China Energy Group Ningxia Coal Industry Co. Ltd., Yinchuan 750411, China;

3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : The differences between spinning grade polyformaldehyde (MC90-F) and general grade polyformaldehyde (MC90) in thermal stability, crystallization properties and other aspects were studied. By means of polarizing microscope, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, surface aldehyde and unstable end group content, it is found that MC90-F had better thermal stability than MC90, and the surface aldehyde content and unstable end group content are lower than MC90. The crystallization rate of MC90-F is obviously lower than that of MC90, so MC90-F fiber can carry out high draft, realize the preparation of high strength polyformaldehyde fiber, and be used in the field of geo-building materials.

Keywords : polyformaldehyde ; fiber ; spinning ; processability

在合成纤维领域,聚甲醛(POM)可以通过熔融纺丝等工艺制成新型纤维,因高强度和良好的耐碱性等优异特性,其产品逐渐渗透到土工建材领域^[1-4]。然而普通 POM 产品热稳定性较差,在纺丝时易分解出甲醛、甲酸等小分子,且存在结晶度高、球晶较大等问题,导致纺丝时牵伸困难;制备得到的纤维力学性能较差,缺陷较多,难以实现高强高模化^[4-7]。因此,笔者通过调整 POM 分子结构及添加多种专用助剂方法开发出纺丝级 POM(MC90-F),制备出了高强高模 POM 纤维。

目前,在制备高分子纤维方面已经开发了多种

纺丝技术,即超倍拉伸法、溶液纺丝法、静电纺丝法、熔融纺丝法等^[8-10],对 POM 来说,普遍采用的是熔融纺丝法。普通 POM(MC90)结晶速率快、热稳定性差、断丝率高,制备的纤维缺陷较多,不利于对纤维进行高倍牵伸,难以实现高强高模 POM 纤维的制备^[11-13];而纺丝级 POM(MC90-F)表现出了良好的可纺性和高强度、高模量特性。故笔者通过偏光显微镜、差示扫描量热(DSC)仪、热重(TG)分析仪等设备,对比测试了 MC90 和 MC90-F 的甲醛释放量、热稳定性、结晶性能,揭示了热稳定性好和结晶速率低是提高 POM 纤维性能的核心技术。

基金项目: 宁夏煤制油与煤化工技术研发团队项目

通信作者: 张彩霞,高级工程师,主要从事尼龙 66 及聚甲醛产品研发工作

收稿日期: 2021-07-18

引用格式: 乃国星,张彩霞,孙亚楠,等. 通用级和纺丝级聚甲醛对比分析[J]. 工程塑料应用,2021,49(10): 120-123.

Nai Guoxing, Zhang Caixia, Sun Yanan, et al. Comparative analysis of general and spinning POM[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 120-123.

1 实验部分

1.1 原材料

POM (纺丝级): MC90-F, 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司;

POM (通用级): MC90, 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司;

乙酰丙酮、乙酸铵、冰乙酸: 试剂级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲醛溶液: 试剂级, 永华化学科技(江苏)股份有限公司。

1.2 仪器及设备

高温加热台: LTS350 型, 英国林克曼公司;

DSC 仪: Q200 型, 上海莱睿科学仪器有限公司;

TG 分析仪: TGA2 型, 瑞士 METTLER TOL-EDO 公司;

偏光显微镜: DMLP 型, 德国徕卡微系统公司;

紫外分光光度计: 756CRT 型, 成都纽斯特检测技术有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 上海力辰邦西仪器科技有限公司;

数显恒温水浴锅: HH-1 型, 金坛市亿能实验仪器厂;

万能材料试验机: 5966 型, 美国 INSTRON 公司;

冲击试验机: 9050 型, 意大利 CEAST 公司。

1.3 测试与表征

(1) 偏光显微测试。

采用偏光显微镜观察 POM 的球晶状态。将极少量的 POM 置于载玻片上, 并盖上盖玻片后, 在加热台上加热。这个过程分为两段: 以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 190°C , 并恒温 5 min ; 以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率将温度降至 170°C , 然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至 140°C 。最后利用偏光显微镜观察 POM 的球晶大小。

(2) DSC 测试。

在 N_2 氛围下, 常温升至 200°C 且恒温保持 3 min , 然后从 200°C 降至 150°C 且恒温, 测量 POM 的恒温结晶性能。

(3) TG 测试。

利用 TG 分析仪测量 POM 的质量保持率。在空气氛围下, 从常温升至 230°C , 随后温度保持恒定 60 min 。选择 POM 质量分解 5% 时所需的时间作

为评价指标。

(4) 表面甲醛测试。

将 POM 在氮气氛围、 100°C 下加热 60 min , 对产生的甲醛气体进行定量吸收, 通过测定定量溶液中甲醛的含量来评价 POM 的表面甲醛含量。

(5) 不稳定端基测试。

将 POM 在氮气氛围、 200°C 下加热 50 min , 对产生的甲醛气体进行定量吸收, 通过测定定量溶液中甲醛的含量来评价 POM 的不稳定端基含量。

(6) 力学性能测试。

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 测试, 测试两种 POM 的拉伸强度、标称断裂拉伸应变等。实验条件为 $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $[(50 \pm 10)\%]$, 拉伸速率为 $50\text{ mm}/\text{min}$, 对标准试样沿纵轴方向施加静态拉伸负荷, 直到试样被拉断为止^[14]。

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试, 对比分析两种 POM 的弯曲强度和弯曲弹性模量, 测试速度为 $2\text{ mm}/\text{min}$ 。

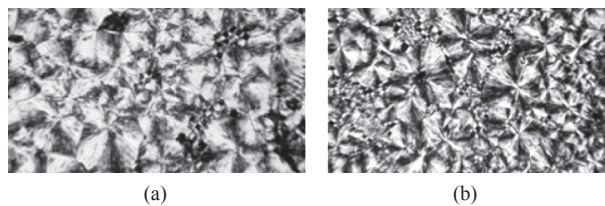
冲击性能按照 GB/T 1043.1-2008 测试。无缺口冲击强度测试时的冲击速度为 3.8 m/s , 7.5 J 摆锤。简支梁缺口冲击强度测试时采用 2 mm 的 A 型缺口, 1 J 摆锤, 冲击速度为 2.9 m/s 。

2 结果与讨论

2.1 POM 的结晶性能

分子链的对称性和规整性决定了聚合物的结晶性能, POM 的分子结构对称, 排列规整, 因此 POM 易结晶, 且结晶度一般在 80% 以上。在冷却结晶过程中, 熔融态 POM 以最初的晶核为初始点, 在各个方向以相同的速度生长, 最终生成了圆球状的球晶。一般来说, 球晶越大, POM 具有越高的强度和刚性, 但冲击性能较差。

图 1 显示了通用级和纺丝级两种 POM 的偏光显微镜照片。可以看到, 在相同的观察模式和放大倍数下, MC90 的球晶尺寸为 $120.0\text{ }\mu\text{m}$, MC90-F 的球晶尺寸为 $103\text{ }\mu\text{m}$, 且 MC90-F 相比 MC90 有较多的细小球晶。



a—MC90 ; b—MC90-F

图 1 两种 POM 的偏光显微镜照片

图2显示了两种POM的DSC升温曲线。MC90-F的吸热熔融起始温度为127.4℃,终止温度为186.1℃,熔点(峰值)为169.2℃;而MC90的吸热熔融起始温度为127.7℃,终止温度为192.8℃,熔点(峰值)为173.5℃。因此MC90-F的熔融温度低于MC90。

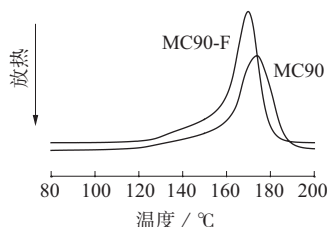


图2 两种POM的熔融过程曲线

图3是MC90和MC90-F两种POM在150℃下的恒温结晶放热曲线。可以看到,MC90率先结晶,并且结晶时间明显小于MC90-F,即MC90的结晶速度大于MC90-F;从热焓变化的角度考虑,MC90放出的结晶焓明显高于MC90-F,即MC90的结晶完善程度大于MC90-F。因此,纺丝级MC90-F的结晶速度明显低于通用MC90,成功地解决了通用MC90结晶速度过快的问

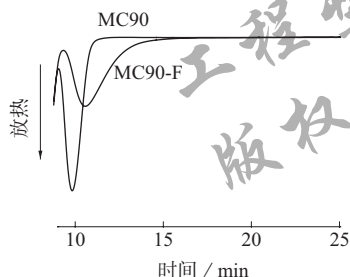


图3 两种POM的等温结晶过程曲线

2.2 POM的热稳定性

图4为MC90和MC90-F两种POM的TG曲线。在恒定温度,氮气氛围(气体流量相同)下,MC90的质量保持率达到95%时所需要的时间为30.7 min;而MC90-F的质量保持率达到95%时所需要的时间为39.4 min。因此,MC90-F比MC90具有更加优异的热稳定性。

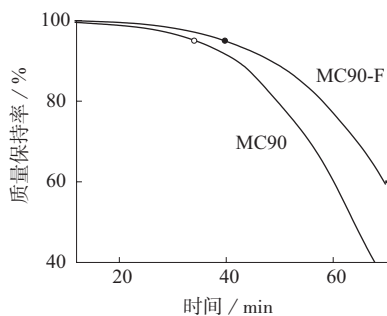


图4 两种POM的TG曲线

2.3 甲醛释放量和不稳定端基含量

POM基体存在不稳定的端基和游离的甲醛,在加工过程(纺丝、注塑等)中不稳定端基很容易发生分解,游离的甲醛容易被氧化成甲酸,而甲酸又会促进POM继续分解,造成分子链发生断链^[15]。两种POM的表面醛含量和不稳定端基含量见表1和表2。由测试结果可知,MC90-F的表面醛含量和不稳定端基含量均低于MC90。

表1 两种POM的表面甲醛含量

样品	表面甲醛含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
MC90	54.9
MC90-F	48.7

表2 两种POM的不稳定端基含量

样品	不稳定端基含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
MC90	948.6
MC90-F	831.8

2.4 两种POM的力学性能

(1) 拉伸性能。

表3列出了MC90和MC90-F的拉伸测试数据。可以看出,MC90-F的拉伸强度明显低于MC90,而标称断裂拉伸应变高于MC90,表征MC90-F的韧性优于MC90。

表3 两种POM的拉伸性能

样品	拉伸强度 / MPa	标称断裂拉伸应变 / %
MC90	62.3	32
MC90-F	57.0	43

(2) 弯曲性能。

表4列出了MC90和MC90-F的弯曲性能测试数据。纺丝级MC90-F的弯曲强度和弯曲弹性模量都明显低于普通MC90,说明MC90-F的强度和刚性低于MC90。

表4 两种POM的弯曲性能

样品	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa
MC90	82.1	2480
MC90-F	72.3	2050

(3) 冲击性能。

表5列出了MC90和MC90-F的简支梁冲击强度。实验表明纺丝级POM MC90-F的冲击强度大于MC90,即MC90-F具有更好的韧性,而MC90较脆。

表5 两种POM的冲击性能

样品	无缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
MC90	不破坏	6.4
MC90-F	不破坏	7.2

3 结论

(1) 偏光显微镜测试发现,MC90-F的球晶尺寸小于MC90,并且比MC90有较多的细小球晶,导致

MC90-F 的拉伸和弯曲性能均低于 MC90,冲击性能优于 MC90。

(2) TG 测试发现,纺丝级 MC90-F 相比 MC90 具有更加优异的热稳定性,其表面醛含量和不稳定端基含量均低于 MC90。并且 DSC 测试发现,MC90-F 的熔融温度低于 MC90,纺丝级 MC90-F 的结晶速度明显低于通用 MC90,因此 MC90-F 纤维可进行高倍牵伸,实现高强 POM 纤维的制备。

参考文献

- [1] 阳知乾,徐德根,叶光斗,等.聚甲醛纤维的产业化开发[J].合成纤维工业,2016,39(5):6-8.
Yang Zhiqian, Xu Degen, Ye Guangdou, et al. China synthetic fiber industry[J]. Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(5):6-8.
- [2] 李相明,覃俊,何勇,等.高性能聚甲醛纤维的研究进展与应用[J].合成纤维,2008,37(12):5-9.
Li Xiangming, Qin Jun, He Yong, et al. The research and application of polyoxymethylene fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2008, 37(12):5-9.
- [3] 李满枝.国内聚甲醛纤维研究进展与应用展望[J].天津化工,2021,35(2):17-18.
Li Manzhi. Research progress and application prospect of POM fiber in China[J]. Tianjin Chemical Industry, 2021, 35(2):17-18.
- [4] 于建.聚甲醛的耐热稳定化研究[J].工程塑料应用,2001,29(4):28-30.
Yu Jian. Study on thermal stability of polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(4):28-30.
- [5] 王治泉.聚甲醛热稳定性能的研究[J].化工管理,2014(35):64-66.
Wang Zhiquan. Study on the thermal stability of polyoxymethylene[J]. Chemical Enterprise Management, 2014(35):64-66.
- [6] 张彩霞,孙亚楠,方伟,等.聚甲醛纺丝工艺进展及产品应用研究[J].合成材料老化与应用,2020,49(1):117-119.
Zhang Caixia, Sun Yanan, Fang Wei, et al. Spinning process progress and product application of POM[J]. Synthetic materials Aging and Application, 2020, 49(1):117-119.
- [7] 王亚涛.聚甲醛的改性、加工及应用研究[D].北京:北京化工大学,2017.
Wang Yatao. Study on the modification, processing application of polyoxymethylene[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [8] 叶长青,杨青芳.树脂基复合材料成型工艺的发展[J].粘接,2009,30(5):66-70.
Ye Changqing, Yang Qingfang. Development of molding technology of resin matrix composites[J]. Adhesion, 2009, 30(5):66-70.
- [9] 王亚涛,武德珍.熔融静电纺丝技术制备聚甲醛纤维[J].合成纤维,2016,45(11):25-28.
Wang Yatao, Wu Dezhen. Preparation of polyoxymethylene fibers via melt electrospinning technology[J]. Synthetic Fiber in China, 2016, 45(11):25-28.
- [10] 王焕莲,兰建武,刘波,等.聚甲醛的熔融纺丝温度[J].合成纤维,2009,38(4):34-37.
Wang Huanlian, Lan Jianwu, Liu Bo, et al. Melt spinning temperature of POM[J]. Synthetic Fiber in China, 2009, 38(4):34-37.
- [11] 尚娇娇,兰建武,陈胜,等.聚甲醛流变性能及其纺丝性研究[J].化工新型材料,2013,41(4):126-128.
Shang Jiaojiao, Lan Jianwu, Chen Sheng, et al. Study on rheological behavior and spinning property of polyformaldehyde[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(4):126-128.
- [12] 陈丽萍.聚甲醛纤维的合成与制备[J].合成纤维,2016,45(3):22-25.
Chen Liping. Synthesis and preparation of polyoxymethylene fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2016, 45(3):22-25.
- [13] 李建华,杨胜林,汪晓东.聚甲醛纤维的一步法制备及其性能研究[J].合成纤维,2019,48(9):12-16.
Li Jianhua, Yang Shenglin, Wang Xiaodong. Preparation and properties of polyoxymethylene fiber by one step method[J]. Synthetic Fiber in China, 2019, 48(9):12-16.
- [14] 徐德根,阳知乾,刘建忠.聚甲醛纤维的耐老化性能研究[J].合成纤维工业,2017,40(1):33-35.
Xu Degen, Yang Zhiqian, Liu Jianzhong. Aging resistance of POM fiber[J]. Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(1):33-35.
- [15] 文珍稀,叶敏,彭刚,等.聚甲醛纤维的制备及其力学性能研究[J].合成纤维,2011,40(1):25-27.
Wen Zhenxi, Ye Min, Peng Gang, et al. Preparation and mechanical properties of POM fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2011, 40(1):25-27.