

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.023

高韧耐候改性聚甲醛性能研究

谢云峰,殷利敬,薛军亮

(唐山中浩化工有限公司,河北唐山 063611)

摘要: 将热塑性聚氨酯(TPU)、抗氧化剂、紫外光吸收剂、光稳定剂、甲醛吸收剂、润滑剂、晶核剂等助剂与聚甲醛(POM)进行共混制备了高韧耐候改性POM,分析了紫外光老化实验后POM的力学性能变化、光稳定性以及色差等。研究表明,经1000 h紫外光老化后,高韧耐候改性POM的力学性能、光稳定性及色差得到明显改善。其中拉伸强度、弯曲强度、拉伸弹性模量保持率较好,分别达到106.9%,109.1%,106.6%;缺口冲击强度及断裂伸长率保持率明显提高,分别达到75.0%和104.5%;质量损失为-0.068%,光稳定性较好;灰卡评级为4-5,色差基本没有变化,韧性和耐候性能都达到了预期效果。

关键词: 聚甲醛;增韧;耐候;改性;老化

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0119-04

Study on Properties of High Toughness and Weather Resistance Modified POM

Xie Yunfeng, Yin Lijing, Xue Junliang

(Tangshan Zhonghao Chemical Co., Ltd., Tangshan 063611, China)

Abstract: The additive of thermoplastic polyurethane (TPU), antioxidant, UV absorber, photostabilizer, formaldehyde absorbent, nucleate agent and lubricant were blended with polyoxymethylene (POM) to prepare high toughness and weather resistance modified POM. The changes of mechanical properties, photostabilizer and chromatic aberration of POM after UV aging experiment are analyzed. The results have shown that after 1000 hours of UV aging, the mechanical properties, photostability and chromatic aberration of the high-toughness and weather-resistant modified POM have been significantly improved, and the retention rates of tensile strength, bending strength and tensile modulus were 106.9%, 109.1%, 106.6%, respectively. The notched impact strength and elongation at break have been significantly improved, with the retention rates reached 75.0% and 104.5%, respectively. The mass loss was -0.068%, and the light stability was preferably. Grey card rating was 4-5, that the color difference was basically unchanged. The toughness and weather resistance of the modified POM have reached the expected results.

Keywords: polyoxymethylene; toughening; weather-resistant; modification; aging

聚甲醛(POM)是一种性能优良的工程塑料,有“夺钢”、“超钢”之称^[1]。由于POM分子链结构规整,没有支链,C—O键的键长小于C—C键,POM沿分子链方向原子密度较大,因此POM具有极高强度和刚性,优异自润滑和耐磨性、良好抗蠕变性、耐疲劳以及尺寸稳定性等性能,被广泛应用于电子电器、机械、仪表、日用轻工、汽车、建材、农业等领域^[2-4]。虽然POM综合性能优异,但其光稳定性和热稳定性较差,特别是耐紫外老化性能差,致使材料力学性能下降,限制了POM在某些领域的应用^[5-6]。

POM分子链上两个相邻的氧原子对亚甲基氢原子有较强的活化作用,导致POM在熔融加工过程中有明显的解聚倾向,大分子极易断链,发生连续的脱甲醛降解反应,分解产生的甲醛进一步氧化生成的甲酸又将加速脱甲醛反应,导致POM热稳定性较差^[7]。POM的光降解使分子链上有羟基和羰基生成,随着羰基浓度的增加,POM吸收紫外光的能力增强,引发更多链断裂,从而降低POM的耐候性能^[2]。

王亚涛等^[8-13]对POM进行耐候改性,但改性

通信作者: 殷利敬,高级工程师,主要从事工程塑料的研究与开发工作 E-mail: lijyin2010@163.com

收稿日期: 2021-02-02

引用格式: 谢云峰,殷利敬,薛军亮. 高韧耐候改性聚甲醛性能研究[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 119-122.

Xie Yunfeng, Yin Lijing, Xue Junliang. Study on properties of high toughness and weather resistance modified POM[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 119-122.

后的 POM 缺口冲击强度仍有大幅度降低。因此,在提高 POM 耐候性能的同时,进一步改善 POM 力学性能具有重要意义。笔者通过把热塑性聚氨酯(TPU)、抗氧剂、紫外光吸收剂、光稳定剂、甲醛吸收剂、润滑剂、晶核剂等助剂进行复配,制备出高韧耐候改性 POM,考察了改性后 POM 经紫外光老化后的力学性能、光稳定性及色差变化情况。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM : M90,工业级,唐山中浩化工有限公司;

TPU : ES-80A11000,工业级,BASF 公司;

抗氧剂 (245)、紫外光吸收剂 (UV234)、光稳定剂 (UV622) : 工业级,天津利安隆化工有限公司;

三聚氰胺 (MC) : 工业级,苏州启鼎化工公司;

EBS : 工业级,天津市天大化工实验厂;

晶核剂: u-10,工业级,日本宝理株式会社。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-30 型,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: Victory 80 型,奥地利恩格尔注塑机有限公司;

电子万能材料试验机: H10K-S 型,美国英斯特朗试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJF-5.5 型,美国英斯特朗试验设备有限公司;

氙灯人工气候老化试验箱: Ci5000 L3021 型,美国 ATLAS 公司;

高速混合机: GH-10DQ 型,北京塑料机械厂。

1.3 试样制备

按照表 1 准确称量各物料,放入高速混合机中,混合 5 min,取出备用。将混合好的物料加入预先加热的双螺杆挤出机中熔融挤出并造粒,粒料在 80℃ 真空干燥 4 h 后进行注射成型。双螺杆挤出机的主机频率为 120 r/min,喂料机进料量为 18 kg/h,挤出温度范围为 170~190℃。

表 1 高韧耐候改性 POM 原料组成及配比

试样 编号	POM	TPU	抗氧 剂 245	UV- 234	UV- 622	MC	EBS	u-10
1 [#]	100	-	-	-	-	-	-	-
2 [#]	90	10	-	-	-	-	-	-
3 [#]	88.4	10	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3

注塑机参数设置: 射嘴温度 185℃, 四段温度分别为 175, 175, 185, 185℃, 射出压力 130 MPa, 射出时间 5 s, 冷却时间 20 s, 保压分两段, 第一段压力 70 MPa, 时间 2 s, 第二段压力 60 MPa, 时间

15 s, 模温 70℃。将所制样条放入氙灯人工气候老化试验箱, 测试经紫外光照射 0, 500, 1 000 h 后的力学性能、光稳定性及色度变化。检测环境温度为 (23±2)℃, 相对湿度为 (55±5)%。

1.4 性能表征

按照 GB/T1040.2-2006 测试标准进行拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率测试;

按照 GB/T9341-2008 测试标准进行弯曲强度测试;

按照 GB/T1843-2008 测试标准进行冲击强度测试, V 型缺口。

2 结果与讨论

2.1 紫外光老化实验前后 POM 及改性 POM 力学性能分析

POM 是一种高度结晶的线型高分子聚合物, 受紫外光照射后, —C—O—键断裂生成自由基, 从而引发一系列连锁降解反应, 进而影响 POM 的整体性能。通过研究氙灯老化前后 POM 及改性 POM 的力学性能, 以期获得 TPU、抗氧剂、紫外光吸收剂、光稳定剂、甲醛吸收剂、润滑剂、晶核剂等助剂协同作用, 得到增韧、抗光老化的高韧耐候改性 POM。表 2 为紫外光老化对 POM 及改性 POM 拉伸强度的影响。

表 2 紫外光老化对 POM 及改性 POM 拉伸强度的影响

样品	氙灯老化时间 0 h/MPa	氙灯老化 500 h		氙灯老化 1 000 h	
		测试值 / MPa	保持率 / %	测试值 / MPa	保持率 / %
1 [#]	61.1	50.4	82.5	41.7	68.2
2 [#]	49.6	42.3	85.3	35.4	71.4
3 [#]	49.4	51.7	104.7	52.8	106.9

由表 2 可知, 与紫外光老化前相比, 1[#] 样品经紫外光照射后, 拉伸强度有所降低, 老化时间 500 h 时保持率为 82.5%, 1000 h 时保持率为 68.2%, 拉伸强度保持率降低较为明显。2[#] 样品经紫外光照射后, 拉伸强度保持率同样有下降趋势, 与 1[#] 样品相比, 下降趋势减缓。3[#] 样品经紫外光老化, 老化时间为 500 h 时, 拉伸强度保持率为 104.7%, 这可能是由于 POM 作为结晶聚合物, 其内部存在内应力和结晶缺陷, 在 500 h 老化时间内, 该内应力及结晶缺陷得到有效消除, 因而拉伸强度保持率增加。当老化时间为 1 000 h 时, 3[#] 样品的拉伸强度保持率达到 106.9%, 说明样品中的抗氧剂、紫外线吸收剂以及光稳定剂等能有效屏蔽紫外线对 POM 结构的影响, 达到提高 POM 耐候性的目的。表 3 为紫外光老化对 POM 及改性 POM 弯曲强度的影响。

表3 紫外光老化对 POM 及改性 POM 弯曲强度的影响

样品	氙灯老化 时间 0 h / MPa	氙灯老化 500 h		氙灯老化 1000 h	
		测试值 / MPa	保持率 / %	测试值 / MPa	保持率 / %
1 [#]	80.4	63.2	78.6	53.1	66.0
2 [#]	63.5	60.7	95.5	61.8	97.3
3 [#]	62.4	66.4	106.4	68.1	109.1

根据表3可以得出,1[#]样品经紫外光照射后,弯曲强度保持率降低较为明显;2[#]样品老化前后弯曲强度保持率略有下降;3[#]样品经紫外光照射后,弯曲强度保持率明显升高,在老化1000 h时保持率升高至109.1%,说明添加抗氧化剂、紫外线吸收剂等助剂改性后的POM弯曲强度保持率明显优于未添加抗氧化剂等助剂的POM材料。表4为紫外光老化对POM及改性POM拉伸弹性模量的影响。

表4 紫外光老化对 POM 及改性 POM 拉伸弹性模量影响

样品	氙灯老化 时间 0 h / MPa	氙灯老化 500 h		氙灯老化 1000 h	
		测试值 / MPa	保持率 / %	测试值 / MPa	保持率 / %
1 [#]	2 443	1 568	64.2	1 988	81.4
2 [#]	1 744	1 216	69.7	1 438	82.5
3 [#]	1 776	1 827	102.9	1 894	106.6

从表4可以看出,1[#]和2[#]样品经紫外光老化后,拉伸弹性模量保持率先降后升,这是由于在老化500 h时,POM降解过程还没有完全结束,老化降解对材料的影响比较大,导致拉伸模量保持率降低;在紫外光老化1000 h时,POM重结晶及内应力的消除使拉伸模量有所上升。3[#]样品经500 h和1000 h紫外光照射老化后,拉伸模量保持率为102.9%和106.6%,力学性能保持较好。表5为紫外光老化对POM及改性POM缺口冲击强度影响。

表5 紫外光老化对 POM 及改性 POM 缺口冲击强度影响

样品	氙灯老化 时间 0 h / (kJ·m ⁻²)	氙灯老化 500 h		氙灯老化 1000 h	
		测试值 / (kJ·m ⁻²)	保持率 / %	测试值 / (kJ·m ⁻²)	保持率 / %
1 [#]	6.5	2.3	35.4	1.8	27.7
2 [#]	13	6.6	50.8	6.1	46.9
3 [#]	12.4	9.7	78.2	9.3	75.0

由表5可知,所有POM样品的缺口冲击强度保持率都随老化时间的延长而逐渐降低。这是由于POM对缺口敏感,紫外光照射老化使POM表面出现不可逆的物理缺陷,具体体现为POM缺口冲击强度与断裂伸长率的降低,POM材料表面经紫外光强烈照射后已形成一层脆性表层,会影响材料的韧性。2[#]样品经TPU改性后,缺口冲击强度得到一定提升,这是由于TPU粒子在POM基体中作为应力集中点,引起两者之间的银纹化效应和界面脱粘

作用,在POM材料受到外界冲击时吸收大量冲击能,达到增韧的目的。同理,3[#]样品经增韧耐候改性后,缺口冲击强度保持率得到明显改善,在500 h和1000 h紫外光老化后保持率分别达到78.2%和75.0%。表6为紫外光老化对POM及改性POM断裂伸长率的影响。

表6 紫外光老化对 POM 及改性 POM 断裂伸长率的影响 %

样品	氙灯老化时 间 0 h	氙灯老化 500 h		氙灯老化 1000 h	
		测试值	保持率	测试值	保持率
1 [#]	58	18.9	32.6	24.6	42.4
2 [#]	87	50.2	57.7	54.6	62.9
3 [#]	84	85	101.2	88	104.5

由表6可知,1[#]样品经紫外光老化后断裂伸长率和保持率均大幅度降低;2[#]样品与1[#]样品相比,断裂伸长率保持率稍好。3[#]样品的断裂伸长率在老化时间为500 h和1000 h时分别达到101.2%和104.5%,韧性和耐候性能良好,能够达到预期效果。

2.2 紫外光老化实验前后 POM 及改性 POM 质量损失及色差

表7给出了POM及改性POM样品紫外光老化实验前后的质量损失及灰卡评级测试结果。

表7 紫外光老化前后 POM 及改性 POM 质量损失及颜色等级

样品	质量损失 / %		灰卡评级 / 级	
	氙灯老化 500 h	氙灯老化 1000 h	氙灯老化 500 h	氙灯老化 1000 h
1 [#]	0.056	0.087	4-5	4
2 [#]	0.034	0.051	4-5	4
3 [#]	-0.063	-0.068	4-5	4-5

注:灰卡评级:5级—样品完全没变色;1级—样品完全变色。

由表7可知,1[#]样品经紫外光老化时间为500,1000 h时,质量损失分别为0.056%,0.087%,这是由于在紫外光老化过程中POM分子链发生脱甲醛降解反应,产生的甲醛以及由甲醛氧化生成的甲酸进一步促使POM分解,使POM产生质量损失。2[#]样品同样有质量损失,与1[#]样品相比,质量损失稍弱。3[#]样品理论上应有质量损失,但测试结果显示质量略有增加,这是因为在模拟自然环境条件下,老化箱内存在少量水分,POM由于吸收少量水分而抵消了其质量损失^[12]。3[#]样品质量损失要小于其它两个样品,说明稳定性优于1[#]和2[#]样品。

POM经紫外光老化后会产生大量的活性自由基,并引发一系列老化反应,从而产生共轭生色基团,致使材料老化前后产生色差。由表7可知,1[#]样品在1000 h紫外光老化后,样品灰卡评级为4,色牢度基本没有变化,但实验后1[#]样品表面呈白斑化现象。2[#]样品由于添加了TPU而有轻微变色,

这是因为 TPU 经紫外光照射后吸收波长为 290 ~ 400 nm 的紫外光,发生 Fries 重排反应^[14],重排产物吸收更长波长的紫外光,生成具有醌-酰亚胺结构的生色反应基团^[15],但由于 2[#]样品中 TPU 的添加量不大,所以色度变化不大。3[#]样品在紫外光老化初期表面也有少量变色,但随着老化时间的延长,TPU 中的活泼自由基迁移到材料结构中的无定形区,由于 POM 的耐候助剂也分布在无定形区,此时紫外光吸收剂、光稳定剂等发挥作用,不断猝灭这些活性自由基,直至其被完全消除,材料黄度减轻,与老化前相比,没有明显变化。

3 结论

(1) 相比 1[#]和 2[#]样品,3[#]样品经紫外光老化后的拉伸强度、弯曲强度、拉伸模量的保持率明显提高,经 1000 h 紫外光老化后保持率分别达到 106.9%,109.1%,106.6%,保持了较好的力学性能。

(2) 相比 1[#]和 2[#]样品,3[#]样品的缺口冲击强度和断裂伸长率明显提高,在 1000 h 紫外光老化后其保持率分别达到 75.0% 和 104.5%,韧性和耐候性能增强。

(3) 样品的相对质量损失实验表明,3[#]样品的光稳定性优于 1[#]和 2[#]样品。由于 TPU 的加入,3[#]样品的表面颜色在紫外光老化初期有轻微变色,但随着老化时间的延长,表面色度逐渐变浅,与老化前相比,没有明显变化。

参考文献

- [1] Kutz M. Applied plastics engineering handbook[M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Inc, 2017:443-487.
- [2] 贺丽娟,张辽云,李化毅,等. 聚甲醛合成的研究进展[J]. 高分子通报,2011(12):11-16.
He Lijuan, Zhang Liaoyun, Li Huayi, et al. Research progress in the synthesis of polyformaldehyde[J]. Polymer Bulletin, 2011(12):11-16.
- [3] 邵永涛,徐泽夕,曹志奎,等. 我国聚甲醛产业的现状[J]. 广州化工,2012,40(12):65-68.
Shao Yongtao, Xu Zexi, Cao Zhikui, et al. Current situation of China's polyformaldehyde industry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(12):65-68.
- [4] 狄清林,席学军,白杨. 聚甲醛的应用改性[J]. 广州化工,2015, 43(18):23-24.
Di Qinglin, Xi Xuejun, Bai Yang. Application and modification of polyformaldehyde[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(18):23-24.
- [5] 王晓明,徐泽夕,王越峰,等. 聚甲醛的生产与应用[J]. 塑料工业, 2012, 3(40):46-50.
Wang Xiaoming, Xu Zexi, Wang Yuefeng, et al. Production and application of polyformaldehyde[J]. China Plastics Industry, 2012, 3(40):46-50.
- [6] 中国科学院吉林应用化学研究所. 聚甲醛[M]. 北京:燃料化学工业出版社,1973:158,165.
Jilin Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences. Polyformaldehyde[M]. Beijing: Fuel Chemical Industry Press, 1973:158,165.
- [7] 黄茂辉,牛磊,孙振满. 聚甲醛改性技术研究[J]. 河北化工,2012, 35(1):49-50.
Huang Maohui, Niu Lei, Sun Zhenman. Study on modification technology of polyformaldehyde[J]. Hebei Chemical Industry, 2012, 35(1):49-50.
- [8] 王亚涛,武德珍. 耐候聚甲醛的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(10):96-99.
Wang Yatao, Wu Dezhen. Study on preparation and properties of weather resistant polyformaldehyde[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(10):96-99.
- [9] 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 modification, processing and application of polyformaldehyde[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [10] 陶兆增. 聚甲醛的阻燃、耐候及连续长纤维增强改性技术的研究[D]. 北京:北京化工大学,2014.
Tao Zhaozeng. Study on flame retardant, weather resistance and continuous long fiber reinforced modification technology of polyformaldehyde[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [11] 陶兆增,王亚涛,李建华,等. 耐候型聚甲醛复合物的制备与性能研究[J]. 中国塑料,2014,28(4):28-33.
Tao Zhaozeng, Wang Yatao, Li Jianhua, et al. Preparation and properties of weather-resistant polyformaldehyde composites[J]. China Plastics, 2014, 28(4):28-33.
- [12] 谢云峰. 聚甲醛的耐紫外光/耐候改性[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(1):56-58.
Xie Yunfeng. Ultraviolet / weather-resistant modification of polyformaldehyde[J]. Synthetic Resin & Plastics, 2015, 32(1):56-58.
- [13] 傅全乐. 高性能聚甲醛复合材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2014.
Fu Quanle. Preparation and properties of high-performance polyformaldehyde composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [14] Zoppo M Del, Zerbi G. Twistons and phase transitions in polymethylene systems spectroscopic study[J]. Polymer, 1992, 33(22):4667-4676.
- [15] 王莹. 高性能 POM 抗老化复配母粒的制备及其性能研究[D]. 唐山:华北理工大学,2015.
Wang Ying. Preparation and properties of POM composite masterbatch with high performance and anti-aging[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2015.