

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.022

热塑性聚氨酯弹性体增韧 POM 材料的制备及性能

陈健^{1,2}, 别明智^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 400037; 2. 重庆市高性能工程塑料工程技术研究中心, 重庆 400037)

摘要: 利用同向双螺杆挤出机, 通过添加自制马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚物相容剂制备热塑性聚氨酯 (PUR-T) 弹性体增韧聚甲醛 (POM) 合金材料, 采用差示扫描量热对比研究了加入 PUR-T 前后材料结晶和熔融温度的差异, 并考察了 PUR-T 用量及相同 PUR-T 用量下螺杆组合 (即螺纹块剪切强弱) 对材料力学性能和摩擦磨损性能的影响。结果表明, PUR-T 的加入降低了合金的结晶和熔融峰温度; 随着 PUR-T 用量的增加, 材料断裂伸长率、缺口冲击强度呈增大趋势, 密度、拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量呈下降趋势, 摩擦系数和磨损量呈先下降后上升趋势, 当 PUR-T 用量为 10 份时, 合金综合力学性能和摩擦磨损性能较优; 螺纹块剪切对 POM/PUR-T 合金材料力学性能影响较大, 螺纹块剪切越强, 力学性能劣化越明显, 螺纹块剪切对合金材料的摩擦磨损性能影响不大。

关键词: 热塑性聚氨酯; 聚甲醛; 合金; 力学性能; 摩擦磨损性能; 螺杆组合; 剪切

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0119-05

Preparation and Properties of POM Toughened by Thermoplastic Polyurethane Elastomer

Chen Jian^{1,2}, Bie Mingzhi^{1,2}

(1. Copolyforce Engineering Plastics Co.Ltd., China Coal Technology and Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China; 2. Chongqing Engineering Technology Research Center of High Performance Engineering Plastics, Chongqing 400037, China)

Abstract: The thermoplastic polyurethane (PUR-T) elastomer toughened polyoxymethylene (POM) alloy was prepared by co-rotating twin screw extruder with self-made maleic anhydride grafted ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate random terpolymer as compatibilizer. The difference of crystallization and melting temperature of POM and POM/PUR-T was compared by DSC. The effects of PUR-T content and screw combination (shear strength of screw block) under the same PUR-T content on the mechanical, friction and wear properties of the alloy were investigated. The results show that, the addition of PUR-T reduces the crystallization and melting peak temperature of the alloy. With the increase of PUR-T content, the elongation at break and notched impact strength of the alloy increase, while the density, tensile strength, bending strength and bending modulus decrease, the friction coefficient and wear loss first decrease and then increase. When the content of PUR-T is 10 phr, the comprehensive mechanical, friction and wear properties of the alloy are better. The shear strength of screw block has great influence on the mechanical properties of POM/PUR-T alloy, the stronger the shear strength of screw block is, the more obvious the deterioration of mechanical properties is, but the shear strength of screw block has little effects on the friction and wear properties of the alloy.

Keywords: thermoplastic polyurethane; polyoxymethylene; alloy; mechanical property; friction and wear property; screw combination; shear

聚甲醛 (POM) 相对密度为 1.41 ~ 1.43 g/cm³, 表面光滑、有光泽, 结晶度高, 不仅具有较高刚性, 而且耐磨性优良, 广泛应用于机械、电子、汽车等领域。然而, POM 冲击强度低、缺口敏感性强, 且在熔融加

工过程中分子链易于发生氧化降解, 这些严重影响了其在工程塑料方面的拓展应用^[1]。在防止 POM 树脂热降解方面, 学者常采用在 POM 中加入热稳定剂、抗氧化剂、甲醛吸收剂等以改善 POM 的热稳

通讯作者: 陈健, 助理研究员, 主要从事改性工程塑料的研究 E-mail: chenjian2086@163.com

收稿日期: 2019-04-02

引用格式: 陈健, 别明智. 热塑性聚氨酯弹性体增韧 POM 材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 119-123.

Chen Jian, Bie Mingzhi. Preparation and properties of POM toughened by thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 119-123.

定性,然而整体效果有限^[2-5]。

热塑性聚氨酯(PUR-T)弹性体具有很好的抗冲击韧性,其本身的N—H键能与POM中的醚键形成氢键,从而使两者具有一定的相容性,常用作POM的增韧剂^[2,6]。基于此,笔者采用PUR-T,结合自制的马来酸酐接枝乙烯—丙烯酸甲酯—甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚物(EMAG-g-MAH)作为相容剂,制备了力学性能和耐磨性能优良的增韧POM材料。同时,从POM树脂挤出加工角度出发,探讨了挤出机螺杆组合对POM树脂力学性能和摩擦磨损性能的影响,为PUR-T增韧POM材料的加工与制备提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原料

POM:M90,云天化股份有限公司;

PUR-T:1085A53,德国巴斯夫股份有限公司;

EMAG-g-MAH(接枝率1.5%)、黑色母:自制;

抗氧剂1010、抗氧剂168:德国巴斯夫股份有限公司;

白油:市售。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机:SHR-100型,张家港亿利机械有限公司;

双螺杆挤出机:TSE-52型,南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机:HDX50型,宁波市海达塑料机械有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q-200型,美国TA仪器有限公司;

密度天平:BSA223型,德国赛多利斯集团;

万能试验机:CMT4204型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

悬臂梁冲击试验机:ZBC8400型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

塑料滑动摩擦试验机:MC-200型,北京冠测试验仪器有限公司。

1.3 试样制备

将原料分别按表1配方称量,经高速混合机混合均匀(每组配方均加入20 mL白油),然后在双螺杆挤出机上熔融、造粒;挤出机从加料口到机头共9区温度依次为150,160,160,170,170,170,170,160,160℃,螺杆转速为250 r/min。将所制得粒料在90℃干燥4 h,经注塑机注塑成标准试样;

料筒三段温度为160,170,180℃,喷嘴温度控制在180℃,注塑压力为60 MPa,成型周期为40 s。

表1 POM/PUR-T合金材料的各组分用量 份

POM	PUR-T	EMAG-g-MAH	1010	168	黑色母
100	0	0	0.2	0.3	1
93	5	2	0.2	0.3	1
88	10	2	0.2	0.3	1
83	15	2	0.2	0.3	1
78	20	2	0.2	0.3	1

1.4 性能测试

密度按GB/T 1033.1-2008测试,采用浸渍法、去离子水;

拉伸性能按GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速率50 mm/min;

弯曲性能按GB/T 9341-2008测试,测试速率2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试,摆锤能量2.75 J;

摩擦磨损性能按GB/T 3960-2016测试;

DSC测试:在氮气保护下,将试样在100℃恒温3 min后,以10℃/min速度升温至200℃,在200℃恒温3 min后以10℃/min降温至100℃,在100℃恒温3 min后,以10℃/min速度再次升温至200℃,吹扫流量为50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

PUR-T加入到POM基体材料中会影响POM的结晶度,从而影响材料的结晶和熔融,进而影响加工工艺。将纯POM及PUR-T用量为20份的POM/PUR-T合金材料进行DSC扫描,得到如图1和图2所示曲线。图1中纯POM的结晶峰温度为147.17℃、熔融峰温度为167.76℃。图2中POM/PUR-T合金材料的结晶峰温度为145.32℃、熔融峰温度为164.87℃,与纯POM相比,结晶峰温度降低1.85℃,熔融峰温度降低2.89℃。这表明加入PUR-T会降低合金材料的熔融加工温度。这可能是因为PUR-T的加入破坏了POM的结晶,导致合金结晶度下降(纯POM的熔融焓为123.8 J/g,而PUR-T用量为20份时,合金的熔融焓为120.2 J/g),从而表现为熔融温度降低^[7]。

2.2 PUR-T用量对POM/PUR-T合金材料性能的影响

不同用量PUR-T增韧POM合金材料的物理力学性能见表2。从表2可以看出,随着PUR-T用量的增加,合金材料的密度、拉伸强度、弯曲强度和

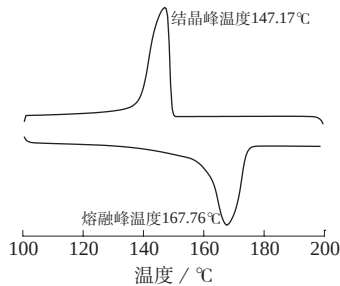


图1 纯 POM 的结晶和二次熔融 DSC 曲线

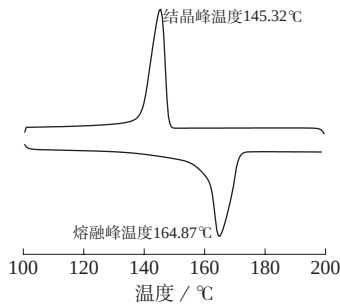


图2 POM/PUR-T 合金材料的结晶和二次熔融 DSC 曲线

弯曲弹性模量不断降低,而断裂伸长率和缺口冲击强度不断升高。当 PUR-T 用量为 10 份时,合金拉伸强度为纯 POM 的 79%、弯曲强度为纯 POM 的 83.6%、弯曲弹性模量为纯 POM 的 88%,而断裂伸长率较纯 POM 提高了 50%、缺口冲击强度较纯 POM 提高了 59%。这可能是由于一方面 PUR-T 的加入降低了 POM 的结晶度,与 POM 形成分子间氢键,弹性体诱发银纹和剪切带,有效增韧了 POM;另一方面弹性体本身的强度和模量较 POM 低,导致整个体系强度和模量下降^[6]。文献显示 PUR-T 对 POM 的增韧不仅在常温有改善效果,在低温条件下也有较大改善^[8]。

表2 不同 PUR-T 用量的 POM/PUR-T 合金材料物理力学性能

项 目	PUR-T 用量 / 份				
	0	5	10	15	20
密度 / (g · cm ⁻³)	1.412	1.366	1.355	1.347	1.320
拉伸强度 / MPa	62	55	49	44	41
断裂伸长率 / %	38	43	57	63	75
弯曲强度 / MPa	61	56	51	44	40
弯曲弹性模量 / MPa	2 204	2 113	1 945	1 732	1 514
缺口冲击强度 (23℃) / (kJ · m ⁻²)	10.2	14.3	16.2	19.3	24.6

不同用量 PUR-T 增韧 POM 合金材料的摩擦磨损性能见表 3。从表 3 可以发现,随着 PUR-T 用量的增加,磨痕宽度总体呈现缓慢增大趋势,变化幅度很小,而质量磨损量、体积磨损量、摩擦系数均呈现先降低后增加的趋势,其中 PUR-T 用量为 10 份时,合金材料的摩擦系数达到最低,较纯 POM 降低了 19.8%,质量磨损量和体积磨损量分别下降了 33.3% 和 28%,整体摩擦磨损性能最优。这可能是因为 PUR-T 本身耐摩擦性优良,加入到 POM 中起到了协同增效作用,但随着 PUR-T 用量继续增加,材料强度和模量下降,因受力而脱离 POM 基体成为磨粒的几率增加,这些磨粒在对磨面之间运动,破坏了对磨面的表面层,增加了表面层的粗糙度,从而加速了对磨面的磨损^[9],导致 PUR-T 用量继续增加后合金材料的质量磨损量、体积磨损量和摩擦系数呈增大趋势。

表3 不同 PUR-T 用量的 POM/PUR-T 合金材料摩擦磨损性能

项 目	PUR-T 用量 / 份				
	0	5	10	15	20
磨痕宽度 / mm	11.5	12.2	11.2	12.3	12.8
质量磨损量 / g	0.036	0.023	0.024	0.036	0.045
体积磨损量 / cm ³	0.025	0.017	0.018	0.027	0.034
摩擦系数	0.167	0.143	0.134	0.163	0.172

2.3 螺杆组合对 POM/PUR-T 合金材料性能的影响

POM 端基中不可避免地存在半缩醛结构,在加热时容易解聚,耐热性较差^[10-11]。在熔融加工过程中,通过调整螺杆组合中的螺纹元件,可以弱化剪切强度,降低剪切热,减少解聚现象的发生。

通过调整螺纹元件组合中输送元件和剪切元件的比例,可以对材料施加不同强度的剪切,从而控制材料的剪切生热^[8]。为验证不同螺纹元件组合对 POM/PUR-T 合金材料性能的影响,选取 PUR-T 用量为 10 份的 POM/PUR-T 合金材料,使用三种螺纹原件组合的螺杆(见表 4)对其进行熔融挤出,并对这三种螺纹元件组合下的 POM/PUR-T 合金材料力学性能和摩擦磨损性能进行了对比,结果见表 5 和表 6。

表4 螺杆螺纹元件组合

组合形式	加料段	塑化段	输送段	混合段	真空排气段	挤出段
低剪切组合	32 / 48, 72 × 2, 48, 32 × 7	K72 × 45°, K32 × 60°, K48 × 90°, 32 × 2, K48 × 45°	16L, 72 × 4, 48	32 × 3, K32 × 60°, 48	K48 × 45°, K48 × 45°, 32 × 2, K48 × 45°	16L, 72 × 3, 48, 32 × 3
较强剪切组合	32 / 48, 72 × 2, 48, 32 × 7	K72 × 45°, K32 × 60°, K48 × 90°, 32 × 2, K48 × 45°	16L, 72 × 4, 48	32 × 2, K32 × 60°, 48, K32 × 60°	K48 × 45°, K48 × 45°, 32 × 2, K48 × 45°	16L, 72 × 3, 48, 32 × 3
强剪切组合	32 / 48, 72 × 2, 48, 32 × 7	K72 × 45°, K32 × 60°, K48 × 90°, 32 × 2, K48 × 45°	16L, 72 × 4, 48	32, K48 × 90°, K32 × 60°, 48, K32 × 60°	K48 × 45°, K48 × 45°, 32 × 2, K48 × 45°	16L, 72 × 3, 48, 32 × 3

注: 32 / 48 表示螺纹元件螺距 32, 长度 48; K32 × 60° 中 K 表示混炼元件, 32 表示元件长度, 60° 指片拼成的角度; 32 × 2 表示输送元件, 32 为元件长度, × 2 表示 2 个元件组合一起的组合方式; 16L 表示元件长度 16 且向左旋转; 其余类同。

表5 不同螺杆组合的 POM/PUR-T 合金材料力学性能

项 目	螺杆组合		
	低剪切组合	较强剪切组合	强剪切组合
拉伸强度 /MPa	49	48	44
断裂伸长率 /%	57	51	49
弯曲强度 /MPa	51	53	48
弯曲弹性模量 /MPa	1945	1938	1903
缺口冲击强度 (23℃)/(kJ·m ⁻²)	16.2	15.2	13.6

表6 不同螺杆组合的 POM/PUR-T 合金材料摩擦磨损性能

项 目	螺杆组合		
	低剪切组合	较强剪切组合	强剪切组合
磨痕宽度 /mm	11.2	11.6	11.5
质量磨损量 /g	0.024	0.023	0.025
体积磨损量 /cm ³	0.018	0.017	0.018
摩擦系数	0.134	0.136	0.135

从表5可以看出,随着螺纹块剪切强度的增加,POM/PUR-T合金材料的力学性能总体呈现一定的下降趋势,同纯POM树脂类似,POM/PUR-T合金材料仍然对螺纹块剪切强弱具有一定的敏感性,强的螺纹剪切导致螺杆局部过热,从而使得POM发生氧化降解,宏观上表现为力学性能劣化,且螺杆剪切越强,劣化趋势越明显。

从表6可以看出,三种螺纹元件组合得到的合金材料的磨痕宽度、质量磨损量、体积磨损量和摩擦系数没有明显变化,说明螺纹块剪切强弱对合金材料的摩擦磨损性能影响不大,摩擦磨损性能的好坏主要取决于材料组分的配比。

以上结果说明在保证均匀分散的前提下,制备POM/PUR-T合金材料时应尽量选用剪切较小的螺杆组合,控制螺杆与螺筒剪切时的局部过热,才能得到性能较好的PUR-T增韧POM合金材料。

3 结论

(1) DSC结果显示PUR-T的加入降低了POM的结晶温度和熔融温度,与纯POM相比,20份PUR-T增韧POM合金材料的结晶峰温度降低1.85℃,熔融峰温度降低了2.89℃,反应合金材料的熔融加工温度在降低。

(2) 随PUR-T用量的增加,合金材料的密度、拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量不断降低,而断裂伸长率和缺口冲击强度不断升高,质量磨损量、体积磨损量和摩擦系数先降低后升高。当PUR-T用量为10份时,合金材料的综合力学性能和摩擦磨损性能较优。

(3) 随着螺纹块剪切强度的增加,POM/PUR-T合金材料的力学性能总体呈现一定的下降趋势,表明POM/PUR-T合金材料仍然对螺杆剪切较敏感,

而螺纹块剪切强弱对合金材料的摩擦磨损性能影响不大。

参考文献

- [1] 刘秀菊,贾洪旭,翟英文,等.增韧改性聚甲醛研究进展[J].工程塑料应用,2018,46(3):156-161.
Liu Xiuju, Jia Hongxu, Zhai Yingwen, et al. Research progress of toughening modified polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):156-161.
- [2] 叶林,刘晓莹,夏昌茂,等.氧化镁对聚甲醛热稳定作用和成核作用研究[J].中国塑料,2004,18(4):86-89.
Ye Lin, Liu Xiaoying, Xia Changmao, et al. Effect of MgO on thermal stability and nucleation of POM[J]. China Plastics, 2004, 18(4):86-89.
- [3] 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 the thermostabilization of polyacetal[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(4):28-30.
- [4] 尚娇娇,兰建武,陈思,等.A10改性聚甲醛热稳定性的研究[J].材料导报,2013,27(10):60-62,78.
Shang Jiaojiao, Lan Jianwu, Chen Si, et al. Study on thermal stability of A10 modified polyformaldehyde[J]. Materials Review, 2013, 27(10):60-62, 78.
- [5] 吴佳波,汪卫国,王岩,等.高分子甲醛吸收剂对聚甲醛的热稳定性与结构的影响研究[J].应用化工,2014(6):1074-1077.
Wu Guibo, Wang Weiguo, Wang Yan, et al. Study on the thermal stabilization and structure effect of high molecular weight formaldehyde absorbent on POM[J]. Applied Chemical Industry, 2014(6):1074-1077.
- [6] 姚秀超,朱勇飞,吕通建,等.不同弹性体增韧聚甲醛的研究[J].工程塑料应用,2013,41(3):30-33.
Yao Xiuchao, Zhu Yongfei, Lyu Jiantong, et al. Toughening of polyoxymethylene with different elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):30-33.
- [7] 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 polyoxymethylene compsite material[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [8] 李姣,王策,韩悦,等.TPU对POM低温韧性的影响[J].塑料,2017,46(2):83-85.
Li Jiao, Wang Ce, Han Yue, et al. Effects of TPU on low temperature toughness of POM[J]. Plastics, 2017, 46(2):83-85.
- [9] 张辉,高西萍,李瑞海.POM/TPU共混物的力学性能和摩擦磨损性能研究[J].塑料工业,2009,37(1):10-12.
Zhang Hui, Gao Xiping, Li Ruihai. Study on mechanical and tribological properties of POM/TPU blend[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(1):10-12.
- [10] 任德财,谢刚,张蕾,等.聚甲醛热稳定性的研究[J].黑龙江大

学自然科学学报,2011,28(1):72-75.

Ren Decai, Xie Gang, Zhang Lei, et al. Effect on thermal stability of polyoxymethylene[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2011, 28(1):72-75.

[11] 金旺,李建华,马小丰,等. 螺杆构型对长玻纤增强聚甲醛挤出

工艺及力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2013, 41(10):46-49.

Jin Wang, Li Jianhua, Ma Xiaofeng, et al. The influence of screw assemble on extruding process and mechanical property of long glass fiber reinforced POM[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(10):46-49.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。通讯作者信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向,电子邮箱)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,纵横坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 16 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆杂志社网站 <http://www.epa1973.net>,点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。