

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.028

聚甲醛改性研究进展

曾毅成^{1,2}, 闵明华^{1,3}, 王鲁民^{1,3}, 李颖²

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 农业部东海与远洋渔业资源开发利用重点实验室, 上海 200090;
2. 上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093; 3. 青岛海洋科学与技术国家实验室, 山东青岛 266237)

摘要:介绍了聚甲醛(POM)的结构、性能及其应用领域,简要概述了POM的各种改性机理,包括封端、共混方法提高POM热稳定性的机理,无机粒子、弹性体、纤维提高POM力学性能的机理,聚合物、无机纳米粒子提高POM摩擦磨损性能的机理,成核剂提高POM结晶性能的机理,着重论述了近几年不同类别改性剂对POM在热稳定性、力学性能、摩擦磨损性能、结晶性能四个方面的改性研究进展及研究成果,最后总结和展望了POM改性的研究方向。

关键词:聚甲醛; 改性; 热稳定性; 力学性能; 摩擦磨损性能; 结晶性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0156-06

Research Progress on Polyoxymethylene Modification

Zeng Yicheng^{1,2}, Min Minghua^{1,3}, Wang Lumin^{1,3}, Li Ying²

(1. Key Laboratory of Oceanic and Polar Fisheries, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 3. Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: The structure, properties and application fields of polyoxymethylene (POM) were introduced. The modification mechanisms of POM were briefly summarized, including the mechanism of improving thermal stability of POM by capping and blending methods, the mechanism of improving mechanical properties of POM by inorganic particles, elastomers and fibers, the mechanism of improving friction and wear properties of POM by inorganic nanoparticles, and the mechanism of improving crystallization performance of POM by nucleating agents. The research progress and research results of modification of POM on thermal stability, mechanical properties, friction and wear properties and crystallization properties by different types of modifiers were emphasized in recent years. Finally, the research direction of POM modification was summarized and prospected.

Keywords: polyoxymethylene; modification; thermal stability; mechanical property; friction and wear property; crystallization property

聚甲醛(POM)分子主链中含有一 CH_2O —链节,是一种高密度、高结晶性的无支链线型通用工程塑料^[1]。POM表面光滑、硬而致密,具有突出的力学性能、优异的耐化学性、抗疲劳性、耐候性以及独特的自润滑性^[2-3],使其成为最重要的热塑性工程塑料之一^[4]。近几年,POM得到快速发展,广泛应用在汽车、机械、精密仪器、电子电气等领域^[5-6]。但POM分子链排列规整,在成型加工过程中易结晶,导致其韧性差、延展性差、缺口冲击强度低^[7],限制了其进一步应用与发展^[8]。因此,改性POM是POM研究领域的重要方向。

近些年,采用聚合物、纤维或无机填料等对POM进行改性,提高了其性能^[9-11]。

笔者综述了近年来POM在热稳定性、力学性能、摩擦磨损性能和结晶性能四个方面的研究进展。

1 POM的热稳定性

POM在熔融加工的过程中,易受到热和氧的作用而发生断链、脱甲醛反应,脱下的甲醛易氧化生成甲酸而进一步促进POM分解,直至POM的大分子链分解殆尽。所以提高POM的热稳定性是改性POM最重要、最基本的方面

基金项目: 国家自然科学基金项目(31672699),青岛海洋科学与技术国家实验室深蓝渔业工程联合实验室项目(2018SDKJ0304-1)

通讯作者: 闵明华,博士,副研究员,主要从事渔用材料改性研究 E-mail: minmh@ecsf.ac.cn

收稿日期: 2019-09-12

引用格式: 曾毅成,闵明华,王鲁民,等. 聚甲醛改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(11): 156-161.

Zeng Yicheng, Min Minghua, Wang Lumin, et al. Research progress on polyoxymethylene modification[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 156-161.

之一^[12]。

目前,可采用封端、共混两种方法提高 POM 的热稳定性。

封端法一般采用乙酰化剂如乙酸酐等对 POM 封端,乙酸酐可使 POM 末端由 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 转变成 $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$,防止端羟基活化能低引起 POM 分解^[13]。而共混法一般在 POM 中添加稳定剂或聚合物^[14-15],稳定剂可捕捉 POM 产生的氢自由基、甲基自由基、甲醛及甲酸,阻止它们促进 POM 热分解,提高 POM 的热稳定性;当采用聚合物与 POM 共混时,聚合物与 POM 之间形成分子间作用力可提高 POM 的热稳定性。

J. Boonlertsamut 等^[16]采用聚乳酸(PLA)与 POM 熔融共混制备复合材料,并对比了复合材料与 POM 的热稳定性。结果表明,当加入 PLA 质量分数分别为 30% 和 70% 时, POM 的初始分解温度由 328.88℃ 分别提高到 336.90℃ 和 340.58℃。随着复合材料中 PLA 含量的增加, POM 作为 PLA 均相成核位点,促进 PLA 结晶,导致复合材料的热稳定性提高。

T. T. Mai 等^[17]采用熔融共混法制备 POM/二氧化硅纳米复合材料,并对比了 POM/二氧化硅纳米复合材料和 POM 热稳定性。结果表明,纯 POM 的热分解温度为 301℃,当 POM/二氧化硅纳米复合材料中的二氧化硅质量分数为 1% 时, POM/二氧化硅纳米复合材料的热分解温度为 332℃,但当 NS 质量分数为 2% 时, POM/二氧化硅纳米复合材料的热分解温度为 309℃。当二氧化硅在 POM 基体中的质量分数为 0.5%~1.5% 时,二氧化硅较好分散在 POM 基体中,二氧化硅吸收热量,有效发挥阻挡层的作用,限制 POM 大分子热分解;然而二氧化硅在 POM 基体中的质量分数为 2% 时,二氧化硅不能有效分散在 POM 基体中,导致 POM/二氧化硅纳米复合材料内部形成缺陷和微孔,所以 POM/二氧化硅纳米复合材料在高温下容易分解。

杨锐等^[18]分别采用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为 POM 封端剂,并对比了两种产物的热稳定性。结果表明,当 MDI 和 HDI 加入质量分数均为 1% 时, POM 的初始分解温度均由 250℃ 提高到 300℃ 以上,分解终止温度均由 285℃ 提高到 330℃ 以上,最大分解温度均由 280℃ 提高到 330℃ 以上。两种异氰酸酯封端剂均能与 POM 不稳定端基发生化学反应,阻止 POM 降解,提高 POM 热稳定性。

Meng Xiaoyu 等^[19]采用熔融共混方法制备 POM/氧化石墨烯(GO)复合材料,其中 GO 分别被 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)和聚乙烯胺(PEI)改性。结果表明, POM/KH550-GO 复合材料的初始分解温度为 328℃,

POM/PEI-GO 复合材料的初始分解温度为 322℃,分别比纯 POM 提高了 18℃ 和 12℃。用 $-\text{NH}$ 基团修饰的 GO 与 POM 分子链之间易形成氢键,具有更强的界面相互作用,可降低 POM 分子链柔韧性,导致 POM 的熔化熵降低,提高其热稳定性。

K. Pielichowska 等^[20]采用聚乙二醇(PEG)接枝羟基磷灰石(HAP)与 POM 熔融共混制备 POM/HAP-g-PEG 复合材料,并分析了 HAP-g-PEG 对 POM 热稳定性性能的影响。结果表明,含 HAP-g-PEG 质量分数 10% 的 POM/HAP-g-PEG 复合材料相比纯 POM,初始分解温度从 296℃ 提高到 326℃,最快分解温度从 388℃ 提高到 409℃。用 PEG 接枝 HAP 时,可减少 HAP 与 Ca 原子相连的 $-\text{OH}$ 基团数量,降低 HAP 对 POM 热降解过程的催化作用,阻止 POM 热分解和甲醛释放,提高 POM 的热稳定性。

2 POM 的力学性能

POM 分子链排列规整,易结晶,导致其缺口敏感性大、缺口冲击强度低^[21-22]、韧性差,限制了其发展与应用^[23-24]。目前对提高 POM 力学性能的研究较多,主要的改性剂有纳米刚性粒子(纳米碳酸钙、纳米三氧化二铝、纳米二氧化硅等)、纤维(碳纤维、玻璃纤维、天然纤维等)、热塑性树脂和乙烯-丙烯-二烯共聚物等^[25-27]。

目前,可采用添加无机粒子、弹性体、纤维提高 POM 的力学性能。

纳米粒子改性 POM 时,纳米粒子尺寸较小,表面原子数较多,原子配位不足,与 POM 混合后,易与 POM 分子链之间形成物理或化学作用,增大纳米粒子与 POM 界面粘结强度,在 POM 大分子链受到应力作用时,交联粒子可将应力传递给其它分子链,避免分子链存在应力集中,从而提高 POM 韧性。弹性体和纤维改性 POM 时,弹性体和纤维与 POM 共混后可在 POM 中形成带状连续相,吸收 POM 承受的冲击能,阻止 POM 裂纹扩展^[28-29],从而提高 POM 的力学性能。

C. Pagano 等^[30]使用多壁纳米碳管(CNT)与 POM 熔融共混制备 POM/CNT 纳米复合材料,并测试了 POM/CNT 纳米复合材料的拉伸应力。结果表明,纯 POM 最大拉伸应力为 59 MPa,而加入 CNT 质量分数 3% 和 6% 的 POM/CNT 纳米复合材料的最大拉伸应力分别为 66 MPa 和 70 MPa。CNT 在 POM 相中可提高 POM 的结晶度和刚性。

F. X. Espinach 等^[31]采用桉木漂白纤维(EBF)作为 POM 的增强剂,并研究了 POM/EBF 复合材料的力学性能。结果表明,当加入 EBF 质量分数为 30% 和 40% 时, POM/EBF 复合材料的拉伸强度分别为 70.6 MPa 和 72.02 MPa 比纯 POM 的 55.5 MPa 分别提高了 27% 和 29%。EBF 在

POM 中可形成带状连续相,吸收 POM 承受的冲击能,提高 POM 的力学性能。

Yang Wenqing 等^[32]将 POM、聚烯烃弹性体 (POE) 与接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的高密度聚乙烯 (GMA-g-PE-HD) 按照不同比例制备 POM/POE/GMA-g-PE-HD 复合材料,并测试了其力学性能。结果表明,当添加 POE 质量分数为 7.50%, GMA-g-HDPE 质量分数为 3.75% 时, POM/POE/GMA-g-HDPE 复合材料的缺口冲击强度为 10.81 kJ/m², 比纯 POM 的 8.78 kJ/m² 提高了 23.12%, 断裂伸长率为 85.81%, 比 POM 的 61.89% 提高了 38.64%。GMA-g-HDPE 和 POE 都具有聚烯烃分子链结构, 相容性较好, 且 GMA 的环氧基团与 POM 末端羟基反应可形成新的接枝共聚物, 从而提高 POM 的力学性能。

Peng Chunzheng 等^[33]采用 CNT 作为增强材料, 通过熔融挤压法制备 POM/CNT 复合材料。结果表明, 纯 POM 的拉伸强度为 51 MPa, 而 CNT 质量分数为 10% 的 POM/CNT 复合材料的拉伸强度为 119 MPa, CNT 质量分数为 20% 的 CNT/POM 复合材料的拉伸强度为 142 MPa。由于 CNT 与 POM 间的界面粘结性能较好, 而且 CNT 作为 POM 的异相成核剂, 使 POM 的成核速率和成核密度显著增大, 提高了 POM 结晶度, 进而提高了 POM 的力学性能。

D. Czarnecka-komorowska 等^[34]采用熔融共混法制备具有不同八 [(3- 缩水氧基丙基) 二甲基硅氧基] 八倍半硅氧烷 (GPOSS) 纳米颗粒含量 (0.05%~0.25%) 的 POM/GPOSS 复合材料, 并研究了 GPOSS 对 POM 力学性能的影响。结果表明, 纯 POM 的极限拉伸强度为 (55.00±0.52) MPa, 而 GPOSS 质量分数为 0.05% 的 POM/GPOSS 复合材料的极限拉伸强度为 (57.50±0.43) MPa, GPOSS 质量分数为 0.1% 的 POM/GPOSS 复合材料的极限拉伸强度为 (57.64±0.90) MPa, GPOSS 质量分数为 0.25% 的 POM/GPOSS 复合材料的极限拉伸强度为 (57.80±0.95) MPa。GPOSS 在 POM 基体中有异相成核作用, 可减小 POM 球晶尺寸, 提高 POM 的结晶度, 从而提高 POM 的力学性能。

3 POM 的摩擦磨损性能

POM 具有优良的自润滑性, 但在高速滑动、高负荷使用环境下, POM 的摩擦系数会在短时间内变大, 造成磨损量成倍增加^[35-36]。为扩大 POM 使用范围, 需提高 POM 的摩擦磨损性能^[37]。

目前, 可采用添加聚合物、无机纳米粒子两种方法提高 POM 的摩擦磨损性能。

聚合物与 POM 共混制备复合材料时, 聚合物可偏析在 POM 表面, 当复合材料表面与其它物体表面接触摩擦时, 聚合物可承担部分摩擦, 或因聚合物分散在 POM 中形成局部

网络结构阻碍 POM 摩擦表面受到尖锐部分的磨损, 从而降低 POM 表面的摩擦阻力^[38-39]。无机纳米粒子与 POM 共混后与对偶件摩擦时, 无机纳米粒子可促进 POM 大分子链向对偶件表面转移, 使 POM 在对偶件表面形成均匀致密的转移膜, 导致 POM 与对偶件表面的摩擦转变成 POM 与 POM 之间的摩擦, 从而降低 POM 的摩擦系数, 减缓 POM 表面磨损^[40], 提高 POM 的耐磨性能。

杨军忠等^[41]分别采用马来酸酐接枝茂金属聚乙烯 (mPE-g-MAH) 和马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 以及二者的复配物来提高 POM 的耐磨性能, 并通过摩擦磨损仪测试其摩擦系数。结果表明, 纯 POM 的摩擦系数为 0.131, mPE-g-MAH 质量分数为 3% 的 POM/mPE-g-MAH 复合材料的摩擦系数为 0.074, POE-g-MAH 质量分数为 6% 的 POM/POE-g-MAH 复合材料的摩擦系数为 0.075, 而 mPE-g-MAH 质量分数为 4% 和 POE-g-MAH 质量分数为 5% 的 POM/mPE-g-MAH/POE-g-MAH 复合材料的摩擦系数为 0.072。由于 mPE-g-MAH 和 POE-g-MAH 存在的极性单元与 POM 分子间的作用力增强了与 POM 的亲性和, 致使 mPE-g-MAH 单独添加以及 POE-g-MAH 复合添加均能有效改善 POM 的表面粗糙度, 提高 POM 的耐磨性能。

莫双云等^[42]采用不同质量分数 NaOH 处理的竹纤维填充 POM, 通过双螺杆挤出机造粒, 然后注塑制备一系列 POM 复合材料试样, 通过摩擦磨损试验机测试其摩擦性能。结果表明, 未经 NaOH 处理的竹纤维填充 POM 复合材料的摩擦系数为 0.205, 磨损率为 $5.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$; 经质量分数为 12.5% NaOH 溶液处理的竹纤维填充 POM 复合材料的摩擦系数为 0.152, 磨损率为 $3.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。采用 NaOH 对竹纤维进行表面改性, 改善了竹纤维与 POM 间的相容性, 使竹纤维在 POM 中分散均匀, 在 POM 摩擦表面形成致密层, 提高了 POM 表面硬度和摩擦屈服强度, 增强了 POM 的抵抗剪切能力, 因而制得的复合材料不仅耐磨性良好, 而且摩擦系数低。

董振强等^[43]采用超细聚四氟乙烯 (PTFE) 微粉与 POM 共混制备 POM/PTFE 复合材料, 并使用塑料滑动摩擦试验机测试 POM/PTFE 复合材料的耐磨性能。结果表明, 纯 POM 的磨损量为 0.032 g, PTFE 质量分数为 20% 的 POM/PTFE 复合材料的磨损量为 0.003 g, 比纯 POM 降低了 90%; 纯 POM 的摩擦系数为 0.21, PTFE 质量分数为 20% 的 POM/PTFE 复合材料的摩擦系数为 0.1, 比纯 POM 降低了 52%。PTFE 微粉的隔离效应可提高 POM 的加工流动性, 注塑成型过程中 PTFE 向 POM 表面迁移, 承担部分 POM 受到的摩擦, 从而提高 POM 的耐磨性能。

A. Fakhari 等^[44]分别采用芳纶短纤维 (ASF) 和 PTFE

与 POM 共混制备 POM/ASF 和 POM/PTFE 两种复合材料,并使用摩擦试验机测试两种复合材料的耐磨性能。结果表明,与纯 POM 的磨损率 $7.51 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 相比, POM/ASF 复合材料的磨损率为 $1.47 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,降低了 80.43%; POM/PTFE 复合材料的磨损率为 $3.21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,降低了 57.26%。POM/ASF 和 POM/PTFE 复合材料的摩擦系数分别为 0.28 和 0.27,都小于纯 POM 的摩擦系数 (0.31)。ASF 局部减磨效果和整体网络效果都可降低 POM 摩擦表面受到尖锐部分的磨损,从而提高 POM 的耐磨性能;在成型加工过程中,PTFE 易偏析在 POM 表面,承担部分 POM 受到的摩擦,减缓 POM 磨损,从而提高 POM 的耐磨性能。

董佩冉等^[45]采用 α 晶型纳米氧化铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 和磺化石墨烯 (S-GNS),通过静电自组合法制备 S-GNS- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合体,再与 POM 共混制备 POM/S-GNS- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料,并测试了复合材料的摩擦学性能。结果表明,当质量分数为 5% 时, POM/S-GNS- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的摩擦系数为 0.276,比纯 POM 的摩擦系数 (0.308) 降低了 10.39%。POM/S-GNS- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的磨损量仅有 13 mg,比纯 POM 的磨损量 (98 mg) 降低了 86.73%。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 S-GNS 可提高 POM 表面的硬度,增强抗犁沟效应,减少粘着磨损几率,增大 POM 磨损表面的光滑度,提高 POM 的耐磨损性能。

4 POM 的结晶性能

POM 分子链排列规整,易取向结晶,产生的高结晶度和较大球晶易导致其韧性差。POM 球晶的尺寸、形态、结晶度、无定型区域的大小及分布等对 POM 力学性能有较大影响,所以改善 POM 结晶性能也是 POM 改性的重点研究方向^[46]。

目前,可采用添加成核剂提高 POM 的结晶性能。

POM 在结晶过程中,一般只有少量晶核产生,易形成大球晶,球晶边缘无定型区分子易耗尽而形成微孔。在 POM 中加入成核剂,成核剂在 POM 中提供大量活性中心引发 POM 结晶,当 POM 球晶在生长点开始生长时,POM 球晶之间易发生挤压,限制 POM 球晶生长,导致 POM 球晶尺寸变小,球晶细化^[47]。细化后的 POM 球晶堆砌更加致密,不易形成缺陷^[48];成核剂也可提高 POM 的结晶速率,减少 POM 中的微孔数量,提高 POM 的结晶程度^[49-50]。

Jiao Qi 等^[51]采用三丁基(辛基)磷双(三氟甲磺酰基)酰亚胺 (TBOP-TFSI) 与 POM 熔融共混制备 POM/TBOP-TFSI 复合材料,并研究了 TBOP-TFSI 对 POM 结晶性能的影响。结果表明,在 152℃ 等温条件下,纯 POM 的结晶半衰期为 5.9 min,结晶度为 51.1%; TBOP-TFSI 质量分数为 0.5% 的 POM/TBOP-TFSI 复合材料的结晶半衰期为 2.4 min,结晶度为 53.2%; TBOP-TFSI 质量分数为 3%

的 POM/TBOP-TFSI 复合材料的结晶半衰期为 5.3 min,结晶度为 52.9%。纯 POM 的球晶尺寸为 370 μm ,而 TBOP-TFSI 质量分数为 3% 的 POM/TBOP-TFSI 复合材料的球晶尺寸为 98 μm 。TBOP-TFSI 与 POM 的相容性较好,可促进 POM 成核,提高 POM 的成核密度,减小 POM 的球晶尺寸,加速 POM 结的晶速率,从而提高 POM 的结晶程度。

孙建丽等^[52]探究了高摩尔质量羧酸盐类成核剂 (HC) 对 POM 的结晶成核作用、结晶形态、结晶度、结晶速率的影响。结果表明,当 HC 质量分数为 0.3% 时, POM 晶粒较小,晶核密度较大。纯 POM 结晶速率为 0.436 min^{-1} ,最大结晶速率时间为 2.344 min; 而 HC 质量分数为 0.3% 的 POM 的结晶速率为 0.537 min^{-1} ,最大结晶速率时间为 1.901 min,相比纯 POM,其结晶速率更快。成核剂 HC 可促使 POM 晶粒细化,加快 POM 的结晶速率,缩短 POM 的结晶诱导期,提高 POM 的结晶程度。

刘港等^[53]分别采用热塑性聚氨酯 (PUR-T) 和 POE 与 POM 共混制备 POM/PUR-T、POM/POE 复合材料,并分析了两种复合材料的结晶行为和微观结构。结果表明,纯 POM 在结晶过程中易形成较大球晶,在结晶后期 100 s, POM 球晶相互碰撞,球晶之间无定型区出现少量空穴, POM/PUR-T、POM/POE 复合材料的晶核生成速率比纯 POM 快,在 30 s 基本停止结晶; POM/PUR-T、POM/POE 复合材料的球晶直径小于纯 POM,结晶程度比纯 POM 更完善。PUR-T 和 POE 可作为 POM 的异相成核剂促进 POM 结晶并加快 POM 的结晶速率,减小 POM 的球晶尺寸和微孔数量,提高 POM 的结晶程度。

杨玮婧等^[54]采用改性纳米碳酸钙 (CaCO_3) 与 POM 共混制备 POM/ CaCO_3 纳米复合材料,研究了纳米 CaCO_3 对 POM 结晶的影响。结果表明,纯 POM 的球晶尺寸为 120 μm ,当加入的纳米 CaCO_3 质量分数从 0.2% 增加到 0.8% 时, POM 的球晶尺寸不断减小, POM 的结晶温度从 139.2℃ 升高至 143.3℃,且 POM 主结晶半峰宽逐渐减小,当加入的纳米 CaCO_3 质量分数为 0.8% 时, POM 的球晶尺寸为 60 μm 。纳米 CaCO_3 作为 POM 的异相成核剂,在 POM 结晶过程中成为 POM 结晶中心,促进了 POM 结晶并加快了 POM 的结晶速率,减小了 POM 的球晶尺寸,提高了 POM 的结晶程度。

冯清正等^[55]采用新型自制成核剂三聚甲醛低聚物 (Risun-DII) 对 POM 的结晶行为进行调控。结果表明,当 Risun-DII 质量分数从 0.1% 增加到 1.0% 时, POM 的最大结晶温度由 143.8℃ 增加至 147.1℃,结晶峰半峰宽呈现逐渐降低的趋势。纯 POM 的球晶尺寸很大,直径大于 200 μm ,加入 Risun-DII 后, POM 的球晶尺寸减小,当加入 Risun-

DII 的质量分数为 0.3% 时, POM 的球晶直径为 40 μm , 随着 Risun-DII 质量分数的增加, POM 球晶尺寸逐渐降低, 当加入 Risun-DII 的质量分数为 1.0 wt% 时, POM 球晶直径小于 25 μm 。Risun-DII 与 POM 具有较好的相容性, 在 POM 中可获得更多的晶核点, 获得的晶核点可均匀分布于 POM 中, 避免了局部分散过多、晶核间互相碰撞的问题, 从而可使 POM 分子链有序排列, 缩短了 POM 的结晶过程, 加快了 POM 的结晶速率, 减小了 POM 的球晶尺寸, 提高了 POM 的结晶程度。

5 结语

POM 改性是 POM 领域中最重要、最基本的方面之一, 是 POM 领域重要的推动力。在改善 POM 热稳定性能方面, 主要采用封端、共混两种方法阻止 POM 热分解, 提高其热稳定性能; 在改善 POM 力学性能方面, 主要采用添加无机粒子、弹性体或纤维两种方法提高 POM 韧性, 改善其力学性能; 在改善 POM 摩擦磨损性能方面, 主要采用添加聚合物、无机粒子两种方法减缓 POM 表面磨损, 提高其摩擦磨损性能; 在改善 POM 结晶性能方面, 主要采用添加成核剂提高 POM 的结晶速率, 完善 POM 的结晶程度。

POM 改性在以下方面需进一步深入研究: (1) 改进制备 POM 的合成工艺, 在合成 POM 过程中添加新型高效稳定剂对 POM 进行封端或对 POM 体系中的自由基进行捕捉; (2) 提高 POM 与填料之间的相容性, 通过添加高效增容剂提高 POM 与填料界面间的相互作用, 改善 POM 与填料之间的相容性; (3) 研究高效多功能性改性剂体系, 改进 POM 的综合性能。

参考文献

- [1] 曾毅成, 等. 海洋渔业, 2019, 41(2):250-256.
Zeng Yicheng, et al. Marine Fisheries, 2019, 41(2):250-256.
- [2] Evans S M, et al. Wear, 2019, 428-429:356-365.
- [3] 狄清林, 等. 广州化工, 2015, 43(18):23-24.
Di Qinglin, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(18):23-24.
- [4] Yang Jing, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(12):doi:10.1002/macp.201800567.
- [5] 刘秀菊, 等. 工程塑料应用, 2018, 46(3):156-161.
Liu Xiuju, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):156-161.
- [6] 刘军舰, 等. 塑料工业, 2015, 43(9):15-18.
Liu Junjian, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(9):15-18.
- [7] Zhang Wei, et al. Construction and Building Materials, 2019, 207:1-9.
- [8] 陈先敏, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(11):109-112.
Chen Xianmin, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):109-112.
- [9] 冯昌平, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(8):97-100.
Feng Changping, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8):97-100.
- [10] Baranowski C J, et al. Chem Cat Chem, 2019, 11(13):3 010-3 021.
- [11] Guo Xiaojie, et al. Polymer, 2015, 69:103-109.
- [12] Li Xinxiong, et al. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 397:220-240.
- [13] Alberti C, et al. Chemistry Select, 2019, 4(9):2 639-2 643.
- [14] 赵洋, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(1):6-11.
Zhao Yang, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):6-11.
- [15] Yang Wenqing, et al. Polymer Engineering and Science, 2018, 58(7):1 127-1 134.
- [16] Boonlertsamut J, et al. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2019, 7(7):67-78.
- [17] Mai T T, et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18(7):4 963-4 970.
- [18] 杨锐, 等. 塑料工业, 2014, 42(6):21-24.
Yang Rui, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(6):21-24.
- [19] Meng Xiaoyu, et al. Industrial Engineering Chemistry Research, 2017, 56(51):15 038-15 048.
- [20] Pieftchowska K, et al. Thermochimica Acta, 2016, 633:98-107.
- [21] Singh J S K, et al. Polymers, 2018, 10(3):doi:10.3390/polym10030338.
- [22] Asadollahi-yazdi H, et al. Journal of Composite Materials, 2017, 51(21):3 053-3 064.
- [23] Gao Chuanping, et al. Materials & Design, 2017, 115:276-286.
- [24] Wang Yatao, et al. Fibers and Polymers, 2016, 17(9):1 464-1 474.
- [25] Dan-Mallam Y, et al. Journal of Natural Fibers, 2015, 13(5):532-546.
- [26] Fang Xudong, et al. Journal of Materials Science, 2018, 53(16):11 901-11 916.
- [27] Kuo C F J, et al. Textile Research Journal, 2017, 88(13):1 505-1 516.
- [28] Haniff M, et al. Materials Science Forum, 2018, 917:3-8.
- [29] Grigalovica A, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54(11):1 201-1 206.
- [30] Pagano C, et al. Journal of Composite Materials, 2017, 52(5):645-657.
- [31] Espinach F X, et al. Composites part B:Engineering, 2017, 116:333-339.
- [32] Yang Wenqing, et al. Polymer Engineering and Science, 2017, 57(10):1 119-1 126.
- [33] Peng Chunzheng, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2015, 30(5):599-607.
- [34] Czarnecka-Komorowska D, et al. Polymers, 2018, 10(2):doi:10.3390/polym10020203.
- [35] 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 and application of polyoxymethylene[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [36] Zhang Lin, et al. *Nanoscale*, 2019, 11:8 237–8 246.
- [37] Miller D, et al. *Mechanism and Machine Theory*, 2019, 138:205–222.
- [38] Chai Hao, et al. *Materials Science Forum*, 2019, 951:97–100.
- [39] 万媛媛, 等. *材料导报*, 2010, 24(17):75–78.
- Wan Yuanyuan, et al. *Materials Reports*, 2010, 24(17):75–78.
- [40] Singh J S K, et al. *Materials*, 2018, 11(11):doi:10.3390/ma 11112164.
- [41] 杨军忠, 等. *塑料*, 2018, 47(5):45–49.
- Yang Junzhong, et al. *Plastics*, 2018, 47(5):45–49.
- [42] 莫双云, 等. *润滑与密封*, 2018, 43(10):116–120.
- Mo Shuangyun, et al. *Lubrication Engineering*, 2018, 43(10):116–120.
- [43] 董振强, 等. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(6):156–160.
- Dong Zhenqiang, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(6):156–160.
- [44] Fakhari A, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2013, 22(1):53–59.
- [45] 董佩冉, 等. *表面技术*, 2018, 47(10):116–122.
- Dong Peiran, et al. *Surface Technology*, 2018, 47(10):116–122.
- [46] Jiao Qi, et al. *Polymer*, 2019, 167:40–47.
- [47] 高亮. 改善聚甲醛结晶性能的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- Gao Liang. Study on improving crystallization property of polyoxymethylene[D]. Changchun:Jilin University, 2017.
- [48] Liu Pengju, et al. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2018, 24(2):147–153.
- [49] Santis F D, et al. *Polymer Testing*, 2017, 57:203–208.
- [50] Yang Sen, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(12):doi:10.1002/app.44625.
- [51] Jiao Qi, et al. *Nanomaterials*, 2019, 9(2):doi:10.3390/nano 9020206.
- [52] 孙建丽, 等. *塑料工业*, 2006, 34(7):19–21.
- Sun Jianli, et al. *China Plastics Industry*, 2006, 34(7):19–21.
- [53] 刘港, 等. *高分子通报*, 2018, 9:61–67.
- Liu Gang, et al. *Polymer Bulletin*, 2018(9):61–67.
- [54] 杨玮婧, 等. *合成材料老化与应用*, 2016, 45(6):29–32.
- Yang Weijing, et al. *Ageing and Application of Synthetic Materials*, 2016, 45(6):29–32.
- [55] 冯清正, 等. *塑料工业*, 2014, 42(5):105–108.
- Feng Qingzheng, et al. *China Plastics Industry*, 2014, 42(5):105–108.
-
- (上接第 148 页)
- 47(4):29–32.
- [19] Wu Qinglin, et al. *Materials & Design*, 2014, 60:334–342.
- [20] 黄润州, 等. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2017, 41(5):135–140.
- Huang Runzhou, et al. *Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science Edition*, 2017, 41(5):135–140.
- [21] 方晓钟, 等. *广东化工*, 2018, 45(10):119–120, 125.
- Fang Xiaozhong, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(10):119–120, 125.
- [22] 王珂, 等. *塑料科技*, 2017, 45(8):95–99.
- Wang Ke, et al. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45(8):95–99.
- [23] Liu Chaozheng, et al. *Bioresources*, 2018, 13(3):6 356–6 369.
- [24] Mei Changtong, et al. *Waste & Biomass Valorization*, 2018, 9: 2 237–2 244.
- [25] 刘彬, 等. *工程塑料应用*, 2017, 45(1):137–141.
- Liu Bin, et al. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(1):137–141.
- [26] Jin Shan, et al. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2013, 19(4):239–249.
- [27] Xiong Wen, et al. *Advances in Structural Engineering*, 2013, 16(5): 909–930.
- [28] Kim B J, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2013, 45(1):1 040–1 048.
- [29] 王清文. CN201410465665[P]. 2014-12-17.
- Wang Qingwen. CN201410465665[P]. 2014-12-17.
- [30] 傅海涛, 等. *复合材料学报*, 2018, 35(1):200–207.
- Fu Haitao, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(1): 200–207.
- [31] 王海刚, 等. *建筑材料学报*, 2018, 21(4):695–700.
- Wang Haigang, et al. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(4): 695–700.
- [32] 中国科学院化学研究所. CN00109480.7[P], 2002-01-09.
- Institute of chemistry, Chinese Academy of Sciences. CN00109480.7[P]. 2002-01-09.
- [33] Wang Jun, et al. *Journal of Composites for Construction*, 2019, 23(2):doi:10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000926.
-

全球最大乙烯一体化项目总承包合同在成都签署

中国化学工程集团有限公司与俄罗斯天然气开采股份有限公司在四川成都签署俄罗斯波罗的海化工综合体 (BCC) 项目 FEED+EPC 总承包合同。该项目是全球最大的乙烯一体化项目, 同时也是目前全球石化领域单个合同额最大的项目, 合同金额约 120 亿欧元。

乙烯是世界上产量最大的化学产品之一, 乙烯工业是石

油化工产业的核心, 乙烯产品占石化产品的 75% 以上。世界上已将乙烯产量作为衡量一个国家石油化工发展水平的重要标志之一。该项目规模为年产 280 万 t 乙烯、288 万 t 聚乙烯等石化联合装置, 采用世界上最先进的工艺技术。该石化联合装置将以其庞大的规模和工艺处理深度, 成为公司全产业链发展战略中最为重要的一环, 将大大促进当地经济社会发展和增进民生福祉。 (证券时报)