

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.028

增韧改性聚甲醛研究进展

刘秀菊¹, 贾洪旭², 翟英文³, 齐贵亮¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 山东北方现代化学工业有限公司, 济南 250033;

3. 南京军区驻济南地区军代室, 济南 250031)

摘要: 综述了近年来增韧改性聚甲醛 (POM) 的主要方法和研究进展, 从弹性体增韧改性、刚性粒子增韧改性、合金化增韧改性、复合增韧剂增韧改性四个方面重点阐述了近年来国内 POM 增韧改性的最新研究成果, 其中, 弹性体增韧改性 POM 是传统的增韧方法, 而且工艺上简单易行; 刚性粒子增韧改性 POM 不但可以提高材料的韧性, 而且还可以改善材料的强度、刚性和耐热性等, 并降低成本, 备受关注; 合金化增韧改性 POM 在保持 POM 本身性能的同时, 还改善了合金的耐磨性、韧性等其它性能; 复合增韧剂改性 POM 对 POM 的增韧作用更加明显。最后对今后增韧改性 POM 的研究方向提出了建议。

关键词: 聚甲醛; 改性; 增韧; 共混; 弹性体; 刚性粒子; 合金化; 研究进展

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0156-06

Research Progress of Toughening Modified Polyoxymethylene

Liu Xiuju¹, Jia Hongxu², Zhai Yingwen³, Qi Guilang¹

(1. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China; 2. Shandong North Modern Chemistry Industry Co., Ltd., Jinan 250033, China; 3. Nanjing Military Representative Office in Jinan, Jinan 250031, China)

Abstract: The main methods and research progress of toughening modified polyoxymethylene (POM) were reviewed in recent years. The latest research results of toughening and modification of domestic POM in recent years are mainly described from four aspects of the elastomer toughening modification, rigid particle toughening modification, alloying toughening modification and compound toughening agent toughening modification. Among them, the elastomer toughening modified POM is a traditional toughening method, and the process is simple and easy. The rigid particles toughening modified POM, not only can improve the toughness of the material, but also can improve the material strength, rigidity and heat resistance and so on, and reduce costs, so much concern. The alloying toughening modified POM can improve the wear resistance, toughness and other properties of the alloy while maintaining the properties of POM itself. The toughening effect of the composite toughening modified POM on POM is more obvious. Finally some suggestions on the research direction of toughening modified POM in the future were put forward.

Keywords: polyoxymethylene; modification; toughening; blending; elastomer; rigid particle; alloying; research progress

聚甲醛 (POM) 是一种没有侧链、高结晶性的线型热塑性通用工程塑料, 其综合性能优良, 在五大通用工程塑料中, 其年产量仅次于尼龙 (PA) 和聚碳酸酯 (PC), 位居第三位。由于 POM 具有优异的强度和刚性, 良好的耐腐蚀性、耐磨性和自润滑性, 突出的耐疲劳性及较好的耐蠕变性, 是工程塑料中力学性能最接近金属的树脂品种之一, 广泛应用于汽车、机械、精密仪器、电子电气等领域, 尤其适用于制作耐磨以及承受循环载荷的齿轮、轴承等制件。然而, 由于 POM 是

一种高结晶性工程塑料 (结晶度一般高达 70%~85%), 球晶尺寸大, 致使其缺口敏感性大、韧性差、缺口冲击强度低, 极大地限制了在各个领域中的应用和发展, 因此, 对 POM 进行增韧改性一直是该领域研究的重要方向^[1-3]。

1 POM 增韧改性方法

目前, 增韧改性 POM 的方法主要有弹性体增韧改性、刚性粒子增韧改性、合金化增韧改性以及复合增韧剂增韧改性四类。其中, 弹性体增韧改性 POM 是传统的增韧方法^[4-5],

通讯作者: 刘秀菊, 副研究员, 主要从事复合材料成型研究 E-mail: lsj212@sina.com

收稿日期: 2018-02-10

引用格式: 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.

该方法工艺操作简单,可大幅度提高 POM 的冲击韧性,但增韧后 POM 体系的刚性降低;刚性粒子增韧改性 POM,不但可以提高材料的韧性,而且还可以改善材料的强度、刚性和耐热性等性能,并降低成本,因此受到人们的广泛关注;合金化增韧改性 POM 是将 POM 树脂与综合性能优良的韧性树脂,如聚酰胺(PA)、聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(PE-LD)、高密度聚乙烯(PE-HD)等,以及添加剂按一定配比,在适当的工艺条件下进行共混,制得综合性能优异的 POM 共混合金,不仅保持了 POM 本身的性能,而且还改善了合金的耐磨性、韧性等性能^[6];复合增韧剂是指两种或两种以上的增韧剂通过物理或化学的方法进行有机组合,复合增韧剂增韧改性 POM 的增韧作用更加明显。

2 增韧改性研究进展

2.1 弹性体增韧改性 POM

弹性体增韧改性 POM 是最为常用的增韧方法。弹性体在 POM 基体中作为应力集中点,诱发大量的银纹和剪切带,有效终止裂纹的扩展,促使机体发生脆-韧转变,提高材料的韧性。可用于增韧改性 POM 的弹性体主要有热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)、丁腈橡胶(NBR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁苯橡胶(SBR)、乙烯-辛烯共聚物(POE)以及丙烯酸酯类弹性体等^[7],其中以 PUR-T 增韧效果最显著并实现工业化。

(1) PUR-T 增韧改性 POM。

由于 PUR-T 分子中的酯基可以与 POM 分子中的醚键形成氢键作用,两者之间具有一定的相容性,因此到目前为止, PUR-T 是被公认的 POM 最有效的抗冲击改性剂,也是目前增韧改性 POM 唯一实现工业化的共混体系,如美国 Du Pont 公司采用机械共混和接枝共聚的方法开发出的超韧 POM/PUR-T 合金,既保持了 POM 的强度和刚性,又提高了 POM 的耐冲击性,其缺口冲击强度高达 906 J/m,比纯 POM 提高了 17 倍^[8]。此外,美国 Celanese 公司和日本宝理塑料株式会社也相继推出 POM/PUR-T 合金。

在国内,刘娜等^[9]采用熔融共混法制备了 POM/PUR-T 共混合金,分析了 PUR-T 对 POM 的增韧行为以及 POM/PUR-T 共混合金的力学性能。结果表明, PUR-T 呈球形均匀分散在 POM 基体中,两相界面模糊,具有较好的粘结效果, PUR-T 的加入,降低了 POM 对裂缝的敏感程度,显著提高了 POM 的缺口冲击强度和断裂伸长率。

金璐等^[10]通过机械共混法制备了 POM/PUR-T 复合材料,考察了 4 种不同硬度的 PUR-T (65HA, 75HA, 85HA, 90HA) 及其含量对复合材料韧性的影响。结果表明, 4 种硬度 PUR-T 增韧的 POM/PUR-T 复合材料的韧性均随着 PUR-T 含量的增加而增大,但不同硬度的 PUR-T 对 POM 的

增韧效果不同,其中硬度为 65HA 的 PUR-T 对 POM 的增韧效果最显著,当 PUR-T (65HA) 质量分数为 40% 时, POM/PUR-T 复合材料的缺口冲击强度是纯 POM 的 11 倍,达到 55 kJ/m²,而其它 3 种仅达到纯 POM 的 4 ~ 5 倍。微观形貌分析表明, PUR-T (65HA) 与 POM 的相容性较好,可以在 POM 基体中形成连续均匀的分散相,从而有利于增韧 POM。

孟永智等^[11]利用双螺杆挤出机制备了两种 POM/PUR-T 共混物(POM/PUR-T1 和 POM/PUR-T2 共混物),并对共混物的力学性能进行了研究。结果表明,两种 PUR-T 对 POM 均有明显的增韧效果,且随 PUR-T 质量分数的增加, POM/PUR-T 共混物的缺口冲击强度均呈上升趋势。在 PUR-T 含量相同的情况下, POM/PUR-T1 共混物的缺口冲击强度总体上高于 POM/PUR-T2 共混物,刚性损失二者基本相当。当加入 PUR-T1 的质量分数为 18% 时,对 POM 的增韧效果最好,此时 POM/PUR-T1 共混物的缺口冲击强度为 14.01 kJ/m²,较纯 POM 的 6.52 kJ/m² 提高了 115%。

李武斌^[12]以 POM 为基体,以 PUR-T 为增韧剂,二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为增容剂,制备了增韧 POM 复合材料。研究结果表明,聚酯型 PUR-T 与 POM 有更好的相容性,其对 POM 的增韧效果优于聚醚型 PUR-T。使用聚酯型 PUR-T 增韧 POM, POM 复合材料的缺口冲击强度和断裂伸长率均随着 PUR-T 含量的增加而增大,而拉伸强度和弯曲强度则随着 PUR-T 含量的增加而减小。当 PUR-T 质量分数为 20% 时,复合材料的缺口冲击强度达到 21.1 kJ/m²,是纯 POM 的 3 倍,断裂伸长率达到 273%,约是纯 POM 的 12 倍,此时复合材料能够达到最优的性价比。同时, MDI 的加入起到了良好的增容作用,能够有效提高 PUR-T 与 POM 的相容性,从而提高复合材料两相间的界面粘合力。当 POM: PUR-T: MDI 的质量比为 100: 10: 3 时,复合材料的断裂伸长率由未添加 MDI 时的 26.4% 提高到 43.9%,提高了 66.3%。

(2) 其它弹性体增韧 POM。

PUR-T 能有效增韧 POM,但是成本较高。为了降低成本,国内外同行都在寻找廉价的弹性体来替代 PUR-T,以期获得成本较低的增韧 POM 材料。

于建等^[13-14]以 NBR 作为弹性体增韧剂对 POM 进行增韧改性,研究了 NBR 对 POM 的增韧机理。结果表明,丙烯腈(AN)含量高的 NBR (AN 的质量分数为 25%~39%)有着和 POM 相近的溶度积参数,使得两相的相容性变好,改善了 NBR 在 POM 基体中的分散性,增加了两相间的界面粘结强度,在添加适当热稳定剂的条件下, NBR 对 POM 树脂具有良好的增韧效果。随着 NBR 含量的增加, POM 球晶尺寸

逐渐减小、细化,从而减少了球晶作为应力集中点对 POM 韧性的影响,有利于提高 NBR 对 POM 的增韧效果。当 NBR 质量分数达到 40% 时, POM/NBR 共混体系发生脆-韧转变。

在 POM/NBR 共混体系中加入增容剂可以进一步提高 POM 和 NBR 之间的相容性。汪晓东等^[15-17]考察了热塑性酚醛树脂的增容作用对 POM/NBR 共混物的韧性、结晶形态以及亚微相态等的影响,结果发现, POM/NBR 共混物中 POM 球晶尺寸大,易形成应力集中点,导致增韧效果不佳;添加热塑性酚醛树脂后,热塑性酚醛树脂分子中的羟基不但可以与 POM 分子中的醚氧基形成弱氢键,而且还能与 NBR 分子中的氰基形成氢键,使两相间产生热力学相容,从而提高了 NBR 在 POM 基体中的分散性,当 NBR 质量分数为 40% 时,共混物发生脆-韧转变。同时,研究结果还表明, NBR-26 对 POM 的增韧效果最好。

凝胶丁腈共聚弹性体 (GNBE) 是由丁二烯和丙烯腈通过乳液共聚而制得的,其分子结构中不仅存在腈基、不饱和双键,而且是一种具有网状结构的弹性体,这种结构可以使 POM/GNBE 体系在强制条件下形成互穿网络或半互穿网络^[18],从而改善了 POM 和 GNBE 之间的相容性。

丁军等^[19]分别对 POM/POE、POM/氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 和 POM/GNBE 共混体系的力学性能进行了研究,结果表明, GNBE 对 POM 的增韧效果最为显著。在 POM/GNBE (80/20, 质量比) 共混体系中,加入质量分数为 6% 的热塑性酚醛树脂作增容剂时,其缺口冲击强度达到最大值,为 21.6 kJ/m²,拉伸强度为 33.8 MPa,断裂伸长率为 133.0%。

张卓等^[20]以 POM 为基体,以硅橡胶和纳米硫化丁苯橡胶为增韧剂,制备改性 POM,并对改性 POM 的结晶行为和力学性能进行了研究。结果表明,在 POM 基体中加入 3 质量份硅橡胶粉末增韧剂时, POM/硅橡胶复合材料的缺口冲击强度提高了 33.3%,拉伸强度下降了 6.7%;而在 POM 基体中加入 1 质量份纳米硫化丁苯橡胶增韧剂时, POM/纳米硫化丁苯橡胶复合材料的缺口冲击强度达到 12.22 kJ/m²,提高了 37.5%,拉伸强度为 53.20 MPa,仅下降了 0.89%。

沈晓洁等^[21]选用乙烯-乙酸乙酯塑料 (EVAC) 对共聚 POM 进行增韧改性,利用双螺杆挤出机通过熔融共混法制备了 POM/EVAC 共混物,并对共混物的结构与性能进行研究。结果表明,加入 EVAC 后, POM/EVAC 共混物的缺口冲击强度得到明显提高,随着 EVAC 用量的增加,共混物的缺口冲击强度不断增大,当 EVAC 质量分数为 20% 时,冲击强度提高将近一倍。微观形貌分析表明, POM/EVAC 体系呈“海-岛”结构,随着 EVAC 含量的增加, EVAC 颗粒粒

径增大,粒径分布变宽,有利于增韧改性 POM。

姚秀超等^[22]分别以丙烯酸酯类弹性体 (KT-28) 和 PUR-T 为增韧剂,通过熔融共混法对 POM 进行增韧改性,研究了两种增韧剂含量对 POM 力学性能和熔体流动速率 (MFR) 的影响。结果表明,随着增韧剂 KT-28 和 PUR-T 含量的增加,共混体系的缺口冲击强度和断裂伸长率逐渐增大, MFR 和拉伸强度逐渐降低。在增韧剂含量相同的条件下, POM/KT-28 共混体系的缺口冲击强度和断裂伸长率均高于 POM/PUR-T 共混体系, POM/KT-28 共混体系的 MFR 低于 POM/PUR-T 共混体系,说明 KT-28 与 POM 的相容性好于 PUR-T,因此 KT-28 对 POM 的增韧效果优于 PUR-T,且当增韧剂质量分数低于 12% 时, POM/KT-28 共混体系拉伸强度的下降程度低于 POM/PUR-T 共混体系,加之 KT-28 比 PUR-T 具有更低的价格优势,故 KT-28 是一种增韧效果好且价格低廉的 POM 增韧剂,具有很大的商业拓展空间。

吴佳波等^[23]以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA) 和 2-羟基-4-(3-甲基丙烯酸酯基)-2-羟基丙氧基二苯甲酮 (BPMA) 为原料,采用乳液聚合法合成了具有增韧作用并含有光稳定基团的丙烯酸酯类弹性体 [P(MMA-BA-BPMA)],然后将该弹性体与 POM 熔融共混制备 POM/P(MMA-BA-BPMA) 复合材料,紫外光老化试验前后的力学性能测试结果表明, P(MMA-BA-BPMA) 粒子呈球形,均匀分散在 POM 基体中,说明 P(MMA-BA-BPMA) 与 POM 有较好的相容性,能够对 POM 起到一定的增韧作用,同时由于其自身带有的具有紫外光吸收作用的光稳定化官能团,还能明显改善经紫外光老化后 POM/P(MMA-BA-BPMA) 复合材料的冲击强度和断裂伸长率。

2.2 刚性粒子增韧改性 POM

弹性体增韧改性 POM 在提高改性体系冲击强度的同时,往往造成体系的其它力学性能降低,成本增加。为了提高 POM 韧性的同时不降低其它力学性能,刚性粒子增韧改性 POM 逐渐成为人们研究的热点。通过在 POM 基体中添加刚性粒子改变 POM 的结晶行为,从而改善其球晶结构,使球晶尺寸变小,可在一定程度上达到同时改善 POM 的韧性和刚性的目的^[24]。目前,无机刚性粒子增韧改性 POM 的应用研究较为广泛,在提高 POM 的刚性、降低生产成本等方面具有无可比拟的优势。POM 常用的无机刚性粒子通常包括纳米级的 CaCO₃、SiO₂、ZrO₂ 及玻璃微珠、二氧化钛、滑石粉、硫酸钡等。

杜荣呢等^[25]用硬脂酸处理剂进行表面处理的纳米 CaCO₃ 填充改性 POM,考察了纳米 CaCO₃ 含量、粒径对 POM/纳米 CaCO₃ 复合材料力学性能的影响。结果表明,

纳米 CaCO_3 在 POM 基体中的分散形态及其与 POM 界面间的粘结强度是影响 POM/纳米 CaCO_3 复合材料性能的主要因素。纳米 CaCO_3 粒径越小,在 POM 基体中的分散相尺寸越小,粒径引起的应力集中效应就越小,有利于提高复合体系的冲击韧性。纳米 CaCO_3 含量较低时,在 POM 中不易团聚,分散较均匀,且分散相尺寸小,与 POM 间的界面粘结好,可使材料的缺口冲击强度提高;随着纳米 CaCO_3 含量的增加,团聚体变多,分散相尺寸变大,反而使材料的冲击性能降低。当纳米 CaCO_3 质量分数为 5% 时, POM/纳米 CaCO_3 复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为 12 kJ/m^2 。

谭徕彬等^[26]以纳米 SiO_2 为增韧剂,利用固相剪切研磨技术制备了 POM/纳米 SiO_2 复合材料。研究了偶联剂种类、纳米 SiO_2 含量等因素对 POM/纳米 SiO_2 复合材料力学性能的影响。结果表明,经 KH-560 偶联剂表面改性处理的纳米 SiO_2 在 POM 基体中分散效果良好,改善了其与 POM 基体的相容性,有利于提高 POM/纳米 SiO_2 复合材料的综合性能;当纳米 SiO_2 的质量分数为 2.5% 时, POM/纳米 SiO_2 复合材料的冲击强度得到明显提高,而拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率等基本不变。

李朝艳^[27]采用煅烧处理后的煤矸石对 POM 进行增韧改性,研究了煤矸石改性 POM 的工艺条件,并测定了改性后 POM/煤矸石复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度。结果表明,煅烧后的煤矸石颗粒经 KH-550 硅烷偶联剂处理后,能够明显改善 POM 的韧性,当煤矸石质量分数为 20% 时, POM/煤矸石复合材料的力学性能最好,其缺口冲击强度为 86 J/m ,拉伸强度为 46 MPa 。

陈曦等^[28]利用经硅烷偶联剂表面处理的玻璃微珠,通过双螺杆挤出机分别采用直接法和间接法共混工艺制备了玻璃微珠填充改性 POM 复合材料,并分析了玻璃微珠含量对 POM/玻璃微珠复合材料性能的影响。结果表明,间接法制备的 POM/玻璃微珠复合材料的力学性能明显优于直接法,随着玻璃微珠含量的增加,其缺口冲击强度、弯曲强度均呈现先增大后减小的趋势,而拉伸强度却逐渐降低。当玻璃微珠质量分数分别为 2% 和 5% 时, POM/玻璃微珠复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度分别达到最大值,分别为 8.94 kJ/m^2 和 124 MPa 。并且在 POM 中添加适量的玻璃微珠,对 POM/玻璃微珠复合材料的熔体流动性能和热稳定性均有一定程度的改善。

汪瑾等^[29]研究了纳米 ZrO_2 对 POM 结晶性能和力学性能的影响,结果表明,纳米 ZrO_2 的加入对 POM 起到异相成核的作用,使得 POM 的球晶尺寸细化,结晶温度升高,结晶速度加快;添加少量的 ZrO_2 即可对 POM 起到增强增韧的效果,当 ZrO_2 质量分数为 1% 时, POM/ ZrO_2 复合材料的

拉伸强度和冲击强度都达到极大值,同时,可以提高 POM 的耐磨性,对摩擦系数的影响不大。

2.3 合金化增韧改性 POM

合金化改性是实现高分子材料增韧的重要手段之一。选用综合性能优良的韧性材料,如 PA, PP, PE-LD, PE-HD 等与 POM 及添加剂等,按适当配比进行熔融共混制得 POM 共混合金,可以在提高 POM 韧性的同时不损害其它力学性能,从而获得良好的增韧效果^[6,9]。自 POM 问世以来,对其合金化增韧改性就引起人们广泛的兴趣和关注,很多学者进行了深入的研究和探讨,并取得了一定的成果,如早期研究的 POM/PE-LD, POM/PE-HD, POM/PE-HD/乙烯-丙烯酸塑料(EAA), POM/PP/皂化或部分皂化 EVAC, POM/三元共聚尼龙(COPA), POM/尼龙 12(PA12) 等共混体系均取得了一定的进展。然而,近年来关于合金化增韧改性 POM 的研究报道较少,主要原因是 POM 分子链规整,呈弱极性,分子链结构中既没有可反应的基团,也难以形成氢键,且结晶度较高,热稳定性差,这种特殊的分子链结构导致 POM 与其它聚合物之间相容性差,可供选择的能与其合金化的物质种类较少,所以到目前为止,其合金化增韧改性仍是高分子学术界和产业界的难题之一。

2.4 复合增韧剂增韧改性 POM

目前,复合增韧剂增韧改性 POM 越来越受到人们的关注,特别是将弹性体与刚性粒子并用,不仅可以提高 POM 的韧性,同时还可以使其保持较高的强度和刚性。复合增韧剂包括 PUR-T/纳米 CaCO_3 , PUR-T/纳米 SiO_2 、PUR-T/纳米蒙脱土(MMT)、POE 接枝马来酸酐(POE-g-MAH), SEBS 接枝 MAH (SEBS-g-MAH) 及 EPDM 接枝 MAH (EPDM-g-MAH) 等。

金璐等^[30]采用双螺杆挤出机熔融共混法,以不同的加工工艺,制备了四种 POM/PUR-T/纳米 CaCO_3 复合材料,研究了 PUR-T、纳米 CaCO_3 配比和用量以及不同的共混工艺对复合材料性能的影响。结果表明,先将纳米 CaCO_3 和 PUR-T 预混合挤出制成复合增韧剂母料,然后与 POM 熔融共混制得的 POM/PUR-T/纳米 CaCO_3 复合材料的冲击韧性得到大幅度提高。纳米 CaCO_3 的加入使 POM 的球晶尺寸减小,结晶度降低,从而使 POM/PUR-T 复合材料的韧性和刚性得到一定程度的提高。当 POM: PUR-T: 纳米 CaCO_3 的质量比为 90: 10: 4 时, POM/PUR-T/纳米 CaCO_3 复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为 12.5 kJ/m^2 ,比纯 POM 提高了 135%,比 POM/PUR-T (90/10, 质量比) 复合材料提高了 1.3 倍。

张钊等^[31]采用 PUR-T 和无机纳米粒子复合增韧改性 POM,制备了刚韧平衡的 POM/PUR-T/无机纳米粒子复

合材料,考察了 PUR-T、无机纳米粒子的类型和用量等因素对复合材料力学性能的影响。结果表明,聚酯型 PUR-T 对 POM 的增韧效果较好,添加质量分数为 1% 的纳米 CaCO_3 可以有效提高 POM/PUR-T/纳米 CaCO_3 复合材料的强度及韧性,添加质量分数为 1% 的抗氧化剂 Irganox 245 可使复合材料具有更高的断裂伸长率、冲击韧性和热稳定性。

曲敏杰等^[32]首先采用 PUR-T 包覆纳米 SiO_2 制成复合增韧剂 PUR-T/纳米 SiO_2 ,然后通过熔融共混法将 PUR-T/纳米 SiO_2 与 POM 共混,制备了 POM/PUR-T/纳米 SiO_2 复合材料,分析了复合增韧剂 PUR-T/纳米 SiO_2 配比和用量对复合材料性能的影响。结果表明,复合增韧剂 PUR-T/纳米 SiO_2 与 POM 基体具有良好的界面相容性,能均匀地分散在 POM 中,对 POM 具有明显的增韧效果,同时复合增韧剂的加入使 POM 球晶尺寸大幅减小,同时提高了其结晶温度。当 POM/PUR-T/纳米 SiO_2 质量比为 100/10/1 时,复合材料的综合力学性能达到最佳,与纯 POM 相比,冲击强度提高了 175%,拉伸弹性模量提高了 78.3%,拉伸强度提高了 20%。

宋芳等^[33]首先通过熔融接枝法制备 PE-LD 接枝 SiO_2 (PE-LD-g- SiO_2),然后通过熔融共混法制备了 POM/PE-LD-g- SiO_2 复合材料,并对复合材料的性能进行了研究。结果表明,PE-LD-g- SiO_2 对 POM 具有良好的增强增韧作用,与纯 POM 相比,POM/PE-LD-g- SiO_2 复合材料具有更高的冲击强度、刚性和热变形温度,以及更低的摩擦系数和体积磨损量,且随着 PE-LD-g- SiO_2 含量的增加,POM/PE-LD-g- SiO_2 复合材料的力学性能和热性能均呈现先增大后减小的趋势,而摩擦系数和体积磨损量逐渐降低。当 POM 与 PE-LD-g- SiO_2 的质量比为 96:4 时,复合材料的力学性能和热性能达到最大值;当 POM 与 PE-LD-g- SiO_2 的质量比为 94:6 时,摩擦系数和体积磨损量达到最小值。

周军杰等^[34]将聚酯型 PUR-T 与纳米 MMT 复配制备 PUR-T/MMT 复合型增韧母粒用于改性 POM,制得系列具有强韧平衡特性的 POM 材料。结果表明,MMT 在 POM 基体中可实现纳米级别的分散效果,增韧母粒 PUR-T/纳米 MMT 可起到增韧增刚的目的,当 PUR-T/纳米 MMT 配比为 90/10 时,POM/PUR-T/纳米 MMT 复合体系的韧性最佳。

杨凡等^[35]以 MMA、BA 和经偶联剂 (KH-570) 表面改性处理的纳米 ZnO 为原料,通过原位乳液聚合法制备了聚丙烯酸酯接枝纳米 ZnO 的弹性体 P(MMA-BA-ZnO),然后将该弹性体与 POM 树脂通过熔融共混法制备 POM/P(MMA-BA-ZnO) 复合材料,研究结果表明,P(MMA-BA-ZnO) 与 POM 具有良好的相容性,能够均匀地分散在 POM

树脂基体中,对 POM 具有一定的增韧效果。同时,由于 P(MMA-BA-ZnO) 中含有光屏蔽剂纳米 ZnO,所以还能显著提高经紫外光老化后 POM/P(MMA-BA-ZnO) 复合材料的冲击强度和断裂伸长率。

3 结语

目前,虽然人们对 POM 增韧改性技术的研究取得了较大进展,但依然存在很多问题。就增韧效果而言,PUR-T 增韧改性 POM 最为成熟、有效,并且已经实现了工业化,但是,由于 PUR-T 价格较贵且加工复杂,导致工业化成本较高,限制了它的推广应用,而其它增韧材料的研究仍停留在实验室阶段。此外,POM 分子的特殊结构,导致 POM 与增韧材料的相容性较差,难以实现所要求的共混分散程度。因此今后对 POM 的增韧改性研究应注重以下几方面的工作:(1) 研发新型、高效、价廉的增容剂,提高 POM 与增韧剂界面间的粘合力,使之达到良好的共混效果,解决相间相容性问题;(2) 采用弹性体与刚性粒子并用的复合增韧体系,在保持 POM 增韧效果、提高体系刚性的同时,进一步降低增韧 POM 的成本;(3) 通过接枝、共聚等手段在弹性体分子中引入特殊官能团,使其与 POM 作用产生静电吸引、形成氢键等,以提高体系的相容性,或者在 POM 分子结构中引入—OH、—COOH 等极性基团,从而提高弹性体对 POM 的增韧效果。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 孙得翔,等.工程塑料应用,2015,43(12):132-135.
Sun Dexiang, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(12):132-135.
- [3] 张雨,等.化工管理,2016(26):79.
Zhang Yu, et al. Chemical Enterprise Management, 2016(26):79.
- [4] 高存生,等.工程塑料应用,2012,40(7):100-102.
Gao Cunsheng, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7):100-102.
- [5] 杨文青,等.工程塑料应用,2014,42(8):105-109.
Yang Wenqing, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):105-109.
- [6] 张雨顺,等.广州化工,2012,40(11):58-59.
Zhang Yushun, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(11):58-59.
- [7] 傅全乐,等.中国塑料,2014,28(12):1-4.
Fu Quanle, et al. China Plastics, 2014, 28(12):1-4.
- [8] 王国全,等.聚合物改性[M].北京:中国轻工业出版社,2012.
Wang Guoquan, et al. Polymer modification[M]. Beijing:China Light Industry Press, 2012.
- [9] 刘娜,等.塑料工业,2014,42(9):27-31.
Liu Na, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(9):27-31.

- [10] 金璐,等. 化学研究,2015,26(3):298-303.
Jin Lu, et al. Chemical Research, 2015, 26(3):298-303.
- [11] 孟永智,等. 合成材料老化与应用,2015,44(5):45-48.
Meng Yongzhi, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(5):45-48.
- [12] 李武斌. 工程塑料应用,2017,45(5):126-130.
Li Wubin. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):126-130.
- [13] 于建,等. 高分子材料科学与工程,2000,16(1):109-112.
Yu Jian, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2000, 16(1):109-112.
- [14] 于建,等. 高分子学报,2000(1):90-94.
Yu Jian, et al. Acta Polymerica Sinica, 2000(1):90-94.
- [15] 汪晓东,等. 高分子材料科学与工程,2001,17(3):1-5.
Wang Xiaodong, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2001, 17(3):1-5.
- [16] 汪晓东,等. 高等学校化学学报,2001,22(4):673-677.
Wang Xiaodong, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(4):673-677.
- [17] 汪晓东,等. 高分子材料科学与工程,2001,17(2):39-44.
Wang Xiaodong, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2001, 17(2):39-44.
- [18] 丁军,等. 合成橡胶工业,2006,29(2):126-129.
Ding Jun, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2006, 29(2):126-129.
- [19] 丁军,等. 合成橡胶工业,2005,28(3):195-199.
Ding Jun, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2005, 28(3):195-199.
- [20] 张卓,等. 中国塑料,2015,29(2):39-43.
Zhang Zhuo, et al. China Plastics, 2015, 29(2):39-43.
- [21] 沈晓洁,等. 塑料科技,2017,45(3):30-33.
Shen Xiaojie, et al. Plastics Science and Technology, 2017, 45(3):30-33.
- [22] 姚秀超,等. 工程塑料应用,2013,41(3):30-33.
Yao Xiuchao, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):30-33.
- [23] 吴桂波,等. 塑料工业,2010,38(3):36-39.
Wu Guibo, et al. China Plastics Industry, 2010, 38(3):36-39.
- [24] 刘莉,等. 工程塑料应用,2008,36(2):71-75.
Liu Li, et al. Engineering Plastics Application, 2008, 36(2):71-75.
- [25] 杜荣呢,等. 工程塑料应用,2004,32(3):9-13.
Du Rongni, et al. Engineering Plastics Application, 2004, 32(3):9-13.
- [26] 谭稿彬,等. 聚甲醛/纳米二氧化硅复合材料的制备及力学性能研究[C]//2012年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集. 下册. 武汉:武汉工程大学,2012:699-700.
Tan Changbin, et al. Preparation and mechanical properties of POM / nano-SiO₂ composites[C]//Academic proceedings of national symposium on science and engineering of polymer materials in 2012 (volume II). Wu Han:Wuhan Institute of Technology, 2012:699-700.
- [27] 李朝艳. 天然气化工,2014,39(6):21-24.
Li Zhaoyan. Natural Gas Chemical Industry, 2014, 39(6):21-24.
- [28] 陈曦,等. 工程塑料应用,2014,42(11):28-32.
Chen Xi, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):28-32.
- [29] 汪瑾,等. 纳米 ZrO₂/POM 复合材料机械性能和摩擦磨损性能的研究[C]//2006 全国摩擦学学术会议论文集. [出版地不详]:[出版者不详], 2006, 19-22.
Wang Jin, et al. Study on mechanical and tribological properties of polyoxymethylene composite containing nanosized zirconia particles[C]//Proceedings of national tribology conference in 2006. [S. l.]:[s. n.], 2006:19-22.
- [30] 金璐,等. POM/TPU/纳米碳酸钙共混复合材料的研究[C]//2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集. 济南:济南继东彩艺印刷有限公司,2014:109-114.
Jin Lu, et al. Study on POM / TPU / nano CaCO₃ blending Composite materials[C]//Proceedings of China engineering plastics composites technology symposium in 2014. Jinan:Jinan Jidong Color Art Printing Co., Ltd., 2014:109-114.
- [31] 张钊,等. 聚氨酯工业,2017,32(2):24-27.
Zhang Zhao, et al. Polyurethane Industry, 2017, 32(2):24-27.
- [32] 曲敏杰,等. 塑料工业,2011,39(4):58-60.
Qu Minjie, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(4):58-60.
- [33] 宋芳,等. 工程塑料应用,2012,40(6):32-35.
Song Fang, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):32-35.
- [34] 周军杰,等. 塑料工业,2016,44(2):43-47.
Zhou Junjie, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(2):43-47.
- [35] 杨凡,等. 塑料工业,2011,39(12):25-29.
Yang Fan, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(12):25-29.

(上接第 105 页)

- [17] Hasegawa M, Fujii M, Ishii J, et al. Colorless polyimides derived from 1S,2S,4R,5R-cyclohexanetetra carboxylic dianhydride, self-orientation behavior during solution casting, and their optoelectronic applications[J]. Polymer, 2014, 55:4 693-4 708.
- [18] Chen Guang, Zhang Xiaosa, Zhang Suobo, et al. Synthesis, properties, and gas permeation performance of cardo poly(arylene ether sulfone)s containing phthalimide side groups[J]. Journal of Polymer Science, 2007, 106:2 808-2 816.
- [19] Maji S, Sen S K, Dasgupta B, et al. Synthesis and characterization of new poly(ether amide)s based on a new cardo monomer[J]. Polymer Advanced Technologies, 2009, 20:384-392.
- [20] Myung B Y, Kim J S, Kim J J, et al. Synthesis and characterization of novel polyimides with 2,2-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl]phthalin-3,5-bis(trifluoromethyl) anilide[J]. Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 2003, 41:3 361-3 374.