

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.023

PUR-T 增韧 POM 复合材料的制备及其性能

李武斌

(开封龙宇化工有限公司, 开封市聚甲醛基新材料重点实验室, 开封 475200)

摘要:以聚甲醛(POM)为基体,以热塑性聚氨酯弹性体(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。研究表明,聚酯型 PUR-T 对 POM 的增韧效果优于聚醚型 PUR-T。POM 复合材料的冲击强度和断裂伸长率随着 PUR-T 含量的增加而增大,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/m^2 ,是纯 POM 的 3 倍,断裂伸长率达到 273%,约是 POM 的 12 倍。通过对不同类型增容剂的优选,发现 MDI 能够实现有效增容,优于其它类型的增容剂,当 PUR-T 质量分数为 10%, MDI 质量分数为 3% 时,复合材料的断裂伸长率由 26.4% 提高到 43.9%,提高了 66.3%,增容剂 MDI 能够有效提高 PUR-T 与 POM 的相容性,能够有效起到增容作用。

关键词:聚甲醛;热塑性聚氨酯弹性体;增韧;相容性;复合材料

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0126-05

Preparation and Properties of PUR-T Toughened POM Composites

Li Wubin

(Kaifeng Longyu Chemical Co., Ltd., Kaifeng Key Laboratory of New Materials Based on Polyoxymethylene, Kaifeng 475200, China)

Abstract: The toughened polyoxymethylene (POM) composites were prepared with POM as matrix, thermoplastic polyurethane elastomer (PUR-T) as toughening agent, diphenyl methane diisocyanate (MDI) as compatibilizer. The results show that, the toughening effect of polyester PUR-T on POM is better than that of polyether PUR-T. The notched impact strength and elongation at break of composites increases with the increase of PUR-T content, when the mass fraction of PUR-T is 20%, the notched impact strength of the composite is 21.1 kJ/m^2 , which is 3 times of pure POM, the elongation at break is 273%, which is about 12 times of pure POM. Through the selection of different types of compatibilizer, it is found that MDI can achieve effective compatibilization, better than other types of compatibilizer. When the mass fraction of PUR-T is 10%, the mass fraction of compatibilizer is 3%, the elongation at break of composite is increased from 26.4% to 43.9%, increased by 66.3%. The compatibilizer MDI can effectively improve the compatibility of PUR-T and POM, can effectively play a role in compatibilization.

Keywords: polyoxymethylene; thermoplastic polyurethane elastomer; toughening; compatibility; composite

聚甲醛(POM)作为五大工程塑料之一,具有较为突出的力学性能,耐摩擦,自润滑及抗疲劳性好,在电子、汽车、航空航天等领域得到了广泛应用^[1-2],特别是在制作耐磨及承受循环载荷部件如轴承、齿轮等的优势突出^[3],但是由于 POM 是一种没有侧链、高结晶型的线型聚合物,导致其缺口冲击强度低,限制了其在汽车、电子等领域的进一步应用,因此,对 POM 增韧技术及机理进行研究很有必要。橡胶和热塑性弹性体是目前 POM 改性中最常用的增韧剂^[4]。POM 增韧改性研究主要集中于无机物填充及增韧体共混两种方式,例如,用高密度聚乙烯^[5]、碳酸钙^[6-7]、丙烯酸酯类弹性体^[8]、乙烯-辛烯共聚物(POE)^[9]等对 POM 进行增韧,由于 POM 独特的直链型结构,导致其与其它材料共混的相容性

较差,极易出现相分离现象。提高 POM 与其它材料之间的相容性,增强 POM 与其它材料之间的界面结合力,成为 POM 改性工作中的关键^[10-12]。由于热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)与 POM 之间能够产生氢键作用,其对 POM 韧性改善具有较大作用,很多国内外学者对此进行了研究^[13-15],但是单纯依靠两者之间的氢键作用,在加工及生产中,特别是当 PUR-T 含量较高时,相分离现象仍非常明显,因此,对 POM 与 PUR-T 之间增容剂的研究成为重中之重。

目前关于 POM 与其它材料之间增容剂的研究报道较少,而报道中所提到的增容剂以弹性体接

联系人:李武斌,高级工程师,主要从事工程塑料生产及研究

收稿日期:2017-03-20

枝马来酸酐类居多,如徐国平等^[16]以苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH),POE 接枝马来酸酐(POE-g-MAH)及三元乙丙橡胶接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH)作为增容剂,PUR-T 作为增韧剂,对 POM 进行了增韧研究,发现由于 POM 分子极性小,与上述增容剂之间无法有效进行反应结合。同时,由于上述增容剂牌号过多,在实际中很难进行选择,要达到理想的增韧效果,往往需添加增容剂的量过大,从而导致 POM 优异的性能不能得到有效保持。

笔者通过对不同种类的增韧剂进行优选,同时对不同种类的增容剂及配比进行了研究,最终制备出了一种高韧性 POM 复合材料,并对其性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM: MC90, 开封龙宇化工有限公司;

PUR-T: 聚酯型 85, 聚醚型 85, 聚酯型 80, 市售;

环氧类增容剂: 4370S, 巴斯夫股份公司;

POE-g-MAH: HS2-012B, 广州合诚化学有限公司;

乙烯-丙烯酸共聚物(EAA): Nucrel 30907, 杜邦公司;

二甲基甲烷二异氰酸酯(MDI): MDI-100, 万华化学集团有限公司;

抗氧剂: 245, 天津利安隆新材料股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: 16MM 型, 美国莱伯泰科公司;

注塑机: ENGEL VICTORY 80T 型, 奥地利恩格尔机械集团;

冲击测试试验仪: QTM1000 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

万能材料试验机: CMT4304 型, 珠海市三思泰捷电气设备有限公司;

鼓风干燥箱: PH050A 型, 上海一恒科技仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6701F 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

实验所用增韧 POM 复合材料的基础配方列于表 1。

表 1 增韧 POM 复合材料的基础配方

原料名称	质量分数	%
POM	60 ~ 95	
PUR-T	0 ~ 25	
增容剂	0 ~ 3	
抗氧剂	0 ~ 3	

在 80℃ 条件下, 将 POM 与 PUR-T 在鼓风干燥箱中烘干 2 ~ 3 h, 依次加入干燥后的 POM, PUR-T 及增容剂、抗氧剂于混合搅拌机中, 在搅拌机转速 100 r/min 条件下, 充分混合均匀, 使用双螺杆挤出机进行挤出共混, 然后所得粒子在鼓风干燥箱中充分干燥, 进行注塑试样。

双螺杆挤出机挤出温度为 160 ~ 185℃, 注塑机加工温度为 180 ~ 205℃, 模具温度为 80℃。

1.4 性能测试

按照 GB/T 1043-2008 测试冲击性能;

按照 GB/T 1040-2006 测试拉伸性能;

按照 GB/T 9341-2000 测试弯曲性能;

采用 SEM 观察试样缺口断面的形貌。为进一步观察断面的微观结构, 将试样在液氮条件下进行脆断, 采用二甲基甲酰胺(DMF)对脆断断面进行蚀刻, 观察蚀刻断面结构。

2 结果与讨论

2.1 PUR-T 筛选及其对 POM 复合材料性能的影响

PUR-T 分为聚酯型和聚醚型两大类, 它的硬度范围宽。笔者选取三种不同类型及硬度的 PUR-T (聚酯型 80, 聚酯型 85 及聚醚型 85), 考察当 PUR-T 质量分数为 20% 时对 POM 复合材料力学性能的影响, 结果列于表 2。

表 2 使用不同类型 PUR-T 时 POM 复合材料的力学性能

样品	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa
纯 POM	7.02	55.8	22.8	64.4	1637.0
POM/PUR-T (聚酯型 80)	20.4	34.5	220	38.6	1180.4
POM/PUR-T (聚酯型 85)	21.1	35.3	273	40.4	1186.3
POM/PUR-T (聚醚型 85)	17.0	30.2	200	37.2	1186.0

从表 2 可以看出, 聚酯型 PUR-T 对 POM 的力学性能影响优于聚醚型 PUR-T。这是由于聚酯型 PUR-T 与 POM 之间有较好的相容性, 两相结合能力较强, 而聚醚型 PUR-T 与 POM 之间出现较强的相分离现象。当聚酯型 85 的 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, 复合材料的断裂伸长率达到 273%, 约是纯 POM 的 12 倍。而复合材料的弯曲强

度、弯曲弹性模量、拉伸强度出现不同程度的下降,但聚酯型 PUR-T 能够使复合材料的力学性能得到最大程度的保持。

2.2 PUR-T 含量对 POM 复合材料性能的影响

使用聚酯型 85 PUR-T, POM 复合材料优异的力学性能得到较大保持,同时缺口冲击强度得到大幅度提高。实验以聚酯型 85 PUR-T 作为增韧剂,考察 PUR-T 质量分数对 POM 复合材料力学性能的影响。不同 PUR-T 质量分数下 POM 复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度如图 1 所示,弯曲强度和断裂伸长率如图 2 所示。

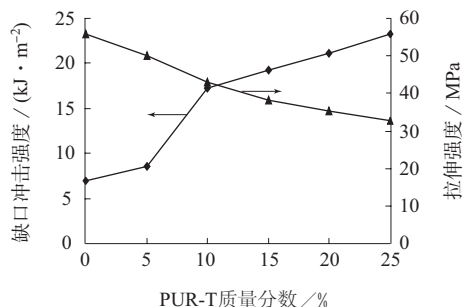


图1 不同 PUR-T 含量下 POM 复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度

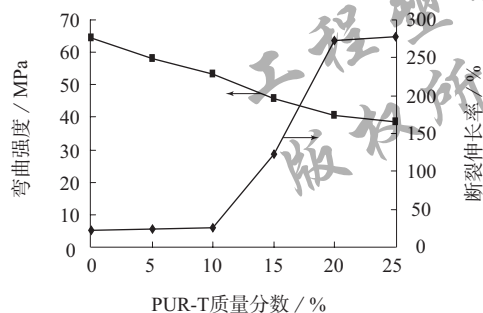


图2 不同 PUR-T 含量下 POM 复合材料的弯曲强度和断裂伸长率

由图 1 可以看出, POM 复合材料的拉伸强度随着 PUR-T 质量分数的增加而减小,而缺口冲击强度随着 PUR-T 的增加而逐渐增大,当 PUR-T 质量分数为 25% 时,复合材料的缺口冲击强度为 23.2 kJ/m^2 ,是未改性 POM 缺口冲击强度 (7.02 kJ/m^2) 的 3.3 倍;拉伸强度为 32.7 MPa ,是未改性 POM 拉伸强度 (55.8 MPa) 的 59%。当 PUR-T 质量分数为 20% 时, POM 复合材料的缺口冲击强度为 21.1 kJ/m^2 ,是未改性 POM 冲击强度的 3 倍,拉伸强度为 35.3 MPa ,是未改性 POM 的 63.3%。拉伸强度下降的原因是: POM 原有的直链型结构结晶非常规整, PUR-T 的加入打破了 POM 的分子排列,导致其内部结构遭到破坏,因此不可避免地降低了复合材料的拉伸强度。缺口冲击强度得到大幅提升的原因

是:随着 PUR-T 的加入,在受到外力冲击时,弹性体粒子诱发形成银纹和剪切带,复合材料发生脆韧转变,从而使得复合材料的冲击强度得到大幅提升。

由图 2 可以看出, POM 复合材料的弯曲强度随着 PUR-T 的增加而减小,当 PUR-T 质量分数为 25% 时,复合材料的弯曲强度为 38.7 MPa ,是未改性 POM 弯曲强度 (64.4 MPa) 的 60%;复合材料的断裂伸长率大幅增加,当 PUR-T 质量分数为 25% 时,复合材料的断裂伸长率为 277%,是未改性 POM 断裂伸长率 (22.8%) 的 12.1 倍。当 PUR-T 质量分数为 20% 时,复合材料的弯曲强度为 41.4 MPa ,是未改性 POM 的 64.3%,断裂伸长率为 273%,是未改性 POM 的 12 倍。但是当 PUR-T 质量分数低于 10% 时,复合材料的断裂伸长率增加缓慢,当质量分数达到 15% 时,复合材料的断裂伸长率突然大幅增加。这是由于 PUR-T 含量较低时,两相界面结合力较差,在拉伸过程中两相分离,易发生断裂,随着 PUR-T 含量的增加,复合材料形成了双连续相结构,复合材料的断裂伸长率发生突变,但是当复合材料中 PUR-T 质量分数超过 20% 后,其断裂伸长率增加不再明显,趋于平稳。这是因为当 PUR-T 质量分数达到 15% 之后,复合材料已经形成双连续相结构,材料发生了明显的脆韧转变,此时,应力集中点在增韧体系中明显增多,在受到外力作用时,银纹和剪切带随着应力作用点的大量增加而产生,与 PUR-T 在应力作用下产生的微裂纹相互发生作用,裂纹发生终止,破坏性裂纹不致于迅速产生,从而使得断裂伸长率得到大幅度提升。弯曲强度下降的原因是: POM 本身是结晶度极高的刚性粒子,在 PUR-T 加入的条件下,其分子链规整性遭到破坏,从而导致弯曲强度下降。从上述数据分析可知,在 PUR-T 质量分数为 20% 时,复合材料的缺口冲击强度得到大幅度提升,是纯 POM 的 3 倍,断裂伸长率是纯 POM 的 12 倍,同时,从商用前景考虑, PUR-T 的价格高于 POM 的价格,从成本方面考虑,选择 PUR-T 的质量分数为 20%,能够达到性价比最优。

2.3 增容剂类型及含量对复合材料性能的影响

(1) 增容剂类型对复合材料性能的影响。

PUR-T 与 POM 之间能够通过氢键作用具有一定的相容性,但是两相之间的结合能力很弱,其在中易发生相分离现象,材料性能不稳定。因此,对两者之间的增容剂进行研究是很有必要的。笔者研究了 POM 质量分数为 77%, PUR-T 质量分数为

20% 时,添加质量分数为 3% 的不同类型增容剂时, POM 复合材料的力学性能,结果列于表 2。

表 2 不同类型增容剂下复合材料的力学性能

增容剂	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	弯曲强度 /MPa	缺口冲击强度 /($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
EAA	32.4	175.3	37.4	21.1
POE-g-MAH	34.2	108.2	42.2	17.7
环氧类	34.9	113.5	39.1	19.3
MDI	36.2	278	43.4	21.8

从表 2 可以看出,在相同添加量及条件下,MDI 作为增容剂的增容效果明显优于其它类型增容剂。当 MDI 质量分数为 3% 时, POM 复合材料的缺口冲击强度由 21.1 kJ/m^2 提高到 21.8 kJ/m^2 。这是由于 MDI 的反应活性较高, MDI 与空气中的水能够迅速发生反应,捕捉到 PUR-T/POM 共混物中的活泼氢,从而提高两者之间的相结合能力,提高两相间的相容性,同时, MDI 的加入,能够部分起到晶核剂的作用,使得复合材料的晶粒尺寸变小,结晶更加均匀,提高 PUR-T 在基体中引发银纹和剪切屈服的效率。

(2) MDI 含量对复合材料韧性的影响。

由于在 PUR-T 质量分数小于 15% 时, PUR-T 与 POM 还未形成双连续相结构,因此考察增容剂添加量效果时,以增容剂质量分数低于 15% 时更为直观。实验以 PUR-T 质量分数为 10% 的复合材料为基础,研究复合材料的韧性随着增容剂 MDI 含量的变化,结果如图 3 所示。

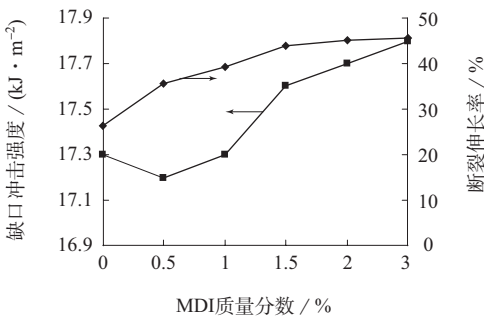


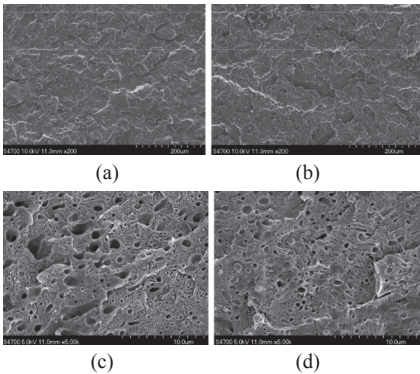
图 3 不同 MDI 含量下 POM 复合材料的韧性

从图 3 可以看出, POM 复合材料的缺口冲击强度随着 MDI 含量的增加变化不大,基本保持稳定。由于断裂伸长率受两相结合能力的影响较大,复合材料的断裂伸长率随着 MDI 含量的增加而明显增大。这说明增容剂 MDI 能够有效提高 POM/PUR-T 两者间的界面结合能力。从图 3 可以看出,当增容剂 MDI 质量分数为 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%。说明 MDI 的加入能够显著提高复合材料的界面结合力,对材料起到良好的增容作用。

2.4 SEM 分析

纯 PUR-T 及 POM 复合材料断面形貌的 SEM 照片如图 4 所示。



a—纯 POM ; b—POM / PUR-T (PUR-T 质量分数为 20%) ;
c—POM / PUR-T (PUR-T 质量分数为 20%, 未添加 MDI, 刻蚀) ;
d—POM / PUR-T (PUR-T, MDI 质量分数分别为 20%, 3%, 刻蚀)

图 4 纯 POM 与 POM 复合材料试样断面形貌的 SEM 照片

由图 4a 可以看出,纯 POM 表面在冲击断裂过程中没有发生明显的脆韧转变现象,其断裂方式以脆性断裂为主;由图 4b 可以看出,随着 PUR-T 的加入, POM 复合材料的冲击断面出现了明显的剪切屈服现象,发生了明显的脆韧转变,以韧性断裂方式为主;由图 4c 可以看出, PUR-T 颗粒在 POM 中分布不均匀,两相分界明显;由图 4d 可以看出,随着增容剂 MDI 的加入,两相间的界面尺寸明显减小,有效地起到了增容作用,提高了复合材料两相间的结合力。

3 结论

(1) 聚酯型 PUR-T 与 POM 有更好的相容性,其对 POM 增韧效果优于聚醚型 PUR-T。

(2) 使用聚酯型 85 PUR-T 增韧 POM, POM 复合材料的缺口冲击强度和断裂伸长率随着 PUR-T 含量的增加而增大,当 PUR-T 质量分数达到 20% 时,复合材料的缺口冲击强度达到 21.1 kJ/m^2 ,比纯 POM 提高了 3 倍,断裂伸长率提高了 12 倍,而拉伸强度和弯曲强度随着 PUR-T 含量的增加而减小。选择 PUR-T 质量分数为 20%,能够达到复合材料的性价比最优。

(3) 增容剂 MDI 优于其它类型增容剂,当 PUR-T 质量分数为 10%, MDI 质量分数为 3% 时,复合材料的断裂伸长率由 26.4% 提高到 43.9%,提高了 66.3%。增容剂 MDI 能够有效提高 PUR-T 与

POM的相容性,有效起到增容作用,从而提高复合材料两相间的界面结合力。

参考文献

- [1] 王晓东,金日光. 聚甲醛共混及其改性[J]. 合成树脂及塑料, 1995,12(2):47-53.
Wang Xiaodong, Jin Riguang. Polyoxymethylene and its modification through blending[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 1995, 12(2):47-53.
- [2] 张博媛,辛菲,郭朝霞,等. 玻璃纤维对聚甲醛基导电复合材料性能的影响[J]. 高分子学报,2012(2):174-179.
Zhang Boyuan, Xin Fei, Guo Zhaoxia, et al. Effect of glass fiber on the properties of electrically conductive polyoxymethylene composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(2):174-179.
- [3] 凌绳,王秀芳,吴友平. 聚合物材料[M]. 北京:中国轻工业出版社,2010.
Ling Sheng, Wang Xiufang, Wu Youping. Polymer materials[M]. Beijing:China Light Industry Press, 2010.
- [4] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
Deng Rusheng. Blend modification of engineering plastics[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.
- [5] 申宏鹏,孟永智,方伟,等. 煤基共聚甲醛增韧改性研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(11):35-38.
Shen Hongpeng, Meng Yongzhi, Fang Wei, et al. Study on toughening modification of coal-based co-POM[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(11):35-38.
- [6] 张凌,顾有伟,胡艳芳. 聚甲醛等温结晶动力学研究[J]. 塑料, 2004,33(3):20-23.
Zhang Ling, Gu Youwei, Hu Yanfang. Crystallization kinetics of polyoxymethylene[J]. Plastics, 2004, 33(3):20-23.
- [7] 王亮亮,陈科宇,商亚东,等. 成核剂对聚甲醛结构与性能的影响[J]. 工程塑料应用,2013,41(6):84-87.
Wang Liangliang, Chen Keyu, Shang Yadong, et al. Effects of nucleator on structure and property of POM[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):84-87.
- [8] 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 Tongjian, et al. Toughening of polyoxymethylene with different elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):30-33.
- [9] Uthaman R N, Pandurangan A, Majeed S S M A. Blends of polyacetal and ethylene-octene elastomer: Mechanical, dynamic mechanical and morphological properties[J]. Journal of Polymer Research, 2007, 14(6):441-447.
- [10] Ignatova M, Voccia S, Gilbert B, et al. Synthesis of copolymer brushes endowed with adhesion to stainless steel surfaces and antibacterial properties by controlled nitroxide-mediated radical polymerization[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2004, 20(24):10 718-10 726.
- [11] 陈曦,马小丰,金旺,等. 玻璃微珠填充改性聚甲醛复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(11):28-32.
Chen Xi, Ma Xiaofeng, Jin Wang, et al. Study on preparation and properties of glass beads filled polyoxymethylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):28-32.
- [12] 曹玉忠,李建华. 连续玻璃纤维增强聚甲醛复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料工业,2014,42(3):54-57.
Cao Yuzhong, Li Jianhua. Research on preparation and properties of continuous glass fiber reinforced POM composites[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(3):54-57.
- [13] 李丽英,方伟,孟永智,等. 聚甲醛/丙烯酸弹性体共混物的性能研究[J]. 塑料工业,2014,42(12):21-24.
Li Liying, Fang Wei, Meng Yongzhi, et al. Study on properties of POM/acrylate elastomer blend[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(12):21-24.
- [14] Pielichowski K, Leszczynska A. Structure-property relationships in polyoxymethylene / thermoplastic polyurethane elastomer blends[J]. Journal of Polymer Engineering, 2005, 25(4):359-373.
- [15] 曲敏杰,张金东,马春,等. 聚氨酯/纳米二氧化硅/POM复合材料的研究[J]. 塑料工业,2011,39(4):58-60,106.
Qu Minjie, Zhang Jindong, Ma Chun, et al. Study of TPU/nano-SiO₂/POM composite materials[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4):58-60, 106.
- [16] 徐国平. 高韧性 POM 的制备及性能研究[J]. 塑料科技,2010, 38(11):53-55.
Xu Guoping. Study on property of high toughness POM and its preparation[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(11):53-55.

巴斯夫可生物降解农用地膜助力实现高效农业

人们利用农业技术开发出了以聚乙烯(PE)制成的农用地膜,旨在促进作物生长并提高产量。然而,PE地膜残留会污染土壤并减少其活性,进而减少产量。

大多数塑料都不能自然降解,但是巴斯夫的 ecovio® 塑料却能在适当的环境下完全生物降解。使用 ecovio® 塑料做的垃圾袋,处理废弃物更卫生、更方便。与其将垃圾送到填

埋场,不如将它们变成有用的堆肥。这种塑料袋可以帮助未来能够有更清洁的环境。

巴斯夫开发出了经认证可生物降解的 ecovio® 聚合物农用地膜解决方案,与传统的 PE 地膜相比,它可通过生物降解分解为水、生物质和二氧化碳,同时保持优异的加工性能:它具备良好的耐紫外线性能、卓越的保温隔热性能并能保留土壤中的水分。高效农业并非遥不可及。(工程塑料网)