

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.030

聚甲醛的改性及应用研究^{*}

孙得翔¹, 何小芳¹, 范利丹², 秦刚¹, 杨佳¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南焦作 454000; 2. 河南理工大学土木工程学院, 河南焦作 454000)

摘要: 综述了近年来对聚甲醛(POM)在力学性能、热稳定性和摩擦磨损性3个方面的改性研究进展, 简单介绍了目前POM及其改性产品在工业生产中的应用, 最后对POM改性和应用的发展方向作出了展望。

关键词: 聚甲醛; 改性; 应用; 研究进展

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0132-04

Research Progress on Modification and Application of Polyoxymethylene

Sun Dexiang¹, He Xiaofang¹, Fan Lidan², Qin Gang¹, Yang Jia¹

(1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. School of Civil Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The research progress of modified polyoxymethylene (POM) in mechanical properties, thermal stability and frictional wear properties were reviewed. A brief introduction to the application of POM and modified POM in industrial production was given. The prospect of the POM involved modification and application were described.

Keywords: polyoxymethylene; modification; application; research progress

聚甲醛(POM)是一种重要的通用热塑性工程塑料,其分子主链由 $[-CH_2-O-]$ 构成,结晶度高达70%,因此具有较高的刚度和强度^[1],并且其绝热、绝缘性好,尺寸稳定性和耐化学药品性优良,可以替代某些金属或合金生产齿轮等产品,被广泛应用于电子电气、汽车自动化和精密仪器等工业领域^[2-5]。然而,POM也存在着冲击强度低,热稳定性较差,摩擦磨损性能不能满足实际生产要求的缺点,极大地限制了其在工业生产中的应用^[6-7]。近年来,越来越多的国内外研究人员通过将POM与某些聚合物、纤维或者无机填料等进行共混改性,从而提高POM的性能,改善其在使用中存在的缺陷。

笔者综述了目前对POM在力学性能、热稳定性和摩擦磨损性能方面的改性研究,介绍了POM及其改性产品的应用情况。

1 POM的改性

POM是一种半结晶聚合物,具有良好的耐渗透性、拉伸强度和耐化学药品性,但是其冲击强度低于大多数非晶聚合物,热稳定性较差,缺口敏感性大,从而限制了其应用^[8]。目前主要是通过熔融共混的方法对POM进行改性,如S. Siengchin等^[9]将聚氨酯(PUR)和氧化铝(Al_2O_3)与POM进行共混,发现 Al_2O_3 能均匀地分散在复合材料中,POM的韧性和热氧化稳定性明显提高;Zhang Boyuan等^[10]将POM与马来酸酐(MAH)接枝的聚乙烯(PE-g-MAH)、多壁碳纳米

管(MWCNTs)熔融共混,发现POM/PE-g-MAH/MWCNTs复合材料的电导率和力学性能均有所提高。笔者主要对POM在力学性能、热稳定性和摩擦磨损性能方面的改性进行综述。

1.1 POM力学性能改性研究

POM分子结构规整,结晶度高达70%,结晶粒较大,因此具有良好的抗疲劳强度和抗蠕变性,但是其韧性和冲击强度较差。目前主要通过纳米刚性粒子、纤维以及热塑性PUR(PUR-T)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)等弹性体对POM在力学性能方面进行改性^[11],S. Wacharawichanant等^[12]分别用纳米 $CaCO_3$ 、纳米 Al_2O_3 和纳米级蒙脱土改性POM,发现这些纳米粒子在质量分数低于2%时均能均匀地分散在POM中,从而提高其拉伸弹性模量和冲击强度。

Gao Xiaoling等^[13]通过两步法制得的POM/热塑性聚氨酯(PUR-T)/ $CaCO_3$ 复合材料,PUR-T质量分数为20%时,复合材料的冲击强度为16 kJ/m²,较纯POM提高了1倍,PUR-T质量分数为40%和50%时其冲击强度分别为26 kJ/m²和28 kJ/m²,是纯POM的3.25倍和3.5倍。说明PUR-T和 $CaCO_3$ 可以改善POM的力学性能。

^{*} 国家自然科学基金青年基金(51403056),河南省科技厅国际科技合作计划项目(144300510040)

联系人: 何小芳,博士,副教授,主要从事复合材料研究

收稿日期: 2015-09-18

曹玉忠等^[14]用连续玻璃纤维(GF)改性POM,研究不同加工温度和浸渍粒料的长度对POM力学性能的影响。结果表明,加工温度为200℃时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均达到最大,分别为131 MPa和172 MPa,并且此时POM仍未降解;浸渍粒料长度为8 mm的复合材料拉伸强度和弯曲强度最大,当GF质量分数为20%时,较浸渍粒料长度为2 mm的复合材料分别提高了20%和23%。

马小丰等^[15]发现,碳纤维(CF)能明显地改善POM的力学性能,当CF质量分数为25%时效果最好,其弯曲强度和拉伸强度较纯POM分别提高1.1倍和1.3倍,弯曲弹性模量提高了17.1 GPa,最大悬臂梁缺口冲击强度是基体的2.5倍。CF可以作为复合材料的应力中心,诱发银纹产生,从而吸收外界的冲击能,改善POM的力学性能。

冯清正等^[16]用自制三聚甲醛低聚物(Risun-DII)作为成核剂对POM的力学性能进行改性。研究表明,Risun-DII成核剂可以细化POM球晶,减小球晶的尺寸,从而提高POM的力学性能。成核剂质量分数为1%时力学性能最佳,拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别提高了5.8 MPa、1.9 MPa和1.18 MPa,断裂伸长率提高了45.5%。

1.2 POM热稳定性改性研究

POM分子的主链由 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 组成,主链上两个相邻的O对 $-\text{CH}_2-$ 中的氢具有活化作用。POM分子中存在不稳定的半缩醛端基,在热和氧的作用下易使氧化甲基分解,从而发生连续的脱甲醛反应^[17],并且甲醛氧化产生的甲酸能够促进降解反应的进行^[18],影响POM的熔融加工。

Gan Lu等^[19]发现,双酚单丙烯酸酯(BMA)可以通过双官能团稳定机制与POM的自由基发生反应,改善POM的热稳定性。研究表明,复合材料热降解过程是单一反应过程,当BMA质量分数为0.1%时其热降解温度较基体提高了16.31℃,降解速率提高了21%。说明少量的BMA就能明显提高POM的热稳定性。

Hu Youliang等^[20]用聚酰胺(PA)改性POM的热稳定性,发现PA质量分数为0.4%的复合材料降解活化能提高了95.63 kJ/mol,并且复合材料的降解活化能和反应级数随着PA质量分数的增加而变大,当PA质量分数为0.6%时,复合材料的热稳定性最好,此时复合材料的最大降解温度较纯POM提高了6.36℃,热降解终止温度与起始温度的差值提高了14℃,最大失重速率下降34.6%。说明PA可以延缓POM的热分解过程,从而提高POM的热稳定性。

沈慧等^[21]发现,丁二烯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物(HBS)含有少量的双键,能终止POM两端的自由基,从而改善POM的热稳定性。在失重率为5%时,复合材料对应的

温度为334.3℃,较纯POM提高了30.7℃。动力学研究表明,HBS的加入可以明显提高POM的降解活化能,较纯POM最大提高了23.7 kJ/mol。

张予东等^[22]研究了POM/可反应性纳米 SiO_2 (RNS)复合材料的等温结晶和热降解动力学行为,发现RNS对POM有异向成核作用,有利于加速POM结晶。在5℃/min的升温速率下,RNS质量分数为5%的复合材料其等温结晶速率较纯POM提高了33.3%,结晶速率常数增大了1.39倍,并且复合材料的降解活化能最大提高了200 kJ/mol,说明RNS明显改善了POM的热稳定性。

1.3 POM摩擦磨损性能改性研究

POM具有特殊的分子结构,内聚能较大,在注塑或挤出成型过程中会形成较大的球晶,因此POM的摩擦系数低,耐磨性高,具有良好的自润滑特性,但是其自身的耐磨性不能满足滑动部件的要求,特别是高负荷和高滑动速度的部件,需要对POM进行改性^[23-24]。目前对POM摩擦磨损性能改性主要是通过熔融共混的方法。

A. Fakhar等^[25]分别将芳纶短纤维(ASF)和聚四氟乙烯(PTFE)与POM熔融共混,发现与纯POM相比,POM/ASF复合材料的磨损率降低83%,POM/PTFE复合材料降低58%,并且两种复合材料的磨损面较POM更为光滑,说明两种改性剂均能提高POM的摩擦磨损性能。但是PTFE的加入会使POM屈服应力降低9.2 MPa,而POM/ASF的屈服应力较POM提高5.36 MPa,因此可看出ASF对POM的改性效果更好。

傅全乐等^[26]分别用PTFE、石墨和 MoS_2 3种改性剂与POM共混,改性其摩擦磨损性能,发现PTFE较其它两种改性剂效果更为明显。PTFE质量分数为8%的复合材料其磨损体积仅为纯POM的1/5,摩擦系数由0.34降为0.21,降低38%,并且其磨损表面没有明显的划痕,说明PTFE可以有效地改善POM的耐磨性。

邓文娟等^[27]发现,乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)可以键接POM和高密度聚乙烯(PE-HD)两相界面,增大两相间的相互作用,从而提高POM的耐磨性。EAA质量分数为2%的复合材料其摩擦系数和磨损量减小为纯POM的68.3%和69.3%,并且其拉伸强度、拉伸弹性模量和缺口冲击强度均达到最大,分别提高0.8 MPa、8.2 MPa和6.6 J/m,说明EAA的加入既改善了POM的摩擦磨损性能,又提高了其力学性能。

刘莉等^[28]发现,Fe粉能在一定程度上阻止POM发生塑性变形,降低其黏着磨损,从而改善POM的耐磨性。研究表明,Fe粉质量分数为4%的复合材料其摩擦磨损性能最好,摩擦系数较纯POM下降24.6%,磨损质量仅为纯POM

的1/2。对复合材料的磨损表面进行分析,发现复合材料的磨损表面与纯POM相比更为光滑。

2 POM的应用进展

POM刚性强、硬度大,具有良好的拉伸强度、弯曲强度和耐化学药品性,可以用来代替金属和合金,被广泛应用于汽车工业、机械工业、五金行业和电子电器行业^[29-30],笔者介绍了目前对POM的一些应用情况。

M. Gronner等^[31]将POM与耐磨剂、热塑性弹性体和硅烷偶联剂熔融共混,发明了一种POM单丝纤维,耐磨剂使POM具有良好的耐磨性,热塑性弹性体改善了其韧性,使其具有优异的拉伸强度和冲击强度,被应用于钓鱼线和刷洗装置的刷毛。

赵海应等^[32]将自制复合光稳定剂与POM熔融共混,发明了一种耐光照老化POM,这种材料耐光照老化性优异,并且制备工艺简单,用于制备汽车用车把、电动窗、扬声器格栅、卡扣、紧固和弹簧元件、按钮、安全带的偏转配件和机械部件等零件。

张洪起等^[33]用POM代替传统的氯化丁腈/氯磺化PE复合材料应用于耐热等级低于80℃的汽车碳罐附近的油路管路,测得材料的拉伸强度为34 MPa,爆破压力为8.4 MPa,具有优异的耐冷却液性能、耐高低温性能、高承压和高抗冲等性能,满足汽车对碳罐附近的油路管路系统高强度高爆破的要求。

黎泽东等^[34]将质量分数分别为3%、6%和4%的抗氧化剂、甲醛吸收剂和润滑剂与POM熔融共混,发明一种纺丝级POM材料,这种材料可纺性能好、强度高、拉伸回复性能好,拉伸弹性模量显著提高,可以很好地应用于纺丝工业。

王贻孙^[35]发明了一种高密度、高刚度、低收缩率、韧性优良、质量分布均匀的改性POM材料,用于生产汽车的惯性盘。这种材料的密度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度分别为2.50 g/cm³, 4511 MPa, 7.9 kJ/m²,均达到汽车惯性盘对材料性能的要求。

李勇进等^[36]将POM与聚乳酸熔融压片,发明了一种具有微纳米双连续多孔结构的纳米孔薄膜,这种膜的断裂伸长率达到110%,拉伸弹性模量达到360 MPa,孔隙率为20%~80%,可以被应用在电子电气、建材、汽车以及医用器材等多个行业。

3 结语

未来对POM的改性从以下几个方面进行研究:

(1) 仍然把共混改性作为重要的研究方向,探究高效多功能的改性剂体系;另外在共混改性的基础上,探究不同的改性方式对POM力学性能、热稳定性和摩擦磨损性的影响;

(2) 加强对高性能增容剂的研究。POM是线性聚合物,

不易与其它聚合物相容,因此增加POM与其它聚合物的相容性是对其进行高效和多元改性的关键;

(3) 对POM的分子结构进行更深入的研究,运用新的方法研制新型的POM,使POM的各项性能满足工程应用的需要。

参考文献

- [1] Yu Ning, et al. *Polymer*, 2011, 52(2):472-480.
- [2] Tscharnuter D, et al. *International Journal of Engineering Science*, 2012, 60:37-52.
- [3] 王晓明,等. *塑料工业*, 2012 (3):46-49.
Wang Xiaoming, et al. *China Plastics Industry*, 2012 (3):46-49.
- [4] Wang Qian. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(1):376-388.
- [5] Das A K, et al. *Polymer Composites*, 2014, 35(2):273-282.
- [6] Wacharawichanant S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(6):3217-3224.
- [7] Pielichowska K, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24(3):318-330.
- [8] Vilà Ramirez N, et al. *Polymer Composites*, 2011, 32(10):1584-1592.
- [9] Siengchin S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(3):1613-1623.
- [10] Zhang Boyuan, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(14), doi: 10.1002/app.41794.
- [11] Dan-Mallam Y, et al. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(16):2142-2146.
- [12] Wacharawichanant S, et al. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, 53(2):181-188.
- [13] Gao Xiaoling, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289(1):41-48.
- [14] 曹玉忠,等. *塑料工业*, 2014, 42(3):54-57.
Cao Yuzhong, et al. *China Plastics Industry*, 2014, 42(3):54-57.
- [15] 马小丰,等. *工程塑料应用*, 2014, 42(1):23-26.
Ma Xiaofeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(1):23-26.
- [16] 冯清正,等. *工程塑料应用*, 2014, 42(5):105-108.
Feng Qingzheng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(5):105-108.
- [17] 尚娇娇,等. *材料导报*, 2013(10):60-62.
Shang Jiaojiao, et al. *Materials Review*, 2013(10):60-62.
- [18] 曾伟,等. *塑料工业*, 2013(2):103-106.
Zeng Wei, et al. *China Plastics Industry*, 2013(2):103-106.
- [19] Gan Lu, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2010, 23(4):543-559.
- [20] Hu Youliang, et al. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006, 45(7):839-844.
- [21] 沈慧,等. *塑料*, 2010, 39(3):72-75.

- Shen Hui, et al. *Plastics*, 2010, 39(3):72-75.
- [22] 张予东,等. *中国塑料*, 2013(5):49-55.
Zhang Yudong, et al. *China Plastics*, 2013(5):49-55.
- [23] Gao Yang, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2011, 42(7):1945-1955.
- [24] Laursen J L, et al. *Wear*, 2009, 267(12):2294-2302.
- [25] Fakhar A, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2013, 22(1):53-59.
- [26] 傅全乐,等. *工程塑料应用*, 2014, 42(7):34-37.
Fu Quanle, et al. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(7):34-37.
- [27] 邓文娟,等. *工程塑料应用*, 2010, 38(6):54-56.
Deng Wenjuan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2010, 38(6):54-56.
- [28] 刘莉,等. *中国塑料*, 2010 (6):40-44.
Liu Li, et al. *China Plastics*, 2010 (6):40-44.
- [29] 张志平,李谦,唐勇,等. 一种增韧聚甲醛共混改性物及其制备方法:中国,201010280691.7[P].2010-12-22.
Zhang Zhiping, Li Qian, Tang Yong, et al. Toughened polyoxymethylene blended modifier and preparation method:CN, 201010280691.7[P].2010-12-22.
- [30] 王力,等. *高等学校化学学报*, 2012, 33(3):620-623.
Wang Li, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(3):620-623.
- [31] Gronner M, Karandikar A, Chakrabarty K, et al. Monofilament fibers made from a polyoxymethylene composition:world intellectual property organization:US, 201377076[P].2014-06-26.
- [32] 赵海应,张荣福,印玲. 一种汽车内饰件用耐光照老化聚甲醛塑料及其制备方法:中国,201310001207.6[P].2013-04-24.
Zhao Haiying, Zhang Rongfu, Yin Ling. Anti-illumination aging polyformaldehyde plastic for car interior parts and preparation method:CN, 201310001207.6[P].2013-04-24.
- [33] 张洪起,张洪亮. 汽车用聚甲醛管路的制备方法:中国, 201310471257.0[P].2014-01-22.
Zhang Hongqi, Zhang Hongliang. Preparation method for polyoxymethylene pipeline used in automobile:CN, 201310471257.0[P].2014-01-22.
- [34] 黎泽东,陈玉仙,张海涛,等. 纺丝级聚甲醛材料及其制备方法:中国,201310624892.8[P].2014-04-30.
Li Zedong, Chen Yuxian, Zhang Haitao, et al. Spinning-grade polyoxymethylene material and preparation method:CN, 201310624892.8[P].2014-04-30.
- [35] 王贻孙. 一种汽车惯性盘用聚甲醛材料及其制备方法和用途:中国,201210465975.2[P].2014-05-28.
Wang Yisun. Polyformaldehyde material for automobile inertia disc, preparation method and application:CN, 201210465975.2[P].2014-05-28.
- [36] 李勇进,邱继善. 一种具有微纳米双连续多孔结构聚甲醛纳米孔薄膜及其制备方法:中国,201410040912.1[P].2014-05-07.
Li Yongjin, Qiu Jishan. Polyformaldehyde nanopore film with micro-nano bicontinuous porous structure and preparation method of polyformaldehyde nanopore film:CN, 201410040912.1[P].2014-05-07.

2020年微注射成型聚合物市值将超8亿美元

医疗行业对小型零部件的需求不断上涨,预计将成为推动微注射成型聚合物市场的一个关键因素。根据市场咨询机构 Radiant Insight 发布的报告显示,至2020年,全球微注射成型聚合物市场价值预计将达8亿美元。

微型模制件在耳朵植入体、微滤器和精密刀片等微型医用部件的制造中被大量使用。微注塑聚合物成型主要应用于对模塑有超细微分辨率的小型产品的开发,通常质量低于1mg,尺寸小于1mm。但是,也可应用于较大但要求具备微型功能的产品。

微注射成型制品的主要特征是尺寸小,形状特殊,功能区复杂。一般来说,其大小在几微米到几厘米数量级,长宽比在1~100之间,个别功能区要求高强度、高光洁度、高透明性等。为了使这些特征能够以高重现度复制,工艺上必须满足一些特殊要求。具体地说,为保证能够正确充模,需要高注射速度和高注塑压力(达数百至数千克/cm²),料温在允许范围内尽可能取高的熔体温度,模具壁温也应控制在高端。

从材料角度看,很多适用于宏观成型材料都可以用于微成型。微注射成型材料包括:聚甲醛(POM)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、尼龙(PA)、液晶聚合物

(LCP)、聚醚酰亚胺(PEI)和硅橡胶。涉及反应注射的也曾应用过以丙烯酸、丙烯酰胺和硅氧烷为基础的材料。

(中国聚合物网)

日本PE调整经营计划,提高高功能性产品比率

三菱化学的合并报表子公司日本聚乙烯近日确定调整经营计划,2016年开始的新5年计划打算提高高功能性产品比率,将其从目前的占比50%提高到60%。该公司同时研究减少通用产品生产线,对停用的设备加以改良从而增加高功能性产品的生产。该公司计划2017年将油罐用聚乙烯树脂出口到中国,扩大海外市场份额,提升竞争力强的高附加值产品,保证公司取得稳定收益。

(工程塑料网)

北美聚氨酯泡沫市场增长率有望拉涨6%

从现在至2020年,北美聚氨酯泡沫市场复合年均增长率有望拉涨6%。聚氨酯材料生产遍及整个北美地区,其中美国占生产的60%以上。

增长主要体现在住宅及工业中喷涂聚氨酯泡沫应用,美军在中东地区的军事基地中隔离帐篷及其它应用等。聚氨酯也被用于有效的伤口敷料,制药传递媒质,可靠的药物输送,舒适的助行器及卫生的医疗环境等方面。

聚氨酯泡沫还被广泛用于消费品生产,它们舒适耐用,轻质便宜,因而成为许多行业的首选。

(工程塑料网)