

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.021

乙烯-丙烯酸甲酯对聚甲醛热氧老化性能的影响

冯昌平,杨奔腾子,高传伟,倪海鹰,陈军

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要:采用挤出成型制备出了具有优异韧性的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)改性聚甲醛(POM),研究了EMA对POM热氧老化性能的影响。采用万能拉力机、广角X射线衍射仪和蠕变仪对不同老化时间的纯POM和EMA改性POM的力学性能、结晶性能及蠕变性能进行了对比分析。结果表明,EMA的加入明显提高了POM的韧性,当EMA质量分数为9%时,其改性的POM冲击强度和断裂伸长率分别比纯POM提高了13%和97%,而拉伸和弯曲强度仅下降了4.5%和8.0%,结晶度和耐蠕变性能也略有下降。EMA的加入并没有劣化POM的热氧老化性能,随老化时间的增加,EMA改性POM的拉伸和弯曲强度、结晶度、蠕变性能变化趋势与纯POM基本相同,在30 d老化时间内,其冲击强度和断裂伸长率的下降幅度较大,但仍高于相同老化时间下的纯POM,且在老化早期,EMA改性POM的韧性仍高于未老化时的纯POM,表明其可应用于汽车方向盘轴承链等需要材料具有较好韧性的零件部位。

关键词:聚甲醛;乙烯-丙烯酸甲酯共聚物;热氧老化;韧性;汽车零件

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0097-04

Effects of Ethylene-methyl Acrylate on Thermal-oxidative Ageing properties of Polyformaldehyde

Feng Changping, Yang Bentengzi, Gao Chuanwei, Ni Haiying, Chen Jun

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Ethylene-methyl acrylate copolymer (EMA) modified polyformaldehyde (POM) with excellent toughness was prepared by extrusion molding and the effects of EMA on the thermal-oxidative ageing properties of POM were studied. The mechanical properties, crystallinity and creep resistance of POM and EMA modified POM were comparatively analyzed by using universal testing machine, wide angle X-ray diffraction and creepmeter. The results show that the toughness of EMA modified POM in which the mass fraction of EMA is 9% was obviously improved, and comparing to pure POM, the impact strength and elongation at break increase by 13% and 97%, respectively, the tensile strength and flexural strength only decrease by 4.5% and 8.0%, respectively, the crystallinity and creep resistance have slight decrease. However, the adding of EMA don't cause the deterioration of thermal ageing properties of POM. With increasing aging time, the tensile strength, flexural strength, crystallinity and creep properties of EMA modified POM and pure POM had comparable change trend, the impact strength and elongation at break of EMA modified POM decrease more greatly than pure POM within 30 aging days but still are higher than those of pure POM at the same aging time, however, at early aging time, the toughness of EMA modified POM is still higher than pure POM which don't experience aging, which indicates that EMA modified POM can be applied to the automobile parts such as steering wheel bearing chain etc. needing material has good toughness.

Keywords: polyformaldehyde; ethylene-methyl acrylate copolymer; thermal-oxidative ageing; toughness; automotive component

聚甲醛(POM)是常用的工程塑料,具有各种优良的性质,如高硬度、强度和刚度,低摩擦系数,良好的耐蠕变性、耐化学试剂和加工性能^[1-4]。因此,POM在汽车和电子领域得到了广泛的应用。但是POM具有易开裂性和较差的耐热氧老化性能等缺陷,限制了其在高温环境的应用^[5]。因此,研究POM的热氧老化对于实际应用有重要的意义,已经有很多学者对共聚POM的热氧稳定性能进行了研究^[6-11]。

纯POM由于其分子结构特点,在热氧作用下容易发生降解导致材料的韧性迅速下降,减少了POM的使用寿命,限制了其在各领域的应用。改进POM老化性能的传统方法是添加各种稳定剂,但各种稳定剂的加入可能使POM的韧性进一步的下降,而对于应用于汽车领域的POM来说,其韧性十分

联系人:倪海鹰,高级实验师,主要研究方向为聚合物成型加工及改性

收稿日期:2016-05-26

重要。

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)是所有高压 α 烯烃共聚物中热稳定性最好的一种,且具有优异的韧性,可以用来改善POM的韧性。EMA改性POM可应用于汽车方向盘轴承链等需要材料具有较好韧性的零件部位。由于耐候性的要求,EMA改性POM需具有良好的热氧稳定性能,但是目前EMA的加入是否会影响POM的耐老化性能,加快POM的降解速率,还没有相关的研究报道。为此,笔者通过熔融共混法制备了用于汽车领域的EMA改性POM材料,在前期研究中确定了EMA质量分数为9%,此时EMA改性POM材料具有最好的综合力学性能。为了研究EMA改性POM材料在实际应用中的耐老化性,对纯POM和EMA改性POM进行了120℃下的加速热氧老化试验,研究了两者在热氧老化各阶段的力学性能、结晶性能和耐蠕变性,为同类材料的热氧老化研究提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

均聚POM:500P,美国杜邦公司;

EMA:EMA4700,阿科玛公司。

1.2 实验设备

双螺杆挤出机:TSSJ-25133型,中蓝晨光化工研究院科强化工装备公司;

注塑机:PS40E5ASE型,日本日精株式会社;

热氧老化烘箱:GT-7017型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

万能拉力机:AGS-J型,日本岛津公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪:X'pert Pro型,荷兰飞利浦公司;

塑料蠕变试验机:RSW-10KN型,长春市智能仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900LV型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

成型之前将POM和EMA在110℃下干燥3 h,之后将POM和EMA按质量比91/9用双螺杆挤出机共混造粒,螺杆转速为90 r/min,螺杆温度为170~185℃,出料口温度为180℃。将粒料放置1 d后,在110℃下干燥3 h,然后将其注射成标准试样(尺寸为150 mm×10 mm×4 mm),注塑机螺杆温度设定为170,190,200℃,喷嘴温度设为195℃,模具温度为80℃。

1.4 热氧老化过程

热氧老化过程按ASTM D 5510-94(2001)实施。首先将试样放入到120℃的烘箱中,分别老化0,5,10,21,30 d,然后取出试样,放置1 d后进行性能测试和表征。

1.5 测试与表征

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试,拉伸速率为50 mm/min;

冲击强度按GB/T 1843-2008测试,缺口深度为2 mm;

弯曲强度按GB/T 9341-2008测试;

蠕变性能按GB/T 11546.1-2008测试,测试温度为25℃,应力为3000 N,速率为1 mm/min;

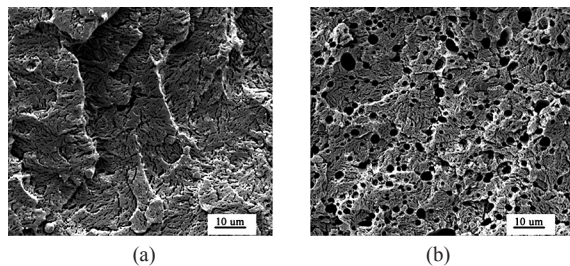
WAXD表征:采用Co靶(波长 $\lambda=0.179$ nm,35 kV,30 mA), $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$,扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$;

SEM表征:将注塑试样在液氮中浸泡20 min后淬断,然后用N,N-二甲基乙酰胺进行刻蚀,在发射电压为5 kV的条件下使用SEM来观测试样断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 SEM表征

纯POM和EMA改性POM的SEM照片如图1所示。比较图1a与图1b,可以清晰地观察到EMA在POM中的分布情况,EMA成球形结构,平均直径为6 μm 且均匀地分散在连续相POM中,形成了海岛结构,这种海岛结构在保持强度的同时可赋予POM一定的韧性。因为当改性POM受到外力作用时,EMA会起到物理交联点的作用分散外力,同时可以起到阻碍裂纹发展的作用。

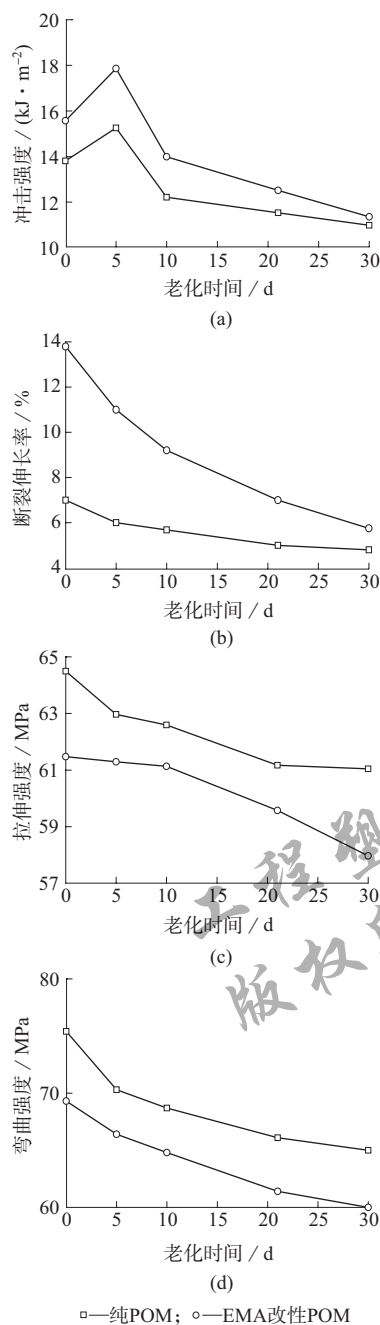


a—纯POM;b—EMA改性POM

图1 POM和EMA改性POM的SEM照片

2.2 热氧老化对改性POM力学性能的影响

图2为不同老化时间下纯POM和EMA改性POM的冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度和弯曲强度。从图2可知,当材料没有老化时,EMA改性POM与纯POM相比其冲击强度和断裂伸长率分别提高了13%和97%,而拉伸和弯曲强度仅降低



a—冲击强度; b—断裂伸长率; c—拉伸强度; d—弯曲强度

图2 不同老化时间下纯POM和EMA改性POM的力学性能

了4.5%和8.0%,表明EMA在提升POM韧性的同时并未大幅降低其强度。从图2a可知,老化0~5 d时,两种POM材料的冲击强度均有明显的增加,而后随着老化时间增加缓慢下降。产生这个现象的原因可能是:老化前5 d,材料在120℃作用下内应力得到释放,晶区变得更加完整,宏观上则表现为冲击强度的增大。老化30 d后,POM和EMA改性POM的冲击强度分别下降了20.3%和27.1%。从图2b可知,POM和EMA改性POM的断裂伸长率均随着老化时间的增加不断下降,且在老化初期

EMA改性POM的下降速度较快。老化30 d后,POM和EMA改性POM的断裂伸长率分别下降了31.4%和58.3%。综合图2a和图2b可知,在30 d的老化时间内,EMA改性POM的韧性下降幅度与纯POM相比较,但在任意的老化时间内,EMA改性POM的冲击强度和断裂伸长率都比纯POM的高,并且经过10 d的加速老化,EMA改性POM的冲击强度仍和未老化时的纯POM相当,而经过20 d的加速老化,EMA改性POM的断裂伸长率仍和未老化时的纯POM相当。

从图2c和图2d可知,纯POM和EMA改性POM的拉伸和弯曲强度随着老化时间的增加会有较小程度的下降,且下降程度基本相同。当老化30 d后,POM和EMA改性POM的拉伸强度分别下降了5.4%和5.7%,而弯曲强度分别下降了13.8%和13.4%。综上所述,可以认为,EMA的加入并没有劣化POM的热氧稳定性,在老化早期,EMA改性POM的韧性仍高于未老化时的纯POM。

2.3 热氧老化对改性POM结晶性能的影响

图3为纯POM和EMA改性POM分别老化0, 5, 10, 21, 30 d后的WAXD图。

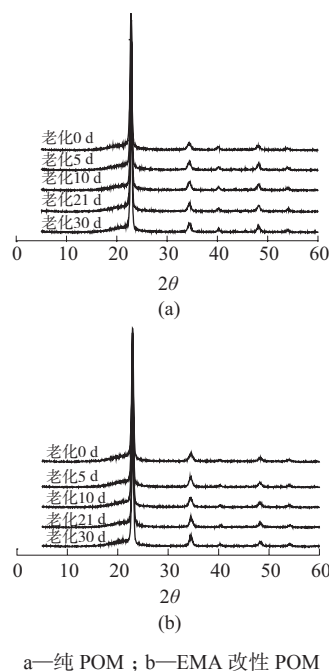


图3 不同老化时间下纯POM和EMA改性POM的WAXD图

由图3可以看出,POM的特征峰的位置没有发生移动,这表明热氧老化并没有改变其晶型,但是其衍射峰的强度发生了变化,说明其结晶度发生了改变。根据WAXD衍射曲线的积分面积,利用以下公式计算结晶度,结果如图4所示。

$$X_c = [I_c / (I_c + I_n)] \times 100\%$$

式中: X_c ——结晶度;

I_c ——结晶峰的积分面积;

I_n ——非晶峰的积分面积。

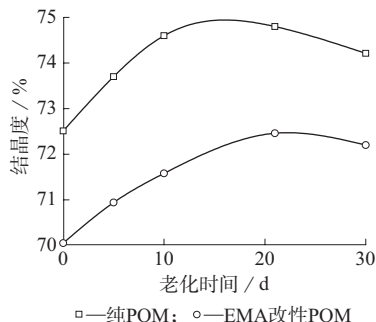


图4 不同老化时间下纯POM和EMA改性POM的结晶度

从图4可以看出,POM通过EMA改性之后其结晶度会有一定的下降,但幅度较小,这可能是加入EMA后POM强度下降的原因。POM经EMA改性后结晶度有所下降的原因可能是无定型EMA的加入阻碍了POM的结晶。随着老化天数的增加,POM和EMA改性POM的结晶度基本呈现相同的变化。在老化0~30 d内,POM和EMA改性POM的结晶度先呈现上升的趋势,然后趋于稳定。造成这种现象的原因可能是当环境温度升高到120℃时,随着时间的推移POM部分分子链发生断裂,进行二次结晶所以结晶度会有上升。

2.4 热氧老化对改性POM蠕变性能的影响

图5为纯POM及EMA改性POM在未老化时的蠕变曲线。

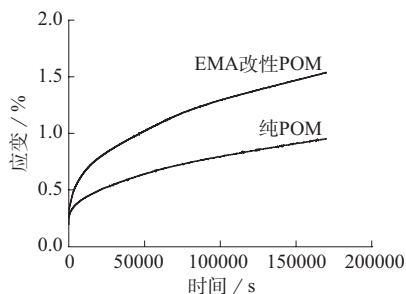


图5 纯POM及EMA改性POM在未老化时的蠕变曲线

从图5可知,两种材料的蠕变曲线形式基本一致,都经历了两个阶段:第1阶段蠕变速率很大,但处于不断减小的过程;第2阶段蠕变曲线变得比较平缓,蠕变速率几乎不变或者缓慢增加。两种材料在近200 000 s的蠕变过程中均没有进入蠕变的第3阶段(蠕变速率随时间迅速增长)。这说明POM材料具有较好的耐蠕变性。虽然EMA改性POM的耐蠕变性有所降低,但其与纯POM的差距很小,

可以认为EMA的加入并未对POM的蠕变性能产生较大影响。在老化试验中发现,老化30 d后,两种材料的蠕变曲线基本没有发生变化,其与图5中的曲线基本一致,表明POM和EMA改性POM的蠕变性能受老化时间的影响较小。这可能是因为,老化过程中POM材料整体的结晶网络没有被破坏,故老化后材料的蠕变性能变化不大。

经过EMA改性后的POM具有优异的力学性能,EMA的加入在一定程度上减少了相对分子量随老化时间增加的下降幅度。

3 结论

(1) EMA的加入明显地改善了POM的韧性,与纯POM相比,EMA改性POM的冲击强度和断裂伸长率分别提高了13%和97%,而拉伸和弯曲强度仅降低了4.5%和8.0%。

(2) EMA的加入并没有劣化POM的热氧老化性能,随老化时间的增加,EMA改性POM的拉伸和弯曲强度、结晶度、蠕变性能变化趋势与纯POM基本相同,在30 d老化时间内,其冲击强度和断裂伸长率下降幅度相对较大,但仍高于相同老化时间下的纯POM,且在老化早期,EMA改性POM的韧性仍高于未老化时的纯POM。因而这种改性POM材料可以用于汽车方向盘轴承链等需要材料具有较好韧性的零件部位。

参考文献

- [1] Siengchin S, Psarras G C. POM/PU/carbon nanofiber composites produced by water-mediated melt compounding: Structure, thermomechanical and dielectrical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(31): 1 804-1 812.
- [2] Zhou Daojun, You Bin, Wu Guibo, et al. Mechanical properties and surface morphology of photodegraded polyoxymethylene modified by a core-shell acrylate elastomer with UV stabilization[J]. Polymer International, 2012, 61(6): 971-981.
- [3] Zhao Xiaowen, Ye Lin. Structure and mechanical properties of polyoxymethylene / multi-walled carbon nanotube composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(4): 926-933.
- [4] 刘慧宏, 吴桂波, 王亮亮. 聚甲醛耐光稳定性研究进展[J]. 塑料助剂, 2013, 100(4): 14-19.
Liu Huihong, Wu Guibo, Wang Liangliang. Progress in research on photostabilization of POM[J]. Plastic Additives, 2013, 100(4): 14-19.
- [5] 庞元金, 杨奔腾子, 白皓晨, 等. 热氧老化对共聚甲醛结构与性能的影响[J]. 塑料工业, 2014, 42(7): 102-105.

(下转第110页)

- modification of epoxy resin modified by hyperbranched polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):6-10.
- [4] 倪卓, 杜学晓, 王帅, 等. 微胶囊对微胶囊 / 环氧树脂复合材料增韧作用 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(4):63-69.
- Ni Zhuo, Du Xuexiao, Wang Shuai, et al. Effects of microcapsules on toughening properties for microcapsule / epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4):63-69.
- [5] Tian Xiaodong, Geng Ye, Yin Dongqing, et al. Studies on the properties of a thermosetting epoxy modified with chain-extended ureas containing hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. Polymer Testing, 2011, 30:16-22.
- [6] Mansour G, Tsongas K, Tzetzis D, et al. Investigation of the dynamic mechanical properties of epoxy resins modified with elastomers[J]. Composites Part B:Engineering, 2016, 94:152-159.
- [7] Dadfar M R, Ghadami F. Effect of rubber modification on fracture toughness properties of glass reinforced hot cured epoxy composites[J]. Materials & Design, 2013, 47:16-20.
- [8] 周恒石, 徐世爱. 液体橡胶增韧环氧树脂的力学性能及增韧机理 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(11):50-53.
- Zhou Hengshi, Xu Shi' ai. Mechanical properties and toughening mechanism of rubber toughening epoxy resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(11):50-53.
- [9] Hsieh Kinloch T H, Kinloch Anthony J, Masania K, et al. The toughness of epoxy polymers and fiber composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(5):1 193-1 210.
- [10] Li Ying, Mao Su. Study on the proerties and application of epoxy resin / polyurethane semi-interpenetrating polymer networks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 61(12):2 059-2 063.
- [11] 刘立朋, 安学锋, 张明, 等. 改性聚芳醚酮增韧环氧树脂研究 [J]. 热固性树脂, 2013, 28(3):24-28.
- Liu Lipeng, An Xuefeng, Zhang Ming, et al. Study on modified polyaryletherketone toughening epoxy[J]. Thermosetting Resin, 2013, 28(3):24-28.
- [12] Ben Saleh A B, Mohd Ishak Z A, Hashim A S, et al. Synthesis and characterization of liquid natural rubber as impact modifier for epoxy resin[J]. Physics Procedia, 2014, 55:129-137.
- [13] Dittanet P, Pearson R A. Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy[J]. Polymer, 2012, 53(9):1 890-1 905.
- [14] 王源, 王源升. 不同结构聚合物核壳粒子对环氧树脂的增韧改性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2):23-27.
- Wang Yuan, Wang Yuansheng. Synthesis and characterization of biomimetic choline-chitosan derivatives with a phosphoramidate linkage[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(2):23-27.
- [15] Guan Lizhi, Gong Lixiu, Tang Longcheng, et al. Epoxy composites with phase-separation formed liquid rubber and preformed powdered rubber nanoparticles: A comparative study[J]. Polymer Composites, 2015, 36(5):785-799.
-
- (上接第 100 页)
- Pang YuanJin, Yang Bentengzi, Bai haochen, et al. Influence of thermal-oxidative ageing on the structure and properties polyoxymethylenecopolymer[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(7):102-105.
- [6] 方伟, 杨玮婧, 孟永智, 等. 复合光稳定剂对共聚甲醛光老化性能的影响 [J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(5):41-43.
- Fang Wei, Yang Weijing, Meng Yongzhi, et al. Effects of complex light stabilizers on the ultraviolet resistant of POM[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(5):41-43.
- [7] 张丽娟, 成睿, 丁雪佳, 等. 抗氧剂 1010 对聚甲醛性能的影响 [J]. 化工进展, 2011, 30(8):1 795-1 798.
- Zhang Lijuan, Chen Rui, Ding Xuejia, et al. Effect of antioxidant 1010 on properties of polyoxymethylene[J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2011, 30(8):1 795-1 798.
- [8] Luft S, Archodoulaki V-M, Seidler S. Thermal-oxidative induced degradation behaviour of polyoxymethylene (POM) copolymer detected by TGA / MS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:464-471.
- [9] Decarvalho C L, Rosa D S. Thermal oxidative degradation of polypropylene-containing pro-oxidants[J]. Therm Anal Calorim, 2014, 115:1 627-1 632.
- [10] Pielichowska K. The influence of polyoxymethylene molar mass on the oxidative thermal degradation of its nanocomposites with hydroxyapatite[J]. Therm Anal Calorim, 2016, 124:751-765.
- [11] Dhanalakshmi K G, Renuka Devi P. Hydrogen production via polyoxymethylene degradation using copper nanocatalysts[J]. European Journal of Scientific Research, 2012, 89(4):535-541.