

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.024

新型成核剂对聚甲醛树脂结构与性能的影响

冯清正,姜立忠,孙长江,潘小君,胡维斌

(北京旭阳化工技术研究院有限公司,北京 100070)

摘要:采用新型自制成核剂对聚甲醛(POM)树脂的结晶行为进行调控,以差示扫描量热仪、偏光显微镜、万能材料试验机研究成核剂对 POM 结构与性能的影响。结果表明,加入成核剂后,POM 的结晶速率加快,结晶温度可由 143.8℃提高至 147.1℃,结晶峰半峰宽可由 3.4℃降低至 2.3℃,结晶熔融焓和结晶度有所增大;POM 球晶细化,直径可由超过 200 μm 降低至不足 25 μm ;POM 的拉伸强度由 56.6 MPa 增大至 63.6 MPa,断裂伸长率由 46.8% 增大至 92.3%,缺口冲击强度由 6.65 kJ/m^2 增大至 7.83 kJ/m^2 ;随着成核剂用量的增加,POM 的结晶行为可进一步得到改善,但力学性能变化不大。

关键词:聚甲醛;成核剂;结晶行为;力学性能

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0105-04

Influence of Novel Nucleating Agent on Structure and Properties of Polyoxymethylene Resin

Feng Qingzheng, Jiang Lizhong, Sun Changjiang, Pan Xiaojun, Hu Weibin

(Beijing Risun Chemical Technologies Institute Co. Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract : Crystallinity of polyoxymethylene(POM) was tailored by novel nucleating agent, and the structure and properties of POM were investigated by using differential scanning calorimeter, polarizing microscope and mechanical properties testing machine. The results show that after the induction of nucleating agent, the crystallization rate of POM increases, the crystallization temperature increases from 143.8℃ to 147.1℃, the half width of crystallization peak decreases, and the melting enthalpy and degree of crystallinity increase; the POM spherulite become small, and the diameter of spherulite decreases from 200 μm to less than 25 μm ; the mechanical properties are improved after the induction of nucleating agent: tensile strength increasing from 56.6 MPa to 63.6 MPa, elongation at break increasing from 46.8% to 92.3%, notched impact strength increasing from 6.65 kJ/m^2 to 7.83 kJ/m^2 . With the increase of nucleating agent content, the crystallinity of POM can be further improved, while the mechanical properties change little.

Keywords : polyoxymethylene; nucleating agent; crystallinity; mechanical property

聚甲醛(POM)树脂以其独特的力学性能、极好的耐疲劳性、较小的蠕变性、良好的耐磨性和化学稳定性,广泛应用于工业制造和日常生活等领域^[1-2]。由于 POM 树脂分子结构规整、结晶度高、结晶速率低,球晶生长缓慢,易于形成尺寸较大的晶体结构,进而造成 POM 制品存在缺口敏感、韧性较差和成型收缩率大的缺点。通常采用两种方法对 POM 进行性能改进,一是加入增韧剂提高冲击性能,但往往会降低其它力学性能^[3];二是加入成核剂,改变聚合物结晶速度,控制聚合物球晶结构。有效的成核剂可以在聚合物熔体降温冷却过程中预先形成大量的晶核,使均相成核过程转变为异相成核过程,进而提高结晶速度,并细化晶粒结构,这有助于缩短成型周期,改善制品的缺口冲击性能及尺寸稳定性。成

核剂当前已经是国内 POM 生产过程中必不可少的一类助剂。

通常,应用于 POM 树脂的成核剂主要分为有机成核剂、无机成核剂以及有机/无机复合成核剂几大类。其中有机成核剂包括高分子量羧酸盐、聚酰胺等可与 POM 发生氢键等作用的一类物质^[4-5];无机成核剂包括硅藻土、蒙脱土、氮化硼、滑石粉等具有高比表面积超细粉末^[6-8];复合成核剂主要为以无机物为主的添加有机成分的一类物质^[9]。尽管,上述常用的成核剂均能一定程度地改善 POM 树脂的结晶性能,但由于与 POM 树脂分子相容性

联系人:姜立忠,博士,高级工程师,主要从事高性能聚合物的制备及聚合物结构与性能关系的研究

收稿日期:2014-02-12

较差,在实际生产过程中却难以起到令人满意的效果。

笔者采用自制的具有与 POM 树脂分子结构相似的成核剂对 POM 树脂的结晶性能进行调整,通过偏光显微镜观察、差示扫描量热 (DSC) 仪分析以及力学性能测试,考察了新型成核剂对 POM 结晶行为和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

共聚 POM: BS090, 熔体流动速率为 9.0 g/10 min, 市售;

成核剂: Risun-DII, 三聚甲醛低聚物, 自制。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: CTE-35 型, 长径比 35, 科倍隆 (南京) 机械有限公司;

注塑机: MA1200 / 370 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

材料试验机: Z030 型, 德国 Zwick 公司;

摆锤冲击试验机: HIT50 型, 德国 Zwick 公司;

DSC 仪: DSC 204 型, 德国 Netzsch 公司;

偏光显微镜: PLM2500P 型, 美国莱卡公司。

1.3 试样制备

将 POM 与成核剂按一定比例在高速混合机中混合搅拌 3~6 min, 接着将均匀混合的物料加入到双螺杆挤出机中熔融、混炼及挤出造粒 (挤出温度 170~190℃, 螺杆转速 200~300 r/min), 干燥备用。最后采用注塑机注塑成标准样条 (注塑温度 191℃, 注塑压力 82 MPa, 注射速率 72 g/s, 模具温度 80℃)。

1.4 测试与表征

(1) 结晶性能。

采用 DSC 仪在氮气气氛下将 7~10 mg 样品从室温以 10℃/min 升温速率升温至 210℃并保持恒温 5 min, 再以 10℃/min 降温速率降温至 30℃, 最后以 10℃/min 速率升温至 210℃。

(2) 热台偏光显微镜观察。

将适量样品放于载玻片上, 在 200℃热台上进行熔融, 加盖玻片并施加一定的压力使熔体完全展开在载玻片之间, 慢慢冷至室温, 观测样品球晶尺寸大小。

(3) 力学性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 10 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试, 测试速率为 2 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 成核剂对 POM 结晶性能的影响

在聚合物体系中加入成核剂将会对聚合物的结晶度、结晶温度、结晶时间以及结晶速率等结晶动力学参数产生影响。在 DSC 测试谱图中表现为结晶温度提高、结晶半峰宽缩小以及结晶放热峰面积变大。成核剂的成核效果越好, 聚合物结晶温度越高、结晶半峰宽越窄、结晶放热峰面积越大。

对不同成核剂用量下的 POM 树脂进行 DSC 测试, 结果如图 1 所示, 从图中获得的 POM 树脂结晶行为数据列于表 1 中。从图 1 及表 1 可以看出, 成核剂的加入可以有效提高 POM 的结晶温度, 表现为 DSC 曲线结晶峰向高温区移动, 并且峰形收窄。随着成核剂用量的增加, POM 的结晶温度以先增大后逐渐不变的趋势由 143.8℃增加至 147.1℃; 而结晶峰半峰宽则呈现逐渐降低的趋势; 结晶熔融焓和结晶度则随着成核剂用量的增加而逐渐增大。这说明成核剂用量的增加有助于在 POM 树脂基体中获得更多的晶核点, 并且由于成核剂与 POM 具有完全的相容性, 获得的晶核点可均匀分布于基体中, 避免出现局部分散过多、晶核间互相碰撞的现象, 从而可使尽可能多的 POM 分子链有序排列、缩短了结晶过程、改善了结晶度。

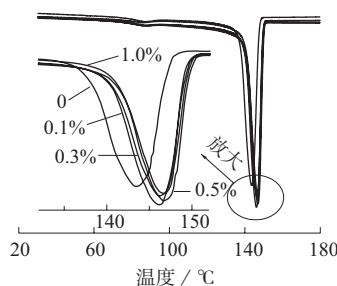


图 1 不同成核剂用量 POM 树脂的 DSC 曲线

表 1 不同成核剂用量 POM 树脂的结晶参数¹⁾

成核剂质量 分数/%	T_c /℃	WHH/ ℃	T_m /℃	ΔH_m / (J·g ⁻¹)	X_c /%
0	143.8	3.4	166	166.8	67.2
0.1	146.2	3.1	166.5	172.9	69.6
0.3	146.6	2.6	166.7	177.7	71.6
0.5	147.1	2.5	166.6	178.3	71.8
1.0	147.1	2.3	167	181.7	73.2

注: 1) T_c 为结晶温度; WHH 为结晶峰半峰宽; T_m 为结晶熔融峰温度; ΔH_m 为结晶熔融焓; X_c 为结晶度。

2.2 成核剂对 POM 球晶的影响

具有较高结晶温度的成核剂在聚合物熔融冷却结晶过程中预先形成初级晶核,形成结晶的中心。接着聚合物大分子链以热运动的方式反复折叠于晶核表面,最后球晶形成。成核剂的加入导致聚合物由均相结晶过程转变为异相结晶过程,体系中初级晶核数目增多,从而使得进入同一晶核的聚合物大分子链数量减少,球晶生长受限,导致直径减小。并且晶面间穿插的分子链增多,使得球晶界面变得模糊,有利于改善聚合物性能。

图 2 为不同成核剂添加量时 POM 在偏光显微镜下放大 400 倍的照片。从图 2 可以看出,未加成核剂时, POM 球晶尺寸很大,直径大于 $200\ \mu\text{m}$,加入成核剂后,球晶尺寸发生变化,当成核剂用量为 0.3% 时球晶直径在 $40\ \mu\text{m}$ 左右;并且随着成核剂用量的增加,球晶尺寸逐渐降低,当成核剂用量为 1.0% 时, POM 球晶直径小于 $25\ \mu\text{m}$;并且晶面间穿插分子链渐增,球晶间界面趋于模糊。表明增大成核剂的用量可以在 POM 树脂基体中同时形成数量较大的晶核点,从而进一步降低了 POM 球晶的尺寸。

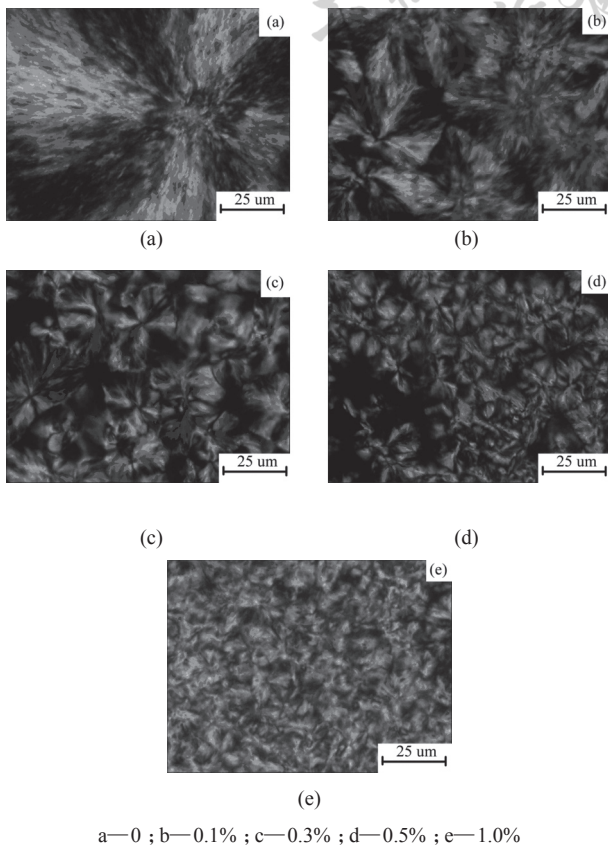


图 2 不同成核剂添加量 POM 的偏光显微镜照片

2.3 成核剂对 POM 力学性能的影响

成核剂的加入能够提高 POM 的结晶速率、细化 POM 球晶的尺寸,从而在一定程度上影响 POM 的力学性能。表 2 示出成核剂对 POM 力学性能的影响。

表 2 成核剂对 POM 力学性能的影响

成核剂质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0	56.6	46.8	78.1	1 884	6.65
0.1	57.4	50.1	78.3	1 876	6.96
0.3	61.7	68.4	79.5	1 894	7.50
0.5	63.6	75.6	78.7	1 861	7.58
1.0	62.4	92.3	80.0	1 901	7.83

从表 2 可以看出,成核剂的加入可以改善 POM 的断裂伸长率、拉伸强度以及缺口冲击强度,而弯曲强度和弯曲弹性模量的变化则不甚明显;其中拉伸强度提高 8%~12%、断裂伸长率提高 49%~97%、缺口冲击强度最大提高约 18%。进一步比较发现,成核剂用量为 0.5% 和 1.0% 时, POM 的力学性能区别不大,这说明进一步增大成核剂的用量,对提高 POM 的力学性能意义不大。

3 结论

(1) 随着 Risun-DII 成核剂用量的增加, POM 树脂的结晶温度、结晶熔融焓和结晶度提高,结晶峰半峰宽降低;

(2) Risun-DII 成核剂对 POM 树脂球晶具有明显的细化作用,在用量为 0.3% 时就可使 POM 树脂球晶直径从超过 $200\ \mu\text{m}$ 降低至约 $40\ \mu\text{m}$;增加成核剂用量可进一步细化球晶尺寸。

(3) Risun-DII 成核剂的加入可以大幅度提高 POM 树脂的断裂伸长率,有效提高 POM 树脂的拉伸强度和改善缺口冲击性能,但对 POM 树脂的弯曲性能影响不明显。

参考文献

- [1] 宋芳,姜立忠,苏瞧忠. POM/低密度聚乙烯接枝纳米二氧化硅复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(6):32-35.
Song Fang, Jiang Lizhong, Su Qiaozhong. Study on polyoxymethylene / PE-LD melt grafted silica nanoparticle composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):32-35.
- [2] 冯清正,张英伟,孙长江. 耐磨消音聚甲醛复合材料的开发[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(7):21-25.
Feng Qingzheng, Zhang Yingwei, Sun Changjiang. Development of POM wear-resistant and noise damping composite[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(7):21-25.
- [3] 姚秀超,朱勇飞,吕通建,等. 不同弹性体增韧 POM 的研究[J].

- 工程塑料应用,2013,41(3):30-33.
- Yao Xiuchao, Zhu Yongfei, Lü Tongjian, et al. Toughening of polyoxymethylene with different elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):30-33.
- [4] 孙建丽, 胡友亮, 叶林, 等. POM 结晶性能的改性[J]. 塑料工业, 2006, 34(7):19-21.
- Sun Jianli, Hu Youliang, Ye Lin, et al. Improvement on crystallization property of POM[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(7):19-21.
- [5] Hu Youliang, Ye Lin. Nucleation effect of polyamide on polyoxymethylene[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(8):1174-1179.
- [6] Xu Weibing, He Pingsheng. Crystallization characteristic of polyoxymethylene with attapulgite as nucleating agent[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(11):1903-1912.
- [7] 王亮亮, 陈科宇, 商亚东, 等. 成核剂对 POM 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] 张凌, 顾有伟, 胡艳芳. POM 成核剂对其结构和性能的影响研究[J]. 塑料, 2004, 33(2):43-45.
- Zhang Ling, Gu Youwei, Hu Yanfang. Nucleating agents for polyoxymethylene[J]. Plastics, 2004, 33(2):43-45.
- [9] Jiang Lizhong, Jiang Fengdan, Yang Junzhong, et al. Influence of novel nucleating agent on the mechanical properties and crystallinity of polyoxymethylene[J]. Advanced Materials Research, 2012, 466-467:31-35.

帝斯曼亮相 2014 国际橡塑展——深化对我国市场的承诺, 以创新工程塑料成就美好生活

作为全球生命科学与材料科学领先企业, 荷兰皇家帝斯曼集团以“缤纷科技”致力于为人们创造更优质、安全、便捷与健康的生活。帝斯曼已经在上海设立了研发和创新中心, 并与我国许多学术机构开展了多项合作。2013 年帝斯曼在日本开设了首家工程塑料应用开发技术中心, 预计将于 2015 年在印度开设技术中心。该集团于 2014 年 4 月 23~26 日在上海举行的“2014 国际橡塑展”上展示一系列可持续的创新解决方案, 其覆盖了汽车、电子电气、食品软包装、消费及工业用品、建筑建材等行业。

帝斯曼提供多样化的高品质材料组合满足市场需求, 包括 Stanyl® 耐高温聚酰胺 (PA)46, Stanyl®ForTii™ 高性能 PA4T, Eco PaXX™ 生物基高达 70% 的 PA410 以及 Novamid®PA6, PA66, PA6/66 共聚物, 透明非晶形 PA, Arnitel® 热塑性弹性体, Arnite® 聚酯 (聚对苯二甲酸丁二酯)。

(1) 在电子电气行业, 实现更绿色、更智能与更小巧的电子产品。

中国台湾省内存连接器龙头制造商嘉泽端子工业股份有限公司选用 Stanyl®ForTii™ H11 PA4T 材料, 制造全新系列 DDR4 插槽的外壳。这些产品能够满足原始设备制造商对服务器、台式机、复杂基站和语音网关等各类应用的设计需求。

接线端子制造商万捷电子采用创新耐高温 PA 4T 产品——Stanyl®ForTii™ T11。无卤材料 Stanyl ForTii T11 的阻燃等级达 UL94 V-0, 具有出色的耐热性和力学性能, 专为满足电子电气行业高端接线端子的严格规定和高性能要求。

Stanyl TC 导热材料可为 LED 灯具制造商提供更为出色的散热性能。与铝材料相比, 可以降低总体系统成本, 同时能够带来更大的设计自由度且质量更轻。

(2) 在汽车行业, 重点关注轻量化与减少摩擦的趋势, 减

少燃料消耗与排放, 提高安全性。

帝斯曼的解决方案已被全球的 OEM 所选用。Dytech 动力流体技术公司选择高性能 Eco PaXX™ 生物基 PA 410 系列产品应用于其所生产的法拉利与玛莎拉蒂跑车专用油气分离器。这一应用领域对阻燃性与耐化学性的完美结合有着较高的要求。因此, 这项以无卤阻燃 Eco PaXX Q-KGS6 为特色的解决方案将有助于提高车辆防火性能。Stanyl®PA46 可应用于汽车链条张紧器导轨面板, 它可减少正时系统的摩擦力, 从而减少二氧化碳的排放, 具有卓越的耐磨性能。

帝斯曼在消费及工业用品行业展示了具备可持续性 & 高性能的应用。世界顶级体育器材品牌管理集团亚玛芬体育选用高性能生物基工程塑料 Eco PaXX™ PA410 材料制造萨洛蒙单板滑雪固定器。之前, PA6 和 PA66 是制造萨洛蒙单板滑雪固定器的常见材料, 新产品在整个生命周期中呈碳中性。

(3) 在食品软包装行业, 帝斯曼顺应对食品安全、食品包装材料与可持续发展的更高要求, 持续创新提升软包装设计。

此外, 帝斯曼面向薄膜、纤维与单丝市场推出了 Eco PaXX™ PA410 材料的高黏度挤出成型品级。新品级是专为薄膜、纤维与单丝市场客户量身打造的一款产品, 满足客户对热稳定性、广泛的加工范围以及出色的熔融强度的要求。

橡塑展期间, 帝斯曼还于 4 月 24 日举办了汽车、电子电气与消费及工业用品行业的研讨会, 展现面对新的市场趋势提供的创新解决方案。

所有这些都验证了公司对亚洲市场的整体承诺。结合其生命科学与材料科学的独特优势, 帝斯曼凭借对各个行业的深刻理解, 成功帮助客户与其下游客户应对各种挑战, 创造共同价值。

(工程塑料应用一代芳)