

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.025

增韧改性聚甲醛研究进展^{*}

杨文青,王选伦,李又兵,谢伟超,林望望

(重庆理工大学材料科学与工程学院,重庆 400054)

摘要:从弹性体增韧和成核剂增韧改性两个方面综述了目前增韧改性聚甲醛的研究进展,提到了研究中的一些困难,并对未来聚甲醛增韧改性的方向提出了建议。指出应根据聚甲醛的分子结构、晶体结构和结晶的规律,开发专门针对聚甲醛的成核剂,以达到良好的增韧效果。也可以开发增韧剂,如丙烯酸酯弹性体增韧剂成本比热塑性聚氨酯弹性体低,而且与聚甲醛有一定的相容性,开发一种适合于丙烯酸酯弹性体与聚甲醛体系的增容剂将会对聚甲醛起到优异的增韧效果。

关键词:聚甲醛;增韧;弹性体;成核剂

中图分类号:TQ322.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)08-0105-06

Research Progress on Toughening Modification of POM

Yang Wenqing, Wang Xuanlun, Li Youbing, Xie Weichao, Lin Wangwang

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract : The latest progress on toughening POM by elastomer and nucleating agent were reviewed. The difficulties in study were summarized and research directions of toughening POM in future were also suggested. It was pointed that to achieve a better toughening result, we should develop specialized nucleating agent of POM according to its molecular structure, crystal structure and general rule of crystallization. We can also develop toughener to POM, for instance acrylic ester elastomer cost less than PUR-T elastomer and has good compatibility with POM, so developing an appropriate compatilizer fit for the system of acrylic ester elastomer and POM will generate excellent toughening effect.

Keywords : POM ; toughening ; elastomer ; nucleating agent

聚甲醛(POM)是一种性能优良的工程塑料,自从20世纪60年代出现以来,得到了广泛的应用,目前仅次于尼龙(PA)和聚碳酸酯(PC),占第三位。由于POM的比强度和比刚度与金属十分接近,其制品80%以上用于代替铜、锌、铝等有色金属制造各种零部件,广泛地应用于汽车工业、机械制造、精密仪器、电子、电讯、日用制品等方面,尤其适于制作耐磨以及承受循环载荷的制件,如齿轮、轴承等^[1]。然而由于POM分子链很柔顺,导致其结晶度很高(一般在70%以上),且晶体尺寸较大,使得在有缺口的时候,这些晶体容易成为应力集中点,导致缺口冲击强度差,限制了POM的应用。

POM的增韧改性由来已久,国内外都做了大量的工作。自从POM被合成出来以后,人们就致力于它的改性研究。对热塑性聚合物增韧改性主要有3种方法:①合金化,即接枝改性、共聚改性;②弹性体增韧;③成核剂增韧。

事实上,由于POM分子链主要是由碳氧键构成的,导致其分子链极性较差,且不容易与别的聚合物发生反应,所以,目前为止,很少有对POM进行合金化研究的报道。笔者

将从弹性体增韧和成核剂增韧两方面对POM增韧改性的情况作介绍。

1 弹性体增韧 POM

POM的抗冲改性剂主要有橡胶和热塑性弹性体^[2]。常用的有乙烯辛烯共聚物(EOC)、丁腈橡胶(NBR)以及聚氨酯热塑性弹性体(PUR-T)等。

1.1 PUR-T 增韧 POM

由于POM特殊的分子结构,使得其与弹性体的相容性较差,容易形成宏观的相分离,导致增韧效果不佳。目前为止,只有美国杜邦公司生产出了超韧POM,其悬臂梁冲击强度比未增韧的POM提高了8倍,达到907 J/m^[3]。而杜邦公司的超韧POM正是使用PUR-T对POM进行增韧改性的。PUR-T可以有效增韧POM的原因是因为PUR-T与POM的相容性比较好。K. Pielichowski等^[4]发现,PUR-T

^{*} 云天化集团-重庆理工大学校企合作项目(2013Q40)

联系人:王选伦,博士,主要从事高分子材料改性以及功能高分子材料研究

收稿日期:2014-06-07

与 POM 的醚键形成了氢键。谢刚^[5]认为, POM/PUR-T 沿流动方向形成带状连续相,在试样受冲击时,这部分“互穿网络”可以吸收冲击能,同时可以阻止裂纹的进一步扩展,起到增韧的效果。

程振刚^[6]对多种 PUR-T 进行了对比,发现聚己内酯共聚酯型 PUR-T 综合力学性能最好,邵氏硬度为 80 时,在 190℃ 左右,与 POM 熔融共混过程中黏度比为 1,利于共混,增韧效果比其它 PUR-T 好。当 PUR-T 质量分数为 40% 时,共混物形成双连续相,冲击性能发生突变,达到 75 kJ/m²。刘春林等^[7]对比了不同 PUR-T 对 POM 的改性效果,发现 PUR-T(250) 的增韧效果优于 PUR-T(95A)。并且在 POM: PUR-T(95A) 质量比为 80:20 的共混体系中加入增容剂异氰酸酯预聚物(Z),形成了相容体系。研究发现,在一定范围内,随着相容剂 Z 含量的增加,材料的缺口冲击强度逐渐提升,当 Z 含量为 3% 时,材料的缺口冲击强度达到最大值 26 kJ/m²,比未加入增溶剂的 15 kJ/m² 提升了 73%。由此发现,相容剂的使用可以减少 PUR-T 的用量,从而降低生产成本。

申宏鹏等^[8]研究了高密度聚乙烯、PUR-T 和聚酯弹性体对煤基 POM 的增韧效果,发现 PUR-T 对 POM 的增韧效果最好,当添加 10 份 PUR-T 的时候,缺口冲击强度从 6.0 kJ/m² 增加到 8.7 kJ/m²,断裂伸长率从 35% 提高到 47%,当 PUR-T 加入量为 16 份时,改性 POM 的缺口冲击强度达到 12 kJ/m²,提高了 100%。同时也研究了改性 POM 的熔融结晶行为,发现当 PUR-T 含量较低时,改性 POM 的熔融结晶温度都没有明显的变化,熔融结晶焓值略有减小。当添加 1 份增容剂 A,即 POM/PUR-T/增容剂 A 为 100/10/1 时,材料的缺口冲击强度达到 14 kJ/m²,比不添加增容剂时的 11 kJ/m² 提高了 27%。孙洪利等^[9]认为,这是由于加入的第三组分使得 PUR-T 粒子细化,在 POM 中分散得更均匀,并在两相之间形成界面,使得界面的粘结性增强。

杜荣呢等^[10]研究了 POM/PUR-T/CaCO₃ 三元复合材料体系,发现 CaCO₃ 的粒径对材料的力学性能有着重要影响,填充纳米级 CaCO₃ 的复合体系的综合性能最佳。并且探讨了一步法与两步法制备所得材料的区别,一步法制备是将三个组分按比例直接混合,两步法是将 PUR-T 与 CaCO₃ 混合制得的核壳弹性体加入到 POM 树脂中,发现两步法制得的复合材料的缺口冲击强度明显高于一步法,并且通过改变 PUR-T 与 CaCO₃ 的用量来研究增韧效果,最终发现 PUR-T 质量分数为 10%, CaCO₃ 的质量分数为 3% 时,增韧效果最佳,缺口冲击强度比纯 POM 提高了 3 倍,而弯曲弹性模量与纯 POM 接近。

于建等^[11]采用界面诱导技术,使 PUR-T 在偶联剂和

助偶联剂存在的条件下,被诱导并包覆在 CaCO₃ 表面上,形成了以 CaCO₃ 为核, PUR-T 为壳的相包容粒子,实现了对 POM 的有效增韧,并且首次证明了核壳结构对 POM 的增韧效果不仅和刚性粒子的粒间距有关,也和粒子包覆层的厚度有关。当粒间距为 0.17 μm 时,缺口冲击强度达到 783.5 J/m,比纯 POM 的 64 J/m 提高了 11 倍,与 H. Kanai^[12] 提出的 0.18 μm 的临界值非常接近,符合逾渗机制。同时发现该体系的临界包覆层厚度约为 0.7 μm,所以只有当粒间距小于 0.18 μm,且包覆层厚度大于 0.7 μm 时,体系才会出现脆韧转变,其拉伸强度保持在 30 MPa 左右。

徐国平^[13]探讨了 PUR-T, 苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物接枝马来酸酐 (SEBS-g-MAH), 乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐 (POE-g-MAH), 三元乙丙橡胶接枝马来酸酐 (EPDM-g-MAH) 和改性热塑性聚氨酯 (PU562) 五种增韧剂对 POM 增韧改性的效果,发现由于 POM 分子极性小,无法与 SEBS-g-MAH, POE-g-MAH, EPDM-g-MAH 进行有效的键合或反应,而 PUR-T 虽然与 POM 形成氢键,但两相界面的作用力仍然十分薄弱,说明单纯的 PUR-T 增韧 POM 并不是一个理想的方法。而 PU562 是一种经过结构改性的热塑性聚氨酯树脂,分子中含有可与 POM 进行键合反应的活性基团,极大地增加了两相的界面作用力,形成稳定的“海-岛”结构,使得 POM 的韧性得到极大提升,且当 PU562 占总质量分数的 20% 时,缺口冲击强度达到 38.6 kJ/m²,比纯 POM 的 7.5 kJ/m² 提高了 4.1 倍,并且发现 PU562 质量分数为 5%~15% 时, POM 在韧性提高的同时保持着良好的耐磨性,这是因为在摩擦过程中,共混物中的 PU562 向 POM 和耐磨钢之间转移形成磨屑,有效地隔离了两摩擦面的接触,降低了 POM 的摩擦系数。

Gao Xiaoling 等^[14]使用 SEBS-g-MAH 作为相容剂加入到 POM/PUR-T 体系中增强 POM 和 PUR-T 两相间的作用力。发现加入相容剂之后,随着 PUR-T 含量的增加,材料的冲击强度随之提高,当 PUR-T 质量分数超过 30% 以后,会出现“超韧行为”,而没有加入相容剂的时,则不会出现“超韧行为”。说明冲击强度不仅与弹性体粒子间距有关,也与两相作用力有关。并且首次探讨了晶体尺寸对冲击强度的影响,发现晶体尺寸对 POM 的韧性有决定性影响,所以讨论 POM 增韧机理时,晶粒尺寸是不可避免的话题。

M. Mehrabzadeh 等^[15]使用二苯基甲烷二异氰酸酯作为 POM 和 PUR-T 的增容剂,可以将 POM 的冲击强度提高十倍。考察了 PUR-T 质量分数从 5% 到 50% 变化时,材料的力学性能、热行为和相形态。发现当 PUR-T 的质量分数为 15% 时,材料的冲击强度最大,而当 PUR-T 的质量分数为 30% 时,材料的断裂伸长率最大。

1.2 其它弹性体增韧 POM

由于市场上的 PUR-T 增韧 POM 成本较高,所以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超韧 POM 材料。

姚秀超等^[16]使用沈阳科通公司制造的 KT-28 型丙烯酸酯类弹性体对 POM 增韧改性,发现随着 KT-28 含量的增加,改性 POM 的熔体流动速率下降。这是由于 KT-28 与 POM 之间有氢键和相容效果,使得分子间作用力增强,导致黏度升高。随着 KT-28 含量的增加,改性 POM 的缺口冲击强度不断提升,当 KT-28 质量分数达到 25% 时,缺口冲击强度接近 14 kJ/m^2 ,而断裂伸长率接近 350%,拉伸强度为 40 MPa,说明在实现良好的增韧效果的同时,还较好地保持了拉伸强度。另一方面,KT-28 的价格明显低于 PUR-T,具有广阔的商用前景。

R. N. Uthaman 等^[17]研究了 POM 与乙烯辛烯共聚物 (EOC) 共混的情况,发现两种物质直接共混时,相容性很差。为了提高共混物的分散性、稳定性和力学性能,可以使用过氧化二异丙苯通过双螺杆挤出机来实现动态硫化。结果发现,不论是硫化的还是未硫化体系,拉伸强度都随着断裂伸长率的增加而降低。对于未硫化体系,随着弹性体含量的增加,缺口冲击强度会出现大幅的下降。这是因为随着弹性体含量增加,弹性体粒子会合并成大的粒子,导致宏观相分离的情况。随着弹性体含量的增加,动态硫化共混物的冲击强度增加。观察材料的形态发现,动态硫化之后,弹性体粒子的尺寸极大降低,两相作用力也得到了提高。因此,动态硫化技术提升了 POM 的力学性能。

于建等^[18]研究了丁腈橡胶 (NBR) 对 POM 的增韧机理,发现随着 NBR 分子中丙烯腈含量的增加,其溶解度参数逐渐和 POM 接近,从而使得两相的相容性变好。偏光显微镜观察结果显示,随着 NBR 含量的增加,POM 球晶尺寸逐渐减小,说明 NBR 对 POM 起到细化球晶的效果,减少了球晶作为应力集中点对 POM 韧性的影响。另外,当 NBR 质量分数达到 40% 时,在 POM 无定形区域中 NBR 部分的体积将大于 POM 的体积,可在无定形区域形成类似于互穿聚合物网络的作用,从而实现脆韧转变。通过对 POM/NBR 共混体系进行傅立叶变换红外光谱分析发现,NBR 分子上的 CN 基和 POM 分解产生的甲醛发生了化学反应,从而可以阻止甲醛对 POM 分子链的分解作用,提高了 POM 的热稳定性。

汪晓东^[19]使用热塑性酚醛树脂作为 POM 和 NBR 的增容剂,这是因为,热塑性酚醛树脂的羟基既可以与 POM 形成氢键,也可以与 NBR 的腈基团形成氢键。也就是说,热塑性酚醛树脂与 POM、NBR 的相容性都很好,是一种合适的增容剂。通过实验发现,仅有 POM/NBR 两相共混时,

共混体系的缺口冲击强度没有随着 NBR 用量的增加而出明显增长,当加入 5% 的热塑性酚醛树脂以后,添加 40% NBR 时,共混物发生脆韧转变。在增容体系中,热塑性酚醛树脂 (Novolak) 对 POM/NBR 共混物的增韧起到了重要作用,增容剂增加了两相的界面作用力,提高了 NBR 在基体中引发银纹和剪切屈服的效率。增容体系的扫描电子显微镜 (SEM) 照片显示,在共混物中添加 5% 的 Novolak 时,断裂面的粗糙度大大增加,表面呈现显著的延性断裂,证明为韧性断裂。偏光显微镜照片显示,体系中加入 5% 的 Novolak 之后,球晶明显变小,这是由于 Novolak 可以对 POM 起到成核剂的作用,晶核增多而生成的球晶数量增多,导致球晶尺寸减小,从而减小了应力集中出现的概率,可以提高 POM 的韧性。对增容体系脆性断面刻蚀后的 SEM 照片观察发现,当 Novolak 的质量分数为 5%,NBR 的质量分数为 40% 时,NBR 在 POM 基体中形成了带状网络结构,使得两相间产生互锁结构,当共混物受到外力作用时,由于互锁结构,受到的冲击会有效地传递给橡胶相,而橡胶相通过大的弹性形变吸收冲击,对材料起到很好的增韧效果。

2 成核剂增韧 POM

纯 POM 的球晶较大,如果球晶集中在材料的缺口处,必然会成为应力的集中点,当材料受到外力冲击时,很容易在该处引发裂纹,导致 POM 迅速断裂,POM 的缺口冲击强度低就是这个原因^[20]。当加入成核剂后,晶粒变小,由于小粒子周围应力场较小,难以叠加,故拉伸强度略有下降,而缺口冲击强度有较大幅度增加。因为加入成核剂后,POM 球晶半径减小,球晶界面变得模糊,球晶之间的空隙越小,晶体堆积越紧密,当受到外来冲击时,使应力分布均匀,冲击强度提高。人们使用了各种类型的成核剂对 POM 进行成核改性,总结起来有 3 种:无机成核剂、有机成核剂、复合成核剂。

2.1 无机成核剂增韧 POM

Guo Liping 等^[21]研究了两种经过表面处理的 SiO_2 (表面带有氨基官能团的纳米 SiO_2 以 RNS 为代码,表面带有甲基官能团的纳米 SiO_2 以 DNS 为代码) 对 POM 的改性作用。制备的 RNS 和 DNS 粒子的平均直径是 5~15 nm。力学性能测试发现,加入 RNS 和 DNS 之后,在填料的加入量小于 1% 时,两种复合材料的拉伸强度均随着填料含量的增加而增加,并且发现两种材料的杨氏模量在添加量为 5% 以内时 (实验中填料的最高添加量) 都是保持增长的趋势。对于冲击强度,当 RNS 质量分数小于 0.5% 时,POM/RNS 的冲击强度逐渐升高,之后便开始下降,而 POM/DNS 的冲击强度则是在 DNS 质量分数小于 0.8% 时逐渐增加,之后便开始下降。另一方面,在填料质量分数在 1%~5% 时,POM/DNS 的冲击强度高于 POM/RNS,这是由于 RNS 与 POM

之间的氢键增强了两相的作用力,所以在填料含量较低时,它的增韧效果较好,而当填料含量较高时,RNS会出现较强的团聚现象,降低了增韧效果,而DNS团聚现象的倾向则不明显,TEM测试照片证明了这一解释。偏光显微镜照片显示,加入两种填料之后,POM晶体的尺寸减小,而晶体数量增加,证明两种纳米 SiO_2 均起到了异相成核的作用。而差示扫描量热仪测试数据显示,POM/RNS和POM/DNS两种纳米复合材料开始结晶的温度 T_c 均比纯POM的高,并且在填料质量分数为0.5%~1%时,材料的 T_c 随着填料含量的增加而增加,而填料质量分数超过1%以后, T_c 则基本不变。这是由于纳米 SiO_2 在POM基体中起着异相成核的作用,当填料质量分数为1%时,晶核数达到最大值,之后尽管填料含量增加,而晶核数基本维持在一个常数的范围。

张凌等^[22]研究了成核剂氮化硼(BN)、纳米 CaCO_3 和 CaCO_3 对POM的结构和性能的影响。通过偏光显微镜可以观察到,纯POM的球晶很大,加入成核剂之后,球晶尺寸明显减小,球面晶界变得模糊。说明3种物质确实起到了成核剂的作用。由于它们不容于POM,所以在POM结晶过程中起到晶核的作用。另外,由于球面界面变得模糊,晶面间分子链穿插较多,有利于提高力学性能。测试材料的力学性能发现,加入成核剂之后,缺口冲击强度得到不同程度的提高,而拉伸轻度都略微下降。

王亮亮等^[23]研究了纳米 CaCO_3 、微米 CaCO_3 、 SiO_2 、硅藻土和纳米滑石粉作为成核剂对POM结构与性能的影响。通过差示扫描量热(DSC)仪测试发现,加入成核剂之后,聚合物的最大结晶温度及结晶度提高。通过对比添加质量分数为0.05%成核剂的POM与纯POM结晶形态照片可以发现,加入成核剂之后,POM的球晶尺寸得到不同程度的减小,且晶面变得模糊。经过对比,发现滑石粉细化球晶的效果最佳,平均尺寸达到12.5 μm ,约为纯POM球晶尺寸的1/4,说明起到了细化球晶的作用。测试力学性能发现,改性后的POM缺口冲击强度都得到了不同程度的提高,其中以滑石粉的增韧效果最佳,从纯POM的5.12 kJ/m^2 提高至6.21 kJ/m^2 ,提高了21.3%。另一方面,各材料的拉伸强度都得到了很好的保持,其中加入微米 CaCO_3 ,从纯POM的59.3 MPa下降到58.6 MPa,也只是下降了1.2%。

2.2 有机成核剂增韧 POM

刘鹏波等^[24]考察了高分子成核剂A对POM晶体结构与力学性能的影响。通过偏光显微镜发现,加入成核剂以后,随着成核剂A含量的增加,POM熔体中晶核数增多,进入同一晶粒的POM分子链减少,因此球晶尺寸逐渐减小。而成核剂质量分数超过0.8%以后,晶粒尺寸又会增大,这是因为结晶点相互碰撞形成大晶核的缘故。测试力学数据发

现,加入成核剂A之后,POM的缺口冲击强度提高,断裂伸长率及拉伸强度基本不变。当成核剂A的质量分数为0.8%时,缺口冲击强度出现极大值,由纯POM的6.5 kJ/m^2 达到7.2 kJ/m^2 。这与偏光显微镜看到的成核剂质量分数为0.8%时晶体尺寸最小是一致的。

徐卫兵等^[25]使用两种方法即直接加入法和母料法研究尼龙12(PA12)作为成核剂对POM增韧改性的效果。直接加入法是PA12直接与POM共混,母料法是先将PA12配制成母料,再将母料与POM共混。由于PA12的熔点略高于POM,所以,在POM冷却过程中,PA12会先于POM结晶而成为POM晶体的晶核。偏光显微镜照片显示,加入PA12之后,POM球晶尺寸变小,体现出PA12的异相成核作用。随着PA12用量的增加,缺口冲击强度在PA12用量在0.6%处出现最大值,PA12质量分数为0.4%~0.8%时,缺口冲击强度有较大的提高,这与偏光显微镜观察到的球晶细化的现象是一致的。同时也对比了两种方法对POM性能提升的影响,发现两种方法制备的改性POM性能都得到了提升。PA12含量相同时,母料法改性的POM的力学性能要好于直接法,说明母料法制备的改性POM中PA12分散更均匀,比表面积更大,因此采用母料法有利于更好地发挥PA12的成核剂的作用。

孙建丽等^[26]研究了高摩尔质量羧酸盐类成核剂HC作为成核剂对POM的增韧作用。通过偏光显微镜观察到,随着成核剂HC质量分数的增加,POM晶体数量增加,晶体尺寸逐渐减小;当成核剂HC质量分数为0.3%时,晶体尺寸最小,晶体数最多,同时球晶界面模糊。DSC图像显示,HC的加入使POM的熔点和结晶温度都稍有提高,结晶峰变得尖锐,这意味着结晶速率提高,说明HC起到了成核剂的作用。测试材料的力学性能发现,当HC的质量分数为0.3%时,缺口冲击强度达到最大值,由纯POM的6 kJ/m^2 ,增加到6.13 kJ/m^2 ,提高了2.2%,而拉伸强度几乎没有下降。

Liu Yongcheng等^[27]研究了聚环氧乙烷(PEO)在POM/PEO共混物中独特的结晶行为。首次报道了PEO在质量分数低于30%时,PEO在POM/PEO里典型的分级结晶行为。大角X射线衍射分析表明,在POM/PEO里没有共结晶现象。SEM照片显示,PEO粒子的直径为0.227~1.235 μm 。理论分析认为,PEO的延迟结晶是一个异相成核过程。实验观察到,PEO对POM有明显的增韧效果,当PEO质量分数为5%时,冲击强度比纯POM提高了78%。并且发现,PEO粒子的尺寸为0.352~0.718 μm ,而粒子间隔在0.351~0.323 μm 之间时增韧效果最好。

2.3 复合成核剂增韧 POM

Shu Ying等^[28]研究了无机成核剂、有机成核剂、聚合物

成核剂和复合成核剂对 POM 结晶和力学性能的影响。结果显示,纳米 CaCO_3 、山梨糖醇衍生物 TMB-5、羧酸聚合物/无机物/共聚尼龙复合物(C-1/PA-4 复合物)都可以使 POM 球晶细化,并且提高了 POM 的缺口冲击强度。其中,复合成核剂 C-1/PA-4 复合物的成核效果尤为显著,当复合成核剂质量分数为 0.2% 时, POM 的缺口冲击强度达到 7 kJ/m^2 ,比纯 POM 的 6.2 kJ/m^2 提高了 12.9%。POM 的非等温结晶曲线表明,随着 C-1/PA-4 复合物含量的增加, POM 的结晶温度和结晶速率随之增加。由 Avrami 方程分析材料的等温结晶动力学发现,加入复合成核剂之后,材料的 Avrami 指数和结晶速率增加,而半结晶周期和结晶峰降低,显示了 C-1/PA-4 复合成核剂对 POM 良好的成核效果。

3 结论

(1) 聚合物共混合金是聚合物改性技术的一个重要分支,相比于通过合成一种新的材料来获得理想性能,通过向聚合物材料中添加一种或多种材料是一种更经济的手段^[28]。所以,目前应用最广泛的是弹性体增韧 POM,而最有效的是 PUR-T 增韧 POM,其它弹性体增韧效果相对较差,但是 PUR-T 的价格相对昂贵,导致产品成本较高,限制了它的推广。

(2) 好的成核剂是不溶于高分子或者在冷却过程中先于高分子结晶之前就结晶的物质^[29]。为了对 POM 进行增韧,在 POM 里面添加成核剂是重要的方法,然而到目前为止,人们研究的 POM 的成核剂都是常见的无机物和有机物等,并没有开发出一种专门针对 POM 增韧的成核剂。而 POM 成核剂的开发,应该像聚丙烯的成核剂那样,根据 POM 的分子结构、晶体结构和结晶的规律,开发出专门针对 POM 的成核剂,以达到良好的增韧效果。

(3) 丙烯酸酯弹性体是一种性能优良的材料,成本比 PUR-T 弹性体要低,而且与 POM 有一定的相容性,如果能找到一种合适的增容剂,将会对 POM 起到优异的增韧效果,具有极大的开发前景。

参考文献

- [1] 凌绳,等. 聚合物材料[M]. 北京:中国轻工业出版社,2010.
Ling Sheng, et al. Polymer materials[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2010.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Pielichowski K, et al. Journal of polymer engineering, 2005, 25(4):359-373.
- [5] 谢刚,等. 橡塑技术与装备, 2007, 33(11):36-39.
Xie Gang, et al. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2007, 33(11):36-39.
- [6] 程振刚,等. 四川大学学报(工程科学版), 2006, 38(5):107-111.
Cheng Zhengang, et al. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2006, 38(5):107-111.
- [7] 刘春林,等. 聚氨酯工业, 2008, 23(4):12-15.
Liu Chunlin, et al. Polyurethane Industry, 2008, 23(4):12-15.
- [8] 申宏鹏,等. 工程塑料应用, 2013, 41(11):35-38.
Shen Hongpeng, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(11):35-38.
- [9] 孙洪利,等. 工程塑料应用, 2009, 37(9):83-86.
Sun Hongli, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(9):83-86.
- [10] 杜荣妮,等. 塑料工业, 2004, 32(2):9-11.
Du Rongni, et al. China Plastics Industry, 2004, 32(2):9-11.
- [11] 于建,等. 中国塑料, 2005, 19(7):12-16.
Yu Jian, et al. China Plastics, 2005, 19(7): 12-16.
- [12] Kanai H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53(5): 527-541.
- [13] 徐国平. 塑料科技, 2010, 38(11):53-55.
Xu Guoping. Plastics Science and Technology, 2010, 38(11):53-55.
- [14] Gao Xiaoling, et al. Polymer International, 2004, 53(11): 1666-1671.
- [15] Mehrabzadeh M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(14): 2573-2582.
- [16] 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.
- [17] Uthaman R N, et al. Journal of Polymer Research, 2007, 14(6):441-447.
- [18] 于建,等. 高分子学报, 2000, 44(1):90-94.
Yu Jian, et al. Acta Polymerica Sinica, 2000, 44(1):90-94.
- [19] 汪晓东. 高等学校化学学报, 2001, 22(4):673-677.
Wang Xiaodong. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(4):673-677.
- [20] 刘志坚. 聚合物成核剂[M]. 北京:中国石化出版社,2012.
Liu Zhijian. Polymer nucleating agent[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2012.
- [21] Guo Liping, et al. Polymer Composites, 2014, 35(1):127-136.
- [22] 张凌,等. 塑料, 2004, 33(2):43-45.
Zhang Ling, et al. Plastics, 2004, 33(2):43-45.
- [23] 王亮亮,等. 工程塑料应用, 2013, 41(6):84-87.
Wang Liangliang, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):84-87.
- [24] 刘鹏波,等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5):147-150.
Liu Pengbo, et al. Polymer Materials Science & Engineering,

- 2004,20(5):147-150.
- [25] 徐卫兵,等. 塑料工业,2000,28(4):34-36.
Xu Weibing, et al. China Plastics Industry, 2000, 28(4):34-36.
- [26] 孙建丽,等. 塑料工业,2006,34(7):19-21.
Sun Jianli, et al. China Plastics Industry, 2006, 34(7):19-21.
- [27] Liu Yongcheng, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(7): 760-768.
- [28] Shu Ying, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006, 45(8): 963-970.
- [29] Palanivelu K, et al. Polymer Testing, 2000, 19(1): 75-83.

我国增塑剂标准滞后,问题迫在眉睫

据了解,增塑剂现已成为全球产量和使用量最大的塑料助剂之一。目前为止,我国是亚洲区域增塑剂生产量和消费量最多的国家之一。但随着各国环保意识的逐步提高,医药及食品包装、日用品、玩具等塑料制品对增塑剂提出了更高的纯度和环境要求,目前,国内企业生产的主增塑剂在许多方面,特别是卫生、低毒性等都难以达到各国环保的要求。

欧盟和俄罗斯先后发现,从我国进口的塑料玩具中含有带毒的聚氯乙烯增塑剂:邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二乙基己酯(DOP)。

一直以来,增塑剂都是以邻苯类产品为主,但随着增塑剂DOP在食品包装、医药用品行业上的广泛应用,人们对它的毒性程度也愈发重视。甚至有人观察到,当人们输完用聚氯乙烯塑料袋贮存的血液后,会在人体内,特别在肺部内发现有DOP的存在。

尽管国际上对于DOP是否致癌到目前为止仍争论不休,但对DOP很大程度上存在的潜在致癌危险,世界各国都开始采取相应的措施,以限制DOP可能的使用范围。

根据国家癌症研究所发布的研究结论,美国已经停止生产6种邻苯二甲酸脂类增塑剂,瑞士政府同样决定禁止在儿童玩具中使用DOP,德国也禁止在与人体、卫生食品相关的所有塑料制品中使用DOP,与此同时,在日本,DOP作为塑料助剂只限于应用在工业塑料制品中。

目前,国际上已加快了无毒增塑剂类产品的研究与开发。而那些已经被国外淘汰和禁止了的DOP增塑剂在我国却还大有市场,而且增塑剂生产企业对于无毒新型增塑剂的开发和推广并没有引起足够重视。国内市场上80%的增塑剂都是DOP,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等增塑剂,关键是因为它们的价格低廉。甚至包括国家标准《食品容器、包装材料用助剂使川卫生标准》也把DOP列为可用于食品包装的增塑剂品种之一。

尽管国家标准宽松,但我国外贸出口仍面临严峻的外部环境,特别是国外很多国家以提高进口检疫标准、增加项目检测为主要手段,用技术手段无形地消减我国产品的出口量并加强保护本国产业的趋势越来越明显。

如今,欧美、日、韩等国已经普遍使用柠檬酸酯类、环氧酸酯类等安全环保型的增塑剂代替含毒产品,同时也纷纷出台有关在食品包装、医疗用品、儿童玩具等一切与人体接触的制品中禁止添加DOP的标准和法规。但是我国国家食品卫生标准中还存在条例可以使用DOP。虽然这些不同类型

的增塑剂还没有被确定是否致癌,但因为我国的食品卫生标准相当的滞后,才会引起国内许多塑料制品出口被阻、国外含有毒增塑剂的产品流入我国等一系列问题,由此可见,解决我国增塑剂标准滞后的问题已是迫在眉睫。(慧聪塑料网)

预测德国塑料和橡胶机械 2014 年增长 3%

日前,德国机械设备制造业联合会(VDMA)预计,德国塑料和橡胶机械的销售将有所增长,在本年度增长3%,产值将达到70亿欧元;2015年销售增长4%,产值达73亿欧元。

该会的塑料和橡胶机械制造商协会主席Ulrich-Reifenhäuser解释:“在2013年K展上,协会预测2014年将会实现6%的增长。但从过去6个月的数据来看,现在这一数字有所变动,调整为3%。”

2013年德国塑料和橡胶机械的产量增长3.9%,出口增长4.3%,创下行业新纪录。

据该协会透露,尽管塑料橡胶机械过去一年在德国国内的销售有所削弱,但现在已经恢复过来,最近几个月订单的增长率远远超过国外订单的数量。“我们正在考虑提高厂房和设备的投资,刺激今年和明年继续增长。”Ulrich-Reifenhäuser说。

“中国和美国是德国塑料和橡胶机械行业最重要的两个市场,即使近期的发展趋于平稳,但其前景仍然很乐观;而对于出口至俄罗斯、巴西、土耳其及印度的机械相对有所下降。”该协会董事总经理Thorsten Kühmann说。

(中国聚合物网)

美德公司合作生产低成本碳纤维

美国Cytec Industries Inc.公司计划与一家德国公司合作,开发成本更低的碳纤维生产。

总部位于美国新泽西州Woodland Park的Cytec公司在7月8日宣布,已与位于德国Dormagen的腈纶纤维生产商Dralon GmbH公司建立战略协商。双方希望共同开发大丝束工业级碳纤维。Cytec公司说,预计碳纤维的工业使用将有显著增长,比如汽车零部件。汽车制造商在积极研究利用碳纤维来减轻车重和提高燃油效率。

董事长、总裁兼CEO Shane Fleming在新闻稿中说,在汽车零件中大批量采用增强材料需要“稳健的供应链”作为保证,确保持续不断的提供低成本工业级纤维。他补充说,与Dralon公司的合作可能会进行联合投资。Fleming说,也可能寻找其它合作伙伴。

该公司在德国Dormagen和Lingen建有腈纶纤维生产厂,Braun称可保证对欧洲市场的供应。(中国聚合物网)