

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.025

填料填充改性聚甲醛复合材料研究进展

张广发,赵利军,苏军,段宝松,赵志阳

(开封龙宇化工有限公司,河南开封 475200)

摘要:综述了近年来不同无机纤维、无机粒子、有机填料与无机填料混合物及金属及其氧化物对聚甲醛(POM)复合材料改性的研究进展。介绍了填料在POM复合材料改性中的作用,对填料填充改性POM复合材料的发展趋势进行了展望。

关键词:聚甲醛;改性;填料;研究进展

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0116-04

Research Development of Polyoxymethylene Composites Modified by Adding Filler

Zhang Guangfa, Zhao Lijun, Su Jun, Duan Baosong, Zhao Zhiyang

(Kaifeng Longyu Chemical Co.Ltd., Kaifeng 475200, China)

Abstract: Research development of polyoxymethylene(POM) composites modified by adding inorganic fiber, inorganic particle, organic/inorganic filler mixture, metal and metal oxide was summarized. The effects of fillers on the modification of POM composites were introduced, the future development trend of POM composites was prospected.

Keywords: polyoxymethylene; modification; filler; research development

聚甲醛(POM)是一种综合性能优良的工程塑料,是塑料中强度较为接近金属的品种之一,具有较高的强度和刚度,良好的尺寸稳定性,优良的耐腐蚀、自润滑和抗蠕变性能,特别是具有突出的耐疲劳性能,已广泛应用于机械、电子、汽车等行业。但是,由于POM的结晶度较高(一般达70%~85%),结晶晶粒较大,导致其冲击韧性低,限制了其应用范围,因此需通过增强、填充、共混等方法对POM进行改性,以改善其缺陷,扩大其应用范围,其中对POM的增韧、增强改性尤为重要^[1]。对POM增韧改性,采用增韧体与POM共混已经获得较多应用,增韧体多为弹性体或橡胶,如热塑性聚氨酯,可大幅度提高POM的韧性,但导致材料的强度和刚性下降^[2],因此采用刚性粒子增强、增韧是近年来POM改性的热点与重点。其中填料填充改性是一种较为有效而方便的方法,此种方法通过添加各种填料改善POM的性能,在工程应用上也较容易实现。近年来,多种填料共同填充改性POM也成为一个重要研究方向,这种方法可以利用不同填料之间的协同作用,有效提高POM的耐磨性及力学性能。

POM的填充材料主要有无机和有机填料两种。常用的无机填料有玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)、玻璃微珠、滑石粉、钛酸钾晶须等^[3]。如今,经常把一些纳米粒子作为无机填充材料,如纳米TiO₂、纳米SiO₂等。用于填充POM的有机填料主要是有机纤维和高分子聚合物,如聚四氟乙烯(PTEF)、芳纶等。为了提高填料与POM的界面粘结性能,一般需要

对填料进行预处理,以获得最佳的相容性和界面效应^[4]。

笔者根据POM填充改性中所用填料的不同,介绍无机纤维、无机粒子、有机填料及无机填料混合物等在POM改性中的应用情况以及发展前景。

1 无机纤维填充改性

无机纤维作为POM的填料能有效提高其支撑和承载能力,改善POM的成型收缩率、耐蠕变性,提高POM的热变形温度。一般常用的是GF和CF。纤维一般能赋予复合材料高强度、高模量等力学性能,在树脂基体中,纤维主要起承载作用,并且由于取向不同形成网状结构束缚基体,减少磨损量,提高耐磨性^[5]。GF能够有效提高POM的力学性能,但使其摩擦系数增大,GF与PTFE或GF与PTFE和有机硅复合使用,可以在改善耐磨性的同时提高力学性能。CF增强POM的力学性能比GF增强要高得多,其摩擦系数下降,耐磨性显著提高,并且可以消除制品的表面静电。由于纤维与POM的界面结合力差,需对纤维进行表面处理,常用的表面处理方法有等离子处理法、空气氧化法、偶联剂处理法、表面涂层法等。

张志坚等^[6]对GF增强POM复合材料的性能与结构进行了探索研究,研究发现,GF增强POM时,GF与POM基体之间的界面状态极其重要,良好的界面有利于提高复合

联系人:张广发,硕士,主要从事工程塑料的研究

收稿日期:2012-11-21

材料的性能。以二苯基亚甲基二异氰酸酯 (MDI) 作为增容剂,可形成 POM/MDI/GF 三元复合体系,使 GF 与 POM 更好地复合,获得良好的改性效果。研究表明,加入 MDI 后,能将 GF 表面的活泼氢与 POM 的端羟基有效地连结起来,形成牢固的化学键,由于化学键的连结作用,大大促进并加强了 GF 与 POM 表面的界面结合能力。

张博媛等^[7]采用在转矩流变仪中熔融混合的方法,制备了 POM/多壁碳纳米管(NWCNTs)/GF 和 POM/炭黑(CB)/GF 复合材料,研究了加入 GF 对复合材料导电性能、结晶行为和动态力学性能的影响。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察了复合材料中导电填料的分散状态,发现 GF 的加入对 NWCNTs 和 CB 的分散状态没有明显影响。虽然 GF 为导电惰性填料,但因其加入起到了占位作用,明显提高了导电填料的有效浓度,从而使复合材料的体积电阻率明显降低。采用差示扫描量热(DSC)仪研究了复合材料中 POM 的结晶行为,结果发现,GF 的加入对 POM 的结晶温度、熔点和结晶度均无明显影响。采用动态机械分析(DMA)仪对复合材料的动态力学性能研究表明,GF 的加入能够明显地提高复合材料的储能模量。

王洪涛等^[8]研究了 GF,CF 填充 POM 复合材料的摩擦磨损性能及其磨损机理。研究发现,填充 GF,CF 均可降低 POM 的磨损,且填充 CF 的效果更好。分析发现,钢对偶面上的 Fe 向 GF,CF 复合材料表面发生转移,并生成 Fe_2O_3 。

2 无机粒子填充改性

经常使用的无机粒子有石墨、 MoS_2 、滑石粉及纳米粒子等。二硫化钼、石墨的加入有助于提高 POM 的耐磨性能。为了改善 POM 的韧性,常常加入弹性体粒子,加入后虽然可以大幅提高其冲击强度,但拉伸强度有所下降。为了增强 POM,再往其中加入增强纤维,但在大幅度提高其拉伸强度的同时,冲击强度又有所下降。上世纪 80 年代,出现了以刚性粒子增韧的概念,提出了刚性有机填料微粒的“冷拉”概念^[9]。将超细纳米粒子在 POM 中分散均匀,使其进入 POM 的缺陷内,POM 中的空洞明显减少,基体的应力集中发生改变,从而有效提高了材料的拉伸强度及冲击强度。纳米粒子的存在能够使基体树脂的裂纹扩展受阻和钝化,最终终止裂纹不致发展为破坏性破裂。随着填料的细微化,粒子的比表面积增大,表面的物理和化学缺陷越多,粒子与高分子链发生物理或化学结合的机会越多,填料与基体的接触面积增大,材料受冲击时能产生更多的微开裂,吸收更多的冲击能。

杜荣呢等^[10]用纳米 CaCO_3 填充改性 POM,研究了 CaCO_3 含量、粒径对 POM/纳米 CaCO_3 复合体系力学性能、分散形态等的影响。结果表明,影响复合体系的主要因素是纳米 CaCO_3 在 POM 中的分散形态及其与 POM 间的界面粘

结状况;纳米 CaCO_3 在 POM 中分散均匀,分散相尺寸小,与 POM 间的界面粘好,有利于提高复合体系的冲击韧性;纳米 CaCO_3 的增强增韧作用优于微米 CaCO_3 。

惠江涛等^[11]采用 DSC 仪研究了 POM 和 POM/ CaCO_3 复合材料在不同降温速率下的非等温结晶行为,并用 Jeziorny 法和莫志深法计算了 POM 及其复合材料的非等温结晶动力学参数。结果表明,提高降温速率,POM 及其复合材料的结晶峰均向低温方向移动,且结晶放热峰逐渐变宽;加入 CaCO_3 使 POM 的结晶温度提高,结晶速率加快,其在体系中起到了异相成核作用。

王瑾等^[12]采用原位插层聚合方法制备了 POM/ MoS_2 纳米复合材料,探讨了 POM 在 MoS_2 中的插层机理。研究表明, MoS_2 在聚合物基体中分散良好且保持层状结构。利用 DSC 法对 POM 及 POM/ MoS_2 纳米复合材料的非等温结晶动力学研究发现, MoS_2 的加入促进了 POM 的异相成核,提高了 POM 的结晶温度及结晶速率。

凤雷等^[13]用非晶纳米 Si_3N_4 填充改性 POM,与未改性相比,POM 的冲击强度和拉伸强度分别提高 160% 和 25%。研究表明,纳米 Si_3N_4 在 POM 中分散均匀,POM 的空洞明显减少,由于纳米粒子填充进入 POM 的缺陷内,使基体的应力集中发生改变,提高了材料的拉伸强度和冲击强度。

3 有机与无机填料协同填充改性

用于填充 POM 的有机填料主要是有机纤维与聚合物,有机填充能够使 POM 的韧性、耐摩擦等性能得到改善。POM 最大的不足是缺口敏感性大,即缺口冲击强度低。用弹性体增韧 POM 时,弹性体的加入可使 POM 的韧性提高,但也使其强度和刚性下降;同时弹性体增韧 POM 时,一般要求弹性体的用量较高,只有在其用量超过 35% 时,才能出现明显的脆韧转变^[14-16]。这意味着产品的成本大大增加。近年来,随着无机粉体加工技术的发展,采用刚性纳米粒子对 POM 进行增强增韧改性提供了一种有效方法,但纳米粒子因为巨大的表面能,容易发生团聚,需对纳米粒子进行表面改性。对纳米粒子进行表面改性的常用方法有偶联剂改性、外膜层改性及表面接枝聚合物改性等。用原子转移自由基聚合(ATRP)法在纳米粒子表面接枝聚合物对纳米粒子进行表面修饰,有望解决纳米粒子在聚合物基体中的分散问题^[17-19]。目前,ATRP 反应已应用在无机粒子表面引发接枝聚合,如纳米 SiO_2 ^[20]、碳纳米管(CNTs)^[21]等,由于其功能性和简易性,而且所得聚合物不存在金属催化剂的污染,ATRP 法将是未来最有发展前景的可控自由基反应技术之一。采用有机填料与无机填料协同改性 POM,是目前 POM 改性的一个重要发展方向。

曲敏杰等^[22]通过熔融共混,用热塑性聚氨酯弹性体

(TPU)将纳米 SiO_2 进行包覆制备复合增韧剂,然后将复合增韧剂与POM进行共混,制备了纳米复合材料,研究了复合增韧剂用量对复合材料力学性能与结晶性能的影响。结果表明,TPU与纳米 SiO_2 的相互作用能提高复合增韧剂与POM的界面相容性,使复合增韧剂均匀地分散在POM中,当POM、TPU与纳米 SiO_2 的质量比为100:10:1时,与纯POM相比,拉伸强度提高20%,拉伸弹性模量提高78.3%,冲击强度提高175%;加入复合增韧剂后,球晶尺寸大幅减小;复合材料在断裂过程中发生塑性变形,韧性较好;复合增韧剂对POM基体有异相成核作用,提高了其结晶温度。

闫宁等^[23]制备了POM/CNTs/TPU三元共混复合材料。考察了CNTs改性TPU对POM的增韧效果及取向行为。结果表明,CNTs可有效地增强增韧TPU,当CNTs质量分数为1%时,TPU的拉伸强度由改性前的54.6 MPa提高到66.0 MPa,约提高21%,断裂伸长率由684%提高到801%,约提高17%。与未改性TPU相比,CNTs改性TPU对POM的增韧效果更显著。

唐龙祥等^[24]用ATRP法在纳米 SiO_2 粒子表面接枝聚丙烯酸丁酯(PBA),制备了纳米复合粒子 SiO_2 -g-PBA,并以此对POM进行改性。结果表明, SiO_2 -g-PBA在POM中分散均匀,POM/ SiO_2 -g-PBA复合材料的缺口冲击强度明显高于POM及POM/ SiO_2 复合材料,当 SiO_2 -g-PBA纳米复合粒子的质量分数为2%时,复合材料的冲击强度达71.2 kJ/m²,较纯POM提高了7倍多,同时其拉伸强度也有一定提高。

杨凡等^[25]等使用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)改性的纳米ZnO与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA),在过硫酸盐引发体系下通过原位乳液聚合进行接枝反应,制备了聚丙烯酸酯接枝纳米ZnO的弹性体P(MMA-BA-ZnO),将P(MMA-BA-ZnO)与POM熔融共混制备POM/P(MMA-BA-ZnO)共混物,并将丙烯酸弹性体(ACE)和改性纳米ZnO直接与POM熔融共混制备POM/ACE/ZnO共混物,并对上述弹性体和共混物进行了紫外线老化试验和性能评价。结果表明,聚丙烯酸酯成功接枝到了改性后的纳米ZnO表面上,并且P(MMA-BA-ZnO)与POM有较好的相容性,可以通过熔融共混法均匀地分散到POM中。P(MMA-BA-ZnO)作为弹性体对POM有一定的增韧作用,同时由于其自身含有光屏蔽剂纳米ZnO,还能显著地提高紫外线老化POM的冲击强度和断裂伸长率。与直接加入ACE和纳米ZnO相比,加入P(MMA-BA-ZnO)对POM具有更好的光稳定效果。

4 金属及金属氧化物填充改性

POM具有良好的耐磨、自润滑性能,广泛应用于制造

机械、电子电气等各种要求自润滑的机械零部件。但随着对POM要求的提高,需进一步提高POM的耐磨、自润滑性能。通过添加铜粉、铅粉、锌粉等金属粉末,可提高聚合物复合材料的传热性、摩擦磨损性能、尺寸稳定性和抗蠕变性^[26-27]。王龙等^[28]用微米级Fe粒子对POM进行改性,考察了Fe粒子的分散状态及其用量对POM/Fe复合体系力学性能和POM结晶行为的影响。通过扫描电子显微镜观察发现,用偶联剂处理的Fe粒子在POM中的分散较未处理的分散均匀。Fe粒子在POM中的分散形态及其与POM间的界面粘结状况是影响复合体系韧性的主要因素,当Fe粒子质量分数为4%时,与未改性时相比,复合体系的断裂伸长率提高了90%,冲击强度提高了2 kJ/m²。

叶林等^[29]研究了氧化镁用作POM的甲酸吸收剂对POM的热稳定作用,研究发现,氧化镁对POM有结晶成核作用,可有效提高POM的力学性能。

李小慧等^[30]用双螺杆挤出机制备了纳米氧化铝改性POM复合材料,研究了纳米粒子在基体中的分散状态、复合材料的力学性能及摩擦磨损性能。结果表明,纳米粒子在基体中基本达到了纳米级分散;纳米氧化铝的加入使材料变脆,但刚性增强。材料的干摩擦性能降低,磨损的主要机理为磨粒磨损,而其油摩擦性能得到显著提高。

刘莉等^[31]采用原位聚合在Fe粒子表面进行蜜胺树脂缩聚反应,制备了蜜胺树脂包覆的Fe微胶囊粒子。分析结果显示,在Fe粒子表面有效包覆了蜜胺树脂,制备的Fe微胶囊粒子粒径均匀,有效地避免了Fe粒子的团聚;当Fe微胶囊粒子用量为4份时,POM/Fe微胶囊复合材料的综合性能最佳,其悬臂梁缺口冲击强度由纯POM的7.7 kJ/m²提高到11.3 kJ/m²,拉伸强度由纯POM的61.0 MPa提高到62.7 MPa,断裂伸长率由纯POM的15.9%提高到69.6%。

5 结语

采用填料填充改性POM,能够改善其缺陷,扩大其应用范围。随着无机粉体及纳米材料技术的发展,将使POM及其复合材料的性能不断得到改进和提高。各种纳米粒子的出现丰富了填料种类,但是对纳米粒子在基体中的分散问题,需要进一步研究。POM与绝大多数弹性体无法混容,相界面张力过大,难以实现要求的共混分散程度,在加工和使用过程中出现分层现象,使共混物的力学性能大幅度下降。因此,研制出高效增容剂,以达到更好的共混状态,也是目前POM改性工作的一个重要方向。

参考文献

- [1] 王晓东,等.合成树脂及塑料,1995,12(2):47-53.
Wang Xiaodong, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 1995,

- 12(2):47-53.
- [2] 洪成海,等. 延边大学学报(自然科学版),2002,28(1):67-71.
Hong Chenghai, et al. Journal of Yanbian University(Natural Science),2002,28(1):67-71.
- [3] 于建. 工程塑料应用,2001,29(7):47-51.
Yu Jian.Engineering Plastics Application,2001,29(7):47-51.
- [4] 范清,等. 润滑与密封,2008,33(5):81-83.
Fan Qing, et al. Lubrication Engineering,2008,33(5):81-83.
- [5] Klass N V, et al. Tribology International,2005,38(9):824-833.
- [6] 张志坚,等. 工程塑料应用,2009,37(4):6-9.
Zhang Zhijian, et al. Engineering Plastics Application,2009,37(4):6-9.
- [7] 张博媛,等. 高分子学报,2012(2):174-179.
Zhang Boyuan, et al. Acta Polymerica Sinica,2012(2):174-179.
- [8] 王洪涛,等. 高分子材料科学与工程,1997,3(2):127-129.
Wang Hongtao, et al. Polymeric Materials Science and Engineering,1997,3(2):126-128.
- [9] Kurauchi T. Journal of Material Science,1984,19(5):1 699-1 709.
- [10] 杜荣妮,等. 工程塑料应用,2004,32(3):9-13.
Du Rongni, et al. Engineering Plastics Application,2004,32(3):9-13.
- [11] 惠江涛,等. 中国塑料,2010,24(12):52-56.
Hui Jiangtao, et al. China Plastics,2010,24(12):52-56.
- [12] 王瑾,等. 中国科学技术大学学报,2009,39(1):106-110.
Wang Jin, et al. Journal of University of Science and Technology of China,2009,39(1):106-110.
- [13] 凤雷,等. 量子电子学报,1999,16(4):350-353.
Feng Lei, et al. Chinese Journal of Quantum Electronics,1999,16(4):350-353.
- [14] Pilati F, et al. J Appl Polym Sci,1998,67(5):1 679-1 697.
- [15] Farahat M S. Polym Int,2002,51(2):183-189.
- [16] Lin Mushi, et al. J Appl Polym Sci,1999,72(4):585-591.
- [17] Ignatova M. Langmuir,2004,20(24):10 718-10 726.
- [18] Morinaga T, et al. European Polymer Journal.2007,43(1):243-248.
- [19] Wu Tao.Chemistry Material,2008,20(5):101-109.
- [20] Liu Chunhua, et al. Polymer.2007,48(13):3 679-3 685.
- [21] Wang Guojian. Polymer.2007,48(3):728-733.
- [22] 曲敏杰,等. 塑料工业,2011,39(4):58-61.
Qu Minjie, et al. China Plastics Industry,2011,39(4):58-61.
- [23] 闫宁,等. 高分子材料科学与工程,2010,26(1):47-50.
Yan Ning, et al. Polymeric Materials Science and Engineering,2010,26(1):47-50.
- [24] 唐龙祥,等. 现代塑料加工应用,2009,21(6):27-30.
Tang Longxiang, et al. Modern Plastics Processing and Applications,2009,21(6):27-30.
- [25] 杨凡,等. 塑料工业,2011,39(12):26-29.
Yang Fan, et al. China Plastics Industry,2011,39(12):26-29.
- [26] Srikanth H, et al. Applied Physics Letters,2001,79(21):3 503-3 505.
- [27] Fotou G P, et al. Aerosol Science Technology,2000,33(6):557-571.
- [28] 王龙,等. 塑料工业,2009,37(4):57-59.
Wang Long, et al. China Plastics Industry,2009,37(4):57-59.
- [29] 叶林,等. 中国塑料,2004,18(4):88-91
Ye Lin, et al. China Plastics,2004,18(4):86-89.
- [30] 李小慧,等. 机械工程材料,2007,31(5):62-65.
Li Xiaohui, et al. Materials for Mechanical Engineering,2007,31(5):62-65.
- [31] 刘莉,等. 合成树脂及塑料,2010,27(4):30-33.
Liu Li, et al. China Synthetic Resin and Plastics,2010,27(4):30-33.

朗盛将在宁波建颜料厂

不久前,德国特殊化学品集团朗盛宣布,将投资 5 500 万欧元在宁波化学工业区建设一座高科技优质氧化铁红颜料工厂,该工厂初始年产量为 2.5 万 t,计划今年第二季度开工建设,2015 年上半年投产。

朗盛宁波工厂将采用先进、可持续性的 Penniman 工艺生产高品质氧化铁红颜料。

朗盛的偏黄相红色颜料以全球知名的拜耳乐(Bayferrox)品牌进行销售,主要客户来自涂料以及建筑和塑料行业。

朗盛位于金山的工厂是国内最大、现代化的氧化铁颜料工厂之一。该厂可年产 3.8 万 t 高品质氧化铁黄和氧化铁黑颜料。

(中化新网)

生物基聚合物中空纤维血透膜问世

不久前,中科院宁波材料技术与工程研究所高分子事业

部功能膜团队首次研发出生物基聚合物中空纤维血液透析膜。该膜材料具有良好的血液透析性能、生物相容性及可控降解性能,有望用于血液透析领域,替代目前传统的石油基聚合透析膜材料。

据介绍,该团队通过精确调控相转化工艺及原位聚合接枝肝素,得到了一系列壁厚为 40~100 μm 、内径为 200~450 μm 的聚乳酸基中空纤维膜,并制备成血液透析膜组件。该生物基聚合物中空纤维透析膜有望用于新一代血液透析器。

(中聚网)

2012 年日本乙烯产量减少 8.1%

日本石油化学工业协会不久前发布的统计数据显示,2012 年,日本的乙烯产量创 20 年来新低,为 614.6 万 t,比 2011 年减少 8.1%,产量降至经济泡沫破灭后上世纪 90 年代初的水平。2012 年,日本乙烯设备的产能利用率为 82.3%,除设备维修外,基本处于低位运行状态。

(中化新网)