

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.019

成核剂对聚甲醛结构与性能的影响

王亮亮¹, 陈科宇², 商亚东¹, 薛长青¹, 操斌¹, 付玉娥²

(1. 中海石油天野化工股份有限公司, 呼和浩特 010070; 2. 中海石油化学股份有限公司, 北京 100029)

摘要: 利用差示扫描量热仪、偏光显微镜和力学性能测试研究了不同成核剂对聚甲醛(POM)结构和性能的影响。结果表明,选用的无机成核剂均能有效地减小 POM 球晶尺寸,提高 POM 的结晶峰温度及缺口冲击强度,其中以滑石粉的成核效果最为显著。滑石粉使 POM 最大结晶温度由 141.2℃ 提高到 145.5℃,球晶平均尺寸约为未加成核剂的 POM 球晶尺寸的 1/4,缺口冲击强度从 5.12 kJ/m² 增加到 6.21 kJ/m²。

关键词: 聚甲醛; 成核剂; 滑石粉

中图分类号: TQ327.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)06-0084-04

Effects of Nucleator on Structure and Property of POM

Wang Liangliang¹, Chen Keyu², Shang Yadong¹, Xue Changqin¹, Cao Bin¹, Fu Yu'e²

(1. CNOOC Tianye Chemical Co. Ltd., Huhhot 010070, China; 2. China Blue Chemical Co. Ltd., Beijing 100029, China)

Abstract: Effects of different nucleators on structure and property of POM were studied by means of differential scanning calorimetry, polarizing microscopy, tensile strength test and notched impact strength test. The results show that selected inorganic nucleators decrease spherocrystal size of POM. Nucleators can improve crystallization peak temperature and notched impact strength. Especially talcum powder has most obvious nucleating effect, it makes crystallization peak temperature of POM increase from 141.2℃ to 145.5℃, spherocrystal size decrease to 1/4 of POM without nucleator, notched impact strength improve from 5.12 kJ/m² to 6.21 kJ/m².

Keywords: POM; nucleator; Talcum powder

聚甲醛(POM)是一种具有优良综合性能的结晶型工程塑料,且容易加工成型,因其强度和硬度高、刚性好、耐磨性和耐疲劳性良好,被用来代替有色金属和合金,广泛应用于汽车、电子电器、建筑、机械等部门。由于 POM 的结晶度高(结晶度一般达 60% 以上)且结晶速度较快,易于形成大球晶结构,因而制品存在缺口冲击强度低、韧性差,且成型收缩率大的缺点,与其它各种优异性能不匹配,需要对 POM 进行性能改进。主要有两种方法:一是严格控制加工条件^[1];二是加入结晶成核剂。成核剂的作用在于提供大量活性中心来引发结晶过程,其作用主要有 3 个方面:加快聚合物结晶速度;降低过冷度,提高结晶温度;使球晶细化,并影响结晶度^[2]。笔者选用不同类型的成核剂,研究了它们对 POM 结晶行为及力学性能的影响,从而为在生产应用上选用合适的 POM 成核剂提供了可靠的理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM: M90 粉料,中海石油天野化工股份有限

公司;

抗氧剂 245: 瑞士 Ciba 公司;

三聚氰胺: 天津凯威化工有限公司;

纳米 CaCO₃ 与微米 CaCO₃: 江西华明纳米碳酸钙有限公司;

SiO₂: 焦作市科邦精细材料有限公司;

硅藻土: 青岛川一硅藻土有限公司;

共聚酰胺 A(熔点 190℃)、B(熔点 170℃): 广州市伟旺塑料制品有限公司;

纳米滑石粉: 上海聚千化工有限公司。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤出机: TSE-35A 型,南京瑞亚有限公司;

精密注塑机: MA900/260 型,浙江宁波海天集团;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC200F3 型,德国耐驰公司;

联系人: 王亮亮,硕士,工程师,主要从事聚甲醛生产工艺优化与改性技术研究工作

收稿日期: 2013-03-14

偏光显微镜:PLM2500P型,美国莱卡公司;

万能材料试验机:Instron3366型,美国英斯特朗公司;

简支梁冲击试验机:HIT5P型,德国兹韦克公司。

1.3 试样制备

将 POM 粉料与各种成核剂及热稳定助剂在高速混合机中充分混匀后,在双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出机料筒温度为 190~200℃,螺杆转速为 95 r/min。将制得的 POM 粒料在 100℃真空烘箱中烘干 3 h,真空度为 -0.08 MPa。将干燥的 POM 粒料放入封口袋中密封,放入干燥器中避光保存,然后进行测试。

1.4 性能测试

(1) DSC 分析。

用 DSC 研究成核剂对 POM 最大结晶温度、半峰宽和熔融温度的影响。以 10℃/min 的升温速率升至 220℃,恒温 5 min;然后以 10℃/min 的降温速率降到 30℃;再以 10℃/min 的升温速率升到 220℃。

(2) 偏光显微镜分析。

取少量 POM 试样置于载玻片上,在 210℃热台上熔融,加盖玻片并施加一定的压力使熔体在载玻片之间完全展开,缓慢冷却至室温,观察试样球晶尺寸大小。

(3) 力学性能测试。

将试样在注塑机上注射成型,料筒温度 180~190℃,模具温度 70~90℃,压力 100 MPa,保压 15 s。将制好的标准试样在 100℃的烘箱中干燥 1 h 后缓慢冷却至室温。

拉伸试验按照 ASTM D638-1981 测试;

冲击试验按照 GB/T 1043-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 成核剂对 POM 最大结晶温度、熔融温度的影响

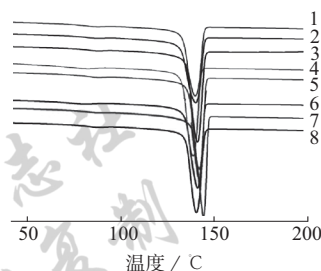
加入有效成核剂后聚合物的最大结晶温度及结晶度提高,在 DSC 图中,可表现为最大结晶温度升高,结晶放热峰面积增大,结晶半峰宽减小^[3]。成核剂成核效果越好,聚合物最大结晶温度越高,结晶放热峰面积越大,结晶半峰宽越小。加入不同成核剂后 POM 及纯 POM 的 DSC 测试数据如表 1 和图 1 所示。

由表 1 可以看出,在所有成核剂中,无机成核剂

表 1 添加不同成核剂的 POM 及纯 POM 结晶、熔融温度

成核剂	$T_{cl}^{1)}/$ ℃	峰面 积/ (J·g ⁻¹)	$T_{c2}^{2)}/$ ℃	峰面 积/ (J·g ⁻¹)	$T_m^{3)}/$ ℃	峰面 积/ (J·g ⁻¹)
未加成核剂	141.2	139.3	88.2	3.020	165.9	166.6
滑石粉	145.5	146.0	88.7	1.924	166.7	164.4
纳米 CaCO ₃	142.3	144.6	88.5	2.616	166.4	176.0
微米 CaCO ₃	143.2	141.2	88.5	2.643	166.3	169.2
SiO ₂	141.9	143.7	88.4	2.457	166.1	167.8
硅藻土	142.2	153.4	88.4	2.294	166.2	175.0
共聚酰胺 A	141.2	134.4	88.1	2.495	166.8	170.9
共聚酰胺 B	140.8	131.0	87.7	2.674	166.3	161.3

注:1) T_{cl} 是 POM 最大结晶温度;2) T_{c2} 是 POM 二次结晶温度;3) T_m 是 POM 熔融温度。



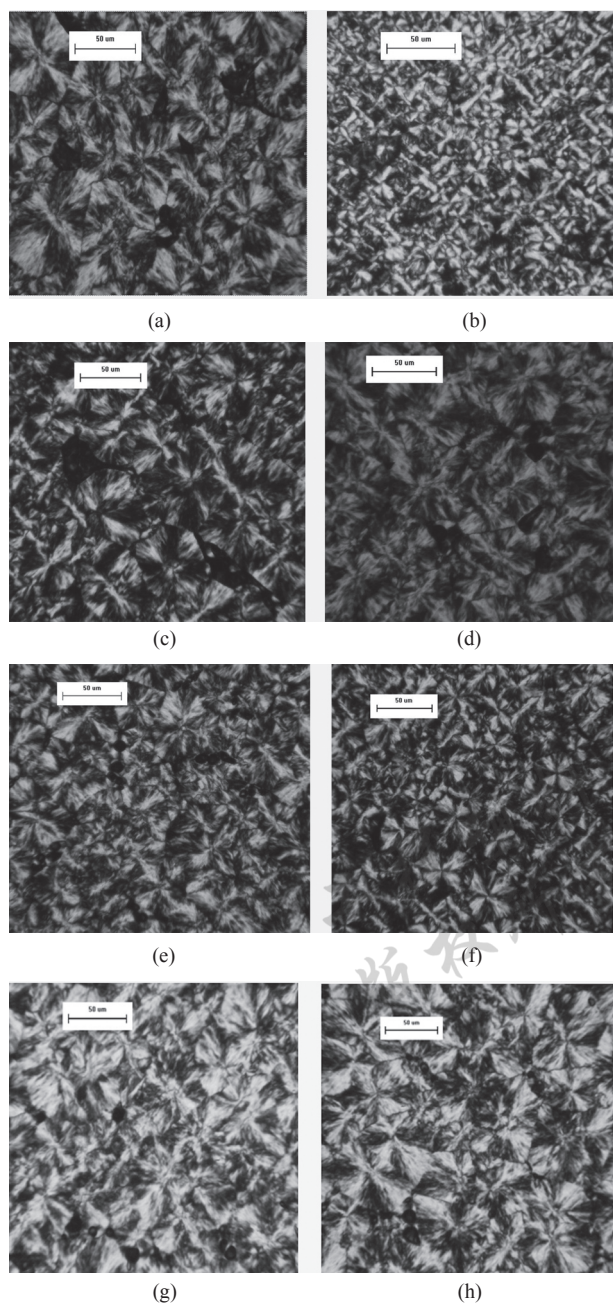
1—共聚酰胺B; 2—共聚酰胺A; 3—硅藻土; 4—SiO₂; 5—微米CaCO₃; 6—纳米CaCO₃; 7—滑石粉; 8—未加成核剂

图 1 添加不同成核剂的 POM 及纯 POM 降温结晶 DSC 曲线

都能不同程度地提高 POM 的最大结晶温度,增大 POM 主结晶的峰面积,使得 POM 主结晶半峰宽有不同程度地减小,无机成核剂对 POM 起到了结晶成核的作用。有机成核剂共聚酰胺 A 和共聚酰胺 B 不能使 POM 的最大结晶温度升高,甚至降低了 POM 的结晶温度,也未能使 POM 结晶峰面积增加,反而使其下降,因此有机成核剂未起到结晶成核作用。所有成核剂对 POM 二次结晶温度几乎没有影响,但都能有效地减小 POM 二次结晶的程度,其中无机成核剂滑石粉在减小 POM 二次结晶程度上效果最好。所有成核剂对 POM 熔融温度几乎没有影响,对 POM 熔融过程也影响不大。无机成核剂滑石粉改性 POM 的最大结晶温度最高,达到 145.5℃,比未加成核剂 POM 提高了 4.3℃,而且滑石粉有效地减小了 POM 二次结晶程度。

2.2 成核剂对 POM 球晶大小的影响

添加质量分数为 0.05% 的成核剂的 POM 与纯 POM 结晶形态照片如图 2 所示。添加不同成核剂后 POM 及纯 POM 的平均球晶尺寸统计结果如表 2 所示。由图 2 和表 2 可以看出,未加成核剂的 POM 球晶尺寸较大,加入成核剂后(除共聚酰胺 B 外),POM 球晶尺寸有不同程度的减小,且球



a—未加成核剂; b—滑石粉; c—硅藻土; d— SiO_2 ; e—微米 CaCO_3 ; f—纳米 CaCO_3 ; g—共聚酰胺 A; h—共聚酰胺 B

图 2 添加不同成核剂的 POM 及纯 POM 结晶形态照片

晶界面变得模糊。滑石粉改性 POM 的球晶尺寸最小,平均尺寸达到了 $12.5 \mu\text{m}$,约为未加成核剂的 POM 球晶尺寸的 $1/4$,成核效果非常突出,起到了细化晶粒的作用,其次 CaCO_3 成核效果也较为明显。因为它们都是不溶于 POM 的无机晶体或粉末,在 POM 结晶过程中成为结晶中心,起到了晶核的作用^[4],然后 POM 分子链通过半热运动在成核剂表面重复折叠,最终形成球晶。由于核的数量增多,必然使进入同一晶核的 POM 分子链减少,球晶生

长受到限制,直径变小。而且球晶界面变得模糊,晶面间分子链穿插较多,有利于提高力学性能。有机成核剂共聚酰胺 A 和共聚酰胺 B 细化 POM 球晶的效果不明显,甚至共聚酰胺 B 使其球晶尺寸增大。

表 2 添加不同成核剂的 POM 及纯 POM 平均球晶尺寸 μm

成核剂	球晶平均直径
未加成核剂	46.5
滑石粉	12.5
纳米 CaCO_3	27.2
微米 CaCO_3	33.5
SiO_2	41.6
硅藻土	41.7
共聚酰胺 A	37.6
共聚酰胺 B	51.9

2.3 成核剂对 POM 力学性能的影响

加入成核剂后, POM 的力学性能列于表 3。

表 3 添加不同成核剂的 POM 及纯 POM 力学性能

成核剂	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
未加成核剂	59.3	5.12
滑石粉	59.9	6.21
纳米 CaCO_3	59.2	5.58
微米 CaCO_3	58.6	5.35
SiO_2	59.1	5.22
硅藻土	58.8	5.36
共聚酰胺 A	58.2	5.32
共聚酰胺 B	58.6	5.68

从表 3 可以看出,成核剂的加入对 POM 拉伸强度基本没有影响,但都不同程度地提高了 POM 的缺口冲击强度。其中滑石粉对 POM 的缺口冲击强度提高作用最明显,其次是 CaCO_3 ,效果最差的是 SiO_2 ,有机成核剂中共聚酰胺各组分的差异使得共聚酰胺 B 在提高 POM 冲击性能方面比共聚酰胺 A 效果要好。无机成核剂对 POM 冲击性能的影响与前面 DSC 分析得出的结论完全一致,但有机成核剂共聚酰胺 A 和共聚酰胺 B 对 POM 冲击性能有提高作用,而 DSC 测试结果显示有机成核剂未起到结晶成核剂的作用。结晶成核剂会使 POM 球晶尺寸减小和细化,球晶之间的空隙减小,晶体堆积越紧密,当受到外来冲击时,其应力分布越均匀,从而会提高 POM 的冲击性能^[5]。但结晶成核剂不是 POM 冲击性能提高的唯一原因,有机成核剂共聚酰胺 A 和共聚酰胺 B 虽然未起到结晶成核的作用,但对 POM 有增韧的作用,因此也会提高 POM 的缺口冲击强度。

3 结论

(1) 滑石粉等无机成核剂都不同程度地提高了 POM 的最大结晶温度,增大了 POM 主结晶的峰面积,使得 POM 主结晶半峰宽减小,对 POM 起到了

结晶成核的作用。成核剂对 POM 二次结晶温度没有影响,但都能有效地减小 POM 二次结晶的程度,其中无机成核剂滑石粉在减小 POM 二次结晶程度上效果最好。

(2) 除共聚酰胺 B 外,其它成核剂对 POM 均有细化球晶的作用,其中滑石粉对 POM 的成核效果最好,球晶平均直径达到 $12.5\ \mu\text{m}$,其质量分数在 0.05% 左右较为适宜。

(3) 添加成核剂对 POM 的拉伸强度的影响不明显,但明显提高了缺口冲击强度,尤其是滑石粉改性 POM 的缺口冲击强度最高,达 $6.21\ \text{kJ/m}^2$ 。

参考文献

- [1] 黄锐. 塑料工程手册(上)[M]. 北京:机械工业出版社,2000:237.
Huang Rui. Plastic engineering handbook(Part 1)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2000:237.
- [2] 王亮亮,陈科宇,刘慧宏. 聚甲醛结晶成核剂研究进展[J]. 塑料

工业,2012,40(9):5-9.

Wang Liangliang, Chen Keyu, Liu Huihong. Research advance in nucleating agents for polyoxymethylene[J]. Plastics Industry, 2012, 40(9):5-9.

- [3] 徐卫兵,朱士旺,蔡琼英. 均聚甲醛对共聚甲醛成核作用的研究[J]. 中国塑料,2000,14(3):39-42.

Xu Weibing, Zhu Shiwang, Cai Qiongying. Nucleating effect of polyoxymethylene homopolymer on polyoxymethylene copolymer[J]. China Plastics, 2000, 14(3):39-42.

- [4] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,1990:76.

He Manjun. Polymer physics[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990:76.

- [5] 徐定宇,王维洋,王旭辉. 成核剂对聚甲醛结构与性能的影响[J]. 塑料工业,1983,11(4):10-13.

Xu Dingyu, Wang Weifeng, Wang Xuhui. The influence of nucleator on structure and property of polyoxymethylene[J]. Plastics Industry, 1983, 11(4):10-13.

两项地方标准获批,塑料光纤市场“喜迎春”

近日,唐山市两项河北省地方标准《通信塑料光纤综合布线系统设计施工技术要求》、《通信塑料光纤综合布线系统测试验收方法》,通过了河北省标准审定委员会审定。这两项标准总结了河北省通信塑料光纤综合布线系统工程多年的设计施工和测试验收经验,预示着未来通信塑料光纤综合布线系统的设计、施工以及验收等方面将会有统一的标准。同时对促进未来中国塑料光纤产业的发展具有重要作用。

(1) 光纤优点多,市场认知需提高。

塑料光纤(POF)是光导纤维家庭里的重要成员,与传统布线中应用较多的多组分玻璃纤维和石英光纤相比,具有直径大、质量轻、杰出的柔软性和优异的弯曲性能等,且易加工,生产成本更低等优点。在国外一些发达国家,塑料光纤被用来替代铜 5/6 类线并用于家庭网络,是一种可负担经济光纤。欧洲和北美的电信公司及欧洲的塑料光纤联盟一直在测试塑料光纤,他们认为这种介质具有易安装、低价、灵活、对肉眼无损害等优点,希望把它大量用于家庭及商业用户。在国内,塑料光纤属于新兴产业,塑料光纤如何定位,其损耗、成本以及产业链支持,业界仍存疑虑。塑料光纤虽然具有诸多优点,但目前市场对其认知度不高,生产企业还需要进一步推广。业内人士分析指出,塑料光纤在国内属于高新项目,一些用户部门对塑料光纤存在偏见。进行融资时,金融机构不熟悉该行业发展动态,不能准确判断研发项目的市场前景。同时政府对于塑料光纤的支持度也不够,而此次两项标准的出台能有效地弥补塑料光纤市场这方面的缺失。

(2) 塑料光纤发展前景广阔未来或取代传统光纤。

最近,运营商和各级政府也开始关注和支持发展塑料光纤产业,一些企业的产品与国际先进技术接轨,部分研究项

目处于国际领先地位。国务院三网融合专家组长,中国工程院副院长公开表述,通信用塑料光纤和五类线一样可实现自由安装,并在现网中实现 100 m 100 M 流量的传输,可以替代五类线用作室内局域网布线。塑料光纤的特性使得它具备取代五类线或者 WI-FI 的能力,也有助于运营商打造一个端到端的全光网络,实现家庭环境内的三网融合。

随着塑料光纤制造技术和原材料制备技术的不断进步,塑料光纤的生产成本还会不断地降低;从目前的激光器、光电子集成器件、连接器的发展情况看,国内及国际的相关技术进步很快,随着生产规模的不断扩大,相信发送接收器件的成本会有较大幅度的下降,使塑料光纤在接入通信中更有优势。塑料光纤凭借这些优势,未来可能会取代传统介质铜线,成为新的主流传导介质。目前,塑料光纤系统应用正成为一个全球课题。我国塑料光纤系统应用虽然起步较晚,但却迎来了一个最好的时机。两项地方标准的出台,加速了塑料光纤技术发展,相信在不久的将来,塑料光纤市场将会迎来春天。

(中国聚合物网)

无规共聚 PP 管材专用树脂量产

5月30日,经独山子石化公司研究院测试评价,独山子石化量产的无规共聚聚丙烯(PP)管材专用树脂 T4401 各项性能指标优异,完全可替代进口料。

独山子石化公司在引进国外专利商工艺包基础上,通过性能改进以及添加剂的国产化,提升了产品性能并摆脱了对国外添加剂的依赖。5月20日,独山子石化公司聚烯烃装置转产一次成功,产品实现规模化生产。通过与国内外同类产品的对比,新产品具备突出的耐水抽提性能,冲击性能和耐压强度良好。独山子石化公司计划年产无规共聚聚丙烯管材专用树脂 T4401 产品 4 万 t,以有效缓解国内目前依赖进口的局面。

(工程塑料网)