

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.025

聚甲醛基增韧改性材料研究进展

高存生, 徐泽夕, 李武斌, 曹志奎, 郭学群, 刘常进

(河南煤化集团开封龙宇化工有限公司, 河南开封 475201)

摘要: 聚甲醛(POM)共混增韧是高分子学术界迄今未能很好解决的一个世界性难题,从弹性体增韧、刚性粒子增韧、合金化改性增韧等方面综述了国内外POM增韧改性的最新研究进展,同时对今后POM增韧改性的方向提出了建议。

关键词: 聚甲醛; 共混; 增韧; 弹性体; 刚性粒子; 合金化

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0100-04

Research Progress on POM Based Toughen Materials

Gao Cunsheng, Xu Zexi, Li Wubin, Cao Zhikui, Guo Xuequn, Liu Changjin

(Kaifeng Longyu Chemical Co., Ltd., Henan Coal Chemical Group, Kaifeng 475201, China)

Abstract: The problem on toughening POM by blending can't be well resolved in the field of polymer till now. The latest development about toughening POM through elastomer, rigid particles and alloying are reviewed. And the future research directions of toughening POM are suggested.

Keywords: POM; blending; toughening; elastomer; rigid particle; alloying

聚甲醛(POM)是五大通用工程塑料之一^[1-2],具有极高的强度和刚度,是所有塑料中比强度和比刚度较接近金属的树脂品种之一,POM还具有良好的尺寸稳定性,优良的耐腐蚀性、耐磨性、自润滑性和抗蠕变性能,耐疲劳,加工成型方便,原料价廉易得,被广泛应用于汽车、机械和电子电气等领域^[3-6]。然而,POM的致命弱点是缺口冲击强度较低,与其优良的综合性能不相匹配。为进一步拓宽POM应用领域,国内外众多科研工作者一直致力于POM的改性研究,并取得了良好的效果。对POM增韧的研究始于20世纪80年代初,并很快在工业生产中得到应用,其中,应用较多的是物理共混改性。POM增韧改性的主要研究方向有弹性体增韧改性、刚性粒子改性、合金化改性等。

目前,弹性体增韧POM是最为常见的方法^[7-9],该方法不但可大幅度提高POM冲击韧性,且工艺操作简单易行;刚性粒子增韧POM,因其在提高材料耐冲击性能同时,也使材料的强度、刚性和耐热性等性能有所改善,使其也备受关注;合金化改性是将POM树脂与聚酰胺、聚乙烯等树脂及添加剂按适当配比,在一定温度和剪切应力下共混得到POM共混合金,该合金在保持POM本身性能的同时,也改善了合金的韧性、耐磨性等其它指标。笔者现对POM共混增韧改性研究的发展状况进行综述。

1 共混增韧改性原理及其影响因素

POM增韧改性的最有效方法是共混改性,其具有效果

明显、工艺简单、成本低等优点。采用共混法增韧POM产品,关键是解决共混体系之间的相容性,也就是选择合适的增容剂。

在增容剂的偶联作用下,增韧体改性POM时,随增韧体含量的增加,共混物的断裂伸长率逐渐增大,冲击强度可提高,且当共混物受到冲击发生韧性断裂时,用扫描电子显微镜(SEM)观察可以发现,增韧POM体系为两相结构,增韧体分散于POM连续相中,随着增韧体含量的增加,分散相形状越来越不规则^[10-11]。上海塑料研究所的研究表明^[12],影响增韧POM冲击性能的主要因素有增韧体的结构(即粒径大小及粒径分布)、基体树脂POM与改性剂的相容性、共混工艺、增韧体的含量及玻璃化转变温度等几方面。

D. Wieslaw^[9]研究发现,要提高POM的冲击性能,应选择玻璃化温度低于-35℃的增韧体;增韧体改性POM时,随增韧体含量的增加,共混物的断裂伸长率逐渐增大,冲击强度可提高几倍乃至十几倍,且其缺口冲击强度随增韧体粒径的减小而增大。

2 增韧改性研究进展

2.1 弹性体增韧改性

弹性体增韧是POM增韧改性的传统方法,可用来增

联系人: 高存生, 副总经理, 主要从事煤化工、工程塑料的生产与管理

收稿日期: 2012-04-23

韧的弹性体有三元乙丙橡胶 (EPDM)、丁苯橡胶 (SBR)、热塑性聚氨酯弹性体 (PUR-T)、丙烯酸酯类弹性体等,其中 PUR-T 是公认 POM 最有效的弹性体类抗冲改性剂^[13-15]。关于这方面的研究报道很多, F. C. Chang 和 J. Reji 研究了 POM/PUR-T 合金的力学性能和流变行为; M. Slo 等研究了影响 POM/PUR-T 合金力学性能的因素; E. A. Flexman 则应用“橡胶带”理论较成功解释了 PUR-T 增韧 POM 的机理^[16]。在国内,合肥工业大学^[17]研究 POM/PUR-T/增容剂 Z-3 共混体系后发现,Z-3 可控制共混体系中分散相的颗粒大小和分布,起着聚集剂的作用。随着 PUR-T 用量的增加,共混体系的结晶度、拉伸强度和熔体流动速率均降低,缺口冲击强度出现峰值。天津大学^[18]采用机械共混法制得 POM/PUR-T 合金,对共混体系的流变性能、形态结构和力学性能进行了测试和分析。结果表明,POM/PUR-T 合金的熔体为假塑性非牛顿流体;POM/PUR-T 为两相结构,随着 PUR-T 含量增加,合金的冲击强度增大,在 POM/PUR-T 为 70/30 时发生突变,裂纹类型由原来的脆性变为韧性;PUR-T 含量继续增加时合金的冲击强度趋于平缓。关于 PUR-T 增韧 POM 的研究较成熟,已开发出许多工业品种。Du Pont 公司采用机械共混和接枝共聚开发出商品牌号为 Delrin 100ST,500T 的超韧 POM/PUR-T 合金,其缺口冲击强度比纯 POM 树脂提高 17 倍,达到 906 J/m,此外,美国 Celanese 公司和日本 Polyplastics 公司也推出 POM/PUR-T 合金。

丁军等^[19]在比较乙烯-辛烯共聚热塑性弹性体 (POE)、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 和凝胶丁腈弹性体 (GNBE) 增韧 POM 力学性能的基础上,研究了 GNBE 增韧 POM 共混物的应力-应变、断裂形貌和热稳定性。结果表明,GNBE 改性 POM 共混物的力学性能最好。当以质量分数为 6% 的酚醛树脂为增容剂时,用质量分数为 20% 的 GNBE 增韧 POM,共混物的缺口冲击强度为 21.6 kJ/m²,断裂伸长率为 133%,拉伸强度为 33.8 MPa。当 GNBE 质量分数为 10% 时,POM/GNBE 共混物的应变为未改性 POM 的 2 倍。试样缺口冲击断裂形貌分析表明,POM 的断裂表面光滑平整,是典型的脆性断裂;而 POM/GNBE 共混物的断裂表面粗糙。加入质量分数为 20% 的 GNBE,POM/GNBE 共混物在空气气氛中的热失重温度明显提高。

刘春林等^[20]利用双螺杆挤出机制备了 POM/PUR-T 和 POM/PUR-T/异氰酸酯预聚物 (Z) 共混物,研究了共混物的力学性能、结晶行为及形态结构。结果表明,不同种类 PUR-T 增韧共混物的缺口冲击强度和断裂伸长率都随 PUR-T 含量的增加而增加,PUR-T (95A) 增韧的 POM

/PUR-T 共混物的刚性较好,PUR-T (250) 增韧的 POM/PUR-T 共混物的韧性较好;Z 能促进 PUR-T 在基体树脂中均匀分散,增强两相界面的粘结力,并能细化球晶。张美玲等^[21]采用机械共混方法,制备了 POM/PUR-T/纳米 CaCO₃ 复合材料,研究了 PUR-T/纳米 CaCO₃ 配比及用量对复合材料力学性能的影响,并对复合材料的结晶性能和微观形态结构进行了分析。结果表明,当 PUR-T 与纳米 CaCO₃ 的总用量为 10 份,其中 PUR-T 与纳米 CaCO₃ 的质量比为 7/3 时,体系的缺口冲击强度出现最大值 12.84 kJ/m²,比纯 POM 提高了 88.5%。同时 PUR-T 和纳米 CaCO₃ 的加入降低了 POM 的结晶度,缩小了球晶尺寸。

2.2 刚性粒子增韧改性

各种研究表明,弹性体并不是 POM 最理想的抗冲改性剂,因为加入弹性体后体系冲击韧性的提高是以其它力学性能的下降为代价的。为了在提高韧性的同时不损害其它力学性能,人们选用了综合性能优良的韧性或刚性材料与 POM 进行掺混,取得了良好的效果。

近年来,刚性粒子逐渐成为聚合物增韧的重点研究内容。无机填料 CaCO₃ 由于资源丰富、价格低廉,并且用其填充的聚合物具有刚性强、收缩率低、热变形温度高等优点,所以 CaCO₃ 是填充改性 POM 的理想材料之一。

杜荣呢等^[22]利用纳米 CaCO₃ 填充改性 POM,并研究了纳米 CaCO₃ 的含量、粒径对 POM/纳米 CaCO₃ 复合材料力学性能、分散形态等的影响。结果表明,纳米 CaCO₃ 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材料韧性的主导因素;纳米 CaCO₃ 粒径越小,产生的应力集中效应就越小,CaCO₃ 与 POM 间的界面粘结作用力就越强,越利于材料韧性的提高。

白时兵等^[23]利用磨盘型力化学反应器制备 PUR-T/CaCO₃ 超细复合粉体,并研究了不同形态超细复合粉体对 POM 冲击性能的影响。结果显示,PUR-T/CaCO₃ 超细复合粉体含量为 10% 时,材料缺口冲击强度可以提高 2.3 倍,增韧效果十分显著。这是因为具有核壳式结构的 PUR-T/CaCO₃ 与 POM 有良好的相容性,有利于 POM 冲击性能的提高。

于建等^[24]采用界面诱导技术使 PUR-T 包覆在 CaCO₃ 表面上,形成以 CaCO₃ 为核,以 PUR-T 为壳的相包容粒子,并对 POM 树脂进行增韧改性。结果表明,具有包覆层的无机刚性粒子对高分子基体进行增韧时,其脆-韧转变不仅和增韧粒子的粒间距有关,而且和粒子包覆层厚度有关;通过该方法增韧改性材料的冲击强度可比 POM 增大数十倍,拉伸强度达 30 MPa 左右。

曲敏杰等^[25]通过熔融共混,用 PUR-T 将纳米 SiO₂ 进

行包覆制备了复合增韧剂,并与 POM 共混制备了纳米复合材料。实验结果表明, PUR-T/ 纳米 SiO_2 与 POM 具有良好的界面相容性,能够均匀地分散在 POM 中;并且在加入 PUR-T/ 纳米 SiO_2 之后,球晶尺寸大幅减小。当 POM/ PUR-T/ 纳米 SiO_2 质量比为 100/10/1 时,拉伸强度提高了 20%,弹性模量提高了 78.3%,冲击强度提高了 175%。

2.3 合金化增韧改性

合金化是实现高分子材料高性能化的重要手段,通过合金化可改善 POM 的冲击韧性、摩擦磨损性能、耐候性及涂装、粘接或电镀性,提高抗静电性等,其中对 POM 进行增韧是其合金化的重要目的。但由于 POM 的热稳定性极差,超过 220℃或遇到强极性基团就会发生明显的分解,分子链规整无极性,且处于较高的结晶化状态。与一般合金化组成物质之间相容性较差,可供选择作为其合金化组成的物质种类少;分子链没有可反应的基团,且热稳定性差,分解方式特殊,在其大分子上接枝反应性官能团易引起树脂的过度分解,因此, POM 是最难实现合金化的树脂,其合金化的方法是目前国际高分子学科和产业界的难题之一。POM 自问世以来,国内外就对其合金化的方法进行了许多探讨^[26-29]。其中主要的有添加法和共聚法。添加法是在 POM 中直接添加聚烯烃或改性聚烯烃、聚酰胺、聚醚、聚酯等;共聚法是以聚烯烃共聚物、丁二烯共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯等作主链, POM 作侧链进行接枝共聚,或把 POM 和聚醚等进行嵌段共聚。

邓文娟等^[30]以(乙烯/丙烯酸)共聚物(EAA)为增容剂,采用挤出工艺制备了 POM/ 高密度聚乙烯(PE-HD)/ EAA 共混物,考察了不同含量的 EAA 对 POM/PE-HD 共混物的摩擦磨损性能、力学性能的影响,并共混物的磨损表面形貌进行了观察和分析。结果表明,共混材料的磨损机制以黏着磨损为主,随着增容剂 EAA 含量的增加,共混物的摩擦因数和磨损量呈先减小后增大的趋势,当 POM/PE-HD/ EAA 的质量比为 90/10/2 时,摩擦因数和磨损量表现出最小值;加入增容剂 EAA 改善了共混物的相容性和力学性能。

用这些方法制备的 POM 合金大多数冲击强度不超过 100 J/m,增韧效果不显著。而有些方法尽管有较好的增韧效果,但往往因其材料成本高,合成或加工过程复杂等不能在实际中使用。因此,今后为了研究和开发出更多的有价值的 POM 合金,必须在 POM 合金化的理论和实践上取得根本性突破。

3 结语

目前所研究的 POM 增韧体多为价格昂贵且加工复杂的材料,工业化产品成本较高,且更多的增韧体研究还停留

在实验室阶段,研究虽取得了较大的进展,但仍然面临诸多问题:

(1) 采用弹性体增韧 POM,虽可有效提高共混材料的韧性,但由于弹性体加入量等因素的影响,导致工业化成本较高,在今后的研究中应改善配方,通过加入无机填料形成多元复合增韧体系等方式降低增韧 POM 的成本,这也是增韧 POM 工业化研究的关键。

(2) POM 与增韧体之间的相容性较差,尽管通过各种增容剂可以改善 POM 与增韧体之间的相容性,但其增容作用仍需进一步提高,新开发的凝胶体系及原位聚合离聚体增韧使复合体系形成稳定互穿网络,是解决相间相容性的新的研究方向。因此,研究开发新型高效价廉的增容剂是今后研究的重点之一。

(3) 由于各种增韧体对 POM 的增韧效果受多种因素影响,目前尚没有一种机理适用于不同的增韧体系,因此,需进一步加深对增韧机理的研究,这对增韧改性 POM 具有重要的理论意义。

(4) POM 与绝大多数增韧剂无法混容(相界面张力过大,难以实现所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,研制出一种高效的增容剂,提高 POM 与增韧剂之间的界面粘结力,以达到良好的共混状态,正是当前研究 POM 增韧的一个重要方向。一旦这种增容剂被研制出来,那么生产一种工艺简单、成本低廉的超韧性 POM 也将为时不远。

参考文献

- [1] 徐泽夕,等. 现代纺织技术,2012(1): 70-73.
- [2] 徐泽夕,等. 塑料工业,2012,40(1): 1-4.
- [3] 王晓明,等. 塑料工业,2012,40(3): 46-49.
- [4] 李琦,等. 塑料工业,2012,40(4): 43-47.
- [5] 徐昌运. 化工新材料,1999,27(11): 3-10.
- [6] 叶昌明,等. 中国塑料,2000,14(6): 25-29.
- [7] Kumar G, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1993,32(1-2): 33-51.
- [8] Palanivelu K, et al. Polymer Testing,2000,19(1): 75-83.
- [9] Wieslaw D. Materials Characterization,2001,46(2-3): 131-135.
- [10] Xu Weibang, et al. Journal of Applied Polymer Science,2001,82(9): 2281-2289.
- [11] 绍华,等. 现代塑料加工应用,2000,12(4): 54-57.
- [12] 刘伟利. 中国塑料,1991,5(1): 74-77.
- [13] Kumar G, et al. Journal of Materials Science,1995,30: 1480-1486.
- [14] 温变英,等. 塑料工业,2000,28(1): 7-9.
- [15] 吴培熙,等. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社,1996: 342.
- [16] 汪晓东,等. 合成树脂及塑料,1995,12(2): 47-53.

- [17] 徐卫兵,等. 中国塑料,1994,8(3):35-39.
- [18] 许晓秋,等. 工程塑料应用,1989,17(4):63-66.
- [19] 丁军,等. 合成橡胶工业,2005,28(3):195-199.
- [20] 刘春林,等. 塑料工业,2008,36(4):12-15.
- [21] 张美玲,等. 塑料科技,2010(2):31-35.
- [22] 杜荣呢,等. 工程塑料应用,2004,32(3):9-13.
- [23] 白时兵,等. 高分子材料科学与工程,2004,20(4):213-216.
- [24] 于建,等. 太原科技,2006,27(8):3-6.
- [25] 曲敏杰,等. 塑料工业,2011,40(4):58-60.
- [26] 陈金耀. 高耐磨自润滑聚甲醛改性研究[D]. 成都:四川大学,2004:26-27.
- [27] Hu Kunhong, et al. Wear, 2009, 266(11/12):1198-1203.
- [28] 胡坤宏,等. 合肥工业大学学报,2009,32(5):625-619.
- [29] Su Run, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(3):747-756.
- [30] 邓文娟,等. 工程塑料应用,2010,38(6):54-56.

苏威将在泰兴建 10 万 t 环氧氯丙烷工厂

苏威公司近日宣布,其泰国子公司 Vinythai 将在泰兴市建设一个环氧氯丙烷新工厂,以满足中国不断增长的市场需求。该工厂初期建设 10 万 t/a 环氧氯丙烷装置,计划投资 1.55 亿欧元,2014 年下半年投入运营。

新厂将采用苏威公司专有的生物基 Epicerol 技术,使用生产生物燃料的副产物天然甘油作为原料。与传统的丙烯技术路线相比,二氧化碳排放量下降六成。

苏威公司表示,中国环氧氯丙烷市场预计每年增长 8%,在 2016 年将占全球总需求的 35%。

泰国 Vinythai 采用 Epicerol 技术的 10 万 t 环氧氯丙烷工厂,已于 2012 年 2 月在泰国投产。Vinythai 是乙烯、氯碱、环氧氯丙烷的生产商,其主要股东包括苏威集团和 PTT 全球化工有限责任公司。(中化新网)

光能佛吉亚汽车内饰项目在重庆正式投产

全球领先的汽车内饰系统供应商法国佛吉亚在重庆北部新区的汽车内饰项目近日正式投产。该项目将主要为长安福特二工厂提供配套产品,年产值 9 亿元。

据了解,重庆光能佛吉亚汽车内饰系统有限公司是重庆光能汽车配件有限公司与佛吉亚(中国)投资有限公司在北部新区兴办的中外合资企业,生产、装配、销售汽车门板产品,并提供售后服务和技术咨询,为长安福特马自达公司一级供应商。该公司成立于 2010 年 10 月,总投资人民币 7000 万元,注册资本 4000 万元,中外双方各占 50%。

北部新区管委会主任熊雪表示,北部新区现有 4 家建成的整车厂,长安福特三工厂、发动机厂、变速箱厂也将在两年内投产,届时将形成至少 1500 亿的产业规模。正是看到了北部新区汽车产业的重大集聚优势、重大商业机会,和佛吉亚公司一样,德国蒂森、美国李尔、伟世通等一批国际知名汽车配件厂商相继落户北部新区。(环聚网)

乐天化工将在英国建 20 万 t PET 装置

韩国 KP 化学公司和乐天集团旗下乐天化工英国有限公司近日联合宣布,已委托德国伍德伊文达菲瑟公司建设生产高质量的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)装置。

新装置将拥有生产能力 20 万 t/a,选址于乐天公司位于英格兰东北部的威尔顿国际生产基地。技术采用伍德伊文达菲瑟公司拥有专利的熔融法制树脂(MTR)技术。MTR 过程基于双反应器高黏度技术,并采用 Esprece 和 Discage 反应器,以确保在可持续的基础上生产所需的高黏度熔体。由

于涉及一个拥有四个反应器的连续聚合装置(CP)和固态聚合装置(SSP),较传统的生产 PET 的两段法装置成本更低。

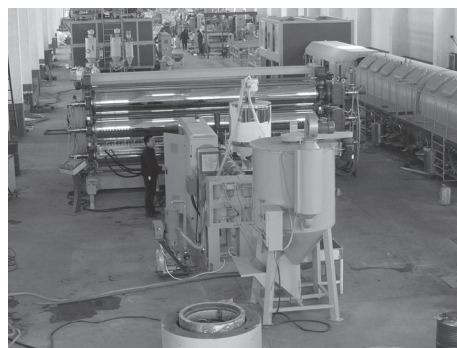
伍德伊文达菲瑟公司提供包括基础和详细设计、装置所有组件的供应以及施工和调试的监管等服务。(钢铁资讯)

大连碳纤维及复合材料产业联盟正式成立

辽宁省大连市日前正式宣告成立“大连碳纤维及复合材料产业联盟”,联盟内企业签署了合作协议。

碳纤维又被称为“黑色黄金”,在航空航天、国防军事等领域被广泛应用。近年来,大连市大力支持以碳纤维为代表的新材料产业发展,逐渐形成独特的产业优势。大连兴科碳纤维有限公司是国内较早实现工业化的碳纤维生产企业,是国内少数掌握碳纤维完整产业链的企业之一;大橡塑正在研制碳纤维热熔预浸机;大连百孚特和元盛科技等公司正在研发生产碳纤维复合芯输电架空线缆及碳纤维复合材料产品;中科院大连化物所、大连理工大学、合成纤维研究所、大连电瓷、连成数控、新源动力、展翔海事等一批企业,也都在或准备在碳纤维下游复合材料领域进行拓展。碳纤维产业在大连已经具备了良好的发展基础和前景。会上,国内 7 个碳纤维产业的领军企业和科研单位签订了合作协议,促进抱团合作共创双赢局面。(中聚网)

青岛福润德研制新型宽幅防水卷材生产线



青岛福润德塑料挤出技术有限公司研制生产的新型宽幅(5 m)防水卷材生产线,采用 PCC 工业编程触摸屏自动化控制系统和高效单螺杆挤出机,实现制品产量 900 kg/h,而电机功率只有 200 kW。该设备在生产过程中将片材挤出、覆无纺布、在线打孔、在线收卷等作业一次完成,节省了大量的人工与电费,生产出的防水卷材可广泛用于水坝、涵洞、垃圾填埋场、管道防刺穿、建筑物屋面防水、建筑物地下防渗漏等领域。(周茂林)