

聚甲醛合金的增容改性研究进展

孙洪利 苑会林

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要 介绍了不同增容剂增容聚甲醛(POM)/热塑性聚氨酯、POM/丁腈橡胶、POM/凝胶丁腈共聚物、POM/(乙烯/辛烯)共聚物、POM/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物、POM/(甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物、POM/聚丙烯、POM/高密度聚乙烯合金体系的研究进展,并对其增容效果做了比较。

关键词 增容剂 合金 相容性 聚甲醛 增容改性

聚甲醛(POM)是一种热塑性塑料,为五大工程塑料之一。在工程塑料中,POM的年产量仅次于尼龙和聚碳酸酯,位居第三位。POM是高结晶的线性热塑性聚合物,具有较高的硬度、弹性模量、拉伸强度和较好的冲击强度,具有优异的耐油性和耐化学药品性,有较宽的使用温度范围,几何尺寸稳定性好,有较好的耐蠕变性。

但是POM结晶度高,球晶大,韧性差,缺口敏感性大,缺口冲击强度比较低,限制了POM的应用,所以对POM的增韧改性研究有着较为重要的实际意义。然而POM分子链极性很弱,既无侧基又无官能性基团,与大多数的聚合物相容性很差,如果用聚合物来增韧改性就必须提高POM和增韧剂之间的相容性,提高界面结合力,以此来提高POM增韧合金的综合性能,因此,合适的增容剂对于增强POM的改性效果意义重大。

1 POM/PUR-T合金体系的增容

热塑性聚氨酯(PUR-T)弹性体是POM较为有效的增韧剂。POM分子中的一部分醚键能和PUR-T之间形成氢键,使得两者具有一定的相容性^[1],POM/PUR-T合金体系是少数实现工业化的增韧合金体系^[2]。如果在POM/PUR-T合金体系中加入增容剂可以使得PUR-T粒子细化,在POM中分散得更均匀,并会在两相之间形成界面,使得界面的粘结性增强,提高合金的冲击强度。所以,选择适当的增容剂可以大大改善POM/PUR-T合金体系的增韧效果。

1.1 MDI增容POM/PUR-T合金体系

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)是POM/PUR-T合金较为常见的增容剂。MDI的加入可以有效提高合金的冲击强度,因为低分子量的MDI作为增容剂可以和POM反应,同时还可以与PUR-T反应形成网状交联结构,起到反应增容的作用。M. Mehrabzadeh等^[3]的研究表明,当MDI的质量分数为3%,POM、PUR-T的质量配比为85:15时,POM/PUR-T/MDI合金的冲击强度可达到最大值257 J/m,但继续增加MDI的含量会使得增韧合金的冲击强度下降。

刘春林等^[4]用一种异氰酸酯基的低聚物(Z)对POM/PUR-T合金进行增容,发现在PUR-T质量分数为30%时POM/PUR-T/Z合金的缺口冲击强度达到65 kJ/m²,是纯POM的10倍。傅立叶变换红外光谱(FTIR)谱图显示,

POM/Z在3323 cm⁻¹处出现氨基基上的N—H伸缩振动吸收峰,表明POM分子链上的端羟基与Z分子链上的异氰酸酯基团发生反应,生成了一定量的氨基基,而Z又可以与PUR-T分子链上的氨基甲酸酯发生反应,这也就解释了Z能够增容POM/PUR-T增韧合金。

1.2 SEBS-g-MAH增容POM/PUR-T合金体系

马来酸酐(MAH)接枝的SEBS(SEBS-g-MAH)对POM/PUR-T合金体系进行增韧的结果表明,未添加增容剂的POM/PUR-T合金体系其缺口冲击强度在PUR-T质量分数为50%时只能达到28 kJ/m²,但是当添加了5%的SEBS-g-MAH后,PUR-T的质量分数为40%时,POM/PUR-T增韧合金的缺口冲击强度就可以达到50 kJ/m²,为纯POM的6倍,出现了“超韧”行为。这表明SEBS-g-MAH的加入使得两相间的界面粘结性得到有效提高,从而提高了合金的冲击性能,改善了合金的韧性^[5]。

1.3 增容剂G增容POM/PUR-T合金体系

温变英等^[6]自制了增容剂G,可增强POM/PUR-T合金的界面结合力,进一步提高合金的冲击强度。研究表明,以POM、PUR-T质量配比为60:40为例,增容体系的缺口冲击强度比未加增容剂时提高了274%(双螺杆混料),最大值约为纯POM缺口冲击强度的10倍。这是因为增容剂的加入使得分散相粒子明显细化,两相界面粘结力增加。材料在断裂过程中因产生较大的塑性变形,并且要克服两相间的界面粘结力而消耗了较多的能量,因而其冲击强度明显改善。

1.4 增容剂A增容POM/PUR-T合金体系

笔者发现了一种多官能团化合物A能够有效增容POM/PUR-T合金体系,增容后的合金体系缺口冲击强度和拉伸强度都要好于MDI增容体系。这可能是因为多官能团化合物A的分子链上既含有和POM的醚键反应的官能团,又含有能和PUR-T分子链上的氨基甲酸酯发生反应的官能团,使得合金两相间的界面粘结性增强。图1示出POM/PUR-T/A合金体系形态结构的扫描电子显微镜(SEM)照片。由图1可以看出,添加了增容剂A的合金体系中的PUR-T分散均匀,粒子得到细化。这表明增容剂A能够有效

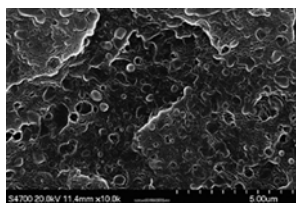


图1 POM/PUR-T/A合金体系形态结构的SEM照片

效增容 POM/PUR-T 合金体系。

2 Novolak 增容 POM/NBR 合金体系

用丁腈橡胶(NBR)增韧 POM 可从溶度积参数的角度解释 NBR 和 POM 的相容性^[7-8]。丙烯腈(AN)含量越高的 NBR 其溶度积参数越接近 POM,使得两相的相容性变好,增加 NBR 和 POM 间的界面粘合力,改善增韧效果,而且在加工过程中,POM 的少量分解能生成一定量的大分子自由基和甲醛,NBR 的腈基能够捕捉甲醛,双键也可以和大分子自由基反应,提高两者的相容性^[9-10]。

在 POM/NBR 合金中加入增容剂可以进一步提高 POM 和 NBR 之间的相容性。有研究表明^[11]线性热塑性树脂(Novolak)可以改善 POM/NBR 合金的相容性。这是因为 Novolak 的羟基可以和 POM 形成氢键,又与 NBR 有良好的相容性,能够与 NBR 的强极性腈基团形成氢键,从而改善两相间的相容性。研究结果表明^[12],用 AN 含量不同的 NBR 和 POM 共混,加入 5% 的增容剂 Novolak,当 NBR 质量分数超过 40% 时,AN 含量为 26% 的 NBR 增韧体系发生“脆-韧”转变,缺口冲击强度迅速提高。这表明 Novolak 能够有效改善 POM 和 NBR 的界面粘结性,当合金受到外界冲击时,NBR 通过引发银纹和提高剪切屈服来吸收更高的能量,提高合金的缺口冲击强度。

增容剂 Novolak 虽然对于 POM/NBR 合金体系的增韧起到了决定性的作用,但前提是 NBR 的质量分数要超过 40%^[13],这主要是由于 POM 的结构所决定,虽然增容剂 Novolak 改善了界面的相容性,但是 POM 与 NBR 之间的界面粘结力相对较差。当 NBR 质量分数小于 40% 时,NBR 以粒子状分布在 POM 基体中,当受到外界冲击时,由于粘结性不足很容易导致分离;当 NBR 质量分数高于 40% 时,NBR 可以在 POM 基体中形成带状网络结构,增容剂 Novolak 的加入使得带状网络结构变得均匀,从而提高了 POM/PUR-T 合金的韧性。

3 热塑性 PF 增容 POM/GNBE 合金体系

凝胶丁腈共聚物(GNBE)是一种具有微凝胶的弹性体,GNBE 结构中具有网状结构,这种结构可以使得 POM 有可能在强制条件下形成互穿网络结构或者半互穿网络结构,与传统的弹性体相比较,GNBE 在与 POM 的相容性方面具有优势。GNBE 的分子结构中存在腈基、不饱和双键和由自由基乳液共聚过程形成的支化或者交联形式的微凝胶结构。丁军等^[14-15]用 GNBE 增韧 POM 时,以热塑性酚醛树脂(PF)作增容剂。当 POM/GNBE 质量配比为 80/20,PF 用量为 6 份时,合金的增容效果最好,其缺口冲击强度可达到

26.1 kJ/m²,而未加增容剂的合金体系缺口冲击强度只有 9.5 kJ/m²。和其他增韧体系不同,增容剂 PF 在提高了 POM/GNBE 合金缺口冲击强度的同时,断裂伸长率也有所提高。

4 离子型聚合物增容 POM/MBS 合金

离子型聚合物是一种部分被金属离子电离了的聚合物,是一种新型的热塑性树脂。由于离子的作用,离子型聚合物可能会对聚合物的微观结构和性能产生影响^[16]。离子型聚合物对于大多数聚合物而言具有较好的韧性和较强的粘结性,所以,离子型聚合物可以作为 POM 改性的增容剂和增韧改性剂^[17-20]。用 EMA-Na 和 EMA-Zn 两种离子型聚合物来分别考察对 POM 的增韧效果。结果表明,POM 的简支梁冲击强度随着离子型聚合物 EMA-Zn 用量的增加而逐渐增加,当离子型聚合物质量分数为 20% 时,合金体系的冲击强度为 100 J/m,是纯 POM 的两倍^[21]。这是因为两种离子型聚合物都具有较好的韧性,可以起到冲击改性剂的作用。它们在基体中,能够引发剪切和银纹效应,因此使得合金体系的韧性提高。其中 EMA-Zn 的增韧效果要好于 EMA-Na。这是因为 EMA-Na 中的 Na⁺比 Zn²⁺的极性更强^[17],因此 EMA-Na 所显示的橡胶性能与 EMA-Zn 相比更小一些,EMA-Na 的强极性导致它在两相间的界面张力大,界面粘结力低。

离子型共聚物也可以作为 POM/(甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)的增容剂。当 POM 中加入 20% 的 MBS 后,合金体系的冲击强度降为 20 J/m,约为纯 POM 的一半,这是由于 MBS 中的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和 POM 的不相容导致的,可以通过添加增容剂来改善合金的韧性。此时在 POM/MBS 合金体系中加入 EMA-Na 或者 EMA-Zn,都可以提高其冲击性能。随着离子型聚合物用量的提高,共混物的冲击性能也随之提高,当 EMA-Zn 质量分数为 15% 时,共混物的冲击强度为未加增容剂的 4 倍,但增加趋势变慢,而共混物的拉伸强度达到最大值。此时离子型聚合物起到了增容剂的作用,其加入可以加强两种基体间的界面粘结力,并且 EMA-Zn 的增容效果要好于 EMA-Na,因为 EMA-Na 的 Na⁺的离子特性较强,使得 EMA-Na 在基体中的分散度下降。

5 其他增容剂增容 POM/热塑性弹性体合金体系

PUR-T 增韧 POM 合金虽然已经工业化,但是由于 PUR-T 昂贵的价格,人们始终没有放弃其他热塑性弹性体增韧 POM 的研究。

当用(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)来增韧 POM 时,以 EPDM-g-MAH 为增容剂,并在加工过程中加入邻苯二甲酸二辛酯(DCP)来动态硫化合金体系中的橡胶相^[22]。当 POM/EPDM 质量配比为 90:10 时,POM/EPDM 共混体系的冲击强度随着 EPDM-g-MAH 用量的增加而升高,当 EPDM-g-MAH 用量为 10 份时,冲击强度达到最大值,比纯 POM 增加了 11%,这是因为增容剂的加入使得两组分间形成粘结力较强的界面,提高了 POM 和 EPDM 间的相容性,因此提高

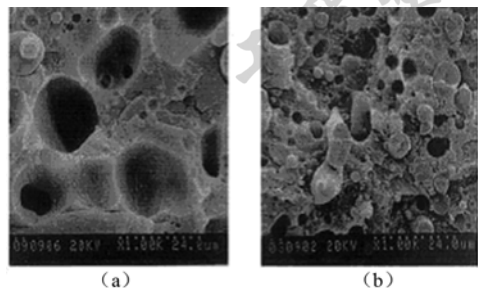
了合金体系的冲击强度。

丁军等^[15]以(乙烯/辛烯)共聚物(POE)-g-MAH增容剂增容 POM/POE 合金体系。结果表明,当 POM、POE 质量配比为 85:15,加入 2% 的增容剂时,合金的缺口冲击强度为 9.3 kJ/m^2 ,略高于未加增容剂时的 7.5 kJ/m^2 ,但继续增加 POE-g-MAH 的含量时,缺口冲击强度会下降。这表明 POE-g-MAH 存在时,POM 和 POE 可以部分相容,虽然 POE-g-MAH 分子中的酸酐基团能和 POM 分子链上的醚键有较强的相互作用,但是由于接枝率较低,增容效果有限。

6 聚烯烃增韧 POM 合金体系相容性的研究

6.1 E/VOH 增容 POM/PP 合金体系

聚丙烯(PP)具有较好的柔韧性和冲击强度,但是拉伸强度相对较低,PP 和 POM 有较为接近的熔点、熔融粘度和加工温度,因此,POM/PP 合金能够改善 POM 的冲击强度,提高 PP 的弯曲弹性模量。有报道^[23]用(乙烯/乙酸乙烯醇)共聚物(E/VOH)增容 POM/PP 共混体系,E/VOH 的乙烯基和 PP 部分相容,此外,E/VOH 的羟基可以和 POM 形成氢键。E/VOH 多处于界面的表面,可以起到表面活性剂的作用,降低表面张力,提高混合物间的粘结力。力学性能和 SEM 结果显示,少量的 E/VOH 共聚物或者含有少量乙烯醇的 E/VOH 使共混物的相容性变好,力学性能提高。图 2 示出 E/VOH 增容 POM/PP 合金体系前后的 SEM 照片。



(a)

(b)

a—POM/PP 合金(75/25); b—POM/PP/(E/VOH)合金(75/25/5)

图2 E/VOH 增容 POM/PP 合金体系前、后的 SEM 照片

由图 2 可知,添加了含 56% 乙烯醇的 E/VOH 的 POM/PP 共混体系的分散相尺寸大幅下降,界面粘结性变好,这表明 E/VOH 起到了增容剂的作用。研究表明,含 15% 乙烯醇的 E/VOH 增容效果要好于含量为 26% 和 56% 两种的。由于 PP 的拉伸强度较低,POM/PP 合金体系的拉伸强度都低于纯 POM,但是增容剂的加入可适当提高合金体系的拉伸强度,当 POM、PP 质量配比为 50:50 时,在合金体系中添加 2.5 份的 E/VOH(15% 乙烯醇)后,合金体系的冲击强度可增加到 56 J/m ,比纯 POM 增加了 40%,此配方的拉伸强度为 32 MPa,比不加增容剂的 POM/PP 合金体系增加了 45.4%。

6.2 增容剂 Z-2 增容 POM/HDPE 合金体系

用高密度聚乙烯(HDPE)来增韧改性 POM 时,POM 和 HDPE 为完全不相容的体系,加入一定增容剂 Z-2 时,随着 HDPE 用量的增加,HDPE 在 POM 中的粒径开始增大,当增

容剂用量超过 7% 时,HDPE 的粒径大小和分散都变得不均匀^[24]。把增容剂 Z-2 的用量定为 HDPE 用量的 7% 时,随着 HDPE 用量的增加,共混体系的缺口冲击强度增加,当用量为 3 份时出现最大值,缺口冲击强度比纯 POM 增加了 19%,继续增加则呈下降趋势。而拉伸强度随着 HDPE 的增加而下降。POM 和 HDPE 都是高结晶性聚合物,界面结合性较差,结晶相之间亲和力和小,这是合金体系拉伸强度下降的主要原因。但是当 HDPE 用量为 3 份时,合金体系的缺口冲击强度出现了最大值,这是因为增容剂 Z-2 对两相界面有一定的增容作用,而此时 HDPE 也能以球状颗粒的形状均匀地分散在 POM 基体中,当受到外界冲击时,可以消耗掉一部分能量。

7 展望

POM 作为一种优良的工程塑料,需要更好地改善其韧性,才能得到更广泛的应用。PUR-T 虽然在增韧改性 POM 方面取得了较突出的效果,但由于其价格比较贵而限制了其更广泛的应用。POM 和大多数的聚合物相容性都较差,只有进一步提高混合物之间的相容性,才能使 POM 的增韧改性取得突破,而添加增容剂则是改善相容性的有效方法。多官能团化合物和离子型聚合物为增容剂增容不相容体系提出了新的思路,而通过接枝、共聚等方法把特殊官能团引入到弹性体上,实现原位增容是一种比较常规的增容方法。可以尝试多种增容剂共同作用,起到协同改性的效果,以更好地对 POM 进行增韧改性。

参考文献

- [1] 谢刚,等.黑龙江大学学报,2008,25(2):163-165.
- [2] 刘静,等.工程塑料应用,2007,35(4):78-81.
- [3] Mehrabzadeh M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(12):2573-2582.
- [4] 刘春林,等.化工学报,2008,59(9):2377-2383.
- [5] Gao Xiaoling, et al. Polymer International, 2004, 53:1666-1671.
- [6] 温变英,等.塑料工业,2000,28(1):7-9.
- [7] 于建,等.高分子材料科学与工程,2000,16(1):109-122.
- [8] 于建,等.高分子学报,2000(1):90-94.
- [9] Yu Jian, et al. Proceeding of 1997 National Symposium on Polymer [C]. 合肥,1997:61.
- [10] Yu Jian, et al. Proceeding China-Japan Seminar on Advanced Engineering Plastics[C]. Tokyo, 1996:119-124.
- [11] Wang Xiaodong, et al. J Mater Sci Tech, 2000, 12(8):85-87.
- [12] 汪晓东,等.高分子材料科学与工程,2001,17(2):39-44.
- [13] 汪晓东,等.高分子材料科学与工程,2001,17(3):29-33.
- [14] 丁军,等.合成橡胶工业,2005,28(3):195-199.
- [15] 丁军,等.合成橡胶工业,2006,29(2):126-129.
- [16] Yarusso D J, et al. Macromolecules, 1983, 16:1871-1873.
- [17] Bhattacharyya A R, et al. Polymer, 2003, 44:1725-1727.
- [18] Leewajanakul P, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 89:620-622.
- [19] Monanty S, et al. Polymer, 1997, 38:1395-1397.
- [20] Papadopoulos C P, et al. Polymer, 1999, 40:905-906.
- [21] Wang Xiaodong, et al. European Polymer Journal, 2005, 41:871

- 880.

- [22] Uthaman R N, et al. Polymer Engineering and Science, 2007, 47 (7): 934 - 942.

- [23] Huang Jieh Ming, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 1471 - 1477.

- [24] 徐卫兵, 等. 塑料科技, 1994(3): 13 - 16.

RESEARCH PROGRESS OF COMPATIBLIZING MODIFICATION OF POM ALLOYS

Sun Hongli, Yuan Huilin

(School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The research progresses of different compatibilizers modified POM/PUR-T, POM/NBR, POM/GNBE, POM/POE, POM/EPDM, POM/MBS, POM/PP and POM/HDPE alloy systems were presented, and the compatibilizing modification effects of different systems were compared.

KEYWORDS compatibilizer, alloy, compatibility, POM, compatibilizing modification

河北精信化工研制环保无毒钙锌塑料稳定剂

由河北精信化工集团研制开发的环保无毒钙锌塑料复合稳定剂日前通过河北省科委组织的专家鉴定。据悉,河北精信化工集团是我国生产环保无毒钙锌塑料复合稳定剂厂家中首家通过科技鉴定的企业。该产品无毒、无味,塑性性能好,制品透明性、耐候性能优异,可替代价格昂贵的有机锡热稳定剂,用其生产的制品具有良好的抗老化和抗静电性能。鉴定委员会一致认为,该产品各项技术指标达到了国际同类产品先进水平。

(中聚网)

19 万 t PC 列浙重大工业项目

在浙江省发改委印发的 2009 年重大工业项目计划中,嘉兴市共有 8 个项目入围,涉及总投资达 126.7 亿元。在其中此次入围的项目中,帝人聚碳酸酯有限公司 19 万 t/a 聚碳酸酯项目名列榜首,通过环评、安评后均列入今年实施计划,年内计划投资 12.1 亿元。在第二产业投资相对低迷之际,重点实施这批技术先进、特色鲜明的项目,无疑将力挺该市产业结构优化和发展方式转变。这也是全球较大、国内最大聚碳酸酯项目。

(环氧网)

高阻燃型水发泡硬质 PUR 泡沫塑料日本研制成功

日本东洋橡胶工业公司为适应环保的需要,防止对大气臭氧层的破坏,不用氟类发泡剂,改用水作发泡剂,研制出高阻燃型水发泡硬质 PUR 泡沫塑料。该泡沫塑料是采用多元醇、多异氰酸酯、催化剂及阻燃剂(如氢氧化铝、三氧化铋、磷酸系阻燃剂等),经加工制成。其产品达到 JISA - 1321 阻燃二级标准,可用于节能住宅保温隔热材料、冷库等家电制品方面。试验表明,其保温隔热特性比玻璃棉优异。

(秋)

美国英威达向中国转让 BDO 和 PTMEG 技术

美国英威达公司于 2009 年 8 月 24 日宣布与重庆建峰工业集团签约,转让 1,4-丁二醇(BDO)和聚四亚甲基醚乙二醇(PTMEG)技术。建峰工业集团正在投资约 3 亿美元在重庆涪陵的重庆化学工业园区建设生产 BDO 和 PTMEG 的联合装置。该转让合同涉及两套装置的生产工艺、所需技术、产品配方和工程服务,两套装置生产能力将为 6 万 t/a BDO 和 4.6 万 t/a PTMEG。化学中间体 BDO 用于制造聚酯树脂和聚氨酯;PTMEG 用作生产高性能聚氨酯、聚酯共聚物和其他聚合物的构筑基块,PTMEG 典型的终端用途包括生

产氨纶纤维、热塑性弹性体以及衣服、汽车和工业用途的浇铸弹性体。

(石化网)

帝斯曼复合树脂部门获产品创新奖

近日,帝斯曼复合树脂部门凭借其牌号为 Aeronite Turane 的创新树脂产品获得市场研究公司 Frost & Sullivan 颁发的产品创新奖。这款牌号为 Turane 的树脂是一种“通过自由基聚合反应生成的热固性聚氨酯树脂”,和传统树脂相比加工极为便利,在保持聚氨酯良好机械性能和化学性能的同时还提高了终端客户的产品生产效率,可应用于很多需要快速加工和良好机械性能的产品生产领域。

(徐)

欢迎订阅 2010 年《绿色建筑》杂志

《绿色建筑》杂志是经国家新闻出版总署批准、上海市建筑科学研究院(集团)有限公司主管主办、上海市绿色建筑促进会协办、面向国内外公开发行的科技期刊。本刊为双月刊,2010 年全年订价 72 元,国内邮局发行代号 4 - 638。

《绿色建筑》杂志拥有行业内众多专家学者组成的高级顾问班子。《绿色建筑》杂志旨在宣传国家推进绿色建筑和建筑节能方面的各项方针政策,报道建筑节能、节地、节水、节材、保护和运营中的领先理念、前瞻技术,传播推广绿色建筑新技术、新工艺、新材料,介绍国内外绿色建筑工程案例,是绿色建筑行业重要媒介,是建筑行业广大从业人员沟通、交流的重要平台。设有绿色资讯、政策法规、建筑节能、绿色建材与产品、节地与室内外环境、水资源利用、材料资源利用、生态与智能建筑、工程案例、运营管理、知识窗等栏目。

《绿色建筑》杂志目标受众:各地建设厅(委)、科技厅(委)、环保局、国土资源与房屋管理局、发展改革委、各地建筑规划设计院、高等院校科研院所、行业协会、学会、质检监理单位、国内外建筑规划设计公司、房地产企业、建设企业等。

我们希望与绿色建筑相关的企事业单位和热爱绿色建筑的朋友能给予《绿色建筑》更多的关注与支持。

联系地址:上海市宛平南路 75 号 4 号楼 213 室

邮编:200032 网址:www.jkjszx.com

电话:021 - 64687232(含传真),64694510

E-mail:lsjz@sribs.jk.sh.cn hxjc@sribs.jk.sh.cn