

聚甲醛改性研究现状

刘 莉

徐开杰

(青岛科技大学新材料研究重点实验室, 青岛 266042) (山东省塑料研究开发中心, 济南 250002)

摘要 综述了聚甲醛(POM)的增韧、耐磨改性及改善 POM 热稳定性、耐候性、阻燃性能的研究成果,介绍了 POM 用作 PTC 导电材料的现状。指出应加强 POM 合成过程的高性能化研究,在 POM 合成过程中通过共聚单体引进多功能基团,为进一步地改性提供条件;调节共聚单体数量、优化分子结构的设计,合成系列化、功能化和高性能化 POM;开发多功能普适性增容剂及反应性增容剂是物理改性的关键;原位聚合及橡胶微交联在复合体系内可形成互穿网络是有效增容的一种新途径。

关键词 聚甲醛 增韧 耐磨 热稳定性 PTC

自从 1959 年美国杜邦(Du Pont)公司开发并成功工业化以来,聚甲醛(POM)以其优异的性能迅速发展成为五大工程塑料之一。POM 主链为 CH_2O $_n$, 分子链几乎没有分支,碳原子上只带氢原子,结构规整性高,碳氧键键能高,内聚能密度高,聚集紧密,结晶度较高。它具有优异的强度和刚性,良好的耐腐蚀、耐磨、自润滑性和抗蠕变性能,突出的耐疲劳性能,是工程塑料中力学性能最接近金属的材料^[1]。POM 被广泛应用于汽车、纺织配件、电子电器工业、精密机械、五金建材等领域。但它也存在一些不足之处,如冲击韧性低、缺口敏感性大、耐热性差、摩擦系数较大等。这些缺点极大地限制了 POM 在各个领域中应用范围的扩大,为此, POM 的改性研究非常活跃。

1 POM 增韧改性的研究

由于 POM 结晶度较高,一般达 70%~85%,结晶晶粒较大,缺口冲击强度低,往往以脆性方式断裂。改善 POM 的冲击韧性主要有两种方法:一是弹性体增韧;二是刚性粒子增韧。

1.1 弹性体增韧

弹性体增韧 POM 是传统的增韧方法。因橡胶或热塑性弹性体模量低、易于挠曲,在塑料基体中作为应力集中体系引发基体的剪切屈服和银纹化,促使基体发生脆-韧转变,提高材料的韧性。影响增韧效果的主要因素包括橡胶(弹性体)粒子的大小、相邻粒子间的距离及其粒子与基体间的界面结合力等。常用的有热塑性聚氨酯(PUR-T)、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(俗称三元乙丙橡胶, EPDM)、丁腈橡胶(NBR)、硅橡胶等。

PUR-T 是一种既有橡胶弹性又有热塑性塑料加工性能的综合性能优良的弹性体。因 PUR-T 分子链中含有较多的一NH—,与 POM 共混可以形成氢键,两者有一定相容性,因而对 POM/PUR-T 体系的研究较多,也较成熟。PUR-T 对 POM 的增韧效果依赖于 PUR-T 的力学性能及其与 POM 的相容性好坏,熔点及粘度是否匹配等因素。PUR-T 种类繁多,性能差异显著,增韧效果各不相同。PUR-T 可分为聚酯型和聚醚型两大类,聚酯型 PUR-T 的力学性能优于聚醚型,

而聚酯型 PUR-T 中以聚己内酯共聚酯型 PUR-T 的综合力学性能最佳,与 POM 在熔融加工中粘度匹配,利于共混,增韧效果优于其它 PUR-T,当 PUR-T 质量分数为 40% 时,共混物形成双连续相结构,冲击性能发生突变,达 75 kJ/m^2 ,断裂伸长率达到 400%,而且显著提高了 POM 的热稳定性^[2]。杜邦公司采用机械共混和接枝共聚的方法开发出超韧性 POM/PUR-T 合金,既保持了 POM 的强度和刚性,又提高了 POM 的耐冲击性,其缺口冲击强度比纯 POM 提高 17 倍,达到 906 J/m^2 ^[3]。四川大学白时兵等^[4]发现采用以 CaCO_3 为核、PUR-T 为壳的 PUR-T/ CaCO_3 超细复合粉体增韧 POM,其缺口冲击强度大大提高。于建等^[5]对其进一步研究表明, PUR-T 包覆 CaCO_3 粒子的粒间距达到临界值 $T_c \leq 0.18 \mu\text{m}$, 包覆层厚度达到临界值 $L_c \geq 0.7 \mu\text{m}$ 时,共混 POM 材料发生脆-韧转变,材料的冲击强度可比纯 POM 提高数十倍,而且拉伸强度可达 30 MPa 左右。合肥大学徐卫兵等^[6]用 Z-3 作增容剂,当 POM/PUR-T/Z-3 配比为 100/7/7 时,共混物的缺口冲击强度较纯 POM 提高了 95%。

微凝胶橡胶增韧 POM 也收到了良好的增韧效果。由于微凝胶橡胶为网状结构,为 POM 在强制条件下形成互穿网络或半互穿网络结构提供了可能,使凝胶弹性体比传统线性结构的橡胶对于难改性的 POM 具备了形成一定相容性的有利条件。凝胶丁腈共聚弹性体(GNBE)分子中含有腈基、不饱和双键,以及由自由基乳液共聚过程形成的支化或交联形成的微凝胶结构。在 POM/GNBE(80/20)体系中加入 6 份热塑性酚醛树脂(PF-T)时,共混物的缺口冲击强度达到 21.6 kJ/m^2 。这表明 PF-T 的增容效果明显,当 PF-T 用量为 4 份时,共混物的缺口冲击强度为不加增容剂共混物的 2 倍多,断裂伸长率提高了 55.4%^[7]。在 POM/NBR 体系中 NBR 质量分数为 40% 时,其共混物的缺口冲击强度提高较大,但拉伸强度明显下降^[8]。在 POM/EPDM 体系中加入质量分数为 0.1% 的过氧化二异丙苯(DCP)和 EPDM-g-MAH,并在挤出过程中对 EPDM 进行动态硫化时,材料的损耗因子

($\tan \delta$ 和玻璃化转变温度(T_g)均有所提高,说明硫化网络和增容剂降低了两相间的表面张力,增大了两相间的作用力^[9]。

离聚体又称离子型热塑性弹性体,是一种含有离子基团侧基的聚烯烃或烯类单体共聚物。离聚体的离子基团常为羧酸和磺酸,经金属盐(如 Zn、Pb、Na、K、Ca 等)中和后形成离子交联键(或离子簇微区,呈相分离),它的微观形态结构是极小的“硬”离子簇相嵌在弹性基体中,具有极其优异的低温韧性和弹性。采用(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)作为 POM 与离聚体的增容剂时具有协同增韧作用。观察该体系的亚微相态发现,离聚体在 POM 基体中呈“海岛”结构分布;MBS 可以提高离聚体的分散性及其与 POM 的界面粘性;减小离聚体粒子的直径可提高离聚体的增韧效果^[10]。

1.2 刚性粒子增韧

结晶粒度的大小及结晶度影响 POM 的物理力学性能。若结晶度高、粒度小而均匀,材料的屈服强度、模量和硬度等随之提高,同时其耐热性如软化点和热变形温度等均提高。通过在 POM 中添加纳米刚性粒子改善 POM 的球晶结构、加快结晶速度、提高结晶温度并能使球晶细化可改善 POM 的韧性。

通常纳米刚性粒子多指纳米级的滑石粉、硅藻土、二氧化钛、碳酸钙、玻璃微珠等。此类粒子的比表面积大,与 POM 大分子有较大的接触面积,产生物理吸附,形成成核点,提高其结晶速度和结晶度。且在材料受冲击时,因填料与基体接触面积增大,会产生更多的微裂纹,吸收更多的冲击能。但若此类填料用量过大,粒子过于接近,微裂纹易发展成宏观开裂,体系性能变差^[11-12]。

成核剂具有吸引电子的作用,如分子中含有 N—H 或 O—H 基团, POM 分子链上的氧原子有孤电子对,与成核剂分子间存在 O...H—N(O) 的氢键作用,或者存在 C—O 醚键与苯环非极性表面的取向生长作用,使 POM 分子链迅速而有序的排列,如氮化硼(BN)、苯甲酸钠等。BN 的氮原子剩余一个空轨道;而 POM 中的氧原子上存在孤电子对,氮与氧原子之间可能会形成一种配位作用发生静电吸引而促进 POM 的成核。且 BN 是一种高熔点的六方晶体, POM 也为六方晶体,因此两者具有一定的浸润性,容易形成有效的晶核而起成核作用。BN 的孔结构可以使 POM 分子链穿插其中,即使在熔融过程中这些分子链也不能自由运动,温度降低时,它们又能重新形成结晶,起到异相成核作用^[13]。高摩尔质量羧酸盐类成核剂 HC 对 POM 的结晶具有成核作用,使 POM 晶粒细化,结晶诱导期缩短,显著提高了 POM 的结晶速度。其质量分数为 0.15%~0.20% 时 POM 的断裂伸长率达到最大值,拉伸强度基本没有变化,冲击韧性有所提高^[14]。氧化镁(MgO)不仅对 POM 具有热稳定作用,而且对 POM 有结晶成核作用。MgO 既可用作 POM 的甲酸吸收剂,又可以干涉 POM 完整球晶的形成,使其晶体界面变得模糊,

并起到成核剂的作用,使球晶尺寸减小,在力学性能上表现为冲击强度提高^[15]。硅藻土也是 POM 较好的成核剂,在聚合物自熔体冷却结晶过程中,硅藻土表面的沟槽结构优先吸附 POM 分子链或链段而起异相成核的作用^[16]。

2 POM 耐磨改性的研究

POM 分子结构规整,结晶度高,表面硬度大,在摩擦滑动过程中其大分子易沿摩擦方向取向而强化,键能大,分子内聚能高,因而 POM 具有良好的耐磨自润滑性能。但仍难以满足高负荷、高速、高温等工作条件的要求,需进一步改善 POM 的耐磨性能。

提高 POM 耐磨性能有两种方法:一种是化学改性。利用接枝、嵌段等手段在 POM 分子链上引入具有润滑性的链段。日本塑料公司开发的 Duracon NW-02 是一种由润滑性聚合物与 POM 接枝而成的润滑改性剂。在相同载荷与滑动速度下, Duracon NW-02 的滑动表面温度比未经改性的一般共聚 POM 低 30%~50%^[17]。但化学改性方法过程复杂,影响因素多,成本也高,研究相对较少。另一种是物理共混改性。这方面的研究较多。

(1) 添加摩擦系数比 POM 小、耐磨性比 POM 好、且其熔融温度低于 POM 的高分子化合物,如聚四氟乙烯(PTFE)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、NBR 及硅树脂等。

PTFE 无论在耐磨性方面还是在减摩性方面都优于其它润滑材料。POM/PTFE 共混合金在摩擦磨损过程中, PTFE 呈纤维状分布于基体中,在对磨材料表面形成一层转移膜,使摩擦在改性 POM 与转移膜之间进行。这是因为 PTFE 分子间吸引力很微弱,再加上 PTFE 分子链的形状为螺旋形,分子链之间很容易滑动, PTFE 能很快转移到对磨材料上而形成一层很薄的润滑层,起到很好的润滑作用^[18]。用 PTFE、玻璃纤维(GF)和石墨填充改性 POM,该复合材料的摩擦系数和比磨损率均有不同程度的降低,其中 POM/PTFE(80/20)复合材料的摩擦系数最低; POM/PTFE/GF(70/20/10)复合材料的耐磨性最好;而 POM/再生 PTFE/石墨(80/15/5)减磨复合材料呈现出了最低的比磨损率^[19]。POM/再生 PTFE 复合材料与纯 POM 相比,摩擦系数减小,耐磨性提高^[20]。

陈金耀^[21]对聚烯烃改善 POM 的耐磨性能及摩擦磨损机理进行了研究。他认为在摩擦过程中共混物中的高聚物向钢环转移形成磨屑,有效地隔离了两摩擦面的接触,起到了减摩耐磨剂的作用,明显降低了 POM 的摩擦系数,减少了摩擦热的产生和摩擦磨损界面温度的提高,因而提高了共混物的摩擦磨损性能。经 PP 改性的 UHMWPE 可以有效地提高 POM 的摩擦磨损性能。与纯 POM 相比,在相同的磨损条件下, POM/改性 UHMWPE 共混材料的摩擦系数和磨痕宽度较小,磨损量随着负荷增加和磨损时间延长而相应减小。POM/LLDPE/(乙烯/丙烯酸)共聚物(EAA)的配比为 90/

10/4 时,共混物的摩擦系数下降到 0.14,磨痕宽度下降到 3.88 mm。POM /LDPE(90/10) 共混物的摩擦系数降低到 0.13,磨痕宽度降为 3.94 mm。

聚氧化乙烯(PEO)可同时改善 POM 的缺口冲击强度和摩擦磨损性能。当 PEO 相对分子质量为 5.0×10^5 、质量分数为 5% 时,共混物有优良的综合性能,缺口冲击强度达 12.9 kJ/m^2 ,比纯 POM 提高 1 倍,拉伸强度下降不大,摩擦系数和磨痕宽度分别为 0.18 和 3.5 mm,比纯 POM 分别下降 50% 和 35%^[22]。

(2) 添加硅油、矿物油、油脂等润滑油及润滑脂类。由于油脂的迁移和扩散作用,可在 POM 和摩擦副的界面上形成转移油膜,使 POM 表面和摩擦副表面之间的摩擦转换为润滑油本身的分子滑移,减小了 POM 和摩擦副之间的摩擦阻力,提高了 POM 的耐磨性能。且因为分布在 POM 内部的液体润滑油的缓慢渗出,即使在外界不供油的情况下也能长期保证摩擦表面有一层油膜,从而起到自润滑作用,同时又不致于有过多的油而产生污染。

(3) 添加铜粉(Cu)、铅粉、锌粉等金属粉末,可提高 POM 复合材料的传热性、摩擦磨损性能、尺寸稳定性和抗蠕变性。添加一定量 Cu 粉(75 μm)及纳米 Cu 粉均可降低 POM 的磨损率,但添加纳米 Cu 粉效果更好。因 75 μm 的 Cu 粉在摩擦过程中生成氧化亚铜(Cu_2O),而纳米 Cu 粉在摩擦过程中生成 $\text{Cu-CH}_2\text{O}$ ^[23]。

(3) 添加石墨、 MoS_2 等无机耐磨材料。此类耐磨剂的加入能够提高 POM 材料的刚性和耐磨性,但会使材料变脆,通常与高分子类及油脂类耐磨剂并用。

在改性 POM 中,不同的固体润滑材料的加入会产生不同的润滑效果,由多种润滑剂组成的复合润滑体系使其产生协同作用,可以减少 POM 基体其它性能的损失。如 PTFE 除自身具有很好的耐磨性能外,在改性 POM/硅油体系中,它还能起硅油载体的作用,使得硅油/载体均匀分散在 POM 基体中。聚苯酯和固体润滑剂石墨、 MoS_2 组成的复合减摩体系中,复合材料的摩擦系数和磨损量都随聚苯酯含量的增加而呈先减小后增大的趋势,聚苯酯质量分数为 20% 左右时具有最佳的摩擦学性能,其摩擦系数比纯 POM 下降 26%,耐磨性比纯 POM 提高 72%^[24]。将三元共聚尼龙、硅油、载油体(PTFE 和 MoS_2)及表面活性剂熔融混合可制备出性能优良的高抗冲、低磨损 POM 共混物^[25]。

3 POM 热稳定性和耐候性的研究

3.1 热稳定性

由于 POM 分子主链上两个相邻氧原子对亚甲基氢原子有较强的活化作用,导致了 POM 在熔融加工和使用中具有明显的解聚倾向,特别是在热和氧的作用下其大分子极易断链,发生连续脱甲醛的降解反应,而分解产生的甲醛及由甲醛氧化生成的微量甲酸又将促进 POM 的分解,加速脱甲醛反应,热稳定性较差^[26]。

POM 热氧降解的初始阶段符合一级反应动力学规律,

POM 在 240℃ 下的降解速率常数比 180℃ 高出 100 倍,在 230℃ 下的热老化寿命小于 3 min。POM 在热氧降解过程中的傅立叶红外(FTIR)分析表明,在 1735 cm^{-1} 处出现了典型的羰基吸收峰,标志着有氧存在下 POM 的降解遵循自由基引发断链的机理。由热分解反应动力学参数对材料的不稳定性和老化寿命进行估算如表 1 所示^[27]。

表 1 不同温度下 POM 的热老化寿命

老化温度 /℃	25	50	80	100	120
寿命时间 /min	4.04×10^{13}	4.79×10^{11}	2.02×10^7	1.25×10^6	9.05×10^4
老化温度 /℃	150	170	190	210	230
寿命时间 /min	2.91×10^3	380.8	59.4	10.8	2.3

由表 1 可看出,在 200℃ 以上 POM 的热降解严重,在加工过程中很容易分解,在挤出机或注塑机中如果温度控制不好或停留时间略长,POM 会急剧分解,发生喷射现象。

POM 热稳定方面的研究专利较多。有专利^[28]采用三聚氰胺或双氰胺为甲醛吸收剂,氧化钠、氧化镁、氧化铝、硅酸钙、甘油磷酸钙、氢氧化镁中任何一种作为甲酸的吸收剂,以聚酰胺为辅助甲醛吸收剂,与醇酯类抗氧剂并用具有协同作用。美国专利^[29]公开了采用分子内既含有羟基又含有比羟基强的路易斯碱官能基的聚合物或齐聚物作为稳定剂。在 POM 中加入共聚酰胺(COPA)/(乙烯/乙烯醇)共聚物(E/VAL)复合稳定剂无论在氮气还是空气条件下该复合稳定剂都具有很好的稳定效果,活化能较不加复合稳定剂的 POM 有很大的提高,在氮气气氛中达到 220.19 kJ/mol,是不加复合稳定剂的 POM (77.74 kJ/mol) 的 3 倍,而空气条件下其活化能比不加复合稳定剂的 POM 高出了 50%^[30]。

3.2 耐候性

POM 的光降解会在其分子链上形成羟基和羰基,而随着羰基浓度的增加,POM 吸收紫外光的能力增强,引发更多的链断裂。李晖等^[31]研究了 POM 在碳弧灯光老化和湿热老化下的微观结构,指出在碳弧灯光老化过程中,使 POM 的光老化主要发生在表层无定形区,使 POM 表层分子链断裂,出现龟裂;而温度 50℃、湿度 95% 条件下的湿热老化对 POM 的力学性能和微观结构并无明显影响,使 POM 的老化程度较光老化明显降低。任显诚等^[32]研究了 POM 在紫外灯光老化和热老化中分子量的变化,指出紫外灯光老化时 POM 表层分子链降解严重,紫外光老化 1000 h 后,试样表层(0 ~ 15 μm)的重均相对分子质量保持率仅为 16%;而在 120℃ 热氧老化 1000 h,同样厚度表层的重均相对分子质量保持率在 70% 以上^[33]。

纳米级氧化锌和炭黑都能有效减缓 POM 的光降解过程。炭黑的光稳定效果更佳,但炭黑会降低 POM 的热氧稳定性,而氧化锌改性 POM 的冲击性能及断裂伸长率的保持率均高于纯 POM,氧化锌除自身的光屏蔽效果外,同时参与

了解过程的光化学反应,起到了其它光屏蔽剂不具有的作用,氧化锌的光化学稳定作用效率取决于氧化锌的表面活性、紫外光强度及聚合物的活性官能团^[34-36]。

4 阻燃性 POM 的研究

POM 的极限氧指数仅为 15%,是极易燃烧的塑料品种。POM 作为工程塑料被广泛用于汽车、电子电气和建材等领域,这些领域对材料的阻燃性要求较高。因 POM 与其它材料相容性差,通过直接添加阻燃剂难以制备性能优良的阻燃 POM。

采用 PUR-T 包覆氮系阻燃剂三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)的复合阻燃剂阻燃 POM。复合阻燃剂与 POM 具有较好的相容性,避免了阻燃剂与 POM 基体直接混合导致材料性能劣化。当 PUR-T/MCA 总质量分数为 30% (MCA 所占质量分数为 21%) 时,阻燃 POM 的氧指数从 15% 提高到 26%; MCA 对 POM 的阻燃主要以吸热降温为主, MCA 分解成三聚氰胺和异氰酸及分解产物,三聚氰胺的高温升华吸热可降低燃烧温度;三聚氰胺和异氰酸进一步分解生成 CO_2 、 NH_3 等惰性气体可稀释空气中氧气及 POM 热解产生的可燃性气体甲醛浓度,有效抑制燃烧;且三聚氰胺可有效吸收甲醛,提高 POM 的热氧稳定性,有效改善了材料阻燃性能^[37]。用氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、聚磷酸铵 (APP) 作为 POM 的阻燃剂时,加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后 POM 的阻燃性能有较大的提高,当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数为 60% 时,材料的极限氧指数由 15% 提高到 40%,水平燃烧速度由 0.33 mm/s 降至 0.31 mm/s。APP 阻燃 POM 的效果优于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,在 APP 的质量分数达到 25% 时,可制得自熄性 POM^[38]。

5 POM 基 PTC 导电材料的研究

有机正温度系数 (PTC) 导电材料是指体积电阻率随温度升高而增加的复合型导电材料,并在某一温度范围内,体积电阻率骤增。利用这一性质,可制备自控温加热器、电流限制器、电路过流保护器等制品。

由 PE、POM、PE/POM 与 Fe 组成的 PTC 材料中 Fe 的体积分数与电导率 (σ) 的关系见图 1。其结构示意图见图 2。由图 1、图 2 可以看出,在 Fe 含量较小时,随着 Fe 含量的增加,导电材料的电导率略有上升,这可能是因为这时 Fe 含量太少,还不足以在绝缘的基体中形成连续的导电链 (如图 2a),所以导电材料电导率很小;当 Fe 的含量达到某一临界值,Fe 在导电材料中形成了连续的导电链 (如图 2b),引起导电材料电导率的急剧上升,在电阻和 Fe 含量的关系曲线上出现一个狭窄的突变区。在此区域内 Fe 含量的微小变化都会引起材料电导率的明显改变,这种现象称为渗滤效应。将材料电导率明显改变时 Fe 含量的临界值称为渗滤阈值 ϕ_c 。在突变区域之后,曲线又变得比较平缓,试样的体积电阻率随 Fe 含量的继续增加而变化不大。在 PE、POM、PE/POM 与 Fe 组成的复合体系中,渗滤阈值 ϕ_c 分别是 0.21、0.24 和 0.09, PE/POM-Fe 体系发生渗流的 Fe 含量远远低于其它两体系。这主要因为 POM 与 PE 的相容性较差,呈现

两相,而 Fe 与 POM 的相容性较好,Fe 主要分散在 POM 相中,因而 Fe 的局部含量较高^[39-40]。所以 PE/POM-Fe 体系在温度变化时呈现两个 PTC 效应,一个 PTC 效应是由于绝缘相 PE 的贡献,另一个 PTC 效应是导电相 POM 的贡献。

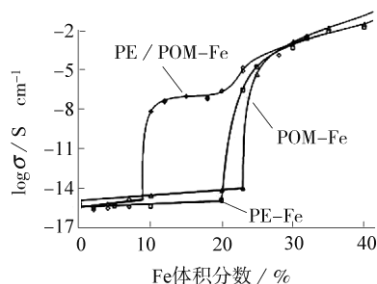
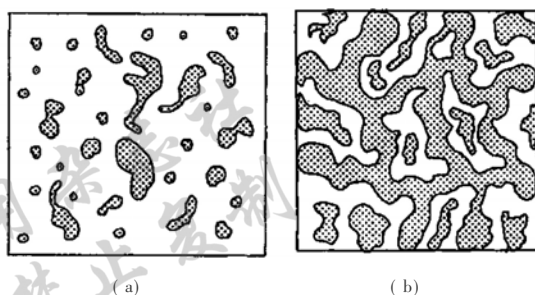


图 1 Fe 体积分数对导电材料电导率的影响



a—PE/POM-Fe ($\phi < \phi_c$); b—PE/POM-Fe ($\phi > \phi_c$)

图 2 PE/POM-Fe 导电材料的结构示意图

6 结语

为加快我国制造业的工程材料国产化进程,现已将 POM 工程塑料作为我国战略性产品大力发展。为了适应高速、高压、高温的工作环境,进一步扩大 POM 的应用范围,有待于高性能 POM 的应用开发。POM 的高性能化研究应在以下几方面加大研究力度。

(1) 在 POM 合成过程中通过选择共聚单体在分子链中引入多功能基团,为进一步的改性提供条件;调节共聚单体数量、优化分子结构的设计,合成系列化、功能化和高性能化 POM。国外如日本塑料公司已成功开发出高结晶共聚 POM Duracon HP2X、抗蠕变 Duracon CP15X 系列、自润滑 Duracon NW 系列,我国应在大力发展 POM 生产能力的同时,加大高性能 POM 合成的开发研究。

(2) POM 的物理改性关键在于复合体系间的相容性,应加大多功能增容剂的开发研究。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。

参考文献

- [1] 纪立春,等.精细化工原料及中间体,2006(6):23-25.
- [2] 程振刚.四川大学学报:工程科学版,2006,38(5):108-111.
- [3] 胡丹丹,等.化工生产与技术,2001,8(2):39-42.
- [4] 白时兵,等.高分子材料科学与工程,2004,20(2):213-216.
- [5] 于建,等.太原科技,2006(8):3-6.
- [6] 徐卫兵,等.中国塑料,1994(3):35-39.

- [7] 丁军,等.合成橡胶工业,2006,29(2):126-129.
- [8] 于建,等.高分子科学与工程,2000(1):109-112.
- [9] Nalini Uthaman R, et al. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(6):934-942.
- [10] 汪晓东,等.高分子材料科学与工程,2003,19(5):97-100.
- [11] 张龙彬,等.化工新型材料,2005,33(10):25-28.
- [12] 张凌.聚甲醛结晶行为及其增韧研究[D].北京:北京化工大学,2004.
- [13] 张凌,等.塑料,2004,33(2):42-45.
- [14] 孙建丽,等.塑料工业,2006,34(7):19-21.
- [15] 叶林,等.中国塑料,2004,18(4):86-89.
- [16] 徐卫兵,等.高分子材料科学与工程,2001,17(6):94-98.
- [17] 钱知勉.上海塑料,2005(3):31-33.
- [18] 吴周安,等.中国塑料,2001,15(6):42-45.
- [19] 陶克梅,等.润滑与密封,2006(9):103-105.
- [20] 曾敏,等.润滑与密封,2006(1):97-99.
- [21] 陈金耀.高耐磨自润滑聚甲醛改性研究[D].成都:四川大学,2005.
- [22] 白时兵,等.中国塑料,2007,21(3):67-72.
- [23] 王洪涛,等.高分子材料科学与工程,1997,13(1):79-82.
- [24] 龙春光,等.润滑与密封,2005(6):52-54.
- [25] 张秀斌,等.塑料工业,2005,33(12):19-21.
- [26] 段怡飞,等.高分子材料科学与工程,2004,20(2):177-180.
- [27] 李惠林,等.四川大学学报:工程科学版,2005,37(4):65-68.
- [28] 叶林,等.一种热稳定性聚甲醛及其制备方法:中国,1569957[P].2005-01-26.
- [29] 欧内斯特·理查德·诺瓦克.稳定化的聚甲醛组合物:中国,87102771[P].1987-10-28.
- [30] 段怡飞,等.高分子材料科学与工程,2005,21(5):205-208.
- [31] 李晖,等.工程塑料应用,2002,30(12):40-43.
- [32] 任显诚,等.中国塑料,2005,19(4):79-81.
- [33] 王俊,等.装备环境工程,2006,3(5):44-47.
- [34] Gordienko V P, et al. Polym Degrad Stab, 1996, 53:79-87.
- [35] 任显诚,等.塑料科技,2005(2):7-10.
- [36] 任显诚,等.中国塑料,2005,19(4):78-81.
- [37] 谢代义,等.塑料工业,2006,34(4):17-19.
- [38] 刘鹏波,等.高分子材料科学与工程,2004,20(6):120-123.
- [39] Mamunya Y P, et al. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(7):90-100.
- [40] Mamunya Y P, et al. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(1):34-42.

CURRENT RESEARCH STATUS MODIFIED POM

Liu Li

(New Material Research Key Lab of Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Xu Kaijie

(Shandong Provincial Plastics R & D Center, Jinan 250002, China)

ABSTRACT Current research status were summarized on toughened, wear-resistant and self-lubricated, thermal Stability, flame retardancy of polyoxymethylene(POM) and its application in PTC condcting material. It was pointed out that we must think much of the synthesize of high performance POM for further modification such as introducing copolymer monomer with multifunctional groups in processing. By adjusting the number of copolymer monomer, optmizing molecule structure, we could gained seriationl, functional and high performance POM. The key of physical modification was multifunction and reactive comptibilizer. It was a good way that POM was modified by in-situ polymerization and in-situ crosslinked rubber.

KEYWORDS polyoxymethylene(POM), toughened modified, wear-resistant and self-lubricated modified, thermal stability, PTC

高效纳米成核剂

- 属稀土类纳米材料,能在较高温下诱导高分子结晶,晶核的生成速度快,晶核细小。
- 提高高分子材料的综合性能,使材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高;脱模快,提高加工效率。
- 产品具有用量少、脱模快、效率高、效果好、无毒无味的优点(仅用0.1%~0.5%),将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。
- 适用于结晶型高分子材料,如 PA6、PET、PBT、PP、PLA、POM 等。

免费样品 欢迎试用

广东惠州瑞尔化学科技有限公司

电话:0752-3619845, 13902628056 传真:0752-3619845, 2533855 <http://www.rare-chem.com>