

熔融合合金化增韧 POM 的研究进展

刘 静 田春蓉 王建华 梁书恩

(中国工程物理研究院化工材料研究所,绵阳 621900)

摘要 综述熔融合合金化增韧聚甲醛(POM)的一些共混体系,如 POM/PUR-T、POM/PP、POM/NBR、POM/PA 及无机粒子增韧 POM 体系,其中在 POM/PUR-T 的共混体系里,采用 MDI 作为增容剂的增韧效果最好,此外,离子型聚合物如 EMA-Zn 作为增容剂时其增韧效果较为突出。

关键词 聚甲醛 共混 增韧

聚甲醛(POM)具有优良的力学性能、电绝缘性能及耐磨损性,比强度和比刚度接近于金属,尺寸稳定性较好、耐化学药品性优、耐蠕变性好、耐疲劳性突出,并且自润滑性能好,着色性强,消费量居通用工程塑料第 3 位,是替代金属,特别是铜、铝、锌等有色金属及合金制品的理想工程塑料,广泛应用于电子电气、汽车、轻工、机械、化工、建材等行业。

POM 优异的性能来源于它的化学结构。它为线性结晶聚合物,由于其结构的对称性高及规整性高,结晶能力较强,结晶度可以达 60%~80%。这在带来良好性能的同时,也带来了一些缺点,如 POM 脆性较大即缺口敏感性较大,制品易残留内应力,另外还存在耐热性差、摩擦系数较高和易燃烧等缺点。由于 POM 的结构特点,它被认为是最难实现合金化的树脂,其合金化方法是目前高分子学界和产业界的难题之一^[1]。

熔融合合金化是实现聚合物材料增韧的重要手段之一。长期以来,人们就采用熔融合合金化的方法对 POM 的增韧改性进行了深入的研究,尤其在提高制品韧性和减摩、耐磨性能等方面作了很多探索,取得了一定的成果^[2~3]。改性 POM 共混体系主要有 POM/热塑性聚氨酯(PUR-T)、POM/聚丙烯(PP)、POM/丁腈橡胶(NBR)、POM/聚酰胺(PA)及无机粒子增韧 POM 等。笔者就这些体系的最新进展进行报道。

1 PUR-T 增韧 POM

采用热塑性弹性体增韧 POM 是一个切实可行的办法,其中 PUR-T 的增韧效果较好,也是较早开始研究的体系^[4~5],是目前唯一实现工业化的共混体系。但由于 POM 的分子链呈弱极性,分子链上无支链也无极性基团,其结构的高规整性决定了它与改性剂之间的相容性极差,给改性工作带来极大困难,因此提高 POM 与改性剂之间的相容性是 POM 改性成败的关键。

1.1 采用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)作增容剂

M. Mehrabzadeh 等^[6]采用 MDI 作增容剂对共聚型 POM/PUR-T 进行改性,共混后其冲击强度得到了较大提高。这是因为 MDI 作为低分子增容剂,可以和 POM 反应,同时它还可与 PUR-T 反应形成网状交联结构,从而起到反应增容的作用。

随 PUR-T 含量的增加,POM/PUR-T 体系的缺口冲击强度逐渐增加,当 POM/PUR-T = 85/15 左右时,达到最大值,然后随着 PUR-T 含量的进一步增加,体系的缺口冲击强度有所下降。添加增容剂 MDI 后,随 MDI 含量的增加,体系的冲击强度有所上升,当 MDI 的质量分数为 3% 时(POM/PUR-T = 85/15),冲击强度最大,达 257 J/m,其断裂伸长率也最大,为 57%。随 MDI 含量的进一步增加,共混物的冲击强度有所下降。

1.2 用马来酸酐(MAH)接枝的苯乙烯和丁二烯的嵌段共聚物(SEBS)作增容剂

SEBS 是 SBS 选择加氢的产物,由于其不含双键,所以抗老化性能优异,现已作为塑料的冲击改性剂和增容剂而得以广泛使用。Gao Xiaoling 等^[7]采用以 MAH 接枝的 SEBS (SEBS-g-MAH)作为增容剂,对 POM/PUR-T 进行改性,增容剂 SEBS-g-MAH 的接枝率为 1.2%,每 100 份(质量比)共混物中添加 5 份,然后改变 POM 和 PUR-T 的相对含量,来研究该增容剂在此共混体系中的增韧效果。

根据 S. Wu 提出的逾渗理论,当弹性增韧体粒子之间的基体材料厚度 τ (或称粒间距)小于或等于某一临界值 τ_c (即 $\tau < \tau_c$) 时,共混合金才有可能发生脆-韧转变^[8]。H. Kanai 等^[9]求得室温条件下 POM/PUR-T 体系中 POM 树脂的 τ_c 约等于 0.18 μm ,这一数值远远小于其它的工程塑料,如聚碳酸酯(PC)约 1.50 μm ,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)约 0.50 μm ,PA66 或 PA6 约 0.35 μm 等^[10]。所以根据这一理论,为达到有效的增韧,弹性粒子的粒径应当小于或接近 0.18 μm 。

添加增容剂 SEBS-g-MAH 可使 τ 升高至 0.3 μm 左右,并且在 POM/PUR-T 体系中,无论是否添加增容剂 SEBS-g-MAH,随 PUR-T 含量的增加,粒间距都逐渐减小,当 POM/PUR-T = 70/30 时,在增容剂的存在下,可将粒间距从 0.16 μm 降到 0.05 μm 。借助偏光显微镜观察组成不同的共混物的晶形,发现随增容剂及 PUR-T 的增加,POM 的结晶尺寸逐渐减小,提高了 POM 与 PUR-T 两相的粘接能力,故共混物表现出更好的韧性。Gao Xiaoling 等还研究了 POM 晶径与

共混物冲击强度的关系。研究表明,随 POM 晶径的增大,共混物的冲击强度减小,当晶径为 40 μm 时,其冲击强度下降幅度明显增大,故可推断 40 μm 可能为 POM 合金脆韧转变的临界晶径,这是 POM/PUR-T 体系中的独特现象,还是普遍存在于 POM 共混体系中,目前尚不清楚,还有待进一步研究。

POM/PUR-T 一直以来是人们比较关注的共混体系,但无论是理论上还是实践中,近几年并未取得突破性的进展,作为一个较为成熟的体系,寻找合适的增容剂是比较现实的研究方向。由于 PUR-T 与 POM 的混合效果较好,也有人将 PUR-T 作为增容剂,增容 POM 与其它聚合物的共混体系,如 K. L. Lam 等^[11]利用 PUR-T 作增容剂对 POM/聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己二甲醇酯(PETG)体系进行增韧。

2 PP 增韧 POM

以链烷烃如聚乙烯(PE)、PP 增韧 POM 的研究成果较多。一方面是因为考虑到在 POM 主链引入了柔性单元,另一方面以 POM 为基体可形成平行链附生结晶,故可提高 POM 的韧性^[12]。PP 是一个半结晶聚合物,和 POM 熔点接近,加工温度接近,且比 POM 有较高的弹性和冲击强度,但其拉伸性能相对较差,故可通过两者的熔融共混改性来制备综合性能优异的复合材料。

Jieh - Ming Huang 等^[13]通过在 POM 中添加 PP,并以(乙烯/乙烯醇)共聚物(E/VAL)作增容剂进行共混。选择 E/VAL 是因为它与 PP 的相容性较好,且其羟基可以和 POM 形成氢键。通过扫描电镜(SEM)观察共混物断裂形貌,可以看出 E/VAL 提高了 POM/PP 体系的微相分离程度,减小了微粒的粒径,是一种很有效的增容剂。研究还发现,E/VAL 对 POM/PP 体系的增韧效果较好,可以有效提高其冲击强度,但其拉伸性能有所下降。不同乙烯醇含量的 E/VAL 的增韧效果不同,其中乙烯醇质量分数为 15% 的 E/VAL 效果最好,共混物冲击强度达到 56 J/m,拉伸强度为 32 MPa。与本文介绍的其它体系相比,该改性 POM 体系的韧性提高比较有限。

3 PA 与 POM 共混

POM 和 PA 是人们研究较多的体系,但大多是用 POM 改性 PA 或共聚酰胺(CPA)^[14-15],这可能是由于以 PA 为基体聚合物时,POM 可以形成附生结晶^[12],Hu Youliang 等^[16-17]研究了 PA 改性 POM 的行为,取得了一定的进展。他们选用的 PA 的熔点为 178 $^{\circ}\text{C}$,比选用的 POM 熔点(167.6 $^{\circ}\text{C}$)略高,希望通过共混体系中的 PA 先结晶,起结晶成核剂的作用以达到改变 POM 晶相结构,从而达到增韧 POM 的作用,但 PA 对 POM 的熔融温度几乎没有影响。由于 PA 的添加量少,故其力学性能无明显变化,当 PA 质量分数为 0.2% 时,简支梁缺口冲击强度有所上升,同时其断裂伸长率有所提高,但尺寸收缩率有一定下降。通过拉伸破坏试样断面的 SEM 照片可知,当 POM 中未添加 PA 时,断面较为光滑,为脆性断裂;当添加 PA 后,其断面呈现大量丝状或

絮状形态,可知此时断裂有韧性行为。

由于 POM 受热不稳定,易放出甲醛,故可通过在 POM/PA 中添加低分子化合物如三聚氰胺(MA)或双氰胺等来吸收甲醛。但 MA 添加过多会造成 POM 力学性能下降。研究发现,PA 与 MA 有协同作用,同时添加可有效降低热质量损失。

在 POM 中添加 PA 和 MA 后,共混物的热稳定性有所提高,共混物的拉伸强度略微下降,而其断裂伸长率有所提高,其 Charpy 缺口冲击强度有所提高,但提高的幅度较小。

由于 POM 与 PP 及 PA 相容性较好,有人还研究利用 POM 改性 PP/CPA 共混合金^[18]。

4 NBR 与 POM 共混

POM 的溶度积参数与 NBR(当 AN 摩尔分数大于 25% 时)接近,且对 POM 有热稳定作用,故可通过用 NBR 改性 POM。

于建等^[19]研究了 POM/NBR 共混体系的力学行为。研究表明,随 AN 含量的增加,POM/NBR 的悬臂梁冲击强度提高。这是因为随 AN 含量的增加,POM 和 NBR 的溶度积参数逐渐接近,两相的相容性变好,这有利于改善 NBR 的分散性,增加 NBR 和 POM 基体之间的粘着强度,使其增韧效果得到提高。从中可以看出,AN 基团的含量对 POM/NBR 的韧性有着非常大的影响,提高 AN 基团含量对增韧有益。

由于在 POM 中添加 NBR 时,容易发生热分解现象,故需添加一定的热稳定剂。添加热稳定剂还可显著提高共混物的缺口冲击强度。研究还发现,只有当 NBR 质量分数大于 30% 的时候,热稳定剂的影响才比较显著。

NBR 增韧 POM 具有一定的可行性,与 POM/PUR-T 体系相比,NBR 与 PUR-T 含量相同时,两种共混物的拉伸强度相近,但 NBR 增韧的 POM 的断裂伸长率低于 PUR-T 的增韧效果,POM/NBR 的断裂伸长率先增大后减小,最大值在 140% 附近,而 POM/PUR-T 的断裂伸长率随 PUR-T 含量的增加逐渐增大,当 PUR-T 质量分数在 30% 时即可超过 200%。

5 离子型聚合物与 POM 共混

离子型聚合物是一种新型的热塑性树脂,它是部分被金属离子电离了的聚合物。近几十年来有关离子型聚合物的研究进行得比较多,据 A. Eisenberg 等^[20]的观点,由于离子基团之间的相互作用导致了多重相的形成。由于离子的相互作用,将离子型聚合物和非离子型聚合物共混后,会引起微结构和性能上的变化^[21]。离子型聚合物对大多数聚合物而言,通常具有较大的柔顺性和粘接性,故可以作为 POM 的增容剂^[22-23]。

Wang Xiaodong 等^[24]将(乙烯/甲基丙烯酸)的钠离子型(EMA-Na)和锌离子型聚合物(EMA-Zn)及(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)树脂(MBS)和 POM 共混,取得了一定的成果。其中 EMA-Na 中离子质量分数为 7.18%,EMA-Zn 中离子质量分数为 5.35%。EMA-Na 和 EMA-Zn 可使 POM 的

悬臂梁缺口冲击强度及断裂伸长率都有所提高, 且随离子型聚合物含量的增加其变化更显著, 其中 EMA-Zn 的增韧效果比 EMA-Na 好。研究还发现, 当 POM 和 MBS 共混时, 随着 MBS 含量的增加, 共混合金的冲击强度升高, 但拉伸强度却随之降低。

考虑到与离子型聚合物的协同作用, 他们在 POM/MBS = 80/20 的基础上, 研究了 EMA 离子型聚合物含量对 POM/MBS 力学性能的影响。结果表明, 无论添加的是 EMA-Zn 还是 EMA-Na, 共混物的悬臂梁缺口冲击强度及断裂伸长率都随着离子型聚合物含量的增加而增加, 当质量分数达到 15% 左右时, 其悬臂梁缺口冲击强度的增加趋势趋缓。同时共混物的拉伸强度也随着离子型聚合物含量的增加而增加, 在质量分数为 15% 时达到了最大值, 然后随着离子型聚合物的增加而逐渐下降。比较发现, EMA-Zn 的增韧效果要好于 EMA-Na, 添加 EMA-Zn 后, 共混物的拉伸强度在 40 MPa 左右时, 其缺口冲击强度达到了 120 J/m, 其断裂伸长率也达到 45% 左右。

添加离子型增容剂后, 共混体系的热稳定性变化不大, 添加 EMA-Zn 后的热稳定性要好于添加 EMA-Na。其熔体流动速率 (MFR) 略有降低, 添加 EMA-Zn 降低的幅度略大于添加 EMA-Na。

通过冲击破坏断面的 SEM 照片看出, 随离子型聚合物的增加, 其微区尺寸逐渐变小且更均匀。当添加相同含量的 EMA 离子型聚合物时, 添加 EMA-Zn 所形成的微区无论尺寸还是均匀程度都好于添加 EMA-Na 的。

6 无机粒子增韧 POM

有关无机粒子增韧 POM 的研究进行得比较少, 在 POM 体系中添加无机粒子大多为改善 POM 的电性能和耐磨性能, 如在 POM 中添加 Cu、SiC 等^[25-26]。还有学者研究了蒙脱土 (MMT) 在 POM 非等温结晶过程中的成核作用^[27], 玻璃纤维 (GF) 增强的 POM 已经完成了商业化。Xu Weibing 等^[28]发现绿坡缕石 ($\text{Mg}_5[\text{Al}] (\text{Si}_8\text{O}_{20})_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 对 POM 有一定的增韧效果, 大大提高了 POM 的结晶效率。偏光显微镜照片显示, POM 的晶径有所下降, 这可能是韧性提高的原因。

近年来, 利用刚性纳米粒子增韧 POM 的研究较多, 也取得了一些进展。杜荣呢等^[29]研究了纳米 CaCO_3 对 POM 的增韧效果。研究表明, 纳米 CaCO_3 质量分数在 5% 左右时, POM 冲击强度的提高最为显著, 约为 12 kJ/m², 其增韧效果有限。

总的说来, 无机粒子对 POM 增韧效果不显著, 无机粒子质量分数在 5% 左右时可取得一定的增韧效果, 这可能主要是利用了结晶过程中的异相成核作用, 是否能实现显著增韧还有待进一步研究。

7 展望

尽管近年来人们对 POM 的熔融合金化进行了较多研究, 但就目前增韧效果而言, 效果最好的仍然是 POM/PUR-T

体系, 特别是以 MDI 作为增容剂的情形。离子型聚合物是一个较新的增容剂, 在 POM/MBS 共混体系中采用离子型增容剂, 达到了较好的增韧效果。考虑到离子型聚合物的独特增容效果, 可以在成熟的 POM/PUR-T 体系中选择添加合适的离子型聚合物作为增容剂, 是否能得到较好的效果, 还需要进一步的实验研究。

参考文献

- [1] 于建. 工程塑料应用, 2001, 29(7): 47-51.
- [2] Kurokawa M, et al. Journal of Tribology, 2003, 125(3): 661-669.
- [3] Yu Laigui, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(11): 2404-2410.
- [4] Chiang Wenyan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 36(7): 1685-1700.
- [5] Chiang Wenyan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38(5): 951-968.
- [6] Mehrabzadeh M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(42): 2573-2582.
- [7] Gao Xiaoling, et al. Polymer International, 2004, 53: 1666-1671.
- [8] Margolina Alla, et al. Polymer, 1988, 29(12): 2170-2173.
- [9] Kanai H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53(5): 527-541.
- [10] Wu Souheng. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(13): 753-761.
- [11] Lam K L, et al. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(5): 710-719.
- [12] 殷敬华, 等. 现代高分子物理学 (上) [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 155-185.
- [13] Huang Jiehmig, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 1471-1477.
- [14] Li Yulin, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(2): 335-339.
- [15] Tsebenko M V, et al. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(12): 2395-2402.
- [16] Hu Youliang, et al. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(8): 1174-1179.
- [17] Hu Youliang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(6): 2387-2391.
- [18] Tsebenko M V, et al. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(6): 1049-1054.
- [19] 于建, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 109-112.
- [20] Eisenberg A, et al. Macromolecules, 1970, 3(2): 147-154.
- [21] David J Yarusso, et al. Macromolecules, 1983, 16: 1871-1880.
- [22] Arup R, et al. Polymer, 2003, 44: 1725-1732.
- [23] Dziadur W C. Materials Characterization, 2001, 46(2): 131-135.
- [24] Wang Xiaodong, et al. European Polymer Journal, 2005, 41: 871-880.
- [25] Yu Laigui, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77

(11):2 404-2 410.

2 281-2 289.

[26] Kurokawa M, et al. Journal of Tribology, 2000, 122(4): 809-814.

[28] Xu Weibing, et al. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(11): 1903-1912.

[27] Xu W, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(9):

[29] 杜荣妮,等.工程塑料应用,2004,32(3):9-13.

DEVELOPMENT OF RESEARCH ABOUT TOUGHENING POM BY MELTING BLENDS

Liu Jing, Tian Chunrong, Wang Jianhua, Liang Shuen

(Institute of Chemical Materials, Academy of Engineering Physics of China, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT Development of melting blend toughening polyoxymethylene(POM) system such as POM/PUR-T、POM/PP、POM/NBR、POM/PA and POM/ abio-particle was reviewed. The analysis results indicated that when MDI was applied as compatibilizer in POM/PUR-T, the best toughing effect was achieved, and when ionomers such as EMA-Zn served as compatibilizer, there would be eminent effect.

KEYWORDS POM, blends, toughening

欢迎订阅 2007 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

凡漏订《工程塑料应用》和《化学分析计量》的读者,均可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2007 年定价 10.0 元/期,全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2007 年定价 10.0 元/期,全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2006 年底共 34 卷 206 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2006 年底共 15 卷 53 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编:250031 传真:(0531) 85947355 85878224
电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名:中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行:济南市工商银行经十一路支行
帐 号:1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993,1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	10	120	132(两本)
合计	176		700(优惠)	700(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	114
2007	6	10	60	
合计	59		300(优惠)	300(优惠)