

聚乙二醇对聚甲醛的增韧探讨

薛军亮 (开滦能源化工股份有限公司, 河北 唐山 063018)

摘要: 本文以聚乙二醇为添加成分, 以聚甲醛为原材料, 研究聚甲醛的增韧方法, 在聚甲醛中添加一定含量的聚乙二醇, 借助混合、搅拌等方法, 获取共混物, 优化聚甲醛性能, 使其具有较高的韧性。经发现: 添加聚乙二醇时, 质量比取 1, 7.5%, 所得混合物具有更优异的力学性能, 此时断裂伸长比例介于 50% 与 165% 之间, 冲击强度有所增强, 提升 $26.5 \pm 15.5\%$ 。

关键词: 聚甲醛; 显微镜; 样品

0 引言

聚甲醛成分, 是聚合物的一种类型, 含有热塑结晶, 具有较优的力学性能, 整体抗腐蚀性、抗磨性均较强, 以较高的结晶比例、较大密度成分优势, 在多个行业中获得广泛应用。聚甲醛含有相对完整的分子结构, 结构中侧链较少, 近乎为零, 表现出较强的结晶能力, 汇聚而成的球晶规格较大, 整体结构相对完整。在外力冲击作用下, 材料含有多种应力集中点, 形成损坏现象。

1 聚甲醛概述

1.1 性能

聚甲醛化学组成中未设支链, 具有较高结晶、机械等性能, 可在 $-40, 100^{\circ}\text{C}$ 环境中有效使用, 能够抵消多次冲击作用, 整体化学强度优异, 在各类热塑树脂中, 抗疲劳、蠕变性等性能较为优异。

1.2 增韧研究现状

1.2.1 TPU 与 SEBS 的使用

以 TPU 为改性材料时, 获得了 M-T 共混物, 当 TPU 添加量为 40% 时, M-T 共混物抗冲击性能达到 26kJ/m^2 , 再添加浓度为 5% 的 SEBS, 提升 TPU 的相容效果, 此时 M-T 共混物抗冲击性能可增加至 50kJ/m^2 , 表现出“超韧”性能。SEBS 表现出超强的相容性, 能够促使 M-T 相互融合, 形成酯键, 增强 M-T 的相容程度, 达到增韧目标。

1.2.2 阻燃成分使用

在研究中, 在 TPU 弹性结构中, 增加一定量阻燃剂, 对聚甲醛形成阻燃包覆, 借助阻燃成分, 改善聚甲醛性能。如果在聚甲醛中添加的阻燃成分占比为 35%, 聚甲醛整体结构的阻燃性能会提升至 28%, 抗冲击能力会增加至 60kJ/m^2 , 表现出较强的韧性。

1.2.3 复合材料使用

在 TPU 表层使用碳酸钙, 与聚甲醛形成三种成分的复合结构, 研究 TPU 含量逐步升高时, 韧性增强的过程。此种韧性转变, 依赖于碳酸钙占比。可借助碳酸钙成分, 增强聚甲醛韧性。

1.2.4 增溶剂使用

在 TPU 增韧中, 使用了增溶剂。在聚甲醛结构中添加 0.5% 增溶剂, 冲击强度会高出一倍, 约为 40kJ/m^2 。

2 聚乙二醇的使用必要性

聚乙二醇是一种聚合物, 具有水溶性, 表现出无毒、相容性极强、润滑性优异等优势, 在医学、造纸等多个领域获得广泛应用。此成分表现出一定结晶能力, 分子间存在氢键作用, 球晶间表现出较高的相互作用力。为此, 固体树脂表现出较强韧性、优异热加工性。在实践中发现: 在聚甲醛中, 添加一定数量的聚乙二醇, 两个成分可以相容。因此, 以聚乙二醇为视角, 研究共混物性能, 尝试改变聚甲醛的易损问题。

3 增韧过程

3.1 增韧研究的准备材料

①聚甲醛: MC90, 由国能单位供应; ②聚乙二醇, 由生化单位提供; ③实验仪器: 精密混炼设备, 用于混合成分; 成形仪, 用于共混物成形; 拉伸测试设备, 用于性能检测; 显微镜, 用于观察实验现象; 冲击测试设备, 产自台湾; 机械分析仪, 产自美国。

3.2 增韧研究的样品处理

假设聚甲醛为 M, 聚乙二醇为 G。在制备 M-G 共混物时, 将 M、G 分别放置干燥箱中处理, 经过 12h, 取出样品。M、G 样品质量合计 60g, G 质量占比: $G1=1\%$ 、 $G2=5\%$ 、 $G3=7.5\%$ 、 $G4=10\%$, 将四组 G 加入四份 M 中, 混合后放置混炼设备, 温度条件设计为 190°C , 转速设为 20 转/min, 预处理 2min, 在 50 转/min 时, 混合处理 5min。生产所得样品: M-G=1%, M-G=5%, M-G=7.5%, M-G=10%。处理混合小样时, 采取切块形式, 让样品放置成形仪中, 生产出多个样条: 5 组圆柱形样条, 高 20mm、直径 3.95mm; 5 组方形样条, 长 100mm、宽 8mm、高 4mm。将两种样条放置干燥箱中, 处理 8h, 消除样条集中应力, 开展性能测试。

3.3 力学性能检测方法

①在材料性能检测程序中, 设定 25°C , 测定圆柱形样条性能, 设计拉伸速率 $=5\text{mm/min}$, 能够获得材料力学性能变化图; ②检测方形样条时, 温度设为 25°C , 对其进行冲击检测, 冲击摆锤作用设为 2J, 能够获取在冲击作用的材料断裂情况。

3.4 DMA 检测方法

使用热机械检测程序, 分别检测 M、M-G, 获取聚

甲醛单体、共混物的转变温度 T 。设计检测温度 100, 150℃, 使用材料拉伸方式, 温度升高速率设定: 3℃/min, 频率值为 5Hz, 以 $\tan \delta$ 最高值, 设定成试样 T 。

3.5 SEM 检测方法

在液氮中混合样品, 淬断时可获得断面层, 在喷金处理中, 使用显微镜获取样品状态。SEM 电压参数取 5kV, 运行间距设计为 4mm。

3.6 检测发现

3.6.1 冲击强度分析

M 与 P-M 的检测结果如表 1 所示。

表 1 M 与 P-M 的检测结果

试样	转变温度 $T/^\circ\text{C}$
M (聚甲醇)	-63.1
M-G=1%	-62.5
M-G=5%	-61.2
M-G=7.5%	-60.8
M-G=10%	-59.7

由表 1 可知: G 添加量不多时, 可显著提升 M 的断裂伸长比例, 当 G 添加比例达到 5% 时, 试样断裂伸长比例增长至 166.8%, 相比 M 伸长比例 62.9% 高出 1.65 倍。然而, 在 G 继续加量时, 伸长比例出现下滑。当 G 添加量为 10% 时, 整体伸长比例下降较为显著, 甚至会低于未加 G 时的伸长比例。在冲击检测中可知: 在添加 G 后, 显著提升试样冲击强度; M-G=5% 时, 获得了冲击强度的最大值。

3.6.2 相容性分析

为获取 M-G 相容性特点, 开展了动态力学研究。DMA 曲线现象为: ①纯 M 在 $t_1=-100^\circ\text{C}$ 时, $\tan \delta=0.06$; $t_2=-50^\circ\text{C}$, $\tan \delta=0.10$; $t_3=0^\circ\text{C}$, $\tan \delta=0.04$; $t_4=50^\circ\text{C}$, $\tan \delta=0.28$; $t_5=100^\circ\text{C}$, $\tan \delta=0.06$; $t_6=150^\circ\text{C}$, $\tan \delta=0.06$; ② M-G=1%, t_1 时 $\tan \delta=0.58$, t_2 时 $\tan \delta=0.04$, t_3 时 $\tan \delta=0.03$, t_4 时 $\tan \delta=0.03$, t_5 时 $\tan \delta=0.06$, $t_6=0.08$; ③ M-G=5%, t_1 时 $\tan \delta=0.58$, t_2 时 $\tan \delta=0.04$, t_3 时 $\tan \delta=0.038$, t_4 时 $\tan \delta=0.036$, t_5 时 $\tan \delta=0.065$, $t_6\tan \delta=0.078$; ④ M-G=7.5%, t_1 时 $\tan \delta=0.56$, t_2 时 $\tan \delta=0.04$, t_3 时 $\tan \delta=0.035$, t_4 时 $\tan \delta=0.035$, t_5 时 $\tan \delta=0.062$, $t_6\tan \delta=0.08$; ⑤ M-G=10%, t_1 时 $\tan \delta=0.5$, t_2 时 $\tan \delta=0.04$, t_3 时 $\tan \delta=0.02$, t_4 时 $\tan \delta=0.058$, t_5 时 $\tan \delta=0.06$, $t_6=0.65$ 。

纯 M 与 M-G 的试样温度: 纯 M 性能转化温度 L 为 -63.1°C , M-G=1% 时 L 为 -62.7°C , M-G=5% 时 L 为 -61.3°C , M-G=7.5% 时 L 为 -60.4°C , M-G=10% 时 L 为 -59.8°C 。结合 DMA 曲线现象可知: 纯 G 的 L 约为 -50°C , M-G 共混物含有单一 L 时, 证明 M 与 G 的相容性较强; 在 M-G 时, G 成分增加时, 共混物的 L 趋近于 G 的 L 。

为验证 M 与 G 之间的相容性, 将 M-G 放置于液氮中, 进行淬断处理。处理后, 运行显微镜, 获取断面现象,

观察共混物的微观现象。具体现象为: G 的成分颗粒, 混合于 M 后, 整体分布具有均匀性, 并无集中团聚问题; 在 G 含量增加时, G 会在 M 中形成多个大规格“岛”。

为获取更为清晰的电镜结果, 淬断处理 M-G 试样, 在 G 中添加乙醇, 对其进行刻蚀, 获取显微镜中 G 的特点。具体现象为: G 与 M 的颗粒, 分布界限表现出模糊性, 说明 M 与 G 处于相容状态; M-G=1% 时, 共混物结构中 G 规格 k 约为 100nm; M-G=5% 时, 共混物结构中含有的 G 规格有所增加, 表现出近圆形, 具体为细长小米状, G 米状长为 $1\mu\text{m}$, 宽为 $0.5\mu\text{m}$, 整体颗粒规格具有均匀性; M-G=7.5%, 共混物含有的 G 结构趋近于圆形, 再次增加 G 分布规格, 大小为 1, $2\mu\text{m}$, 分布均衡性有所降低; M-G=10% 时, 共混物 G 规格会再次升高, 均衡性再次降低, 颗粒大小为 1, $4\mu\text{m}$ 。

3.7 性能分析

3.7.1 M-G=1%

M-G=1% 时, 获得的共混样条, 依据标准要求, 开展韧性测试。在添加 G 时, 使 M-G=5%, 共混物抗冲击能力为 $5.8\text{kJ}/\text{m}^2$, 断裂伸长比例约为 40%, 抗拉伸强度约为 63MPa, 抗拉伸弹性为 2575MPa。由此说明: M-G=1% 时, 对聚甲醛的增韧效果并不明显, 并未切实达到增韧目标。

M-G=1% 时, 晶核数量有所增加, 球晶规格变小。在 DSC 分析时, M-G=1% 对甲醛增韧效果, 并无显著成效。在力学分析时, M-G=1% 并不能发挥显著的诱导结晶功能, 难以切实改变聚甲醛结晶的初期、最高各项温度。当 M-G=1% 与其他成分相比时, 比如碳酸钙、硅藻等, M-G=1% 表现出较高的相容性, 能够提升分子式交缠效果。

3.7.2 M-G=5%

M-G=5% 时, 使用显微镜可知: 试样结晶数量有所增加, 球晶规格更小。在 M-G=5% 作用下, 晶核数量增加、球晶规格显著缩小。相比 M-G=1%, 具有较强的增韧优势。在 M-G=5% 共混试样中, 相比 M-G=1%, 聚甲醛试样抗断性约为 70%, 抗冲击能力高出 $300\text{kJ}/\text{m}^2$, 弹性模量高出 200MPa, 抗拉伸高出 300MPa。由此说明: M-G=5% 方案, 在抗拉伸、抗断性等方面, 均有增强。

3.7.3 M-G=7.5%

在 M-G=7.5% 时, 共混物初期、最高值的温度有所提升, 温度初期温度为 2.6°C , 最高值为 3.1°C 。由此说明: M-G=7.5%, 能够提升聚甲醛的结晶效率。M-G=7.5%, 样品结晶个数显著增多, 球晶规格有所变小, 形成的晶体表现出密集性。此种增韧方案, 具有更强的球晶规格变小能力。在查看偏光图片时, M-G=7.5% 相比 M-G=1%, 更具球晶细化能力, 显著增加了晶核个数, 相比 M-G=5% 略少。M-G=7.5% 共聚物的抗断裂约为 40%, 抗拉伸、抗冲击各项能力均有增强, 相比

M-G=1%，模量增加 60MPa。

3.7.4 M-G=10%

M-G=10% 时，使用显微镜可知：试样结晶数量有所增加，球晶规格不大。在 M-G=10% 作用下，晶核数量增加、球晶规格相应减少。相比 M-G=1%，具有较强的增韧优势。在 M-G=10% 共混试样中，相比 M-G=1%，聚甲醛试样抗断性约为 40%，抗冲击能力增加 0.2kJ/m²，弹性模量增加 50MPa，抗拉伸能力增长 0.9MPa。由此说明：M-G=10% 方案，在抗拉伸、抗断性等方面，略有增强。

4 后续 M-G 增韧研究建议

4.1 合理添加各类溶剂

①在聚乙二醇增韧研究时，明确 M-G=5% 时，增韧效果最佳。在此基础上，参照 TPU 的增韧研究方法，向 M-G 共混物中，添加相容剂 SEBS，查看 M-G=5%、M-G=7.5%、M-G=10% 时，使用相容剂的情况，判断相容剂的积极作用。如果相容剂能够缓解 G 含量增加时形成颗粒汇聚问题，使其表现出更优异的相容效果，可获取新的增韧方法，达到增韧目标；②在 M-G 共混物表层，添加阻燃剂，对共混物形成阻燃包覆，积极发挥 G 的改性优势，使聚甲醛获得更高韧性；③复合材料融合。在 M-G 共混物中添加碳酸钙，形成复合结构，缓解 G 成分增加时韧性下降问题，研究 G、M、碳酸钙之间的最佳配比。比如设定 M-G=5%、10%、15%、20%，从 1%、5%、10% 等角度添加碳酸钙，获取增韧效果最佳的配比方案；④增溶剂添加。增溶剂浓度，可设成 0.1%、0.3%、0.5%、0.7% 四组，M-G 方案可取值 5%、15%、25%，研究增溶剂对于聚甲醛增韧的助力效果，以发挥 G 成分添加的积极作用。

4.2 开展多种增韧研究

4.2.1 碳酸钙用量分析

以改变温度、使用碳酸钙为视角，开展增韧研究。在 M-G=5% 中添加碳酸钙时，可增强共聚物整体的增韧能力，使共聚物具有更高的抗冲击性能，降低热变温度，增强分子刚性，减少材料成本。在实验中使用活性碳酸钙，对 M-G 开展性能分析。添加部分碳酸钙时，聚甲醛整体韧性有所提升。在外界作用时，会发生结构变形，生成较多数量的银纹，显著强化 M-G 共聚物韧性。增韧效果：当活性炭添加量为 0 时，M-G 抗冲击性能为 158J/m；当活性炭添加量为 1 份时，M-G 抗冲击性能为 159J/m；当活性炭添加量为 3 份时，M-G 抗冲击性能达到最大值，即 162J/m。在添加量再增加时，M-G 韧性有所下降。证明：活性炭用于 M-G 增韧中，3 份活性炭最优。

4.2.2 低温冲击改性

当 M-G=5% 时，抗冲击性能最高，在常温条件下，抗冲击达到 186J/m，低温环境中，抗冲击性能降至 136J/m。

为有效增强聚甲醛的低温韧性，使用低温改性剂，加强共聚物改性。方案为：M100 份、G25 份，改性剂 10 份，进行增韧研究。

表 2 低温改性剂对 M-G 的增韧对比

类别	条件	单位	用料	M 性能	增韧效果	增幅 %
抗冲击	23℃, 24h	J/m	60	100	192	92
抗低温	-18℃, 2h	J/m	37	66	173	162
熔融能力	190℃, 5kg	g/10min	22.5	9.1	18.9	108

如表 2 可知：使用低温改性剂后，与纯 M 性能相比，在抗冲击、抗低温两方面均有增强，抗冲击增加 92J/m，增韧涨幅为 92%，抗低温增加 107J/m，增韧涨幅为 162%，熔融能力增加 9.8g/10min，增韧涨幅为 108。

4.2.3 研究发现

针对聚甲醛韧性问题，给出增韧方法，借助试验形式，可获取最优的增韧方案。在研究中，聚乙二醇单独使用时，M-G=5% 的配比，增加聚甲醛的韧性最优。在联合其他成分使用时，可依据聚甲醛的具体表现，比如在低温中的抗冲击能力欠佳问题，使用低温改性剂，进行联合增韧，以此综合强化聚甲醛性能。为此，在后续研究聚乙二醇的增韧过程中，可在高温、强腐蚀、含水性较高等多种环境中，逐一测定聚甲醛韧性，结合聚甲醛材料的实际使用需求，比如军工炮弹，对耐高温的需求；在工厂时，对耐腐蚀性的需求等，逐一开发出具有适应性的共聚方案，发挥聚乙二醇的增韧优势，全面开启新型聚甲醛的生产体系，助力聚甲醛性能逐步提升。研究人员，可结合聚乙二醇的实际性能，探索与其联合增韧的最佳方案，保证增韧质量。

5 结论

综上，使用多种比例的聚乙二醇，将其分别添加在聚甲醛中，获取各类共混物，以此研究聚乙二醇成分含量的作用，分析共混物的韧性。经研究发现：较低含量的聚乙二醇，即 G=[1,7.5]% 时，能够显著增强聚甲醛的韧性，其中 G=5% 时增韧效果最佳，可达到改性目标。

参考文献：

- [1] 杨金兴, 王华伟. 增韧聚甲醛树脂的开发 [J]. 天津化工, 2021, 35(03): 56-58.
- [2] 谢云峰, 殷利敬. 高韧耐候改性聚甲醛性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(04): 119-122.
- [3] 张彩霞, 金政伟. IC-TPU 对聚甲醛的改性研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2021, 50(01): 14-16.
- [4] 张彩霞, 何艳. 聚乙二醇对聚甲醛的增韧研究 [J]. 塑料工业, 2020, 48(S1): 79-81.
- [5] 李颖悟, 江依红. 聚氨酯增韧聚甲醛的研究 [J]. 河南化工, 2019, 36(12): 16-18.

作者简介：

薛军亮 (1983-)，男，汉族，陕西蒲城人，本科，工程师，研究方向：聚甲醛合成工艺，聚甲醛改性。