

树脂改性
与合金

聚氨酯增韧聚甲醛的研究*

任显诚¹, 张勤英¹, 杨德文²

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065; 2. 江汉油田沙市钢管厂, 湖北 荆州 434001)

摘要: 采用机械共混的方法, 制备了聚甲醛 (POM) / 热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 复合材料; 研究了缺口曲率半径对纯 POM 以及 TPU 增韧体系冲击韧性的影响; 并对其形态结构进行了测试分析。结果表明, 纯 POM 的冲击韧性受缺口尖锐程度影响大, TPU 能减小 POM 结晶度, 缩小球晶尺寸, 显著降低 POM 的缺口敏感性; POM/TPU 形成双连续结构时成为超韧体系。

关键词: POM; TPU; 增韧; 复合材料

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-5770(2004)06-0014-03

Study on Toughening of POM by TPU Elastomer

REN Xian-cheng¹, ZHANG Qing-ying¹, YANG De-wen²

(1. Dept. of Polymer Material Sci and Eng, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Shashi Steel Tube Factory, Jiangnan Oil Field, Jingzhou 434001, China)

Abstract: Polyacetal (POM) / thermoplastics polyurethane elastomer (TPU) blend was prepared by mechanical blending. The effect of the radius of the curvature on the impact toughness of POM and the toughened TPU blend was studied. The morphology of the POM/TPU blends was tested and analyzed. The results showed that the Izod impact toughness of POM depended greatly on the sharp degree of the sample notch. TPU could decrease the relative crystallinity of POM, minimize the spherulite size and decrease the sensitivity to the sample notch. But only when the TPU phase forms interconnected networks could super toughness be attained.

Key words: POM; TPU; Toughening; Blend

由于聚甲醛 (POM) 结晶度高, 极易形成大的球晶结构, 造成 POM 树脂缺口敏感性大, 往往以脆性方式遭到破坏; 极大的限制了 POM 树脂的发展和应用。对 POM 的增韧改性研究工作报导较多^[1-9]。本文加工了一系列倒角曲率半径不同的样刀来机械加工试样缺口, 以便更准确地研究 POM 的增韧规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

共聚甲醛 (POM): M90, 云南云天化公司; TPU: JZ-85, 天津市聚氨酯制品厂。

1.2 制备工艺

将 POM 和 TPU 及其它组分按不同比例混合均匀, 用双螺杆挤出机挤出造粒, 并在注塑机上制成冲击和拉伸试样。

1.3 结构与性能测试

力学性能: 按 ASTM 标准测试。

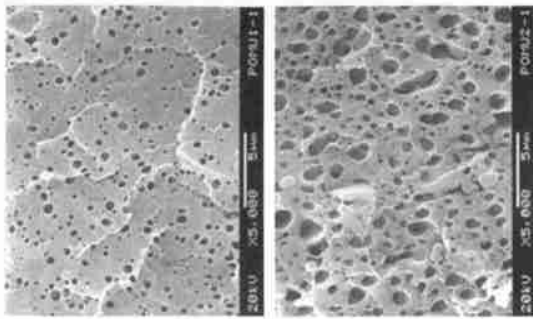
差热分析 (DSC): 使用 DSC-7 型量热仪; 偏光显微镜观察: 在德国 LEITZ 公司 DIALAN 型光学显微镜上进行, 试样低温脆断后, 断面经二甲基甲酰胺 (DMF) 刻蚀, 用日本电子公司 (JEOL) JEM-100CX 型电子显微镜拍摄扫描电镜照片。

2 结果与讨论

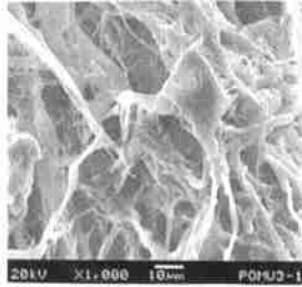
2.1 POM/TPU 共混的形态分析

图 1 是 POM/TPU 合金不同配比下的扫描电镜图。从图 1 可看出, 在 TPU 质量分数为 10% 时, TPU 在 POM 连续相中, 呈均匀的小颗粒状分散; 当 TPU 质量分数为 30% 时, 分散仍较为均匀, 但 TPU 平均粒径比质量分数为 10% 时, 已明显增大, 有较多大颗粒; 当 TPU 质量分数达到 50% 时, POM/TPU 共混体系转变为双连续相, 整个体系呈网络状结构, 未出现两相分离的状态。说明 TPU 在 POM 中能够得到较好的分散效果, 这对 TPU 能够增韧 POM 起到重要作用。

* 作者简介: 任显成, 男, 1972 年生, 工学硕士, 主要从事高分子材料改性, 工程塑料合金方面的研究。xianren@hotmail.com



a - POM/TPU 质量比 90/10 b - POM/TPU 质量比 70/30



c - POM/TPU 质量比 50/50

图 1 POM 和 POM/TPU 共混物脆断扫描电镜照片

Fig 1 SEM photographs of fracture surfaces of POM/TPU blends

2.1 POM/TPU 共混体系力学性能

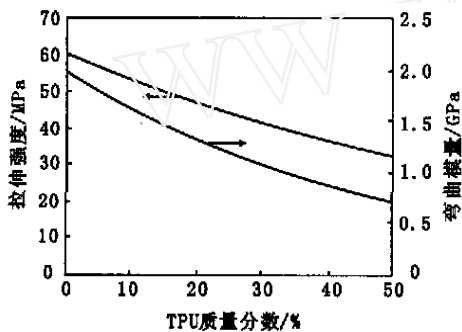


图 2 TPU 质量分数对 POM/TPU 体系性能的影响

Fig 2 Effect of TPU mass fraction on property of POM/TPU blends

图 2 是加入 TPU 后的拉伸强度和弯曲强度的变化。由图 2 可看出，随着弹性体用量增加，共混体系的拉伸强度和弯曲强度均逐渐下降。

表 1 是加入热塑性聚氨酯弹性体后的悬臂梁缺口冲击强度的变化。从表 1 看出，TPU 的加入提高了体系的冲击强度。在 TPU 质量分数为 0~30% 时，POM 复合材料的缺口敏感度高，甚至在 ASTM 标准所允许的缺口曲率半径范围内 (0.25 mm ± 0.05 mm) 的机械加工样条，其悬臂梁冲击强度值也能差异 20%~30%。因此，在研究 POM 及其共混复合体系的抗冲击行为时，应注意需在同一缺口曲率半径条件下，进行比较才有实际意义。从以上几种增韧体系来看，带有最尖锐缺口样条的冲击强度值几乎都只有带有最钝缺口样条的冲击强度值的 50% 左右；而当 TPU 质量

分数达到 50% 时，所有试样均未能冲断，即成为超韧材料。

表 1 TPU 质量分数对 POM/TPU 体系悬臂梁缺口冲击强度的影响¹⁾

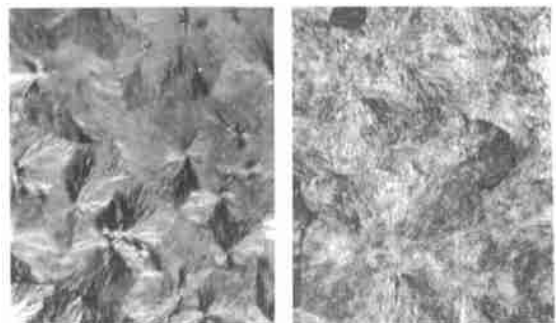
Tab 1 Effect of TPU mass fraction on notched Izod impact strength of POM/TPU blends

缺口曲率半径/mm	TPU 质量分数/ %				
	0	10	20	30	50
0.15	4.73	5.15	7.05	9.62	NB
0.20	4.82	6.05	8.56	12.0	NB
0.25	5.55	7.10	9.85	13.2	NB
0.30	5.81	7.86	10.2	14.9	NB
0.35	9.19	10.5	14.1	19.2	NB

注：1) 冲击强度单位 kJ/m²；NB 表示试样冲击时不断裂。

对于纯 POM 和低 TPU 质量分数体系，TPU 以分散相粒子存在于 POM 中。当受到冲击作用时，锐利的缺口产生的裂纹生长迅速，容易直接从 POM 大球晶晶粒之间穿过，使材料脆性破坏，即使裂纹发展过程中遇到一些 TPU 弹性粒子，吸收的能量也有限；因而韧性提高幅度并不大，而钝缺口产生的裂纹更容易从球晶内部穿过。由于晶粒吸收了一定的冲击能量，因而冲击强度较高。当 TPU 质量分数达到 50% 时，POM/TPU 合金的亚微相态呈现双连续相，如图 1 所示。其中 TPU 沿流动方向形成带状连续相，在样品受到冲击时，无论锐利的缺口还是钝缺口产生的裂纹都会止于这一“橡胶带”，从而耗散冲击能，因此缺口敏感度降低。

2.2 POM 和 POM/TPU 合金的结晶形态



a - 纯 POM b - POM/TPU 质量比 90/10



c - POM/TPU 质量比 70/30

图 3 POM 和 POM/TPU 共混物的偏光显微照片

Fig 3 HLM micrographs of POM and POM/TPU blends

图3显示了纯POM和POM/TPU合金的结晶形态照片。从图3中同样可以发现,纯POM晶体结构为大的放射状球晶,这些大球晶存在于POM制品中,尤其存在于缺口附近的球晶成为制品受力时的应力集中点,导致POM缺口冲击强度很低。当TPU质量分数为10%时,球晶比纯POM晶粒稍大一些,说明少量的TPU促进了POM的结晶;从另一方面解释了为什么TPU在低质量分数时,对POM无增韧效果;而当TPU增加到30%时,可以看见晶粒变得细小,呈放射状的大球晶有所减少。研究表明,添加较高质量分数的TPU对POM结晶有阻碍作用,因此使得POM结晶度有所降低,这一点可以从下文中DSC差热分析结果得到验证。

2.3 DSC 差热分析

由DSC得到各样品的熔融热 H ,同纯POM的熔融热基准值 H_0 比较,可以由下式计算出样品的结晶度:

$$X_c = (H / H_0) \times 100\%$$

式中, H_0 为239 J/g,计算结果见表2。

表2 样品的结晶度比较

Tab 2 Crystallinity of samples

样品	$H/J \cdot g^{-1}$	$X_c/\%$
纯POM	31.25	4.6
POM/10%TPU	36.24	66.7
POM/50%TPU	14.72	51.5

由表2可看出,TPU质量分数很低时,对POM

的结晶有一定的诱导作用,结晶度明显增大;TPU质量分数较高时,抑制了POM结晶,结晶度变小。

3 结论

1) POM的抗冲击韧性随缺口尖锐程度的提高而显著下降。

2) TPU在POM中可以降低POM的结晶度,缩小球晶尺寸,降低POM的缺口敏感性,但少量的TPU反而增加了POM结晶度。

3) TPU在POM中分散及结合状况良好,但共混体系须在双连续相结构时才能达到超韧。

参 考 文 献

- 1 Flexman E A, Huang D D, Snyder H L. Polym Prepr, 1988, 29 (2): 189
- 2 刘伟利. 中国塑料, 1991, 5 (1): 74
- 3 邬素华, 文志红, 赵鸣山. 中国塑料, 1999, 13 (11): 39
- 4 Chang W Z J Appl Polym Sci, 1998, 36: 1685
- 5 黄秀云, 胡企中, 韦正等. 高分子材料科学与工程, 1990, (5): 28
- 6 温变英, 张学东, 李迎春等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (5): 133
- 7 于建, 王书武, 黄国锋等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (1): 109
- 8 汪晓东, 励杭泉. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (3): 29
- 9 徐卫兵, 朱士旺, 蔡琼英. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (6): 123

(本文于2004-02-24收到)

巴顿菲尔公司使小型注射成型机 满足高性能应用的需求

小型螺杆的更新: 凭借它的PLUS系列注射成型机(250和350 kN), 巴顿菲尔公司提供了一整套小型低成本的机械。由于它操作简便、占地面积小,因而这一机械系列在加工厂商中成为最为流行的产品。但是,小的占地面积也意味着塑化单元要采用小的尺寸。PLUS系列采用在Euromap尺寸中为50和25 mm的螺杆,另外还加上30 mm的螺杆用于350 kN机型。25 mm螺杆,例如,L/D比为14时,生产小型零部件已经足够了。但是,这些机型的机器也能用于需要较高塑化必的应用,或是用于加工高敏感度的塑料材料,条件是它们要配备其几何形状能适应这类应用的变化了的螺杆。

双螺线螺杆: 巴顿菲尔公司为这种类型的应用提出的解决方案是所谓的DOUBLEMELT螺杆。开发这一产品的目的是保证平稳的物料流,并防止熔体垫的波动。巴顿菲尔公司将几种特点组合起来实现了这一目的,几种特点联合作出的贡献达到了希望的结果。

因而,DOUBLEMELT螺杆设计为双螺线的,这也是直径大于80 mm的较大的螺杆的共同解决方案。理由是:螺杆螺距的增加,减少了在运输固体物料区段的压力,这又可以减少在压缩段物料的堵塞的危险。但是,较大的螺杆螺距又必须进一步进行某些几何调节,以改进熔融特性;与通常的螺杆相比,DOUBLEMELT螺杆减小了在加料段的螺线深度,以尽可能快地输送粒料与加热的机筒壁接触。这就将第一熔点移动到更接近塑化单元的入口,这样,尽管螺杆比较短,也能获得足够多的热量而使物料全部熔融(特别是部分晶体化的热塑材料)。并且,加料段的缩短有助于增加压缩段的长度。这样,螺杆总长度不变,因而不必对机器和机筒作任何修正。

广泛的进一步试验表明,与通常的螺杆相比,DOUBLEMELT螺杆对加料段温度的波动以及其他参数,诸如螺杆速度和背压的波动不太敏感,如同标准螺杆一样,DOUBLEMELT螺杆也有直径为18、22、25和30 mm的几种规格,并且是由巴顿菲尔公司作为PLUS系列注射成型机的额外的任选件而提供的。