

热塑性聚氨酯弹性体对聚甲醛结晶行为的影响*

刘鹏波, 徐 闻, 范 萍, 李 伟

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 采用示差扫描热分析(DSC)、偏光显微分析(PLM)及X射线衍射分析(XRD)等手段研究了热塑性聚氨酯弹性体(TPU)及增容剂Z对聚甲醛(POM)结晶行为的影响,结果表明,加入TPU及增容剂以后,POM的晶型保持不变,仍为六方晶系的结晶。随着TPU含量的增加,POM/TPU共混体系的球晶尺寸增大,熔点及结晶度降低;加入增容剂Z后,POM/TPU/Z体系的球晶尺寸变小,结晶度增大。

关键词: 聚甲醛; 热塑性聚氨酯弹性体; 结晶

中图分类号: TQ 326.51

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2005)03-0137-04

聚甲醛(POM)是一种具有优良综合性能的工程塑料,其原料价廉易得、加工成型方便,特别是它具有独特的力学性能、耐油性、耐化学性、低吸水性以及良好的热、电性能,因此常常被用来代替有色金属和合金,广泛应用于汽车、机械、电气、化工、仪表、农机等行业。目前在工程塑料行业中,POM的年产量仅次于尼龙和聚碳酸酯,成为当今五大工程塑料之一。

由于POM是一种无支链的线形聚合物,分子链结构简单规整,在成型加工过程中极易结晶,生成尺寸较大的球晶,因此POM的缺口敏感性很大,缺口冲击强度低,这与其优良的综合性能极不相匹配,大大限制了聚甲醛的使用范围,有必要对其进行增韧改性。

目前POM的增韧改性主要采用共混改性的方法,通过向POM中加入热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、乙丙橡胶、聚酰胺、聚醚、聚酯或丁腈橡胶等来达到增韧改性的目的。由于聚甲醛自身结构上的特点,与其它聚合物相容性很差,增韧改性较困难。用共混法制成的大多数聚甲醛合金的冲击强度都不超过 $100\text{J}/\text{m}^2$,增韧效果不显著;有些合金尽管有较好的增韧效果,也往往因其材料成本过高或加工过程复杂等原因不能在实际中使用。到目前为止,唯一工业化的

POM增韧合金是由DuPont公司1983年开发的POM/TPU合金,是采用机械共混和接枝共聚的方法制成的,其缺口冲击强度达到 $906\text{J}/\text{m}^2$,比纯聚甲醛树脂高17倍^[1]。

本文选用TPU作为POM的增韧改性剂,研究了TPU及增容剂对POM的结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

POM:M90粒料,云南云天化股份有限公司产品;TPU:市售;增容剂Z:市售。

1.2 样品制备

按配方称取POM、TPU和增容剂,将其均匀混合后用同向双螺杆挤出机(化工部晨光化工研究院机械研究所提供)进行共混,挤出机各段温度为 190 、 195 、 200 、 200 、 200 、 200 、 200 和 200 。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 偏光显微分析:将干燥过的粒料热压成薄膜,立即放置于烘箱中在 150 结晶1h。在COIC型偏光显微镜(重庆光学仪器厂产品)上观察球晶的形态并拍照,放大倍数为400倍。

1.3.2 DSC分析:采用Dupont 2100型热分

* 收稿日期:2004-10-20;修订日期:2005-02-21

基金项目:国家863计划项目(2002AA333070);云南省省院省校科技合作项目(2002ZABDA00A015)

作者简介:刘鹏波(1971-),男,博士

析仪,在氮气气氛下将试样以 10 /m in 的速率升温至 200 ,恒温 3 m in 后,以 10 /m in 的速率降温至 40 ,最后在氮气气氛下将试样以 10 /m in 的速率升温至 200 。

1 3 3 X 射线衍射分析:用飞利浦 3KW 型 X 射线衍射仪,采用 CuK α 辐射,管压 40 kV,管流 100 mA,狭缝 $D S 0 15$,扫描范围 $10^{\circ} \sim 60^{\circ}$;扫描速度 0.02 %/s,样品厚 4.2 mm。

Tab 1 DSC analysis of POM /TPU blend on exothermal and on endothermal process

Sample	Exothermal process		Endothermal process		
	Crystallizing temp. ()	ΔH (J/g)	Melt point ()	ΔH (J/g)	X_c (%)
POM	143.8	- 154	168.2	167.5	67.5
POM /TPU (90/10)	143.1	- 154	167.6	162.8	65.6
POM /TPU (80/20)	143.1	- 148	166.4	159.8	64.4
POM /TPU /Z(80/20/6)	143.7	- 155	166.7	164.8	66.5

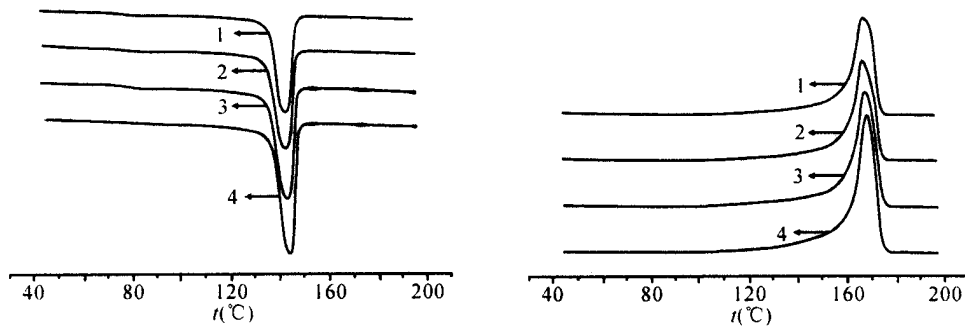


Fig 1 The DSC curves of POM /TPU blend

1: POM /TPU /Z(80/20/6); 2: POM /TPU (80/20); 3: POM /TPU (90/10); 4: POM.

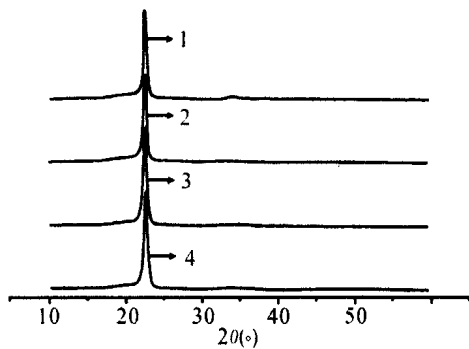


Fig 2 WAXD diagrams of POM /TPU blends

1: POM /TPU /Z(80/20/6); 2: POM /TPU (80/20); 3: POM /TPU (90/10); 4: POM.

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

根据熔融热焓,可以求得 POM 的结晶度 X_c :

$$X_c = \Delta H / \Delta H^0$$

式中: $\Delta H^0 = 248 \text{ J/g}^{[2]}$; ΔH —— 实验测得聚合物样品的热焓 (J/g)。

测试样品经过一次升温处理,目的是消除

材料的热历史,从而使几种材料在同一种热历史条件下进行比较。

由 Fig 1 和 Tab 1 可知,随着 TPU 含量的增加,共混物的结晶温度和热焓略有下降;随着 TPU 含量的增加,POM 的熔融热焓以及熔点逐渐降低,结晶度降低。加入增容剂 Z 后,POM /TPU /Z 体系的结晶温度和结晶热焓都提高;共混体系的熔融热焓以及熔点也提高。这可能是因为增容剂 Z 的加入起到了一定程度的成核作用。

2.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析的基本原理是当一束单色 X 射线入射到晶体时,由于晶体是由有规则排列的晶胞组成,这些有规则的原子之间距离与 X 射线波长有相同的数量级,故由不同原子散射的 X 射线相互干涉迭加,在某些特殊方向产生强 X 射线衍射,衍射方向与晶胞形状大小有关,衍射强度与原子在晶胞中排列方式有关。通过 X 射线衍射可以研究聚合物的结晶度、微晶尺寸及晶胞参数等。

由 X 射线衍射图谱 (Fig 2) 可知, POM 中加入 TPU 以及增容剂 Z 后, 共混体系的衍射峰位置与 POM 相同, 晶体的 B_{lagg} 衍射角 (2θ) 保持不变, 说明加入 TPU 以及 Z 以后, POM 的晶形保持不变。

2.3 偏光分析

偏光显微镜分析是利用球晶的双折射效应原理进行的, 它有一个起偏振镜和一个检偏振镜, 二者的偏振方向相互垂直, 此时对于各向同性样品呈现消光, 没有任何光线通过。若将球晶放入正交偏振下, 则出现双折射效应, 呈现特征的黑十字消光图案。

聚合物自熔体结晶过程中, 高分子链自身可形成晶核引发周围熔体结晶, 这就是所谓的均相成核, 这种成核方式通常生成晶核较少, 球

晶较大, 对聚合物力学性能有不良影响。

熔融的 POM 在冷却过程中通常生成球晶, 它是以核为起点的球型对称生长。POM 的偏光照片呈现明显的十字消光图案, 整个偏光图案由多个二维多边形所占据, 图形并不完整, 这主要是由于相邻生长的球晶在增长变大过程中相互碰撞而停止生长。球晶的形态取决于球晶的成核与生长过程, 球晶的大小取决于晶核生长速率与晶体生长速率之比^[3, 4]。

2.3.1 POM /TPU 共混体系的偏光显微分析: 如 Fig 3 所示, 随着 TPU 含量的增加, POM /TPU 共混体系的球晶尺寸逐渐变大。

2.3.2 POM /TPU /Z 共混体系的偏光显微分析: 如 Fig 4 所示, 加入增容剂 Z 后, POM /TPU /Z 体系的球晶尺寸变小。

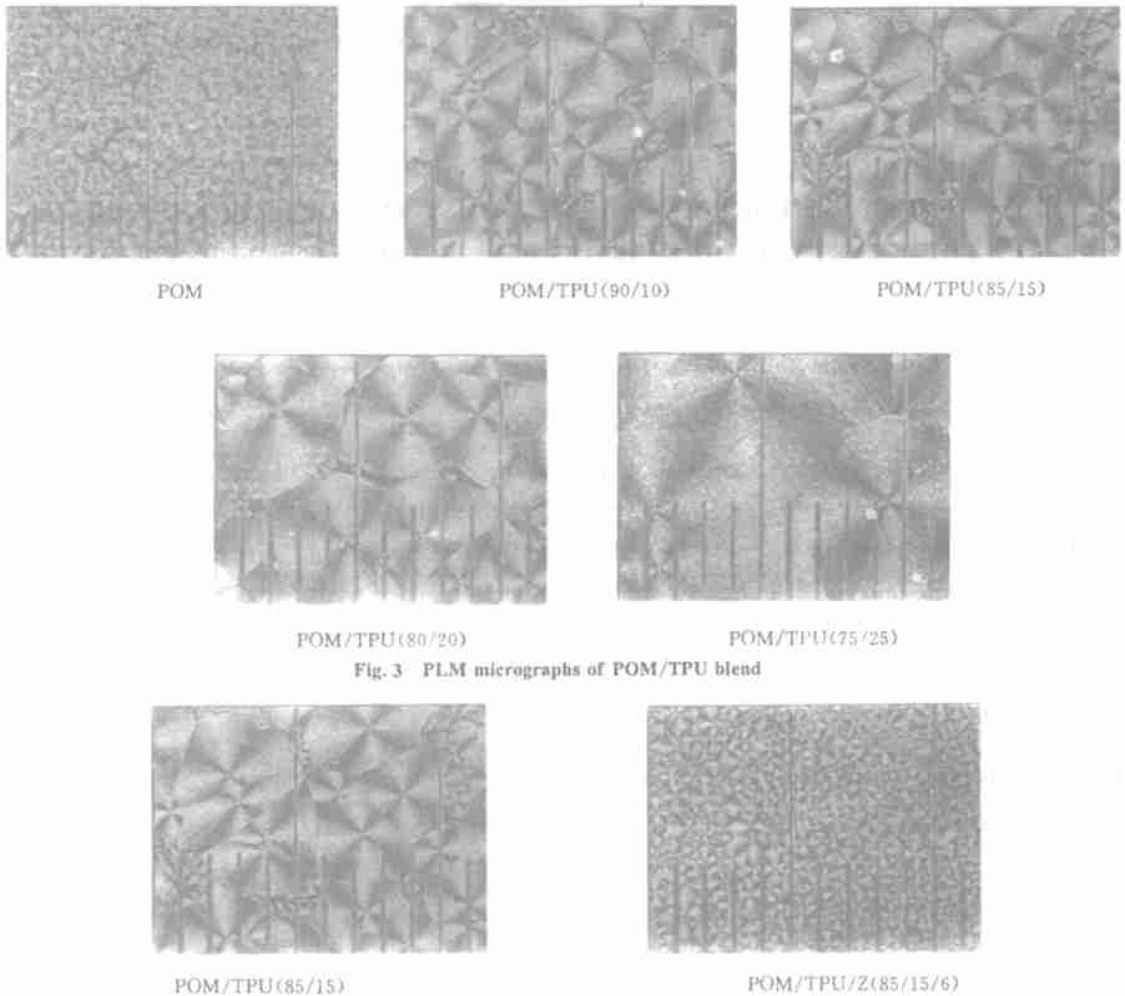
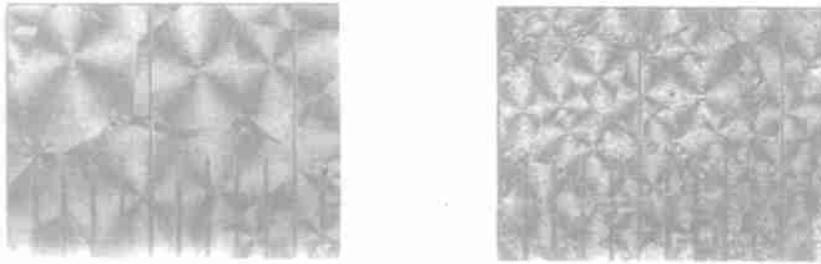


Fig. 3 PLM micrographs of POM/TPU blend



POM/TPU 1(80/20)

POM/TPU 1/Z(80/20/6)

Fig 4 PLM micrographs of POM/TPU/Z blend

3 结论

加入 TPU 及增容剂以后, POM 的晶型保持不变, 仍为六方晶系的结晶。随着 TPU 含量的增加, POM/TPU 共混体系的球晶尺寸增大, 熔点及结晶度逐渐降低。加入增容剂 Z 后, POM/TPU/Z 体系的球晶尺寸变小, 结晶度增大。

参考文献:

[1] Flexman E A, Huang D D, Snyder H L. J. Polym.

Perpr, 1988, 29 (2): 189~ 192

[2] 姚日生 (YAO Ri-sheng), 边侠玲 (BIAN Xia-ling). 高分子材料科学与工程 (Polymer Materials Science & Engineering), 1991, (1): 97~ 99

[3] 姚日生 (YAO Ri-sheng), 蔡琼英 (CAI Qiong-ying). 安徽化工 (Anhui Chemical Industry), 1992, (1): 4~ 7.

[4] 徐卫兵 (XU Wei-bing), 朱士旺 (ZHU Shi-wang). 塑料科技 (Plastic Science & Technology), 1995, (1): 7~ 10

THE EFFECT OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER ON THE CRYSTALLIZING BEHAVIOR OF POLYOXYMETHYLENE

LU Peng-bo, XU Wen, FAN Ping, LI Wei

(The State Key Lab of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: The effect of thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) on the crystallizing behavior of Polyoxymethylene (POM) was investigated by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC), Polarizing Microscope (PLM) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results show that the crystal type of POM is not changed when blended with TPU and compatibilizer Z. With the increase of TPU content in the blend, the spherulity size increases, while the crystallinity and melting point decrease. The spherulites become smaller and the crystallinity increases when compatibilizer Z is added into the blend.

Keywords: polyoxymethylene; TPU; crystallization