

注塑温度对 POM/TPU 共混物分散相及力学性能的影响^{*}

白时兵 王 琪^{**} 谢代义

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 研究了注塑温度对聚甲醛(POM)/热塑性聚氨酯弹性体(TPU)共混物形态结构和力学性能的影响.实验结果表明,注塑温度影响 POM 基体相与 TPU 分散相的粘度比,195℃时两者粘度相当,在剪切流动过程中,TPU 可在 POM 基体中形成条状分散相,可吸收较多的冲击能并阻止银纹的生长以及裂纹的产生,从而大幅度提高共混物的缺口冲击强度.

关键词 注塑, 聚甲醛, 热塑性聚氨酯弹性体, 分散相, 力学性能

聚甲醛(POM)具有优良的综合物理机械性能,是广泛应用的工程塑料,而聚甲醛缺口敏感性大,缺口冲击强度低,需要增韧改性,而聚甲醛是弱极性线型结晶聚合物,无侧基,与其它树脂或弹性体的相容性较差,难以增韧^[1~3].

共混是聚甲醛增韧改性常用的方法,利用共混改性聚甲醛的增韧剂多为弹性体或橡胶.其中较为有效的是热塑性聚氨酯弹性体(TPU)^[4].

国内外对 POM/TPU 共混体系进行了大量研究, Flexman 用“橡胶带”理论解释了 TPU 增韧聚甲醛的机理^[5,6]. Chiang 等认为 TPU 之所以能增韧聚甲醛是由于其中的 N—H 能与聚甲醛分子中的醚键形成氢键^[7,8]. Mehrabzadeh 等研究了热塑性聚氨酯弹性体对聚甲醛的增韧行为,发现二异氰酸酯(MDI)可以作为增容剂改善共混物的冲击性能^[9]. 温变英等在聚甲醛/热塑性聚氨酯弹性体共混体系中加入增容剂 G,材料缺口冲击强度是纯聚甲醛树脂的 10 倍^[10]. 高晓玲等研究了不同含量 TPU 对聚甲醛性能的影响,用逾渗理论解释了 TPU 增韧聚甲醛的行为^[11].

POM/TPU 共混物形态结构和力学性能也受加工条件的影响,但这方面的研究不多.本文拟通过改变加工条件,调控 POM/TPU 共混物的形态结构,提高其力学性能,研究了注塑温度对 POM 结晶结构、POM 与 TPU 的粘度比、POM/TPU 共混物形态结构及力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

POM,云天化公司产, M90. TPU,深圳鹏博盛公司产, ESA-480.

1.2 材料的制备与复合

将干燥后的 POM 与 TPU 按重量比 90:10 混合均匀,在双螺杆挤出机(成都晨光科强公司, SSJ-25/33 型)中共混挤出、造粒、干燥,于不同注塑温度下在注塑机(美国 TERROMATIK MILACRON 公司, K-TEC 40 型)上注塑样条.注塑温度见表 1.

Table 1 Different injection temperatures (°C)

Sample code	Temperature regions			
	First	Second	Third	Forth
A	170	175	175	173
B	170	185	185	183
C	170	195	195	193
D	170	205	205	203
E	170	215	215	213

1.3 测试及表征

1.3.1 力学性能测试 按国标 GB/T 1040-92,在美国 Instron 公司 Instron4302 拉伸试验机测试样品的拉伸性能;按国标 GB/T 1043-93 在深圳新三思公司 ZBC-4B 冲击试验机测试样品的简支梁缺口冲击性能.

1.3.2 DSC 测试 用德国 Netzsch 公司 DSC 204 差热扫描量热分析仪分析试样的结晶性能,

^{*} 2005-07-04 收稿, 2005-08-29 修稿; 国家高技术研究发展计划(863 计划, 项目号 2002AAA333070)和云天化集团公司资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: qiwang@scu.edu.cn

氮气气氛,样品升温速率为 10 K/min.

1.3.3 XRD 测试 用荷兰 Philips 公司 X'Pert X 射线衍射仪测定试样的结晶结构, CuK α 辐射源, Ni 滤波, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 测定波长 0.154 nm, 扫描范围 $2\theta = 10 \sim 50^\circ$, 扫描速度 0.06 ($^\circ$)/s.

1.3.4 SEM 分析 样品中 TPU 的分散相形态按注塑流动方向和流动的横截面观察, 样品经液氮冷冻后脆断, 断口经溶剂刻蚀处理后镀金, 冲击样品断口则直接喷金, 用日本 Hitachi 公司 LTDX-650 扫描电子显微镜在真空状态下观测.

1.3.5 高压毛细管流变分析 在德国 Gottfert 公司 Rheograph 2002 高压毛细管流变仪中在 175, 185, 190, 195, 205 $^\circ\text{C}$ 5 个温度分别测试 POM 和 TPU 在不同剪切速率下的粘度.

2 结果与讨论

2.1 注塑温度对 POM/TPU 共混物力学性能的影响

表 2 是不同注塑温度下 POM/TPU (90/10) 共混物的力学性能, 可以看出, 注塑温度显著影响 POM/TPU 共混物的缺口冲击强度, 随注塑温度的提高, 共混物的缺口冲击强度先增加后降低, 在 195 $^\circ\text{C}$ 出现最大值, 而拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量并无显著变化.

Table 2 The mechanical properties of POM/TPU blends at different injection temperatures

Injection temperature ($^\circ\text{C}$)	Notched impact strength (kJ/m^2)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)
175	9.5	42.9	77	2089
185	11.5	44.3	64	1963
195	19.1	44.3	72	2000
205	12.4	43.8	68	1985
215	9.7	44.1	73	1999

2.2 DSC 分析

图 1 是不同注塑温度下 POM/TPU 共混物的 DSC 曲线. 可知, 不同注塑温度下得到的共混物熔融焓和结晶焓基本相同, 说明 POM/TPU 共混物在所选择的加工区域内结晶度变化不大.

2.3 XRD 分析

图 2 是不同注塑温度下 POM/TPU 共混物的 XRD 曲线. 可见, 不同加工温度下制备的试样 XRD 曲线没有明显的变化, 说明注塑温度对共混物中聚甲醛的微晶尺寸、晶型和结晶度影响不大.

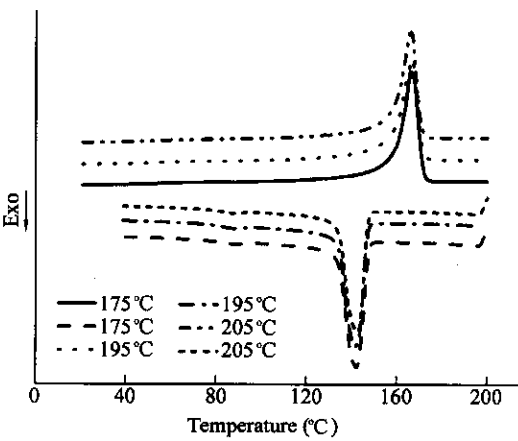


Fig. 1 The DSC curves of samples prepared at different injection temperatures

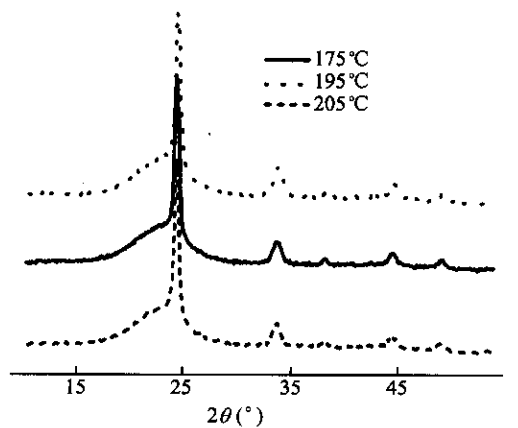


Fig. 2 The XRD curves of POM/TPU samples prepared at different injection temperatures

2.4 高压毛细管流变分析

由以上 DSC 和 XRD 分析可知, POM 结晶结构受选择的注塑温度影响不大, 因而不是影响其缺口冲击强度的主要因素. 我们进一步分析注塑温度对 POM 和 TPU 粘度比的影响.

图 3 是 POM 与 TPU 在不同剪切速率下粘度随温度的变化曲线. 可以看出, 随着温度升高和剪切速率增大, POM 和 TPU 的粘度都呈降低趋势, 但 TPU 的粘度下降的幅度更大, 说明 TPU 的粘度对温度和剪切敏感性更大. 图 4 是不同温度下 POM 与 TPU 的粘度比随剪切速率的变化曲线, 可知, 在同一剪切速率下, POM 与 TPU 的粘度比随温度升高而增大, 190 $^\circ\text{C}$ 附近时, POM 与 TPU 的粘度比约为 1, 低于该温度, POM 与 TPU 的粘度比小于 1, 高于此温度, POM 与 TPU 的粘度比大于 1.

因此我们认为, 调节加工过程的温度或剪切速率, 可改变 POM 和 TPU 的粘度比. 在注塑过程

中,共混物分散相粒径在注塑机模具内基本不变,此时的剪切速率约为 160 s^{-1} (由设备注塑设定参数所得),为一定值,调节注塑温度可改变共混物中 POM 和 TPU 的粘度比.195℃时注塑所得样品缺口冲击强度最大,此时 POM 与 TPU 的粘度比约为 1.

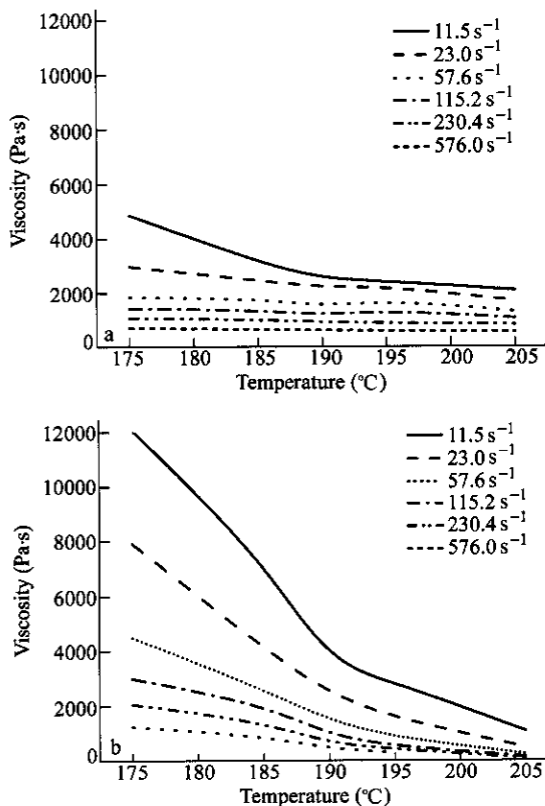


Fig.3 The change of viscosities of POM (a) and TPU (b) with temperature at different shear rates

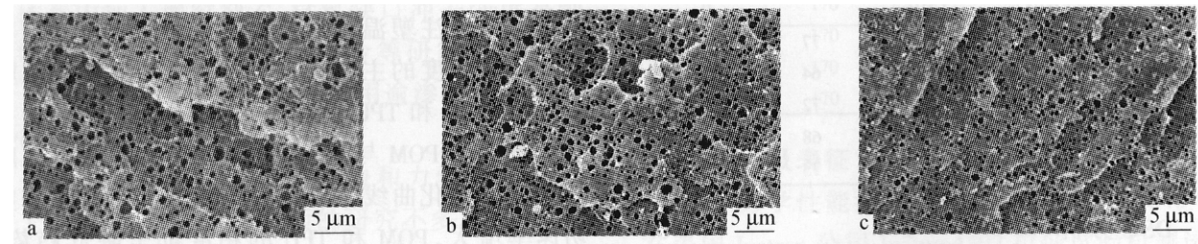


Fig.5 SEM photos of POM/TPU samples broken in liquid N_2 and eroded by N,N -dimethylformamide
a) 175℃; b) 195℃; c) 205℃

以看出,图 7(a)和(c)中 TPU 的分散相全部为球状分布,而图 7(b)中 TPU 分散相有很多椭球状或条状分布.我们认为这是由于不同注塑温度下 POM 与 TPU 的粘度比不同造成的.在较低温度下,POM 与 TPU 的粘度比小于 1,TPU 熔体粘度大于 POM 的熔体粘度,且具有较高的熔体强度,在

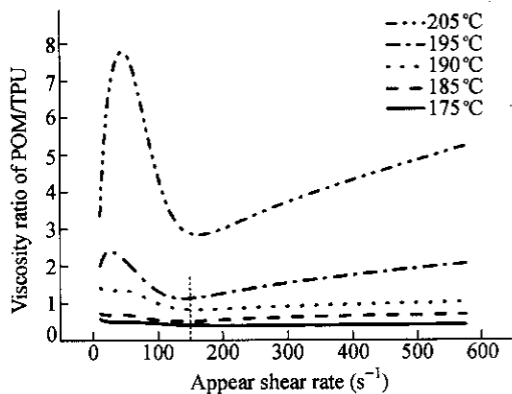


Fig.4 The change of viscosities ratios of POM/TPU with temperature at different shear rates

2.5 SEM 分析

图 5 是共混物试样在不同注塑温度下,沿注塑流动方向的横截面脆断,经 N,N -二甲基甲酰胺刻蚀 TPU 后得到的 SEM 图,在共混物中 POM 为基体相,TPU 为分散相,图中的孔洞为 TPU 分散相.图 6 分别是图 5 3 个 SEM 图 TPU 分散相粒径分布统计,其中图 5(a)的平均粒径为 $0.44\text{ }\mu\text{m}$,图(b)的平均粒径为 $0.40\text{ }\mu\text{m}$,图 5(c)的平均粒径为 $0.35\text{ }\mu\text{m}$.由图可知,在注塑流动的横截面上,TPU 为球状分布,且随注塑温度的提高,TPU 的平均粒径逐渐减小,粒径分布更窄.因此我们认为分散相粒径大小不是影响共混体系冲击性能的主要因素.

图 7 是试样在不同注塑温度下沿注塑流动方向脆断,经 N,N -二甲基甲酰胺刻蚀 TPU 后得到的 SEM 图,其中的孔洞和条状为 TPU 分散相.可

共混物熔体剪切流动过程中,TPU 熔体液滴不易发生形变,因此试样中 TPU 分散相呈较大球状分布;随着注塑温度升高,TPU 熔体粘度下降幅度较大,当粘度比等于 1 时,POM 与 TPU 具有相同的熔体粘度,在共混物熔体剪切流动过程中,TPU 熔体液滴发生形变,形成椭球状或条状分布的分散

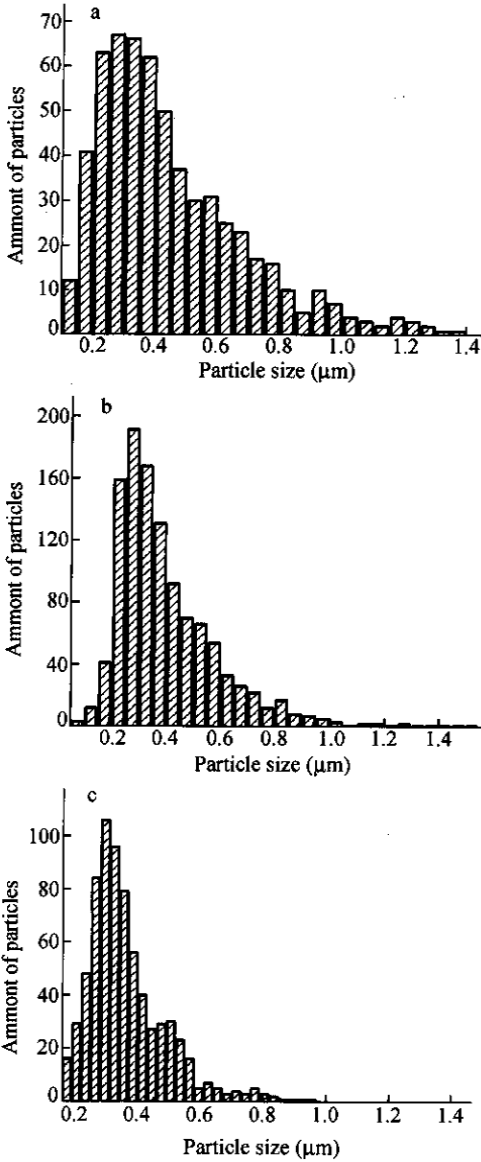


Fig. 6 The TPU particle distribution of SEM maps in Fig.5
a) 175 °C; b) 195 °C; c) 205 °C

相;注塑温度继续升高,POM 与 TPU 的粘度比进一步增大,TPU 液滴熔体强度较小,在共混物熔体剪切流动过程中,TPU 熔体液滴破裂,变成更小的 TPU 熔体液滴,呈现更小的球状分布.这种情况与前人报道的粘度比对 PP/PC、PP/PE、PP/EPDM 共混物形态结构影响相似^[12-15],如图 8 所示.

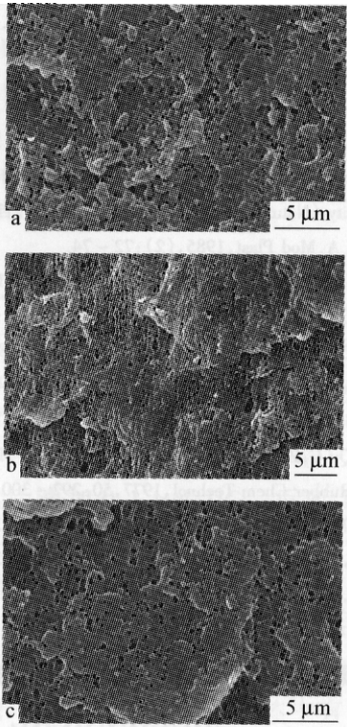


Fig. 7 SEM photos of POM/TPU samples broken in liquid N₂ and eroded by N,N-dimethylformamide
a) 175 °C; b) 195 °C; c) 205 °C

以上理论分析和试验结果均表明,当 POM 基体相粘度大于 TPU 分散相粘度时,分散相更易于分散,当基体相与分散相粘度相当时,分散相易于形成椭球状或带状分散.当在注塑温度为 195 °C

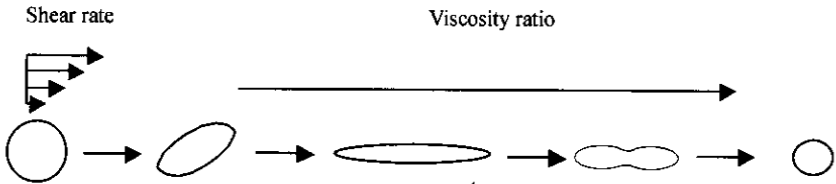


Fig. 8 The sketch map of the change of TPU droplet shape with increasing of the temperature^[15]

时,POM 基体相粘度和 TPU 分散相粘度相当,所得 POM/TPU 共混物中 TPU 呈椭球状或条状分布,在样品受到冲击时,银纹或产生的裂纹都会止于该“橡胶带”,阻止银纹的生长和裂纹产生,更有效吸收冲击能.因此该试样的缺口冲击强度高.

综上所述,注塑温度对 POM/TPU 共混物的缺口冲击强度有重要影响.195 °C 左右,注塑试样的冲击强度最高,其原因是在该温度 POM 与 TPU 粘度相当,在剪切流动中,TPU 在 POM 基体中形成条状分散相,这种结构有利于吸收冲击能量,阻止

银纹的生长和裂纹的产生,从而提高共混物的缺口冲击强度.通过改变注塑温度,调控 POM 与

TPU 的粘度比进而调控其形态结构,是进一步提高 POM/TPU 共混物力学性能的有效途径.

REFERENCES

- 1 Wang Deren(汪多仁). Production Industry of Synthetic Resin and Engineering Plastic(合成树脂与工程塑料生产技术). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2001. 233 ~ 244
- 2 Huang Rui(黄锐). Manual of Engineering Plastic(工程塑料手册), First Volume(上册). Beijing(北京): Mechine Industry Press(机械工业出版社), 2000. 237 ~ 252
- 3 Yang Shiyong(杨世英), Cheng Dechuan(陈栋传), Bao Jing(鲍靖). Manual of Engineering Plastic(工程塑料手册), Second Volume(下册). Beijing(北京): China Weave Press(中国纺织出版社), 1994. 132 ~ 143
- 4 Hong Chenghai(洪成海), Wang Xiaodong(汪晓东), Liu Biannan(刘边南), Li Zhushi(李柱石), Cui Xiuguo(崔秀国). Journal of Yanbian University (Natural Science) (延边大学学报, 自然科学版), 2002, 28(1): 67 ~ 71
- 5 Flexman E A. Mod Plast, 1985, (2): 72 ~ 74
- 6 Flexman E A, Hdeng D D, Snyder H L. Polym Prep, 1988, 29: 189 ~ 192
- 7 Chiang F C, Huang Y H. J Appl Polym Sci, 1989, 38: 951 ~ 968
- 8 Chiang F C, Lo M S. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 1685 ~ 1700
- 9 Mehrabzaden M, Rezaie D. J of A Polym Sci, 2002, 84: 2573 ~ 2582
- 10 Wen Bianying(温变英), Zhang Xuedong(张学东), Li Yingchun(李迎春). Plastics Industry(塑料工业), 2000, (1): 7 ~ 9
- 11 Gao X L, Qu C, Zhang Q, Peng Y, Fu Q. Macromol Mater Eng, 2004, 289: 41 ~ 48
- 12 Tokita N. Rubber Chem Technol, 1977, 50: 292 ~ 300
- 13 Kyonsuku M, James L W. Polym Eng Sci, 1984, 24: 1327 ~ 1336
- 14 Facis B D, Chalifoux J P. Polym Eng Sci, 1987, 27: 1591 ~ 1600
- 15 Facis B D, Chalifoux J P. Polymer, 1988, 29: 1761 ~ 1761

EFFECT OF INJECTION TEMPERATURE ON DISPERSION PHASES AND MECHANICAL PROPERTIES OF POM/TPU BLENDS

BAI Shibing, WANG Qi, XIE Daiyi

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

Abstract The effects of injection temperature on the dispersion phase and mechanical properties of polyoxymethylene/thermoplastic polyurethane elastomer (POM/TPU) blends were investigated. The experimental results showed that the notched impact strength of POM/TPU blends was greatly influenced by injection temperatures, and the highest value, 19.1 kJ/m^2 , appeared at 195°C , two times as high as the value obtained at 175°C . Because the viscosity ratio of POM to TPU changed with temperature, and reached 1 at around 195°C , and TPU formed strips-like structure in POM matrix along with the flow direction of the melt during injection, which could effectively absorb impact energy, prevent growth of crazes and formation of cracks. With increase of injection temperature, the average particle size of TPU decreased, and the particle size distribution became narrower. It is an effective way to toughen POM by adjusting the viscosity ratio of the dispersion phase and the matrix and controlling the morphology of the dispersion phase.

Key words Injection, POM, TPU, Dispersing phase, Mechanical properties