

丁腈橡胶对聚甲醛树脂的增韧机理研究*

于 建 王书武 黄国锋 孙喜梅

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 研究了丁腈橡胶(NBR)对聚甲醛(POM)树脂的增韧机理,并比较了 POM/NBR 体系和 POM/热塑性聚氨酯(TPU)体系的异同.结果表明,高丙烯腈(AN)含量的 NBR 有着和 TPU 相近的溶度积参数,且其分子上的氰(CN)基或双键对 POM 分解时产生的甲醛及大分子自由基的捕捉作用,有利于改善 NBR 和 POM 之间相容性,因而可和 POM 树脂形成良好的合金体系;当 NBR 含量达 40wt% 时, POM/NBR 体系出现脆-韧转变,从逾渗机制、剪切带机制、类互穿网络(IPN)作用机制等角度进行考察的结果证明, NBR 对 POM 树脂的增韧行为以及 POM/NBR 共混合金体系的脆-韧转变规律与 POM/TPU 体系相一致.

关键词 POM, NBR, 共混合金, 增韧机理

聚甲醛(POM)树脂是一种具有优良性能和广泛用途的工程塑料,然而 POM 树脂对缺口敏感耐冲击强度低,这一缺点极大地限制了它的发展和运用,因此 POM 树脂的增韧改性研究一直是国内外高分子学界和产业界所关注的课题.合金化的方法是实现高分子材料增韧的重要手段之一, POM 树脂自问世以来,国内外就对其合金化的方法进行了多方面的探讨,已报道的 POM 树脂增韧方法主要有添加法和共聚合法^[1].添加法有在 POM 树脂中直接添加热塑性聚氨酯、改性聚烯烃(如 PE、PP、EPR、EPDM 或 EVA 等)、聚酰胺、聚醚、聚酯的方法等等;共聚合法有以聚烯烃共聚物、丁二烯类共聚物、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯等作主链,以 POM 作侧链进行接枝共聚的方法,或把 POM 和聚氨酯、聚醚等进行嵌段共聚的方法等等;但用这些方法制成的大多数 POM 合金其冲击强度很少超过 100J/m,增韧效果一般不显著,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.目前, POM 树脂是公认的最难实现合金化的树脂,唯一已实现工业化的 POM 增韧合金体系是于 80 年代初期由 Du Pont 公司开发的 POM/TPU 体系.

关于 TPU 对 POM 树脂的增韧机理,已有较多的从不同角度的研究报道,其中较典型的有逾渗机制^[2,3]、橡胶带机制^[4]、类 IPN 作用机制^[5]等等.作者曾采用 NBR 作稳定剂极好地改善了

POM 树脂的热稳定性,并采用 NBR 作为弹性增韧体对 POM 树脂进行了合金化的尝试,也取得了良好的效果^[6,7],本文中探讨了 NBR 对 POM 树脂的增韧机理,并对比了 POM/NBR 体系和 POM/TPU 体系的异同.

1 实验部分

1.1 实验材料

POM 树脂为日本三菱瓦斯化学公司产 F20-01,其 MI 约等于 10g/10min. NBR 为日本合成橡胶公司产 JSR-220S,其组成中丙烯腈含量为 40mol%.

1.2 试样的制备

首先将 NBR 用双辊压延机在 60~80℃ 条件下压成片状并剪切成适当大小的颗粒,然后按比例把 NBR 颗粒和 POM 树脂及其他添加剂混合均匀,用南京科亚塑料机械公司制 TE-34 型双螺杆挤出机,在各段温度为 170、190、190、190、190、180℃(口模),螺杆转速为 90rpm 的条件下混炼造粒,并用浙江震达机械有限公司制 ZT-630 型注射机作成冲击试样或拉伸试样.

1.3 力学性能测试

各试样的缺口冲击强度、拉伸强度及弯曲强度等分别用 GB 1043-79 及 GB 1040-79 所规定的方法测定.

1.4 FT-IR 分析

用热台将 POM 或 POM/NBR 共混物试样压

成 $10\mu\text{m}$ 左右的薄膜,夹在两片预先制好的 KBr 中间并固定于原位反应加热元件上,采用 NICOLET-5DX 型傅立叶变换红外光谱仪,测定了在室温下和在 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 升温过程中样品红外吸收谱图的变化。

1.5 WAXD 分析

使用日本理学 D/max-rB 型广角 X-射线衍射仪,采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶,在管电压为 40kV ,管电流为 50mA ,狭缝为 DS0.78、RS0.15、SS1,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描角度为 $10^\circ\sim 45^\circ$ 的条件下进行了测定。表观晶粒尺寸 (ACS) 按 Scherrer 式计算,即 $\text{ACS}_{\text{hkl}} = 0.9\lambda / (\Delta 2\theta \cos\theta)$,式中 λ 为波长取 Cu 靶的 0.154nm , 2θ 为衍射峰位, $\Delta 2\theta$ 为衍射峰的半高宽。

1.6 TGA-DTA 及 DSC 分析

使用北京天平厂 TGA-DTA 分析仪,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,测定了 POM/NBR 共混物从室温至 400°C 热分解过程中的重量及差热变化。使用 Du Pont 9000 型 DSC 分析仪,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 200°C 后降温,测定了各样品的熔融温度 (T_m) 和结晶温度 (T_c)。

1.7 扫描电镜观察

将试样的表面或冲击断面经三氯甲烷刻蚀后进行真空镀金,用日立 S-450 型扫描电镜进行了断面形态观察。

1.8 偏光显微镜观察

用热台将试样熔融并压成 $10\mu\text{m}$ 左右的薄膜,置于等温结晶速度仪中在 190°C 下熔融 2min ,然后迅速移至 148°C 下等温结晶 30min ,用日本尼康 OPTIPHOT2-POL X2TP 型偏光显微镜对其结晶形态进行了观察。

2 结果与讨论

2.1 NBR 对 POM 树脂的增韧行为

用 NBR 作弹性增韧体对 POM 树脂进行增韧时,发现随分子中 AN 含量的增加,因其溶度积参数逐渐和 POM 树脂接近而导致相容性变好,例如 POM 树脂的溶度积参数为 $46.47 [\text{J}/\text{cm}^3]^{1/2}$,TPU 为 $43.96 [\text{J}/\text{cm}^3]^{1/2}$,而 AN 含量在 $25\sim 39\text{mol}\%$ 时 NBR 的溶度积参数为 $39.77\sim 43.12 [\text{J}/\text{cm}^3]^{1/2}$ [8],如当 NBR 中 AN 含量为 40% 时,其溶度积参数已和 TPU 相当,因此使用 AN 含量较高的 NBR 并在配合相应的热稳定剂体系的条件下,可以达到较好的增韧效果。图 1 表

示 POM/NBR (AN = 40%) 系共混合金的缺口冲击强度、拉伸强度及弯曲强度随弹性增韧体添加量的变化。从图中可以看出,随 NBR 添加量的增加,体系的冲击强度首先呈单调增加的倾向,而后在 NBR 添加量大约为 $40\text{wt}\%$ 左右时发生脆-韧转变,当 NBR 添加量为 $50\text{wt}\%$ 时,其缺口冲击强度可达 $600\text{J}/\text{m}$ 左右,而体系的拉伸强度、弯曲强度呈单调下降的倾向,尽管如此,和有关 POM/TPU 系共混合金研究中报道的数据相比 [9,1],其变化趋势及变化量和现有的 POM/TPU 体系几乎是等同的。

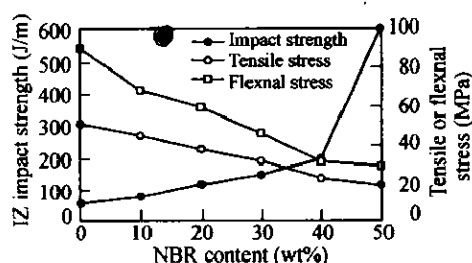


Fig. 1 Effect of NBR content on the mechanical properties of POM/NBR blends

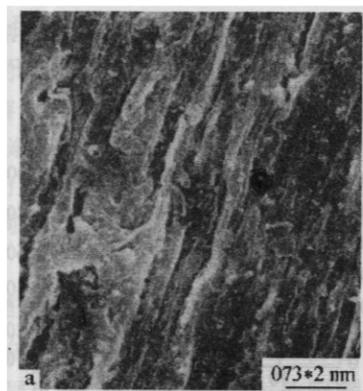
POM 树脂的脆-韧转变点在较高的弹性增韧体添加量下出现,是由其树脂本身的特性所决定的。根据 Wu 提出的逾渗机制,当弹性增韧体粒子之间的基体材料厚度 L (或称粒间距) 小于或等于某一临界值 L_c (即 $L \leq L_c$) 时,共混合金才有可能发生脆-韧转变 [7,8]。由于 L_c 是基体材料的特征参数,根据 H. KANAI 从 POM/TPU 体系中所求出的结果,在室温条件下, POM 树脂的 L_c 约等于 $0.18\mu\text{m}$, POM/TPU 系的脆-韧转变发生在 TPU 添加量大于 $35\text{wt}\%$ 以上的领域 [10]。在此,我们对 POM/NBR 体系进行了考察,取 NBR 含量为 $40\text{wt}\%$ 发生脆-韧转变时 POM/NBR 样品冲击断面的 SEM 照片,测得 NBR 的表观粒径平均值为 $4.0\mu\text{m}$,根据 Wu 提出的校正公式 (2-1) [11],求出其平均粒径为 $5.1\mu\text{m}$ 。当 NBR 含量为 $40\text{wt}\%$ 时可计算出其体积分数 V_f 为 0.48 ,代入式 (2-2) 求得其 L_c 约等于 $0.15\mu\text{m}$,该数值与 TPU 体系的 $0.18\mu\text{m}$ 较为接近,表明 POM/NBR 体系符合 Wu 的逾渗模型。

$$d = D / (\pi/4) \quad (2-1)$$

$$L_c = d [(\pi/6 V_f)^{1/3} - 1] \quad (2-2)$$

式中, d , NBR 的平均粒径; D , NBR 的表观粒径平均值; V_f , NBR 的体积分数。

图 2 显示了经三氯甲烷刻蚀的 POM/NBR (40wt%) 试样的表面及冲击断面的形貌. POM/NBR 试样本身的外观形态良好, 从其表面或断面上观察不到任何相分离的现象, 但从显微形态上看, POM/NBR 试样呈皮-芯结构, 在表面层上 NBR 沿注射方向取向, 形成较厚的 NBR 橡胶带, 而在中间部分 NBR 是以近球状孤立地分布在 POM 相中的. 随 NBR 添加量的增加, 试样表面层



上 NBR 橡胶带有变宽变厚的倾向, 由于这种橡胶带和试样受冲击时所产生的裂纹扩展方向垂直, 可以认为它将引起部分冲击能的吸收和耗散, 并能在某种程度上阻止裂纹扩展的进行, 对 POM/NBR 合金实现脆-韧转变有一定的贡献. 这种皮-芯结构在 POM/TPU 体系中也观察到, Flexman 曾就此提出了 TPU 对 POM 树脂增韧的橡胶带机制^[4].

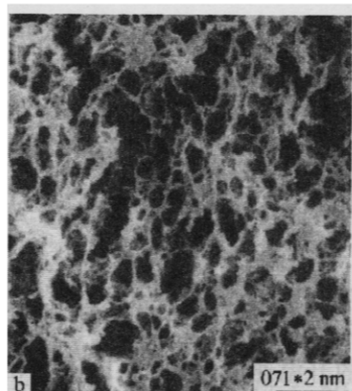


Fig. 2 SEM Photographs of surface and fracture surface of POM/NBR(40wt%) blends
a) surface, b) fracture surface

2.2 NBR 对 POM 球晶的细化作用

POM 是一种高结晶性的材料, 研究 NBR 对 POM 树脂结晶行为的影响有助于理解 NBR 对 POM 树脂的增韧机理, 本研究采用 WAXD, DSC 和偏光显微镜等手段来考察了 POM/NBR 体系的结晶行为.

Table 1 The results of WAXD and DSC analyses on POM/NBR blends

NBR (wt%)	WAXD				DSC	
	d_{100}	d_{105}	d_{110}	ACS ₁₀₅	$T_m(^\circ\text{C})$	$T_c(^\circ\text{C})$
0	3.8971	2.6049	2.2495	109	170.1	146.8
10	3.8971	2.6086	2.2522	87	170.9	144.0
20	3.9056	2.6012	2.2495	84	169.5	143.5
40	3.9056	2.6086	2.2495	87	168.9	142.8

表 1 为 WAXD 分析及 DSC 分析的结果, 在通常情况下 POM 为三方晶系, 而添加 NBR 后发现各个衍射峰的布拉格角 (2θ) 及主要晶面的面间距基本上没有改变, 也未出现新的衍射峰, 但从晶粒大小看, (105) 方向的微晶尺寸 ACS₁₀₅ 有所减小. 从 DSC 分析的结果也可以看出, 随 NBR 含量的增加, POM 结晶温度 T_c 和熔融温度 T_m 都表现为单调下降, 如当 NBR 含量为 40% 时, POM 熔融温度下降了 1.5°C , 而结晶温度则下降了 4.0°C . 以上结果均表明, NBR 在 POM 结晶时将

被排斥在球晶之外, 并不改变 POM 树脂本身的结晶性质, 但 NBR 对 POM 结晶过程有较强烈的阻碍作用, 其存在将使 POM 晶粒发生细化, 并使 POM 晶体结构中缺陷增多.

对 POM/NBR 试样进行偏光显微镜观察的结果, 也证明了同样的倾向, 即随 NBR 含量的增加, POM 的球晶规整性变差, 并逐渐变得细小, 说明 NBR 不仅可以抑制 POM 树脂的结晶过程, 还对 POM 球晶有着较显著的细化作用. 图 3 分别显示了纯 POM 及 POM/NBR(40wt%) 试样的偏光显微照片, 可清楚地看出在 POM/NBR 试样中, POM 的大球晶已为极其细小的球晶所取代.

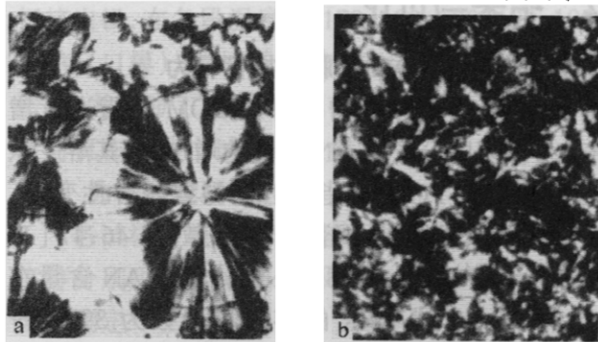


Fig. 3 PLM micrographs of POM and POM/NBR(40wt%) blend
a) POM, b) POM/NBR

根据以上的结果,可以认为 NBR 对 POM 球晶的细化作用,减少了球晶作为应力集中体对 POM 韧性的影响,有利于 NBR 对 POM 树脂增韧效果的发挥.而更重要的是,当 NBR 含量达 40wt% 即其体积分数 V_f 达 0.48 时,由于 NBR 将被排斥在球晶之外,因此在 POM 的无定形区中 NBR 部分的体积事实上将大于 POM 的体积,此时它们将有可能和 TPU 同样,可介于无定形区形成一种类似于 IPN 的作用. S. CHIANG 等人认为在 POM/TPU 体系中当 TPU 含量大于 30wt% 时,TPU 的这种类 IPN 作用能导致 POM/TPU 体系的韧性的飞跃^[5].

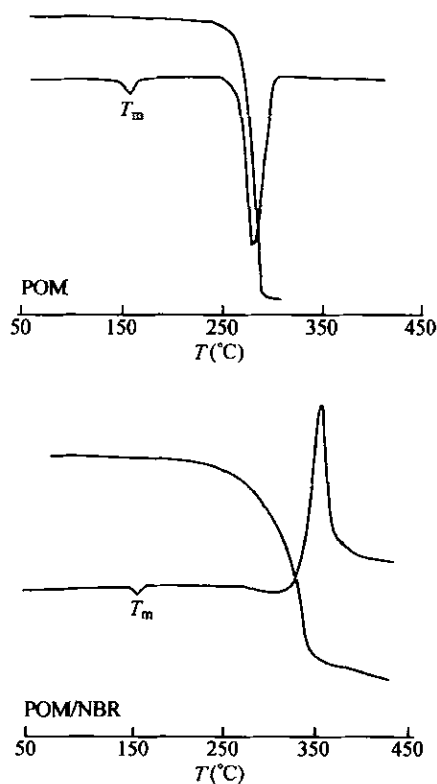


Fig. 4 The TGA-DTA curves of POM and POM/NBR(40wt%) blend

2.3 NBR 与 POM 之间的化学作用

图 4 表示纯 POM 树脂及 POM/NBR(40wt%) 共混合金的 TGA-DTA 谱图,随温度的升高纯 POM 表现出典型的热分解反应特征,即分解中伴随着脱甲醛反应的进行,其重量在急剧减少的同时 DTA 曲线上将出现明显的吸热峰,而在 POM/NBR 系中,随 POM 的热分解的进行,DTA 曲线在初期显示出一定程度的吸热过程,继而上扬出现了一个很强的放热峰.这表明在同样

的热分解条件下,POM 一旦出现分解并释放出甲醛后,体系中 NBR 就将与之发生某种化学反应并生成大量的反应热.

图 5 表示对 POM/NBR(40wt%) 体系进行 FT-IR 原位分析的结果.发现在室温下 NBR 的添加并未使 POM 各吸收峰产生明显变化,但在 170°C POM 树脂熔融之后,伴随着温度的升高,1450 cm^{-1} 归属于 CN 基旁侧 CH_2 的对称变角振动峰逐渐消失,2240 cm^{-1} 归属于 CN 的伸缩振动峰逐渐减弱,而在 1700 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰且其强度逐渐增加,表明 NBR 分子上的 CN 基和 POM 分解产生的甲醛之间发生了化学反应,对此我们将于另文报告.

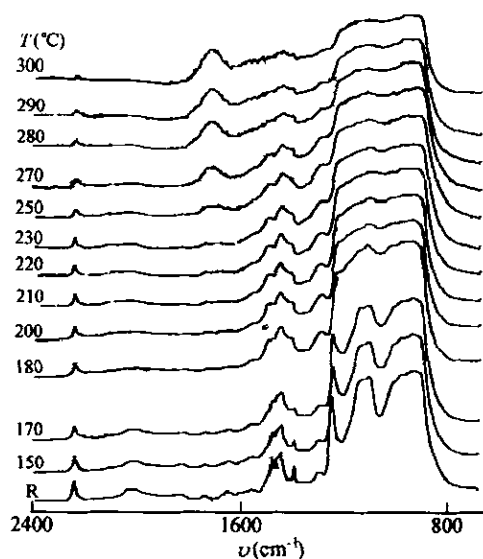


Fig. 5 The FT-IR spectrogram of POM/NBR(40wt%) blend

以上 TGA-DTA 分析或 FT-IR 原位分析是在 POM 树脂极端分解条件下进行的,和 POM/NBR 共混合金的制作过程显然有较大的差异.但 POM 树脂是一种耐热性较差的高分子材料,其分子一旦在热或氧的作用下产生自由基后,就会发生断链,即而将发生连续的脱甲醛反应,在混炼或成型加工过程中,POM 一般也不可避免地发生少量分解,生成一定量的大分子自由基和甲醛,而 NBR 除其 CN 基能够捕捉甲醛外,其双键也能捕捉 POM 的大分子自由基^[6,12],可以认为 NBR 与 POM 之间的反应在一定程度上起到了提高 NBR 和 POM 之间相容性的作用.

综上所述,高 AN 含量的 NBR 有着和 TPU 相近的溶度积参数,加之其分子上的 CN 基或双键对 POM 分解时产生的甲醛及大分子自由基的

捕捉作用,有利于改善 NBR 和 POM 之间相容性,因而可和 POM 树脂形成良好的合金体系,且从逾渗机制、橡胶带机制、类 IPN 作用机制等角

度考察的结果表明,NBR 对 POM 树脂的增韧行为以及 POM/NBR 共混合金体系的脆-韧转变规律与 POM/TPU 体系相一致.

REFERENCES

- 1 Oyanagi K(大柳康). Practice Polymer Alloy(实践ポリマ-アロイ). Tokyo: Agume shofuusha(アグメ承风社), 1992. 178~185
- 2 Wu S. Polym Eng Sci, 1987, 27(5): 335~343
- 3 Wu S. Polym Eng Sci, 1990, 30(13): 753
- 4 Flexman E A. Morden Plastics, 1985, 62(2): 72
- 5 Chiang S W, Lo M S. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 1685~1700
- 6 Yu Jian(于建), Sun Ximei(孙喜梅). Proceeding of 97 National Symposium on Polymer(1997 全国高分子学术论文报告会论文集). 1997. g61
- 7 Yu Jian(于建), Wang Shuwu(王书武), Huang Guofeng(黄国锋), Sun Ximei(孙喜梅). Proceeding of 97 National Symposium on Polymer(1997 全国高分子学术论文报告会论文集). 1997. f93
- 8 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook. John Wiley Sons, 1989
- 9 Chang F C, Yang M Y. Polym Eng Sci, 1990, 30(9): 543~552
- 10 Kanai H, Sullivan V, Auerbach A. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 527
- 11 Wu S. Polymer, 1985, 26: 1855~1863
- 12 Yu Jian(于建), Wang Shuwu(王书武). Proceeding China-Japan Seminar on Advanced Engineering Plastics. Tokyo: 1996. 119~124

STUDY ON THE TOUGHENING MECHANISM OF POM/NBR BLENDS

YU Jian, WANG Shuwu, HUANG Guofeng, SUN Ximei

(Institute of Polymer Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The toughening mechanism of POM/NBR blends was studied. The results indicate that NBR with high AN content has similar solubility parameter with TPU, and the CN groups or double bond of NBR can capture the formaldehyde or macromolecular free radicals which were produced during POM degradation. This can enhance the compatibility between NBR and POM, thus they can form good alloy. When NBR content reaches 40wt%, the alloy exhibits brittle-ductile transition. The investigation from percolation, rubber-band and quasi-IPN mechanisms indicate that, toughening behavior of NBR to POM and the alloy's B-D transition rule are consistent with POM/TPU system.

Key words POM, NBR, Blend, Toughening mechanism