

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.05.010

POM/TPU 共混合金非等温结晶动力学研究

文志红, 李宝龙, 刘娜, 尚翠
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 通过布拉本德单螺杆挤出机熔融共混挤出制备聚甲醛/热塑性聚氨酯(POM/TPU)共混合金. 采用差示扫描量热仪(DSC)和热台偏光显微镜(HS-PLM)对 POM/TPU 共混合金的非等温结晶动力学及 POM 球晶生长形态进行跟踪观察. 结果表明: 采用莫志深法对 POM/TPU 共混合金的非等温结晶动力学分析结果与 Jeziorny 法相吻合; POM 结晶过程中同时存在均相成核和异相成核, TPU 提高了 POM 的结晶完善性.

关键词: 聚甲醛; 热塑性弹性体; 非等温结晶动力学; 球晶生长

中图分类号: TQ326.51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)05-0048-05

Non-isothermal Crystallization Kinetics of POM/TPU Blends

WEN Zhihong, LI Baolong, LIU Na, SHANG Cui
(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: Blends of polyoxymethylene and thermoplastic polyurethane (POM/TPU) were prepared by melting blending through Brabender single screw extruder. Non-isothermal crystallization kinetics and spherulite morphology of POM/TPU blends were characterized by differential scanning calorimeter (DSC) and hot stage polarizing light microscopy (HS-PLM), respectively. It is found that non-isothermal crystallization kinetics of POM/TPU blends analysed with Mo's equation and Jeziorny method achieved the same result. Homogeneous nucleation and heterogeneous nucleation both existed during crystallization, with indicates TPU accelerated the crystallinity of POM slightly.

Key words: polyoxymethylene; thermoplastic polyurethane; non-isothermal crystallization kinetics; spherulitic growth

聚甲醛(POM)是一种综合性能非常优良的通用工程塑料,具有优异的耐疲劳性、抗蠕变性、几何稳定性和抗冲击性,比强度和比刚性接近有色金属,有“金属塑料”之称^[1],在工业中可替代铜、铝、锌等有色金属及其合金制品,广泛应用于汽车工业、机器制造、精密仪器等方面^[2],尤其适用于生产耐磨以及承受循环载荷的制件.然而,由于 POM 分子链结构简单规整、无侧基,柔顺性好,使 POM 在加工成型过程中极易结晶,并生成尺寸较大的球晶,致使 POM 制品对缺口敏感、抗缺口冲击强度低,因此需要添加增韧剂对 POM 进行增韧改性,多添加热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、乙丙橡胶、聚烯烃弹性体(POE)、丁腈橡胶(NBR)、乙烯-丁烯共聚物(SEBS)等^[3-4],其中

TPU 能与 POM 形成氢键^[5],具有一定的相容性从而受到广泛关注.

聚合物非等温结晶动力学是研究变化的温度场下,聚合物的宏观结晶结构参数随时间变化规律的科学^[6].本文主要采用 Jeziorny 法和莫志深法研究分析 TPU 对 POM 非等温结晶动力学的影响,了解温度场对聚合物结晶过程和结晶结构形态的影响,对优化增韧 POM 的加工工艺条件以提高制品性能具有一定的指导作用.本课题组曾研究不同含量 TPU 的 POM/TPU 共混合金的性能,其中 POM/TPU 质量比为 80/20 的共混合金综合力学性能较好,因而本研究选取 POM/TPU (80/20) 共混合金作为纯 POM 的比较对象.

1 材料与方法

1.1 主要原料

POM, 牌号 F20-03, 日本三菱工程塑料公司, 熔融指数 9.0 g/10 min (190 °C, 2.16 kg), 密度 1.41 g/cm³; TPU, 牌号 LPR7018, 意大利 COIM 公司, 密度 1.20 g/cm³.

1.2 仪器与设备

PLE330 型布拉本德单螺杆挤出机, $L/D = 25$, 德国布拉本德仪器公司; JSM-6380LV 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 JEOL 电子株式会社; Q100 型差示扫描量热仪 (DSC), 美国 TA 仪器公司; BK-POL_R 型热台偏光显微镜 (HS-PLM), 重庆奥特光学仪器有限公司.

1.3 制备与表征

1.3.1 样品制备

POM 和 TPU 分别在 90 °C 和 70 °C 温度下鼓风干燥 3 ~ 4 h. 将 POM 和 TPU 按质量比 80/20 的比例进行混合, 采用布拉本德单螺杆挤出机进行熔融共混挤出, 挤出机各段温度分别为 175、180、190、185 °C, 螺杆转速为 30 r/min. 挤出后进行造粒、注塑, 得到长 × 宽 × 厚 = 79 mm × 10 mm × 4 mm、缺口深为 1 mm 的标准冲击样条, 注塑温度为 180 ~ 195 °C.

1.3.2 性能测试与表征

扫描电子显微镜观察: POM/TPU 共混合金试样经液氮冷冻冲断干燥后喷金, 其断面微观形貌采用扫描电子显微镜进行观察.

非等温结晶动力学测试: 称取样品约 8 mg, 在氮气保护下以 10 °C/min 升温至 190 °C, 恒温 3 min 消除热历史, 然后分别以 5、10、15、20 °C/min 降温至 50 °C, 记录结晶过程.

热台偏光显微镜观察: 将预压好的样品放在偏光显微镜自带的热台上, 60 °C/min 升温至 200 °C, 保持 1 min; 4 °C/min 降温至 180 °C 后, 再以 1.67 °C/min 的降温速率进行降温, 从开始出现球晶时进行跟踪拍照, 观察球晶生长情况.

2 结果与讨论

2.1 POM 及 POM/TPU 共混合金的两相形态分析

POM 与 POM/TPU (80/20) 共混合金脆断面的 SEM 照片如图 1 所示. 加入 TPU 后, 体系呈两相形态, TPU 作为分散相呈球状粒子镶嵌在 POM 基体

中, 粒子直径在 0.5 ~ 1 μm 范围之内且分布相对均匀, 界面模糊, 两相之间具有良好的黏接效果.

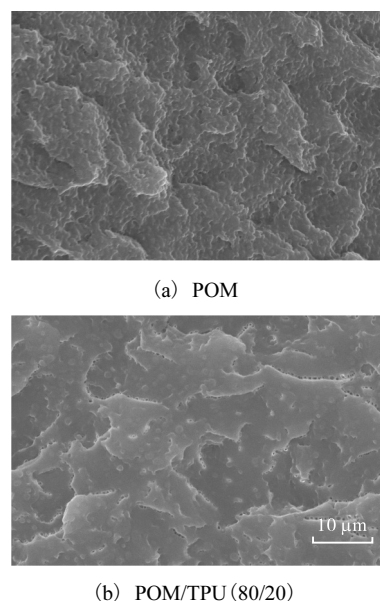


图 1 POM 与 POM/TPU 共混合金脆断表面的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of POM and POM/TPU blends after break

2.2 TPU 对 POM 非等温结晶动力学的影响

POM 及 POM/TPU (80/20) 共混合金以不同降温速率得到的 DSC 曲线见图 2, 结晶峰峰值温度 (T_c)、结晶焓 (ΔH_c)、半结晶时间 ($t_{1/2}$) 等参数见表 1.

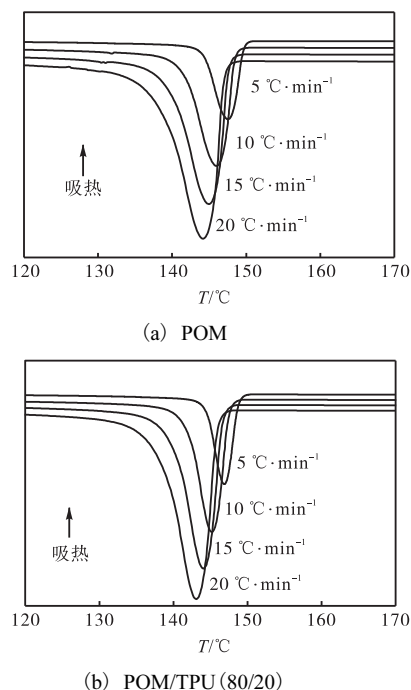


图 2 不同降温速率下 POM 及 POM/TPU (80/20) 共混合金的非等温结晶 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of POM and POM/TPU (80/20) blends at different cooling rate

结合图 2 和表 1 可以看出:降温速率对 POM 结晶性能有较大的影响,缓慢降温可以使 POM 有充足的时间进行成核,结晶比较完全.随着降温速率的增加,POM 没有足够的时间进行成核,不能在较短的时间内结晶完全,因此需要向低温移动来延长结晶时间.温度相对较低时聚合物的分子链进入晶格的速度

变慢,结晶完善度降低,造成结晶峰宽化.同样的结晶速率下,POM/TPU(80/20)共混合合金与 POM 相比,实测 ΔH_c 值比理论 ΔH_c 值有所提高; $t_{1/2}$ 随着降温速率的提高呈减小的趋势,表明在共混合合金中 TPU 对提高 POM 的结晶速率有一定的促进作用.

表 1 非等温动力学参数

Tab. 1 Parameters of non-isothermal crystallization

样品	$\Phi/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_0/\text{°C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$		$t_{1/2}/\text{min}$	n	Z_c
			测定值	理论值			
POM	5	147.5	-129.3	—	0.69	1.72	0.57
	10	146.0	-129.8	—	0.38	1.77	0.81
	15	144.9	-128.8	—	0.29	1.82	0.90
	20	144.1	-127.0	—	0.23	1.74	0.93
POM/TPU (80/20)	5	146.9	-108.2	-103.44	0.72	2.06	0.68
	10	145.2	-110.2	-103.84	0.38	1.97	0.89
	15	144.1	-108.8	-103.04	0.26	1.89	0.94
	20	143.1	-107.6	-101.60	0.21	1.97	0.98

POM 及 POM/TPU(80/20) 共混合合金的相对结晶度可由积分式(1)进行计算.

$$X_t = \frac{x_t}{x_\infty} = \frac{\int_0^t (d\Delta H/dt) dt}{\int_0^\infty (d\Delta H/dt) dt} = \frac{A_t}{A_\infty} \quad (1)$$

$$t = (T_0 - T)/\Phi \quad (2)$$

式中: x_t 、 x_∞ 分别为结晶时间为 t 及无限大时非晶态转

变为晶态的质量分数; $d\Delta H/dt$ 为结晶热流率; A_t 、 A_∞ 分别为 $0 \sim t$ 时间及 $0 \sim \infty$ 时间 DSC 曲线所包含的面积; T_0 为结晶起始温度; T 为结晶瞬时温度; Φ 为冷却速率.

POM 及 POM/TPU(80/20) 共混合合金分别在降温速率为 5、10、15、20 $\text{°C}/\text{min}$ 时相对结晶度随时间的变化曲线如图 3 所示.

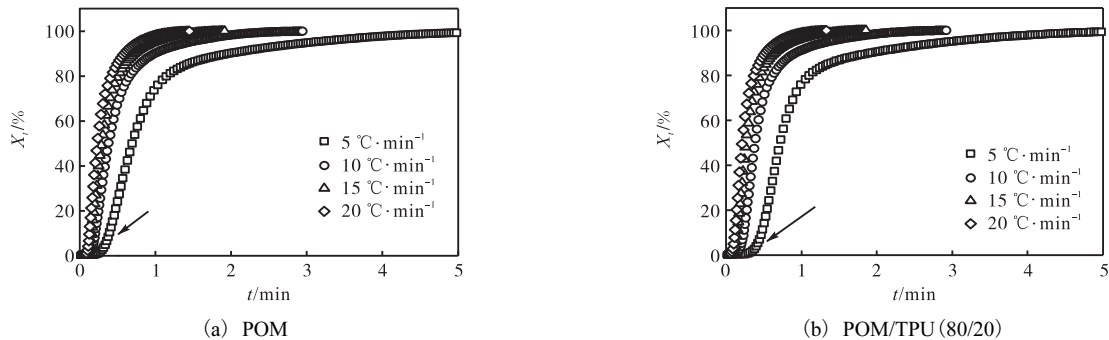


图 3 不同降温速率下 POM 及 POM/TPU(80/20) 共混合合金相对结晶度随时间的变化曲线

Fig. 3 Relative crystallinity of POM and POM/TPU(80/20) blends at different cooling rate

由图 3 可以看出:图中曲线呈 S 形,这是由于 POM 的结晶过程主要由结晶成核诱导期、结晶中期、结晶后期 3 个阶段构成,相比其他较快的降温速率,降温速率为 5 $\text{°C}/\text{min}$ 具有更加明显的 S 形(如图中箭头所指),说明缓慢的降温过程使 POM 有更加充足的时间进行诱导成核并促进结晶完全.

2.3 Jeziorny 法分析 POM 及 POM/TPU 共混合合金的非等温结晶动力学

Jeziorny 法是一种将 Avrami 方程推广应用在解

析等速变温结晶过程的方法.这种方法是将非等温结晶过程看做等温结晶过程来处理,然后对所得的参数进行修正.由于二者得到的 n 值并不等价,因此由 Jeziorny 法得到的 n 值称为表观 Avrami 指数^[6].修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[7]为

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = n \lg t + \lg Z_t \quad (3)$$

以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图,得到直线斜率为 n ,截距为 $\lg Z_t$. Jeziorny 考虑到非等温结晶的特点,

对结晶速率常数 Z_t 用降温速率 Φ 来修正, 即

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \Phi \quad (4)$$

式中, Z_c 为经降温速率校正后的 Jeziorny 结晶速率常数. 由于利用 Jeziorny 法对 DCS 数据处理得到的曲线分为低结晶度时的线性区和高结晶度时的线性偏离区, 为了描述球晶自由生长阶段, 本文选取第一阶段的线性区进行分析, 结果如图4和表1所示.

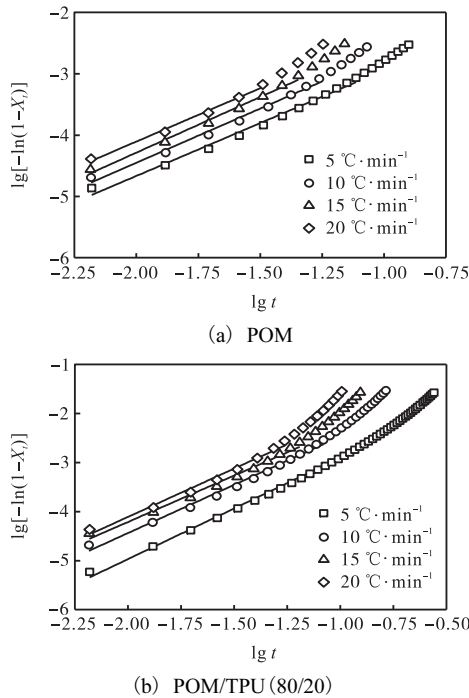


图4 POM/TPU共合金非等温结晶 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\lg t$ 的关系曲线

Fig. 4 The relationship between $\lg t$ and $\lg[-\ln(1-X_t)]$ for POM/TPU blends

由图4可知: $\lg[-\ln(1-X_t)] - \lg t$ 曲线在结晶初期基本呈线性关系, 线性拟合后得到表观 Avrami 指数 n 和 Z_c (表1). Avrami 方程能有效描述聚合物结晶过程的初始阶段, n 值与成核机理和生长方式有关^[8], 等于生长的空间维数和成核过程的时间维数之和, 在异相成核机理中, $n = 3, 2, 1$ 分别代表三维(球状晶体)、二维(片状晶体)和一维(针状晶体)生长方式; 由于均相成核机理受时间维度的影响, 同样的生长方式 $n = 4, 3, 2$. 虽然非等温结晶动力学 n 值的物理意义不是很明确, 但依然可以间接地描述聚合物的结晶行为. 分析表1可知: POM 及 POM/TPU (80/20) 的 n 值介于 1.72 ~ 2.06, 鉴于 POM 结晶形式同时存在异相成核和均相成核, 说明 POM 在结晶初始阶段主要以一维和二维生长为主. POM 属于六方晶系结构, 它典型的晶体形态为折叠链晶体 (folded chain crystals, FCC) 和伸直链晶体 (extended chain crystals,

ECC), 有研究^[9]显示 POM 的一维生长形成的针状晶体为 ECC, 二维生长形成的片晶为 FCC, 表中 n 值介于 1.72 ~ 2.06, 说明 POM 结晶初期是由 FCC 和 ECC 两种晶体共同组成. 加入 TPU 后 n 值和 Z_c 都稍有增加, 表明 TPU 有利于促进 POM 结晶由一维生长向二维生长转变, 提高 POM 晶体生长速率.

2.4 莫志深法分析 POM 及 POM/TPU 共合金的非等温结晶动力学

莫志深^[6]将 Avrami 方程和 Ozawa 方程相关联, 导出试样在某一给定结晶度下的非等温结晶动力学方程, 其数学表达式为

$$\lg[-\ln(1-X_t)] = \lg P(T) - m \lg \Phi \quad (5)$$

$$\lg \Phi = \lg F(T) - a \lg t \quad (6)$$

式中: $P(T)$ 为冷却函数; m 为 Ozawa 指数; a 为 Avrami 指数与 Ozawa 指数之比; $F(T) = [P(T)/Z_t]^{1/m}$, 是降温速率的函数, 其物理意义为某一温度下单位结晶时间内体系达到某一结晶度所需的降温速率, 表征样品在一定结晶时间内达到一定结晶度的难易程度^[8].

在 $X_t = 20\%, 40\%, 60\%, 80\%$ 时, POM 与 POM/TPU (80/20) 共合金的 $\lg \Phi$ 与 $\lg t$ 的线性拟合曲线如图5所示. 所得拟合曲线的斜率为 $-a$, 截距为 $\lg F(T)$, 结果见表2.

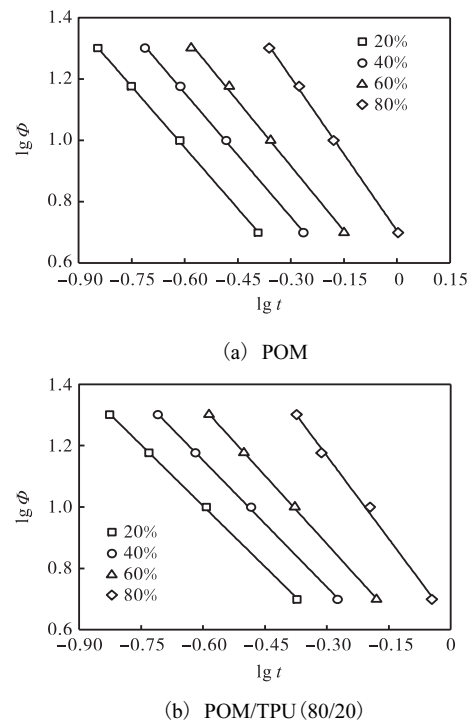


图5 POM与POM/TPU共合金 $\lg \Phi$ 与 $\lg t$ 的线性拟合曲线

Fig. 5 Linear fit of $\lg \Phi$ and $\lg t$ for POM and POM/TPU blends

表2 莫志深法中非等温结晶动力学参数

Tab. 2 Parameters of non-isothermal crystallization analyzed with M_o .

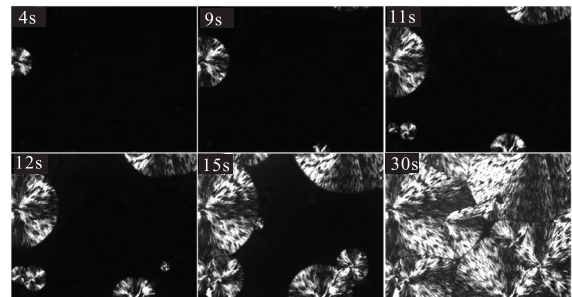
样品	$X_t/\%$	$F(T)/(K \cdot \text{min}^{a-1})$	a
POM	20	1.52	1.32
	40	2.21	1.35
	60	3.11	1.41
	80	5.07	1.66
POM/TPU (80/20)	20	1.62	1.32
	40	2.11	1.38
	60	2.72	1.48
	80	4.22	1.80

由图 5 可知: $\lg \Phi$ 与 $\lg t$ 具有良好的线性关系, 这表明莫志深法适用于描述 POM 和 POM/TPU 共混合物的非等温结晶动力学过程. 由表 2 可知: 在同一组分中, $F(T)$ 随结晶度的增加而增大, 说明在单位时间内欲达到较大结晶度需较大的降温速率. 在相同结晶度下 POM/TPU 共混合物的 $F(T)$ 与纯 POM 的 $F(T)$ 相比, 当相对结晶度小于 20% 时略有增加, 随着结晶度的提高, $F(T)$ 值总体呈减小的趋势, 可以说明 TPU 能促进 POM 晶体的生长, 提高 POM 的结晶速率. 表 2 中的 a 值几乎相同, 近似于常数 (1.32 ~ 1.80), 虽然 a 因包含 Avrami 指数而没有明确的物理意义, 但 a 值为常数, 使得 n 与 m 值存在确定的比例关系, 由于 Jeziomy 法求得的 n 值变化不大, 因而根据 a 和 n 值可以得到具有明确物理意义的 Ozawa 指数 m 值 (与 Avrami 指数 n 一样), 约为 1.50.

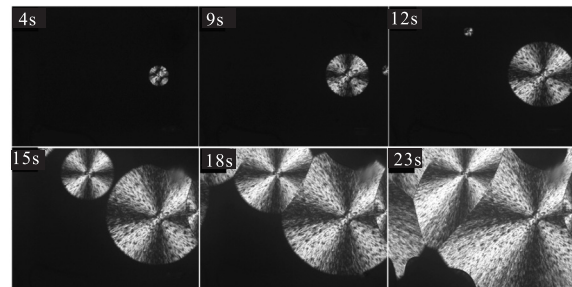
2.5 POM 及 POM/TPU 共混合物的球晶生长形态分析

POM 及 POM/TPU (80/20) 共混合物在热台偏光显微镜下缓慢降温结晶观察的不同时间 POM 球晶生长的跟踪照片如图 6 所示. 晶体的结晶过程分为晶核形成和球晶生长, 晶核形成又分为均相成核和异相成核两种. 由图 6 可以看出: 开始时视野中一片暗场, 经过一段时间诱导期后开始出现晶核, 之后球晶尺寸不断增大, 开始时球晶自由生长, 彼此没有相互接触, 之后随着球晶的进一步增长球晶之间相互碰撞. 球晶的形态与晶核的生长方式有关, 如果从预先存在的非均相核开始生长, 由于是同时生长, 最终球晶是边缘笔直的多边形; 若为均相核, 即分子的相关涨落产生的分子链局部有序为核, 由于核是相继产生的, 所以球晶边界呈双曲线形^[10]. 由图 6 还可以看出: 球晶生长初期, 视野里 POM 球晶相继出现, 结晶后期几个球晶同时出现, 最后的球晶形态笔直边缘和双曲线边缘共存, 表明 POM 结晶同时受均相成核和

异相成核控制. 与 POM 相比 POM/TPU (80/20) 共混合物的球晶形态更加清晰, 完善性更好, 说明 TPU 对 POM 结晶起到了促进作用, 提高了 POM 结晶的完善性.



(a) POM



(b) POM/TPU (80/20)

图 6 POM 及 POM/TPU (80/20) 共混合物的球晶生长过程 PLM 照片

Fig. 6 Growth of spherocrystal of POM and POM/TPU (80/20) blends

3 结 论

不同的降温速率对 POM 的结晶影响显著, 随着降温速率的增加, POM 结晶曲线向低温移动, 峰型变宽, $t_{1/2}$ 减小, TPU 对 POM 的结晶速率有一定促进作用. Jeziorny 法和莫志深法都适用于描述 POM 非等温结晶动力学过程, 得到了一致的结果. POM 结晶过程同时存在均相成核和异相成核, TPU 的加入提高了 POM 的球晶完善性.

参考文献:

- [1] 李传江. 优异的工程塑料: 聚甲醛[J]. 河北化工, 2010, 33(2): 18-19.
- [2] Pielichowski K, Leszczynska A. Structure-property relationships in polyoxymethylene/thermoplastic polyurethane elastomer blends[J]. Journal of Polymer Engineering, 2005, 25(4): 359-373.

(下转第 64 页)