

# 弹性体共混改性对聚甲醛结晶行为及力学性能的影响

刘 港<sup>1</sup>, 罗 欢<sup>1</sup>, 周陈婷<sup>1</sup>, 张寅灵<sup>2</sup>, 梁文斌<sup>2</sup>, 牛艳华<sup>1\*</sup>, 李光宪<sup>1\*</sup>

(1. 四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065;  
2. 北京低碳清洁能源研究所, 高性能材料中心, 北京 102209)

**摘要:**本文采用不同弹性体——热塑性聚氨酯(TPU)和聚乙烯弹性体乙烯-辛烯共聚物(POE)对聚甲醛(POM)进行增韧改性,研究了纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)三种体系的结晶行为和微观结构演变对材料力学性能的影响。结果表明,由于纯 POM 在结晶过程中能够形成较大的球晶,球晶边缘无定形区分子耗尽而形成微孔,这些微孔结构导致 POM 具有较差的缺口冲击强度。弹性体的加入可显著提高 POM 的结晶速率并大幅减小其球晶尺寸,因此有效减少了微孔数量,从而增加 POM 的韧性。比较而言,POM/TPU (85/15)的抗冲强度提升更为明显,主要原因在于二者良好的相容性和形成的大量细小球晶;而对于 POM/POE 体系,二者相容性差,且两者界面对球晶形貌起到了限制作用,因此降低了机械性能。

**关键词:**聚甲醛; 弹性体; 增韧; 结晶行为; 力学性能

## 引言

聚甲醛(POM)是一种重要的热塑性工程塑料,主链柔性好,结晶度高达 70%。POM 拉伸强度高、硬度好、耐化学腐蚀性能优良,并且具有良好的自润滑性,因此被广泛应用于机械部件、电子器件、汽车工程等领域。然而,POM 韧性差、对缺口敏感,从而限制了其应用范围。弹性体共混改性是增韧 POM 的有效手段<sup>[1~3]</sup>,包括热塑性聚氨酯(TPU),聚烯烃弹性体(EPDM,POE)改性等<sup>[4, 5]</sup>。通常认为,POM 韧性差由于其较高的结晶度和较大的球晶尺寸<sup>[6]</sup>,目前的研究主要集中于通过共混或复合等方式改善其结晶行为,而对于结晶过程中,特别是结晶后期微孔的形成以及微观结构演变,对 POM 力学性能的影响并未引起足够的重视。本文将 TPU 与 POE 作为抗冲改性剂来改善 POM 的冲击韧性,首次发现结晶过程中微结构的演变及微孔的形成对 POM 力学性能具有显著的影响,这将对 POM 高性能化并进一步拓展其应用具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

POM(M90)中国神华公司;TPU-85(B85A15)德国巴斯夫;POE(8150)美国陶氏化学

POM/TPU(85/15%(wt))与 POM/POE(85/15%(wt))分别利用哈克(HAAKE)双螺杆挤出机在 190℃ 共混挤出造粒。POM 纯样以及上述两共混体系均在 205℃ 下注塑成型制备标准拉伸和冲击样条。

### 1.2 表征测试

1.2.1 拉伸强度与冲击强度 参照国标 GB/T 1040. 2-2006 用万能拉力试验机(Instron 5965)进行拉伸测试。参照国标 GB/T 1843-2008 用冲击试验机(CEAST 9050)对材料进行了缺口冲击强度测试。测试之前,样品均在 23℃、相对湿度 50% 的环境下放置 24h 以消除内应力。

1.2.2 动态流变 将样品热压成直径为 25mm,厚度约 1mm 的圆片,用 TA DHR-2 型动态剪切流变仪

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2018. 09. 009

收稿:2018-02-01;修回:2018-07-08;

基金项目:国家自然科学基金(51573115,51721091);

\* 通讯联系人:牛艳华,E-mail: yhniu@scu. edu. cn;李光宪,E-mail: guangxianli@scu. edu. cn.

对试样进行频率扫描。选择温度为 180℃,应变为 3%(线性范围内)。所有测试在氮气保护下进行。

1.2.3 差示扫描量热法(DSC) 用 TA Q2000 型差示扫描量热仪对试样进行 DSC 测试。首先将样品加热至 200℃保持 10min 以消除热历史,随后进行等温结晶和非等温结晶测试。在等温结晶过程中,样品直接从 200℃降温至 152℃进行等温结晶;非等温过程中,样品以 10℃/min 的降温速率将试样降至 50℃,随后以相同的升温速率加热至 200℃。样品重量为 3.0~5.0mg,氮气保护。

1.2.4 光学显微镜 用偏光显微镜(Olympus X53)与 Linkman 热台对纯 POM、POM/TPU(85/15)与 POM/POE(85/15)分别进行相形貌、等温结晶与非等温结晶过程中球晶生长的形貌观察。首先将样品放置于两玻片之间热压成约 30μm 薄膜。将样品升温至 200℃退火 10min,消除热历史,在相差条件下观察熔融共混样品的相形貌;随后将样品降温至结晶温度,在偏光条件下进行等温结晶的原位观察;非等温结晶过程,样品以降温速率为 30℃/min 降至室温。非受限结晶过程,将样品放置于两玻片间热压成约 30μm 薄膜后揭去上玻片,退火之后置于空气进行淬冷。

1.2.5 扫描电镜(SEM) 将注塑的 POM、POM/TPU(85/15)与 POM/POE (85/15)样条在液氮中进行淬断,并在断面表面喷金,用场发射 SEM (Nova Nano SEM 450)进行断面形貌观察。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 力学性能

POM 拉伸强度高达 61.5MPa,而冲击强度远低于其他材料<sup>[7,8]</sup>。通过弹性体共混可有效提高 POM 的韧性,而增韧效果在一定程度上取决于所用弹性体的种类。表 1 列出了纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率。从表中可以看到,较 POM 而言,POM/TPU (85/15)的冲击强度与断裂延伸率分别显著提升到 176%与 240%,而拉伸强度则略有降低。而对于 POM/POE (85/15),其拉伸强度和断裂伸长率均较 POM 有所劣化,只有冲击强度轻微提升。对比两共混体系,TPU 的加入显著提升了冲击强度而 POE 的加入却使断裂延伸率与拉伸强度降低,这一方面与弹性体的极性及其相容性有关<sup>[9~11]</sup>,另一方面则与共混物的结晶行为有关。

表 1 纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)的力学性能表  
Table 1 Mechanical properties of pure POM, POM/TPU (85/15), and POM/POE (85/15) blends

|                 | 冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> ) | 拉伸强度/MPa | 断裂伸长率/% |
|-----------------|----------------------------|----------|---------|
| POM             | 5.1                        | 61.5     | 25.5    |
| POM/TPU (85/15) | 9.0                        | 49.0     | 61.1    |
| POM/POE (85/15) | 5.3                        | 45.0     | 19.4    |

### 2.2 断面形貌及相容性

为探究微观形态是如何影响材料的力学性能,我们通过 SEM 观察了 POM 及共混物的断面形貌。图 1 给出了不同放大倍率下的 SEM 图像。由图 1 可见,对于 POM 及 POM/POE (85/15)样品,其断面相对光滑且存在大量微米级的孔洞,而 POM/TPU (85/15)断面相对粗糙,微孔基本消失。此外,对比两共混物样品,POM/POE 样品中存在较为明显且尺寸较大的球形分散相粒子,基体与分散粒子之间的界面光滑,边界清晰;而 POM/TPU 共混物中,TPU 分散相非常细小并且分散均匀,难以与 POM 基体区分开来,因此推断 POM 与极性 TPU 分子链相容性较好,而非极性的 POE 分子相容性较差。SEM 微观形貌与材料的力学性能直接相关,相对于共混体系,纯 POM 断面存在大量微孔,一些微孔甚至相连形成较大的裂缝,因此推测正是这些内部的大量孔洞和裂缝导致 POM 冲击强度特别是缺口冲击强度较差。当试样受到冲击时,缺口处的这些微孔作为缺陷会形成扩展裂纹并最终导致材料断裂。值得注意的是,在样品的外表面上并未观察到这样的微孔。随着弹性体的共混,材料的微孔以及裂缝大幅减少,特别是

在共混 TPU 后裂缝几乎消失。正是如此,共混了 15%(wt) TPU 的 POM 冲击强度得以大幅提升。

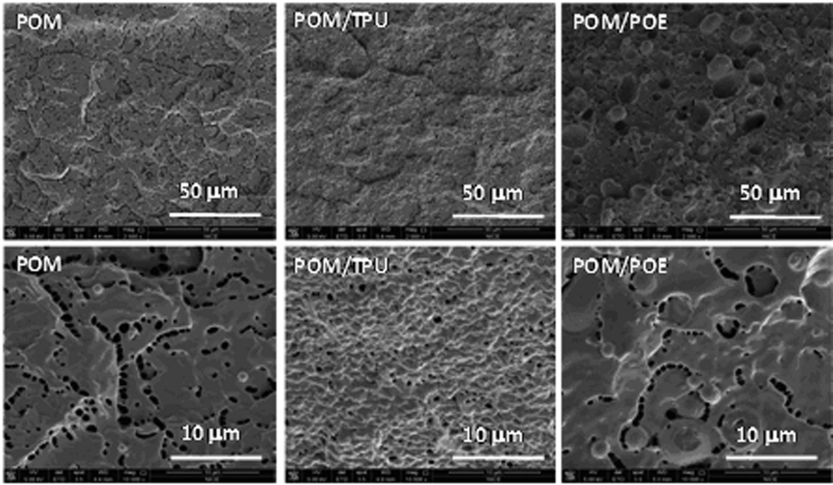


图 1 纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15) 注射样品断面在不同放大倍率下的 SEM 图像  
Figure 1 SEM micrographs of the injection molded samples for pure POM, POM/TPU (85/15), and POM/POE (85/15) blends at different amplifications

图 2 为纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15) 在 180℃ 熔融状态下的相差显微镜图片。由图可见,POE 在 POM 中存在微相区域并有较大的聚集,而 TPU 的微相区更为均匀,平均尺寸也更小,这也表明 TPU 与 POM 的相容性好于 POE。

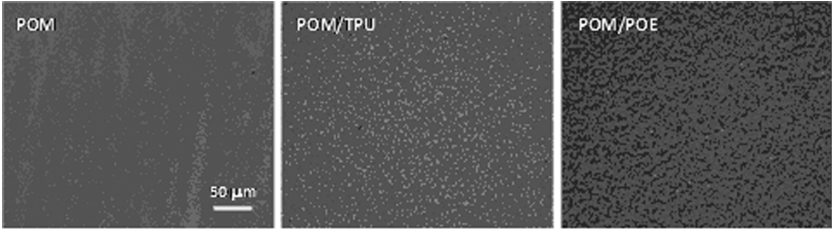


图 2 纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15) 样品在 180℃ 下的偏光显微镜图像  
Figure 2 Morphology of pure POM, POM/TPU (85/15), POM/POE (85/15) blends under phase contrast microscope at 180 °C

2.3 流变性能

图 3 对比了 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15) 在 180℃ 频率扫描过程中的储能模量  $G'$ , 损耗模量  $G''$  以及复数粘度  $|\eta^*|$  的变化。从图 3a 可以看出,在低频区,相对于 POM 而言,弹性体的加入明显提升了共混物的储能模量  $G'$ , 且 POE 的提升程度比 TPU 更为显著。而在高频区,三者模量基本重合,表明具有较慢松弛时间的界面张力起了主要作用。与前面的形貌图一致,由于 TPU 与 POM 的界面相容性较 POE 更好,因此界面张力的贡献更小,从而导致较低的  $G'$ 。由于界面张力具有弹性本质,因此  $G'$  较损耗模量  $G''$  的响应更为明显。图 3b 为不同样品复数粘度  $|\eta^*|$  随频率的变化曲线,在低频区,TPU 与 POE 的加入均在一定程度上导致 POM 粘度的提高,且剪切变稀的临界点也出现在更低的频率,这可能与较大尺度的分散相变形取向有关。

2.4 结晶行为

除相容性之外,材料的结晶行为也直接影响其力学性能。为进一步明确结晶行为对力学性能的影响,此部分运用偏光显微镜和 DSC 共同研究了三种试样的等温结晶与非等温结晶过程。图 4 显示了 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15) 在 152℃ 下的偏光显微镜图片。对于纯 POM,在等温结

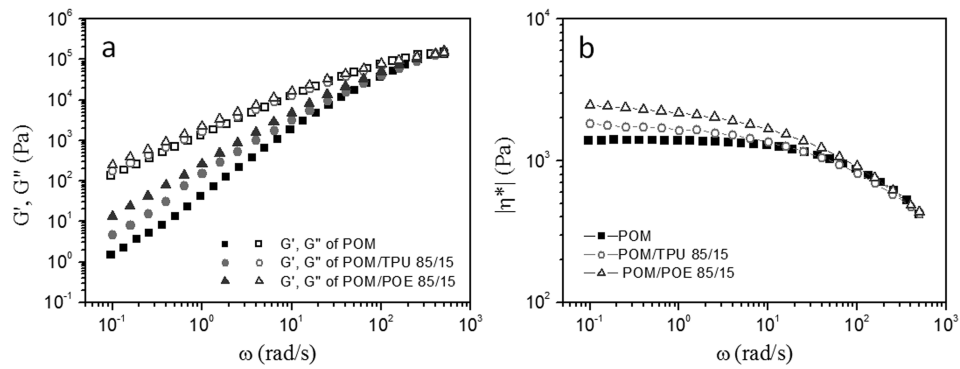


图 3 纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)样品在频率扫描模式下储能模量  $G'$  与损耗模量  $G''$  (a)及复数粘度  $|\eta^*|$  (b)的差异

Figure 3 Variation of storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  (a), and complex viscosity  $|\eta^*|$  (b) during Frequency sweeps at 180°C for POM, POM/TPU (85/15), POM/POE (85/15) blends

晶初期 5s 时,仅有少量的晶核出现;到 30s 时,球晶径向已经生长到几十微米到 200 微米不等;在 100s (结晶后期),可以看到球晶与球晶相互碰撞,并且球晶之间无定形区出现少量空穴(图中虚线圈出)。据相关文献报道,这些空穴的形成是因为球晶生长前沿无定形区过冷熔体的耗尽<sup>[12]</sup>。较 POM 而言,共混物特别是 POM/TPU 的晶核生成速率明显加快。这说明弹性体作为 POM 的异相成核组分能促进 POM 成核。因为结晶速率由成核阶段控制,因此共混能明显提高 POM 的结晶速率。可以看到,在 30s 时,共混物已经几乎停止结晶,而 POM 在继续结晶。在结晶后期(球晶碰撞之后),POM 的球晶直径比共混物球晶直径大得多,并且结晶更为完善。对比两共混体系可以看到,由于 POM 与 TPU 相容性更好,因而 POM 球晶能跨越两相界面继续生长直至发生晶体碰撞,且球晶更为细碎,而 POM/POE 两相界面更加分明,从而阻止了 POM 球晶进一步生长。另外,在共混体系中,等温结晶条件下未出现由熔体耗尽而导致的空穴。

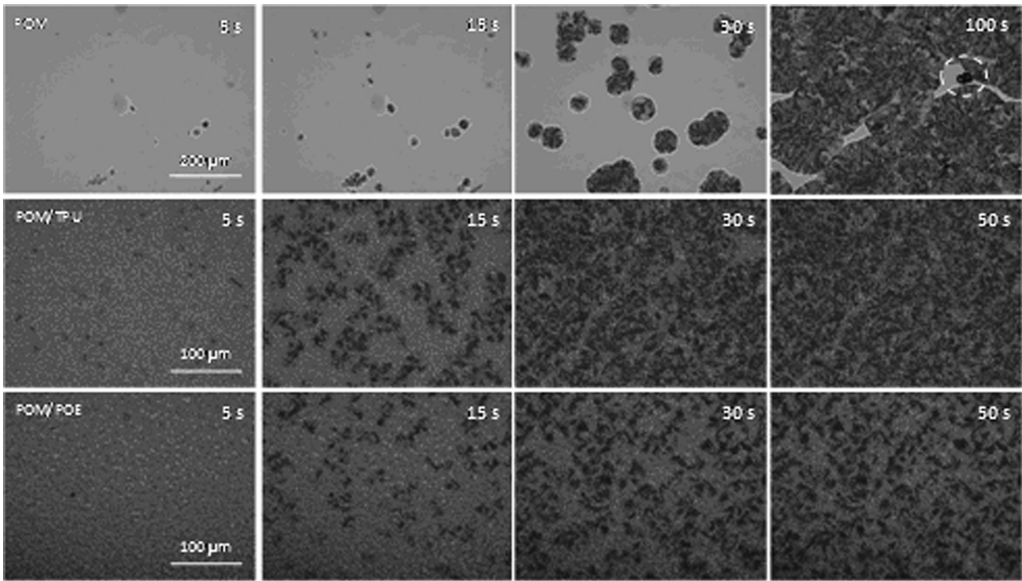


图 4 纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)样品在 152°C 下等温结晶时球晶生长的偏光显微镜图像

Figure 4 Spherulite growth of pure POM, POM/TPU (85/15), and POM/POE (85/15) blends during isothermal crystallization at the temperature of 152°C under polarized microscope

图 5 为纯 POM 及共混物由熔融状态直接冷却至室温的非等温结晶图片。对于纯 POM,我们分别给出了相差图像(左)与偏光图像(右),从相差显微镜中明显看到球晶边界和空穴的形成,且球晶尺寸较大。对于共混体系,空穴数量(黄色圆圈标记)明显减少,而 POM/TPU 则空穴更少,这也与 SEM 图像吻合。相比纯 POM 的较大球晶和清晰界面,共混物特别是 POM/TPU 球晶更为细密。

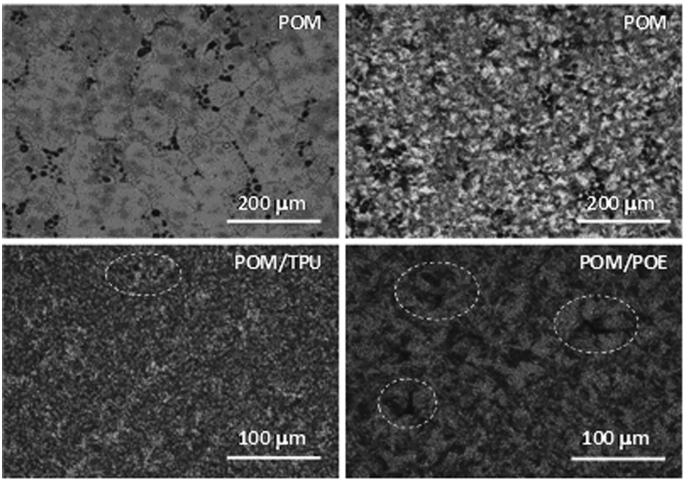


图 5 非等温结晶(从 180℃以 30℃/min 速率淬火至室温)过程中纯 POM 及 POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)晶体形貌,黄色圈内为结晶过程所形成的微孔结构

Figure 5 Crystallization micrographs of pure POM (under both phase contrast and polarized fields), POM/TPU (85/15), and POM/POE (85/15) blends (under polarized field) during non-isothermal crystallization quenched from molten states at 180℃ to room temperature at the cooling rate of 30℃/min. The yellow circles are voids formed during crystallization

为进一步验证纯 POM 结晶出现的空洞不仅限于受限结晶,观察了纯 POM 非受限结晶形貌。对纯 POM 进行热压片并揭去上盖片(消除上玻片对于结晶的限制),经退火之后直接经空气淬冷至室温,图 6 为纯 POM 非受限结晶的相差图像(a)与偏光图像(b)、(c)。可以看到,纯 POM 非受限结晶情况下球晶边界同样存在较多空穴(黄色圆圈标记),这说明在图 5 观察到的空穴不完全是熔体受限与玻璃片间造成的,这与纯 POM 的 SEM 图像相对应。在应力过程中正是这些较大空洞作为应力集中点导致裂纹扩展最终导致材料断裂,使得纯 POM 冲击强度较低。

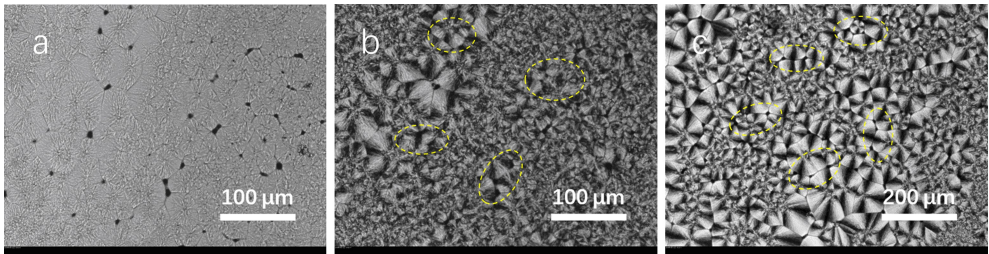


图 6 纯 POM 非受限结晶过程中相差显微镜(a)及偏光显微镜(b, c)图像

Figure 6 Unconfined crystallization micrographs of pure POM under phase contrast (a) and polarized fields (b, c)

图 7 为 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)的非等温结晶和等温结晶的 DSC 曲线。由图 6a 可见,在降温过程中,POM 的结晶峰  $T_c$  最低,而通过共混弹性体则使  $T_c$  略有升高约 2℃,说明弹性体作为异相成核剂促进并加速了 POM 的结晶。但是与纯 POM 相比,共混物较快的结晶速率并不意味着较高的结晶度,因为弹性体为非晶的稀释剂组分。相应地,对于升温曲线而言,POM 的熔融焓最高,而三者的熔融温度几乎相近。图 6(b)为 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)在 152℃等温结

晶过程中的热流积分曲线。可以看到,弹性体 TPU 与 POE 的加入作为成核剂极大地提高了 POM 的结晶速率,比较而言,共混体系 POM/TPU (85/15)的结晶速率稍快于 POM/POE (85/15),这可能与 POM 和 TPU 较好的相容性有关。较快的结晶速率导致 POM/TPU 的晶粒更为细小,因此导致材料韧性的更大提高,这与显微镜结果一致。

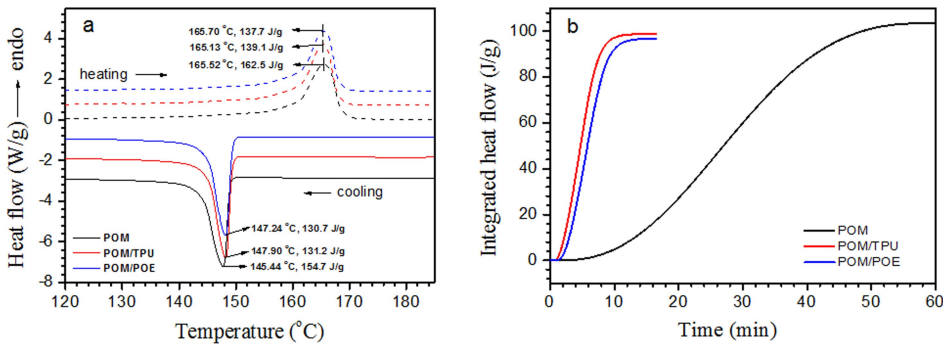


图 7 纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)样品的 DSC 升温及降温扫描过程(10℃/min)热流曲线(a), 以及纯 POM、POM/TPU (85/15)、POM/POE (85/15)样品在 152℃等温结晶时热流积分曲线(b)

Figure 7 DSC heating and cooling scans at the rate of 10℃/min (a), and integrated heat flow versus time during isothermal crystallization at 152℃ (b) for pure POM, POM/TPU (85/15), and POM/POE (85/15) blends

3 结论

将弹性体 TPU 与 POE 通过融熔共混加入 POM 进行增韧。由于 TPU 与 POM 具有更好的相容性,导致其对 POM 的增韧效果更为显著。弹性体的加入,可有效促进 POM 的结晶,并且使晶粒细化,POM/TPU 体系更为明显。POM 内部存在大量由结晶引发的微米级别的空穴,这可能是导致其缺口冲击强度差的主要原因。弹性体的加入,特别是 TPU 的加入,可有效抑制空穴的形成,同时由于两相间良好的相容性及更为细密的晶粒形貌,导致材料冲击韧性获得大幅度提高。

参考文献:

[ 1 ] Palanivelu K, Balakrishnan S, Rengasamy P. Polym Test, 2000, 19(1): 75~83.  
[ 2 ] Zhu Y, Wang L, Fu J. Plastics, 2008, 37(6): 73.  
[ 3 ] Cao Z, Li J, Zhang F, Xu Z, Li W, Tian Y, Gao J, Jin C. China Plast Ind, 2012, 40(5): 1.  
[ 4 ] Uthaman RN, Pandurangan A, Majeed SSMA. J Polym Res, 2007, 14(6): 441~447.  
[ 5 ] Uthaman RN, Pandurangan A, Majeed SSMA. Polym Eng Sci, 2007, 47(6): 934~942.  
[ 6 ] Gao X, Qu C, Fu Q. Polym Int, 2004, 53(11): 1666~1671.  
[ 7 ] Suarez H, Barlow JW, Paul DR. J Appl Polym Sci, 1984, 29(11): 3253~3259.  
[ 8 ] Wang Y, Gao J, Ma Y, Agarwal US. Compos Part B: Eng, 2006, 37(6): 399~407.  
[ 9 ] Li W. Eng Plast Appl, 2017, 45(5): 126~130.  
[ 10 ] Zheng X, Zhang CX, Luo CT, Tian GH, Wang L, Li YJ. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(11): 2983~2991.  
[ 11 ] Cheng Z, Wang Q. J Sichuan Univ Eng Sci Ed, 2006, 38(5): 107~111.  
[ 12 ] Piorkowska E, Galeski A. J Polym Sci Pol Phys, 1993, 31(10): 1285~1291.

# Influence of Blending Elastomers on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polyoxymethylene

LIU Gang<sup>1</sup>, LUO Huan<sup>1</sup>, ZHOU Chen-ting<sup>1</sup>, ZHANG Yin-ling<sup>2</sup>, LIANG Wen-bin<sup>2</sup>,  
NIU Yan-hua<sup>1\*</sup>, LI Guang-xian<sup>1\*</sup>

(1. *College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*; 2. *Performance Material Center, National Institute of Clean-and-low-carbon Energy (NICE), Beijing 102209, China*)

**Abstract:** In order to improve the toughness of polyoxymethylene (POM), two elastomers, namely thermoplastic polyurethane (TPU) and polyolefin elastomer (POE, ethylene-octane copolymer), were blended. The influence of crystallization behavior and microstructure evolution on the mechanical properties of pure POM, POM/TPU (85/15) and POM/POE (85/15) blends were examined. Large size spherulites of pure POM was found under polarizing microscope and a large number of micron-scale voids exist on the fracture surface of pure POM, which might be the main contribution to its poor notch impact strength. The voids as the defects of the material tend to form at the edge of the spherulites during the cooling or at the late stage of isothermal crystallization. Blending of the elastomers could significantly accelerate the crystallization rate of POM while reducing the size of the spherulites, which will reduce the number of voids and thus improve the toughness. For POM/TPU 85/15 blend, good compatibility between the two components and the large number of fine crystals coherently determine its significantly improved toughness and better tensile strength. While the poor compatibility between POM and POE with the interface restricted spherulite morphology make it exhibits discounted mechanical properties.

**Key words:** Polyoxymethylene; Elastomers; Toughening; Crystallization behavior; Mechanical properties