

丝素蛋白与聚氨酯共混膜的制备及结构和性能^{*}

陶咏真^{**} 鄢 芸 徐卫林 周文慧

(新型纺织材料绿色加工及其功能化教育部重点实验室 武汉科技学院 武汉 430073)

摘 要 采用溶液共混法制备了一系列不同组成的聚氨酯/丝素共混膜. 利用红外光谱和广角 X-射线衍射表征聚氨酯/丝素共混膜的结构; 扫描电镜观察共混膜的断面; 紫外-可见光谱测定共混膜的透光性; 运用拉伸实验研究不同配比聚氨酯/丝素共混膜的力学性能. 结果表明聚氨酯和丝素蛋白分子间存在较强的氢键相互作用. 当丝素含量低于 3 wt% 时, 试膜的断面较光滑, 丝素蛋白分子进入聚氨酯网状结构中, 破坏了聚氨酯分子内硬段和软段间的氢键作用. 随着丝素含量进一步增大, 丝素小颗粒均匀分散在聚氨酯基体中, 二者之间具有较好的相容性. 本实验所采用的制膜条件有利于促进丝素蛋白大分子的结晶. 丝素蛋白对聚氨酯具有良好的增强效果, 当丝素含量从 0 到 5.6 wt% 变化时, 共混试片的断裂强度由 0.56 MPa 增大到 4.60 MPa, 杨氏模量由 0.14 MPa 增大到 1.71 MPa, 断裂伸长率从 1065% 下降到 988%. 丝素蛋白增强聚氨酯共混膜的强度显著增加, 但弹性基本保持不变.

关键词 丝素, 聚氨酯, 相容性, 力学性能

开发具有良好生物相容性及力学性能优良的生物医用高分子材料, 是近年国内外生物材料领域的一个研究热点^[1]. 天然蚕丝和蜘蛛丝由于具有极高的力学强度和韧性, 良好的生物降解性而引起重视^[2]. 蚕丝由丝素和丝胶两部分组成, 丝胶包在丝素蛋白的外部约占蚕丝重量的 25% ~ 30%, 它将丝素纤维黏结在一起形成具有极高强度和韧性的蚕丝. 但由于丝胶是一种潜在的过敏源, 会引发 I 型 (Type-I) 过敏反应, 因此丝胶的存在影响了蚕丝在生物医药领域的应用^[3]. 丝素蛋白是蚕丝脱胶后得到的天然高分子纤维蛋白, 它含有两种蛋白质链, 即重链 (H-, 约 390 kDa) 和轻链 (L-, 约 26 kDa). 这两种蛋白质链由二硫键连接在一起. 除此之外, 丝素蛋白中还存在一种 P25 (约 25 kDa) 的糖蛋白, 并以非共价键的方式与重链和轻链相连^[4]. 丝素蛋白主要以无规线团、 α -螺旋和 β -折叠链构象形式存在. 前人的研究表明蚕丝纤维的力学性能主要取决于其中的 β -折叠链结构及其沿纤维轴方向高度取向的聚集态结构^[5]. 丝素具有独特的分子结构及良好的生物相容性, 可加工成粉体、凝胶、微球、多孔支架、纳米纤维和膜, 用于人工器官及其他复合材料的研制, 具有广泛的应用前景^[6~11].

除去蚕丝上的丝胶后, 用所得的丝素制备的再生丝素膜较脆, 常用交联剂交联或与甲壳素、海藻酸钠、聚乙烯醇、纤维素等聚合物共混改性^[12~14]. 聚氨酯弹性优良, 在医疗领域中的应用研究已有较长的历史. 将丝素蛋白和聚氨酯共混改性, 既可克服聚氨酯创面覆盖物与创面黏附性差的缺点, 又保持聚氨酯良好的韧性和丝素蛋白的生物相容性.

本文采用丝素蛋白改性聚氨酯, 以期制备具有较高强度和生物相容性, 且保持聚氨酯良好韧性的共混材料. 用红外光谱和广角 X-射线衍射等方法研究聚氨酯/丝素共混膜的结构; 用紫外-可见光谱研究它们的共混相容性; 扫描电镜观察膜的形貌; 拉伸实验研究共混膜的力学性能. 试图找出结构、制备工艺与性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

蚕丝 (购于湖北省罗田县蚕丝绸总公司) 在 0.5 wt% 的 Na_2CO_3 水溶液中煮沸 40 min 以脱除丝胶蛋白, 用去离子水清洗得到的丝素蛋白 (SF)^[15]. 将干燥后的丝素蛋白自制成粒径约为 3 μm 的粉体^[16]; 分析纯聚丙二醇 ($M_w = 2000$), 二

^{*} 2008-12-26 收稿, 2009-03-09 修稿; 国家重点基础研究发展规划 (973 计划, 项目号 2009CB526402)、武汉科技学院青年基金 (基金号 2008Z10) 和博士启动经费资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: yongzhentao@126.com

羟甲基丙酸, 甲苯二异氰酸酯, 三己胺和丙酮购自上海试剂公司. 化学纯试剂溴化锂购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 水性聚氨酯预聚物的合成

基于文献报道^[17,18], 分别称取 23.60 g 聚丙二醇和 1.58 g 二羟甲基丙酸, 加入 500 mL 三口烧瓶中, 在机械搅拌下油浴升温至 120℃, 恒温 30 min. 然后抽真空, 通入氮气, 且降温至 85℃. 缓慢滴加 7.20 g 甲苯二异氰酸酯, 恒温反应 3 h. 反应停止后, 冷却至室温, 加入 50 mL 丙酮降低体系黏度, 再加入 1.0 g 三己胺中和二羟甲基丙酸中的羧基, 搅拌 30 min. 加入冰水分散, 继续搅拌 1 h 得到聚氨酯预聚物, 贮存于密封细口瓶中, 待用.

1.3 丝素溶液的制备

称取上述丝素粉体 1.50 g 溶于 10 mL 溴化锂水溶液中 (9.5 mol/L), 充分搅拌, 将所得的溶液置入透析袋中透析; 每天换两次去离子水, 透析 3 天后, 用去离子水将其定容成 50 mL 的丝素溶液, 计算其浓度, 低温存放, 待用.

1.4 聚氨酯/丝素共混膜的制备

将丝素与水性聚氨酯预聚物按质量比 5.6/94.4, 4.3/95.7, 3.4/96.6, 2.9/97.1, 2.5/97.5 和 0/100 共混, 剧烈搅拌 30 min 后, 将共混液分别在室温下静置 10 min, 随后抽真空 15 min. 将上述共混液倒入玻璃模具中, 置于室温、常压下存放一周. 待溶剂自然挥发后, 将所得的聚氨酯/丝素 (PU/SF) 共混膜置入真空烘箱 50℃ 下继续干燥 4 h. 完全干燥后, 试膜的厚度为 (180 ± 38) μm. 按照丝素含量由 0 到 5.6 wt% 的顺序将相应试膜分别编号为 WPU, PU/SF1, PU/SF2, PU/SF3, PU/SF4 和 PU/SF5. 所有试膜在室温真空干燥 3 天后用于各种测试和表征.

1.5 表征

干燥的纯丝素粉末采用 KBr 压片法在 Bruker Vector 22 FTIR 红外光谱仪上记录其傅立叶变换红外光谱, 扫描范围为 4000 ~ 600 cm^{-1} . 采用衰减全反射法 (ATR) 在 Bruker Vector 22 FTIR 红外光谱仪上测定不同配比的共混膜的红外光谱谱图, 并利用 $A = \lg(1/T)$ 进行数据处理 (其中 A 是吸光度, T 是透光率). 扫描范围为 4000 ~ 600 cm^{-1} .

试片的广角 X-射线衍射 (WAXD) 实验在 D/MAX-1200 型 X-射线衍射仪 (Rigaku Denki, 日本) 上进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.5405 \times 10^{-10}$ m),

在 40 kV, 30 mA 及扫描速率 4 (°)/min 条件下测定衍射角 $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$ 范围内的 X-射线衍射图谱.

试片经液氮冷冻后立即折断, 真空干燥并在截面上喷金后用扫描电镜 (SEM, S-570, Hitachi, Japan) 观察其截面形貌结构. 加速电压为 20 kV.

采用紫外-可见光谱仪 (UV-160A, Shimadzu, 日本) 在 500 ~ 700 nm 波长范围内测定厚度约为 180 μm 的 PU/SF 共混膜的透光率变化.

共混膜的拉伸强度 (σ_b)、断裂伸长率 (ε_b) 和杨氏模量 (E) 采用万能电子拉力试验机 (INSTRON5560, 美国) 按照国际标准 ISO527-3:1995(E) 进行测试. 测试温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 拉伸速率为 100 mm/min, 每个试样测试 3 次并取平均值.

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯/丝素膜的结构

酰胺谱带较为复杂, 可分为酰胺 A 和 B、酰胺 I、酰胺 II、酰胺 III、酰胺 IV、酰胺 V、酰胺 VI 和酰胺 VII^[19]. 根据红外光谱自身的特点, 一般主要研究其中的酰胺 I (主要是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动) 和酰胺 II (主要是 $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲) 谱带. 丝素粉体、聚氨酯以及丝素和聚氨酯共混膜的红外谱图示于图 1. 由纯丝素的红外谱图可知, 丝素粉体中主要存在 β -折叠结构 (1643 cm^{-1} 处的酰胺 I、1520 cm^{-1} 处酰胺 II 及 1230 cm^{-1} 处的酰胺 III) 和无规线团构象 (666 cm^{-1} 处的酰胺 V). 纯聚氨酯的红外谱图中, 1724 cm^{-1} 处呈现聚氨酯 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收, 属于自由羰基的伸缩振动^[20,21], 3298 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于 PU 的 $-\text{NH}-$ 伸缩振动^[22~24], 由于与 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键, 导致移向低波数. 在共混膜的红外谱图中, 该吸收峰随 SF 组分含量的增加逐渐移向低波数. 红外光谱是一种研究聚合物间氢键相互作用的强有力工具^[25], 氢键作用使吸收峰移向低波数, 频率 (或波数) 相对变化越大, 氢键相互作用越强. 从结构分析可知, 氨酯键的 $-\text{NH}-$ 或丝素蛋白中的 $-\text{NH}-$ 为质子给体, 而质子受体可以是聚氨酯中的 $\text{C}=\text{O}$, 也可以是丝素蛋白中的 $\text{C}=\text{O}$. 由此可见聚氨酯和丝素蛋白分子间存在一定的氢键相互作用. 值得注意的是, 当丝素含量增大至 5.6% 时, 该吸收峰又朝高波数移动, 这是由于丝素含量增大, 导致二者之间存在一定程度的相分离.

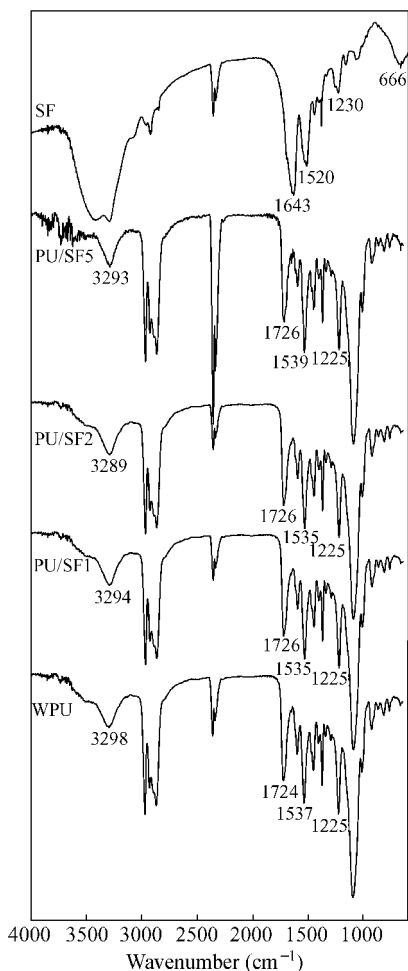


Fig. 1 FTIR spectra of the SF powder, WPU, PU/SF1, PU/SF2, and PU/SF5 sheets

纯丝素粉体、纯聚氨酯及 PU/SF 共混试片的广角 X-射线衍射 (WXR) 谱图示于图 2。丝素是一种半结晶的高分子,其结晶部分主要由沿丝纤维长轴方向排列的反平行 β -折叠链构成^[26]。在纯丝素粉体的 WXR 谱图中,主要衍射峰位置分别为 39.5° 、 29.5° 、 24.0° 、 20.5° 和 9.6° ,表明丝素粉体中存在一定比列的 β -折叠结构^[27]。共混膜的 WXR 谱图显示,随着聚氨酯含量增加, 9.6° 和 29.5° 处的衍射峰强度逐渐增高。该结果表明聚氨酯与丝素蛋白之间存在较强的氢键相互作用,聚氨酯在一定程度上诱导丝素蛋白发生构象转变,形成 β -折叠结构,从而促进丝素蛋白质大分子的结晶^[28]。此外,温度和成膜速度也是蚕丝蛋白构象转变的重要因素。Magoshi 等^[29]发现丝蛋白稀溶液在室温下制备的膜呈无规线团构象,当成膜温度上升到 40°C 以上时,以 β -折叠结构为主。成膜温度的提高或成膜干燥速率的降低,有利于丝

素蛋白膜中 β -折叠构象的形成。我们制备共混膜的条件是在室温常压下缓慢成膜(放置 1 周,自然干燥成膜),随后在真空烘箱 50°C 下干燥。这种制备条件有利于共混膜中丝素蛋白 β -折叠结构的形成。

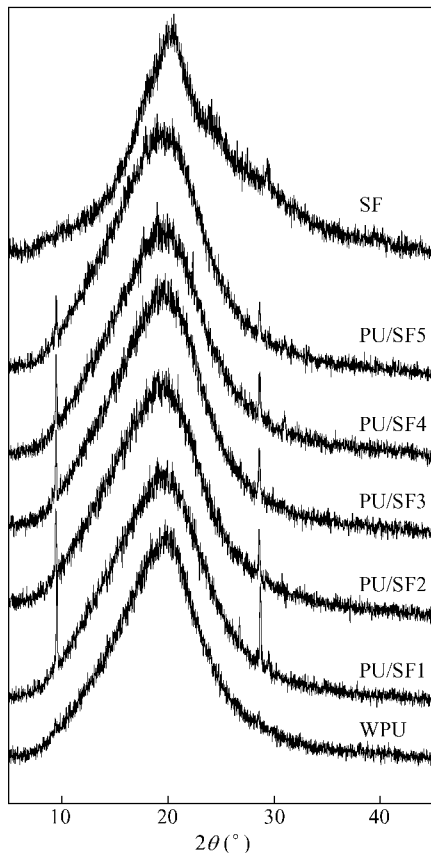


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the SF powder, WPU, PU/SF1, PU/SF2, PU/SF3, PU/SF4, and PU/SF5 sheets

2.2 聚氨酯/丝素膜的形貌

图 3 示出 WPU 及共混试片断面的扫描电镜图。纯的 WPU 试膜显示较均一的表面,随着丝素的加入,逐渐出现层状裂纹。当丝素含量低于 3 wt% 时,试膜的断面较光滑 (PU/SF1 和 PU/SF2 的照片所示),说明丝素蛋白分子进入聚氨酯网状结构中,破坏了聚氨酯分子内硬段和软段间的氢键作用。随着丝素含量的进一步增大,可清晰观察到白色的丝素小粒子均匀分散在聚氨酯基质中。该结果表明聚氨酯与丝素蛋白分子间存在氢键作用,使丝素均匀分散;另一方面,丝素蛋白小粒子之间也存在强的氢键作用,使丝素蛋白分子形成聚集体进一步破坏聚氨酯的网状结构,同时产生一定程度的相分离。

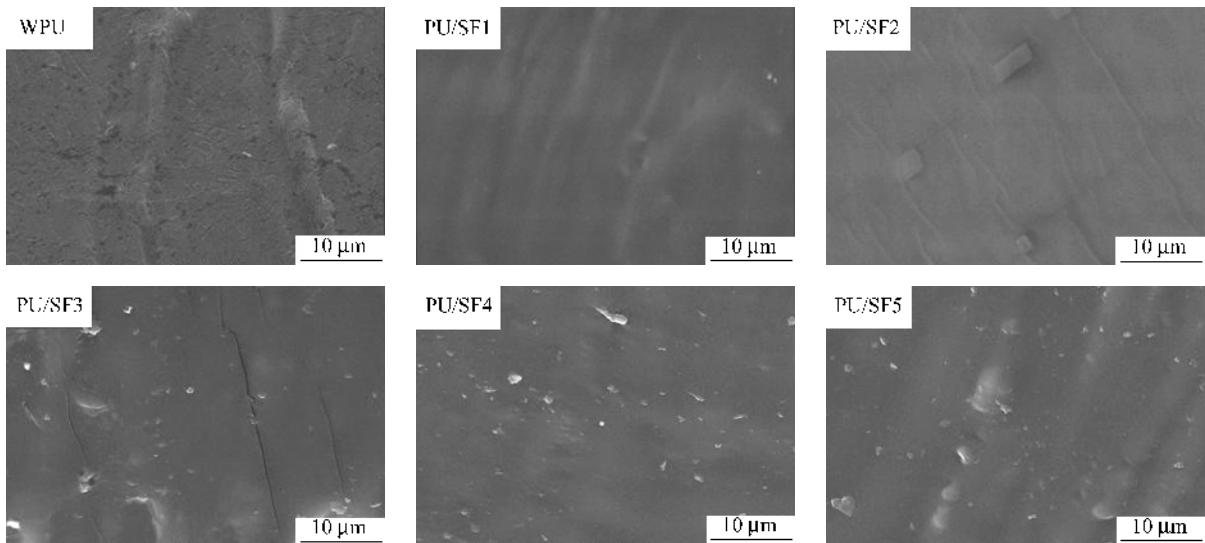


Fig. 3 SEM images of cross-sections of the WPU, PU/SF1, PU/SF2, PU/SF3, PU/SF4, F/PU5 sheets

2.3 聚氨酯/丝素膜的共混相容性

通常,透光性是判断二元或多元组分材料相容性的重要辅助判据^[30].图4(a)示出在不同波长下不同 PU/SF 共混膜的透光率(T_r)曲线.共混膜在 600 nm 处的透光率随丝素含量变化关系见图4(b).随着丝素含量从 0 到 2.5 wt% 变化,共混膜在 600 nm 处的透光率由 78.7% 增大至 81.4%,当丝素含量继续增大到 5.6 wt%,透光率逐渐下降至 74.7%.透光率的变化反映共混膜中丝素与聚氨酯的界面相互作用.共混膜在可见光区的较高透光率表明聚氨酯与丝素蛋白之间有较好的相容性.在 600 nm 处 PU/SF 共混膜的透光

率由小到大的顺序依次为 PU/SF5 < PU/SF4 < PU/SF3 < PU/SF2 < WPU < PU/SF1.少量丝素加入后(丝素含量小于 2.5 wt%),共混膜的透光性比聚氨酯膜的透光性大,而随着丝素含量的进一步增大,共混膜的透光性下降.这是由于丝素与聚氨酯之间存在较强的氢键相互作用,少量丝素的加入,阻止了聚氨酯交联网络的形成,导致透光性增大;当丝素含量达到一定程度后,丝素蛋白分子聚集,导致丝素与聚氨酯之间存在一定程度的相分离,因此透光性逐渐减小.这与红外光谱和扫描电镜结果一致.

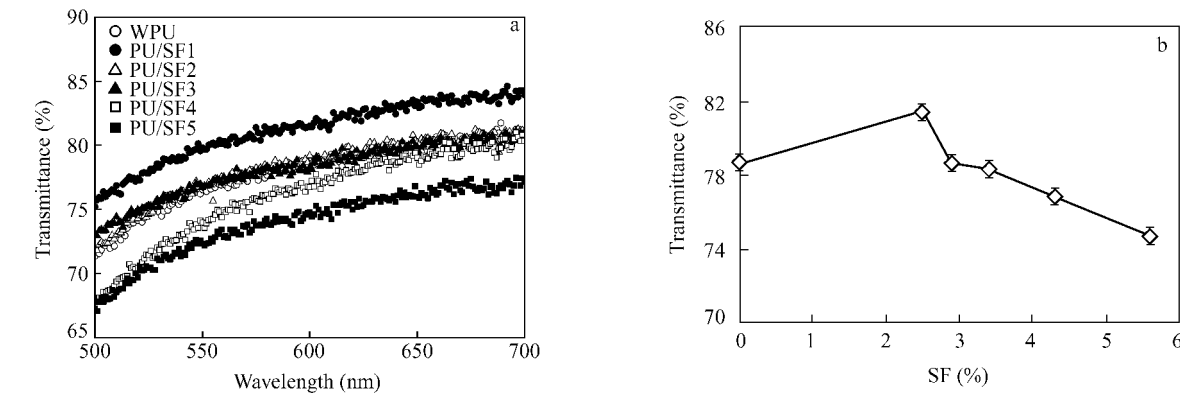


Fig. 4 (a) Dependence of optical transmittance on wavelength for the WPU, PU/SF1, PU/SF2, PU/SF3, PU/SF4, and PU/SF5 sheets; (b) Optical transmittance (T_r) of WPU, PU/SF1, PU/SF2, PU/SF3, PU/SF4, and PU/SF5 sheets at 600 nm

2.4 聚氨酯/丝素膜的力学性能

研究共混膜的力学性能可得到与其内部结构相关的重要信息^[18].纯 WPU 和 PU/SF 共混膜的应力-应变曲线示于图 5, PU/SF 膜的断裂强度、

拉伸率、杨氏模量示于表 1.随着丝素含量的提高,聚氨酯/丝素共混膜的杨氏模量和断裂强度明显增大,断裂伸长率变化不明显.对大部分复合材料而言,断裂强度和杨氏模量显著增大,会导致断

裂伸长率的急剧下降. 在丝素蛋白/聚氨酯共混体系中,丝素蛋白在聚氨酯中的均匀分布对共混膜的力学性能起了重要作用. 值得注意的是,丝素含量低于 2.5 wt% 时,共混膜的断裂强度和杨氏模量比纯聚氨酯膜的低(数据未显示),而当丝素含量从 2.9 wt% 增大到 5.6 wt% 时,共混膜的力学性能显著增强. 该结果表明,少量丝素的加入,丝素与聚氨酯间氢键的作用破坏了聚氨酯硬段和软段之间的交联. 随着丝素含量的进一步增大,丝素蛋白分子形成聚集体且均匀分散在聚氨酯中形成新的交联点,从而使共混材料具有较高的断裂强度和杨氏模量. 并且由于新的交联网络的存在,使得断裂伸长率下降不明显. 由此说明丝素蛋白对聚氨酯具有良好的增强效果,所得共混膜既具

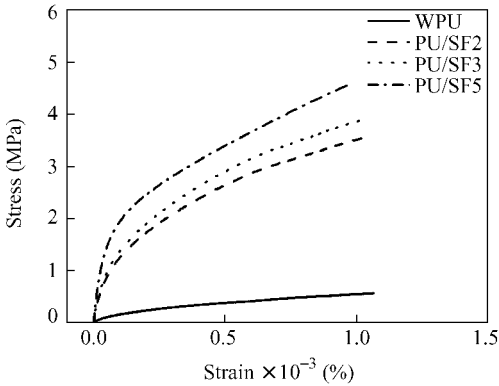


Fig. 5 Stress-strain curves of the WPU, PU/SF2, PU/SF3, and PU/SF5 sheets

Table 1 Tensile properties of the WPU, PU/SF2, PU/SF3, and PU/SF5 sheets

Sample	Tensile strength	Young's modulu	Breaking elongation
	(MPa)	(MPa)	(%)
WPU	0.56 ± 0.1	0.14 ± 0.1	1065 ± 18.6
PU/SF2	3.55 ± 0.2	0.83 ± 0.1	1029 ± 15.8
PU/SF3	3.90 ± 0.4	0.92 ± 0.1	1025 ± 11.7
PU/SF5	4.60 ± 0.1	1.7 ± 0.2	988 ± 6.4

有较高的强度,同时也保持了聚氨酯的良好韧性.

3 结论

将丝素水溶液与水性聚氨酯共混且采用流延法制备了一系列不同组成的聚氨酯/丝素共混膜. 研究结果表明较慢的成膜速度以及聚氨酯的存在有利于丝素蛋白形成 β -折叠结构,从而在一定程度上促进丝素蛋白大分子结晶. 聚氨酯和丝素蛋白分子间,以及丝素蛋白与丝素蛋白分子间存在较强的氢键相互作用,导致共混膜中丝素蛋白分子形成小的聚集体均匀分散在聚氨酯中,并且形成新的交联网络. 丝素蛋白对聚氨酯具有良好的增强效果,聚氨酯/丝素共混膜的杨氏模量和断裂强度明显增大,而断裂伸长率变化不明显. 共混膜既具有较高的强度,同时也保持了聚氨酯的良好韧性. 本文提供了一种制备较高强度和韧性的丝素蛋白与聚氨酯共混材料的方法,该共混材料有望应用于生物医用材料领域.

REFERENCES

- Wang X Y, Kim H J, Wong C, Vepari C, Matsumoto A, Kaplan D L. Mater Today, 2006, 9: 44 ~ 52
- Carig C L. Annu Rev Entomol, 1997, 42: 231 ~ 267
- Hakimi O, Knight D P, Vollrath F, Vadgama P. Composites: Part B, 2007, 38: 324 ~ 337
- Vepari C, Kaplan D L. Prog Polym Sci, 2007, 32: 991 ~ 1007
- Chen X, Shao Z Z, Knight D, Vollrath F. Proteins: Struct Funct Bioinf, 2007, 68: 223 ~ 231
- Cao Z B, Chen X, Yao J, Huang L, Shao Z Z. Soft Matter, 2007, 3: 910 ~ 915
- Cheng Cheng(程成), Shao Zhengzhong(邵正中), Chen Xin(陈新). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (10): 974 ~ 978
- Wang L, Nemoto R, Senna M. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 2707 ~ 2715
- Altman G H, Diaz F, Jakuba C, Calabro T, Horan R L, Chen J S, Lu H, Richmond J, Kaplan D L. Biomaterials, 2003, 24: 401 ~ 416
- Panilaitis B, Altman G H, Chen J, Jin H, Karageorgiou V, Kaplan D L. Biomaterials, 2003, 24: 3079 ~ 3085
- Nazarov R, Jin H J, Kaplan D. Biomacromolecules, 2004, 5: 718 ~ 726
- Maran E, Canetti M, Conio G, Corsini P, Freddi G. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 2187 ~ 2196
- Chen X, Li W, Zhong W, Lu Y H, Yu T. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 2257 ~ 2262
- Liang C X, Hirabayashi K. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1937 ~ 1943
- Yang Y H, Shao Z Z, Chen X, Zhou P. Biomacromolecules, 2004, 5: 773 ~ 779
- Xu W L, Guo W Q, Li W B. Chinese patent, B02C7, CN1509818. 2004-07-07
- Wang N, Zhang L, Lu Y. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 3336 ~ 3342
- Wang Y, Zhang L. J Nanosci Nanotechnol, 2008, 8: 5831 ~ 5838
- Zhou Wen(周文), Chen Xin(陈新), Shao Zhengzhong(邵正中). Prog Chem(化学进展), 2006, 18(11): 1514 ~ 1522

- 20 Miller J A, Lin S B, Hwang K K S, Wu K S, Gibson P E, Cooper S L. *Macromolecules*, 1985, 18: 32 ~ 44
- 21 Queiroz D P, De Pinho M N, Dias C. *Macromolecules*, 2003, 36: 4195 ~ 4200
- 22 Coleman M M, Lee K H, Skrovanek D J, Painter P C. *Macromolecules*, 1986, 19: 2149 ~ 2157
- 23 Paik S C, Smith T N, Sung N H. *Macromolecules*, 1980, 13: 117 ~ 121
- 24 Xiao H, Ping Z, Xie J, Yu T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1990, 28: 585 ~ 594
- 25 Yen F S, Hong J L. *Macromolecules*, 1997, 30: 7927 ~ 7938
- 26 Yang Yong(杨勇), Chen Xin(陈新), Zhou Ping(周平), Yao Wenhua(姚文华), Shao Zhengzhong(邵正中). *Chem J Chin Uni(高等学校化学学报)*, 2001, 22: 1592 ~ 1596
- 27 Li M Z, Tao W, Kuga S, Nishiyama Y. *Polym Adv Technol*, 2003, 14: 694 ~ 698
- 28 Chen X, Li W J, Yu T Y. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1997, 35: 2293 ~ 2296
- 29 Magoshi J, Magoshi Y, Nakamuurs S. *J Polym Sci*, 1977, 21: 2405 ~ 2407
- 30 Krause S. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem*, 1972, 2: 251 ~ 255

PREPARATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF BLENDED FILMS OF POLYURETHANE AND SILK FIBROIN

TAO Yongzhen, YAN Yun, Xu Weilin, ZHOU Wenhui

(*Key Lab of Green Processing and Functional Textiles of New Textile Materials*,

Ministry of Education, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan 430073)

Abstract The blended films of polyurethane and silk fibroin (PU/SF) were prepared successfully by mixing water polyurethane (WPU) with silk fibroin solution. The structure of the blends was analyzed by means of FTIR spectroscopy, wide-angle X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The miscibility and properties of the blends were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy and tensile testing. The blended sheets exhibited smooth surface when the content of silk fibroin was lower than 3 wt%. It suggests that silk fibroin molecules penetrate into the polyurethane and interrupt the intra-hydrogen bonding between the hard and soft segments. A homogeneous distribution of the silk fibroin aggregations in the WPU matrix was observed in the blends when the contents of silk fibroin were higher than 3 wt%. The results indicated that the blended sheets exhibited good miscibility, attributed to intermolecular hydrogen bonding between silk fibroin and polyurethane. The existence of polyurethane and relatively slow dryness process contributed to the crystallization of the silk fibroin. The tensile strength and Young's modulus increased with an increase of silk fibroin content. The films having 5.6 wt% silk fibroin exhibited a significant increase from 0.56 MPa to 4.60 MPa for tensile strength and from 0.14 MPa to 1.71 MPa for Young's modulus. They showed high elongation at break in the range from 1065% to 988%.

Keywords Silk fibroin, Polyurethane, Miscibility, Mechanical properties