

聚合物共混物脆韧转变性能研究

Ⅲ. 分散相形态参数之间的关系*

刘浙辉 朱晓光 张学东** 漆宗能***

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

蔡忠龙

(香港理工大学应用物理系 香港九龙)

王佛松

(中国科学院 北京 100864)

摘 要 为了研究形态(特别是分散状态)对聚合物共混物韧性的影响,建立了准网络形态模型,定义了分散相分布系数(ξ , $0 < \xi \leq 1$),并给出其物理意义,推导了基体层厚度的计算公式,研究了形态参数的变化对基体层厚度的影响.对于常见的无规形态, $\xi \approx 1$.对于准网络形态, $\xi < 1$,并且不是常数.计算结果表明,减小 ξ 和分散相粒径及其分布,增大其体积分数有利于减小基体层厚度.从理论上证明了准网络形态比无规形态更有利于减小基体层厚度.

关键词 聚合物共混物,分布系数,准网络形态,基体层厚度

聚氯乙烯(PVC)/ABS^[1]及 PVC/MBS^[2]共混物中分散相 ABS 及 MBS 中橡胶的粒径及其分布是在合成过程中控制的,共混物的制备过程主要是改变橡胶粒子在 PVC 中的空间分布.在相同的粒径及其分布和含量下,如果获得了橡胶粒子在 PVC 初级粒子周围分散的准网络形态,共混物呈现高韧性;如果初级粒子破碎成更小的粒子单元时,橡胶粒子无规分散在基体中,共混物的韧性显著降低^[1,2].以上实验结果表明橡胶粒子空间分布的变化对 PVC/橡胶共混物的韧性有显著的影响,并且橡胶粒子的准网络形态比无规形态更有利于增韧.这种橡胶粒子空间分布的变化对韧性产生显著影响的现象也在 ABS 增韧尼龙^[3]和橡胶增韧 SAN 中观察到^[4].以上实验结果不能由目前的脆韧转变理论所解释.因此从理论和实验上研究准网络形态的增韧规律具有重要意义.

本文作者^[5]从实验上证明准网络形态脆韧转变也近似为基体层厚度(T_r)的单参数函数.本文首先建立聚合物/球形粒子共混物的准网络形态模型,并基于本文作者已给出的无规形态参数间的定量关系^[6],进一步推导准网络形态基体层厚度(T_r)与其余形态参数间的定量关系,并讨论它们对基体层厚度的影响.

* 1996-11-13 收稿, 1997-01-25 修稿; 得到国家自然科学基金委和 Hong Kong Polytechnic University Research Committee 基金资助; ** 太原市 13 号信箱, 邮编 030051; *** 通讯联系人

1 准网络形态基体层厚度

1.1 准网络模型

聚合物共混物的脆韧转变实质上是逾渗过程. 脆韧转变的逾渗研究表明, 当应力体积球相互联结, 形成无限大的逾渗集团时, 脆韧转变开始发生^[7]. 不管分散相处于什么分布, 它都起着应力集中体的作用, 促使基体发生细观损伤. 共混物发生脆韧转变是临界现象, 也可由相应的逾渗模型解释. 逾渗理论指出粒子分布不同, 逾渗阈值不同^[8]. 其原因是不同的分布导致逾渗单元的联结型不同. 基于上述基本点, 临界基体层厚度 (T_c) 判据不仅是无规形态脆韧转变的单参数判据, 也就是准网络形态脆韧转变的单参数判据. 只不过分布不同, T_c 的函数表达形式不同. 为此本文也建立准网络形态的 T_c 与其余形态参数间的关系.

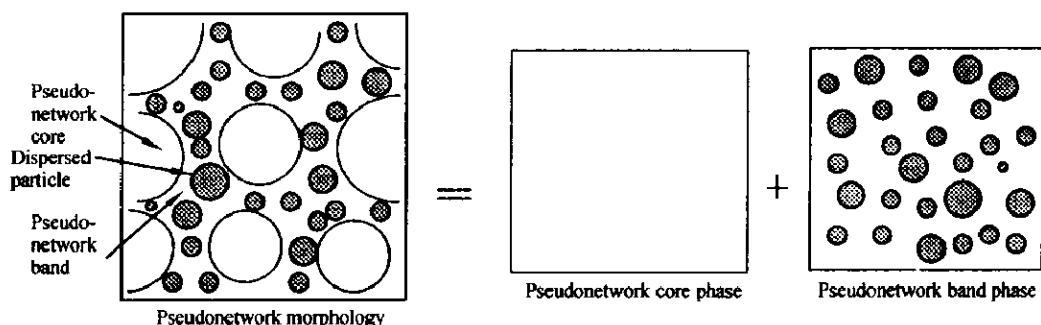


Fig.1 Schematic illustration of the pseudonetwork morphology. The pseudonetwork band phase is treated as the blend with the morphology of well-dispersed particles

本文建立的准网络形态模型如图 1 所示. 大空心圆表示网络核, 网络核之间为网络带, 它由分散相(黑点)与塑料构成. PVC/橡胶共混物也可能呈现橡胶网络形态, 此时网络带由橡胶构成^[9]. 该类共混物的增韧机理为橡胶网络带耗散大部分冲击能. 本文作者^[10]给出对于准网络形态 PVC/NBR 共混物, 增韧机理也为网络带耗散大部分冲击能. 可见这两种网络形态的增韧现象有相似之处. 但是构成网络带的材料和形态不同, 增韧机理也存在差异. 橡胶网络带直接吸收能量, 而在橡胶与塑料构成的网络带中, 橡胶粒子的应力集中作用促使塑料屈服, 从而耗散大量冲击能. 为区别橡胶在这两种网络形态中的作用, 本文命名图 1 最左侧的形态为准网络形态. 下面导出 T_c 与其余形态参数间的关系.

1.2 准网络形态的基体层厚度

1.2.1 粒径及其分布的定义 实验结果表明, 对于许多聚合物/球形粒子共混物, 分散相粒径服从对数正态分布. 对任一粒径 d_i , 其概率密度 $f(d_i)$ 可表示为^[11]:

$$f(d_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\ln\sigma}} \exp\left[\frac{-(\ln d_i - \ln d)^2}{2\ln^2\sigma} \right] \tag{1}$$

(1)式中平均粒径 d 及其分布 σ 可分别由下述公式求出^[11]:

$$\ln d = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \ln d_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (2)$$

$$\ln \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N n_i (\ln d_i - \ln d)^2}{\sum_{i=1}^N n_i}} \quad (3)$$

1.2.2 基体层厚度的计算公式 本文作者^[6]导出了对于无规形态较为准确的基体层厚度(T_r)计算公式:

$$T_r = d_r \left[\left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_r) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r) \right] \quad (4)$$

式中下脚标“r”表示分散相, ϕ_r 为分散相体积分数.

根据(4)式可由实验值 d_r 、 σ_r 及 ϕ_r 直接计算出 T_r . 对于无规形态, 由于 T_r 计算值与实验值误差不很大, 表明假设分散相呈简立方分布是基本合理的. 但对于准网络形态, 网络核附近分散相的近邻关系已不能用简立方分布表征(如图 1 所示), 因此对于准网络形态近邻粒子的 T_r 须用新的关系式计算.

将共混物视为由网络带与网络核粒子构成的无规形态共混物, 且网络核体积分数为 V_p . 若将网络带视为由分散相与网络带基体构成的无规形态共混物, 且相应分散相的体积分数为 V_r , 则 V_r 与 V_p 的关系为:

$$V_r = \frac{\phi_r}{1 - V_p} \quad (5)$$

(5)式中 ϕ_r 定义为分散相占网络带与网络核总体的体积分数, 并且通常为已知量.

对于网络带共混物(图 1 最右侧), 利用(4)式得:

$$T_r = d_r \left[\left(\frac{\pi}{6V_r} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_r) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r) \right] \quad (6)$$

令:

$$\xi = \sqrt[3]{1 - V_p} \quad (7)$$

将(5)和(7)式代入(6)式, 得:

$$T_r = d_r \left[\xi \left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_r) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r) \right] \quad (8)$$

由于 d_r 、 σ_r 及 ϕ_r 均为实验值, 因此当 V_p 为已知量时可由(8)式直接计算 T_r .

2 ξ 的物理意义

比较(8)式与(4)式, 不难发现两者只相差一个 ξ , 并且 ξ 是由分散相的分布所确定的无量纲因子, 因此称为分布系数(dispersion factor). 本文作者另文证明(8)式是计算分散相粒径服从对数正态分布共混物 T_r 值的通式. 因此, 本文讨论 ξ 的物理意义不仅仅局限于简立方分布、无规形态和准网络形态, 它具有普遍意义.

将(8)式变换为:

$$\xi = \frac{\frac{T_r}{d_r} + \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r)}{\left(\frac{\pi}{6\phi_r}\right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_r)} \quad (9)$$

对于简立方分布有:

$$\frac{\frac{T_{r, \text{cube}}}{d_r} + \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r)}{\left(\frac{\pi}{6\phi_r}\right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_r)} = 1 \quad (10)$$

式中 $T_{r, \text{cube}}$ 为简立方分布时的基体层厚度值.

当 d_r 、 σ_r 及 ϕ_r 均相等时,对于任意分布和简立方分布,由(9)式比(10)式,并整理得:

$$\xi = \frac{T_r + d_r \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r)}{T_{r, \text{cube}} + d_r \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r)} \quad (11)$$

下面证明对于任意分布近邻粒子间的算术平均球心距(L_r)为:

$$L_r = T_r + d_r \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r) \quad (12)$$

对于任意近邻球 i 和球 j , 设它们的直径分别为 d_i 和 d_j , 则球心距(L_k)等于:

$$L_k = T_k + \frac{1}{2}(d_i + d_j) \quad (13)$$

式中 T_k 为近邻球 i 和球 j 间的基体层厚度. 对(13)式求和:

$$\sum_{k=1}^N n_k L_k = \sum_{k=1}^N n_k T_k + \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N n_i d_i + \sum_{j=1}^N n_j d_j \right) \quad (14)$$

由于同一体系平均粒径相等,并且粒径服从对数正态分布,因此实际上^[11]:

$$\sum_{i=1}^N n_i d_i = \sum_{j=1}^N n_j d_j = \exp(\ln d + 0.5 \ln^2 \sigma) \sum_{i=1}^N n_i \quad (15)$$

根据本文算术平均球心距(L)的定义,有:

$$L = \frac{\sum_{k=1}^N n_k L_k}{\sum_{k=1}^N n_k} \quad (16)$$

根据本文作者^[6]已给出的算术平均基体层厚度(T)的定义,有:

$$T = \frac{\sum_{k=1}^N n_k T_k}{\sum_{k=1}^N n_k} \quad (17)$$

将(15)至(17)式代入(14)式,并整理得:

$$L \sum_{k=1}^N n_k = T \sum_{k=1}^N n_k + d \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \sum_{i=1}^N n_i \quad (18)$$

由于:

$$\sum_{k=1}^N n_k = \sum_{i=1}^N n_i \quad (19)$$

因此:

$$L = T + d \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \quad (20)$$

将(20)式代入(11)式,得定义式:

$$\xi = \frac{L_r}{L_{r, \text{cube}}} \quad (21)$$

式中 $L_{r, \text{cube}}$ 为简立方分布的球心距。

由(21)式不难看出 ξ 的物理意义: 当 d_r 、 σ_r 及 ϕ_r 均相等时, ξ 为任意分布和简立方分布算术平均近邻球心距之比。

(7)式中 $0 \leq V_p < 1$, 因此 $0 < \xi \leq 1$ 。显然 $L_r > 0$, 由(21)式得 $L_{r, \text{cube}} \geq L_r$ 。当任意分布为简立方分布时取等号。因此简立方分布变换为其它分布时算术平均球心距减小。

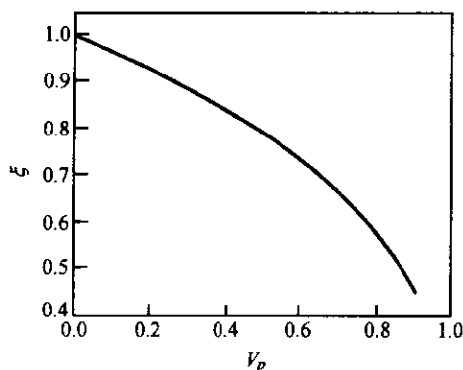


Fig. 2 Calculated variations of ξ with V_p

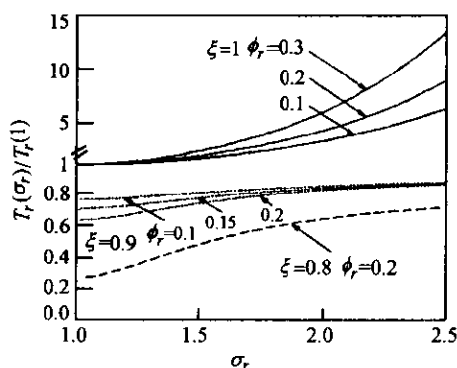


Fig. 3 Calculated variations of $T_r(\sigma_r)/T_r(1)$ with σ_r for blends with the pseudonetwork structure. The conditions for the calculations are $\xi = 1$ for solid lines, $\xi = 0.9$ for dot lines and $\xi = 0.8$ for dash line

3 准网络形态与无规形态的区别和联系

ξ 的大小反映了共混物中分散相空间分布的疏密程度。 ξ 愈大分散相分布愈疏。对于简立方分布 $\xi = 1$ 。本文作者^[12]证明对于无规形态 $\xi \approx 1$ 。将(7)式中 ξ 对 V_p 作图, 见图 2。易见, 对于准网络形态, $\xi (< 1)$ 随 V_p 增大而减小, 并且不是常数。比较无规形态与准网络形态的 ξ , 不难发现前者的 ξ 更大。可见当 V_p 越小时共混物的无规形态越明显。反之, 准网络形态越显著。因此无规形态是 V_p 很小的准网络形态。

4 准网络形态参数对 T_g 的影响

对于无规形态共混物, 脆韧转变为 T_g 的单一形态参数, 并且当 T_g 小于临界值时, 随着 T_g 减小共混物冲击强度增大。本文作者将证明对于准网络形态 PVC/NBR 共混物, 冲击韧性与 T_g 之间也存在类似的关系。因此如何控制其余形态参数以获得较小的 T_g 也是

本文重点研究的问题.由(8)式易见,当其它参数不变时 T_r 正比于 d_r ,因此 d_r 越小则 T_r 越小.必须指出的是目前已有研究结果表明冲击强度对 d_r 或 T_r 作图,存在“钟型”关系.太小的 d_r 不能增韧,因此 d_r 必须在合理的范围内减小.

对于给定的 d_r ,其余形态参数对 T_r 的影响也可由归一化的 $T_r(\sigma_r)/T_r(1)$ 关系给出:

$$\frac{T_r(\sigma_r)}{T_r(1)} = \frac{\xi \left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_r) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma_r)}{\xi \left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{\frac{1}{3}} - 1} \quad (22)$$

将 $T_r(\sigma_r)/T_r(1)$ 对 σ_r 作图,见图 3.图 3 上部给出 $\xi=1$ 的计算结果(实线).对于给定的 ϕ_r 值, $T_r(\sigma_r)/T_r(1)$ 随 σ_r 增大而增大,并且 ϕ_r 越大这种影响越显著.对于给定的 ξ 、 d_r 和 ϕ_r 值, $T_r(1)$ 为定值,因此 $T_r(\sigma_r)$ 随 σ_r 增大而增大,而且 ϕ_r 越大这种不利影响越显著.图 3 中部给出 $\xi=0.9$ 的计算结果(点线).对于给定的 ϕ_r 值, $T_r(\sigma_r)/T_r(1)$ 小于 1,并且随 σ_r 增大而增大, ϕ_r 越大这种不利影响越显著.比较图 3 中当 $\phi_r=0.2$ 时不同 ξ 值的计算结果($\xi=1$ 、 $\xi=0.9$ 及 $\xi=0.8$),不难发现 $T_r(\sigma_r)/T_r(1)$ 随 ξ 增大而增大,表明增大 ξ 不利于减小 $T_r(\sigma_r)$.增大 ξ 等价于分散相由准网络形态向无规形态转化.因此准网络形态比无规形态更有利于减小 T_r .对于无规形态,本文作者已分析了形态参数对 T_r 的影响^[13].这些影响相当于本文中 $\xi=1$ 的计算结果.比较这两类形态可以发现,形态参数的变化对于 T_r 的影响趋势是相同的.

图 3 中当 $\xi \leq 0.9$ 时, $T_r(\sigma_r)/T_r(1) < 1$.必须指出, $T_r(\sigma_r)/T_r(1) < 1$ 的条件是:

$$\xi < \left(\frac{6\phi_r}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\exp(0.5 \ln^2 \sigma_r) - 1}{\exp(1.5 \ln^2 \sigma_r) - 1} \quad (23)$$

对于给定的 d_r 、 σ_r 和 ϕ_r 值,由于网络核的存在使得分散相在网络带中的分散比在无规形态基体中的分散更紧密,因此准网络形态的 T_r 比无规形态的应当小.本文理论预示与 PVC/ABS^[1]、尼龙/ABS^[3] 和 SAN/橡胶^[4] 共混物形态的实验观察结果相符.

REFERENCES

- 1 Breuer H, Haaf F, Stabenow J. J Macromol Sci Phys, 1977, B14: 387~417
- 2 Nass L I. Encyclopedia of PVC, Vol 2, New York: Dekker, 1976
- 3 Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1994, 35: 5453~5467
- 4 Keskkula H, Kim H, Paul D R. Polymer, 1990, 31: 869~876
- 5 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东) et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (5): 565~572
- 6 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东) et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (1): 1~7
- 7 Margolina A, Wu S. Polymer, 1988, 29, 2170
- 8 Matsuo M, Tsuey T, Kwei T K. J Polym sci, 1972, A-2: 1085~1095
- 9 Zellen R. The physics of Amorphous Solids, New York: Wiley-Interscience Pub, 1983
- 10 Liu Z H, Zhu X G, Zhang X D et al. Polymer, accepted

- 11 Irani R R, Callis F C. Particle Size: Measurement, Interpretation and Application, New York: Wiley, 1963
- 12 Liu Z H, Li R K Y, Tjong S C et al. Polymer, accepted
- 13 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东) et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (4): 468~474

STUDY OF THE BRITTLE DUCTILE TRANSITION OF POLYMER BLENDS

Ⅲ . A NEW EQUATION FOR CORRELATING MORPHOLOGICAL PARAMETERS OF THE BLENDS WITH THE PSEUDONETWORK MORPHOLOGY

LIU Zhehui, ZHU Xiaoguang, ZHANG Xuedong, QI Zongneng
(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

CHOY C L

(Department of Applied Physics, Polytechnic University of Hong Kong, Hong Kong)

WANG Fosong

(Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract A model for the pseudonetwork morphology is established to further study the influence of morphology on the toughness of polymer blends. The particle dispersion factor (ξ) is defined, where $0 < \xi \leq 1$. For the particle dispersions of cubic lattice, well-dispersed particles and pseudonetwork, the values of ξ are equal to, close to and smaller than one, respectively. A new equation for calculating the matrix ligament thickness of polymer blends with the pseudonetwork morphology is derived. The effects of other morphological parameters on the matrix ligament thickness are analyzed. The calculated variations indicate that the matrix ligament thickness reduces with the reductions of particle size, size distribution and particle dispersion factor and with the increase of particle volume fraction, respectively. It is demonstrated that the matrix ligament thickness of polymer blends with the pseudonetwork morphology is smaller than that with the morphology of well-dispersed particles when other morphological parameters of particle are identical.

Key words Polymer blends, Particle dispersion factor, Pseudonetwork morphology, Matrix ligament thickness