

聚合物共混物脆韧转变性能研究

II. 准韧性聚合物共混物脆韧转变的几何模型*

刘浙辉 朱晓光 张学东** 漆宗能***

(中国科学院化学研究所 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 给出了分散相粒间基体层厚度 T 与分散相粒径(d)、粒径分散度(σ)和分散相体积分数(ϕ)的定量关系式.发现 σ 对 T 的影响与 ϕ 有关,不仅 T 随 σ 的增大而增大,而且 ϕ 越大,这种影响越显著.用计算机图像分析仪直接测定了聚氯乙烯/丁腈橡胶、聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶、PP/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物共混物的 T ,发现这三种共混物的 T 近似于对数正态分布.理论预示与实验结果很好符合.

关键词 聚合物共混物,基体层厚度,分散相粒径分散度

从应力作用的观点出发橡胶粒子在基体中起着应力集中体的作用,因此形态参数是影响聚合物/橡胶共混物韧性重要的因素.通常认为形态参数分散相粒径(d)和分散相体积分数(ϕ)对于确定细观损伤机制起决定性作用,但由于 d 和 ϕ 对共混物韧性影响相互关联,增加了分析问题的复杂性,影响了对增韧机理的深入研究.近年的研究认为,在冲击过程中能量主要由基体耗散,基体层厚度 T (近邻粒子间表面间距)是决定近邻粒子间应力场相互作用程度重要参数^[1]. Wu 提出了共混物的韧性可由 T 单参数确定,并给出橡胶增韧 PA 的临界基体层厚度 T_c .判据^[2,3]:当 $T > T_c$ 时共混物是脆性的,当 $T = T_c$ 时脆韧转变发生,当 $T < T_c$ 时共混物是韧性的.橡胶增韧 PP^[4,5]、POM^[6]、和 PET^[7]等共混物的研究表明 T_c 判据对于准韧性聚合物共混物脆韧转变是普遍适用的.因此从理论和实验上确定基体层厚度对于定量化研究聚合物多相体系增韧规律和机制具有重要的意义.已有研究表明粒径分散度 σ 对共混物脆韧转变特性可能有影响^[3].因此本文计及 σ 的影响,给出了 T 与 d 、 σ 和 ϕ 的理论关系式,并且应用图象分析仪直接测定了聚氯乙烯(PVC)/丁腈橡胶(NBR)、聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)、PP/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)共混物的 T 值,比较了有关理论预示与实验值的偏差.

* 1996-01-23 收稿,1996-09-10 修稿;国家自然科学基金和 Hong Kong Polytechnic University Research Committee 基金资助; ** 太原市 13 号信箱,邮政编码 030051; *** 通讯联系人

1 实验

1.1 原材料

PVC 为齐鲁石化公司 S-1000 型树脂. NBR 为兰州化学工业公司产品, AN 含量为 18wt%. PP 为燕山石化公司 2401 型树脂. EPDM 为日本三井石化公司 4041 型产品. EVA 为新加坡聚烯烃有限公司 H2020 型树脂.

1.2 共混物的制备

用两辊机将 NBR 与 PVC(含 3phr 稳定剂、5phr 增塑剂及 0.4phr 润滑剂)于 160℃ 共混 6min, 将 EPDM 与 EVA 分别和 PP 于 155℃ 共混 8min. 由此制备的 PVC/NBR、PP/EPDM 及 PP/EVA 共混物片材经叠合、热压、缓慢冷却制成 4mm 厚的板材.

1.3 形态观察

试样经液氮脆断后, PVC/NBR 共混物用 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 H_2O 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 混合氧化液蚀刻 NBR 相, PP/EPDM 和 PP/EVA 共混物用正庚烷和甲苯分别蚀刻 EPDM 和 EVA 相. 蚀刻后的断面经镀金用日立 S530 扫描电镜(SEM)观察.

1.4 形态参数分析

用计算机图象分析仪和 SEM 图片统计分散相粒径及基体层厚度, 并求得数量平均值. 将粒子以等面积圆按照设定的粒径级差范围进行统计, 将表观粒径-分布函数关系换算成真实粒径-分布函数关系^[2]. 统计基体层厚度时, 对每个粒子测量它和最邻近一圈的各个粒子的距离, 每个样品的粒子统计数目在 400 以上.

2 共混物平均基体层厚度与分散相形态参数的理论关系式

不计分散相粒径分散度 σ 的影响, 即粒径为单一分布($\sigma=1$), 并假设分散相粒子在基体中为简立方分布, Wu 给出了计算平均基体层厚度 $T(1)$ 的公式^[2]:

$$T(1) = d \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (1)$$

式中 d 和 ϕ 分别为分散相平均粒径及体积分数. 但是, 研究表明粒径分散度 σ 对于正确推算平均基体层厚度 T 有重要的影响. 下面给出 T 与 d 、 σ 和 ϕ 的几何关系.

2.1 分散相的粒径分布

本文及文献^[3,4]实验结果都证明, 在很多聚合物两相共混物中分散相粒径分布服从对数正态分布. 对任一粒径 d_i , 其概率密度 $f(d_i)$ 可表示为^[8]:

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

式中 d 及 σ 分别定义为^[8]:

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

$$\ln \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N n_i (\ln d_i - \ln d)^2}{\sum_{i=1}^N n_i}} \quad (4)$$

2.2 粒径分散度对共混物单元体积内粒子数(体密度) $n_v(\sigma)$ 的影响

当分散相粒子在基体中均匀分散时,足够大的体积单元的共混物可以和整个共混物具有相同的形态特征,即具有相同的 d 、 σ 、 ϕ 和粒子空间分布. 设多分散的粒子体密度(单位体积共混物内分散相粒子的个数)为 $n_v(\sigma)$, 单分散的粒子体密度为 $n_v(1)$, d 、 ϕ 恒定时 $n_v(1)$ 为常数. 下面给出 $n_v(\sigma)$ 和 $n_v(1)$ 的关系. 由单元体内粒子的 ϕ 相等条件有:

$$\sum_{i=1}^{N_v} n_{v,i} \left(\frac{\pi}{6} d_i^3 \right) = \frac{\pi}{6} d(1)^3 n_v(1) = \phi \quad (5)$$

式中 $n_{v,i}$ 为粒径等于 d_i 的粒子数, $d(1)$ 为单分散体系粒径. (5) 式可简化为:

$$\sum_{i=1}^{N_v} n_{v,i} d_i^3 = d^3 n_v(1) \quad (6)$$

由于 ϕ 相同, 平均粒径 $d(\sigma) = d(1) = d$, 并且粒径符合对数正态分布条件, 因此有^[8]:

$$\sum_{i=1}^{N_v} n_{v,i} d_i^3 = n_v(\sigma) \exp(3 \ln d + 4.5 \ln^2 \sigma) \quad (7)$$

将(7)式化入(6)式并化简得:

$$n_v(\sigma)/n_v(1) = \exp(-4.5 \ln^2 \sigma), \sigma \geq 1 \quad (8)$$

(8) 式表明, 随着 σ 增大, $n_v(\sigma)/n_v(1)$ 减小. 即随着 σ 增大共混物粒子数体密度减小.

2.3 平均基体层厚度与分散相粒子形态参数的关系

作为一级近似, 假设在共混物中分散相粒子空间分布为简立方构型, 对于多分散体系, 粒子的线密度 $n_L(\sigma)$ 为:

$$n_L(\sigma) = \sqrt[3]{n_v(\sigma)} \quad (9)$$

对于单分散体系, 粒子数线密度 $n_L(1)$ 为:

$$n_L(1) = \sqrt[3]{n_v(1)} \quad (10)$$

单元体的边长为 1, 多分散体系的平均基体层厚度 $T(\sigma)$ 可表示为:

$$T(\sigma) = \left(1 - \sum_{i=1}^{N_L} n_{L,i} d_i \right) / n_L(\sigma) \quad (11)$$

由于粒径符合对数正态分布, 则^[8]:

$$\sum_{i=1}^{N_L} n_{L,i} d_i = n_L(\sigma) \exp(\ln d + 0.5 \ln^2 \sigma) \quad (12)$$

将(9)和(12)式代入(11)式得:

$$T(\sigma) = \left[1 - \sqrt[3]{n_v(\sigma)} \exp(\ln d + 0.5 \ln^2 \sigma) \right] / \sqrt[3]{n_v(\sigma)} \quad (13)$$

取 $\sigma = 1$, 则单分散体系的平均基体层厚 $T(1)$ 为:

$$T(1) = (1 - \sqrt[3]{n_v(1)} d) / \sqrt[3]{n_v(1)} \quad (14)$$

由(1)、(8)、(9)、(10)、(13)及(14)式联立解得 $T(\sigma)$ 和 d 、 σ 和 ϕ 的关系:

$$T(\sigma) = d \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \right] \quad (15)$$

式(15)即为计及粒径分散度 σ 的共混物平均基体层厚度 $T(\sigma)$ 的理论关系式, 它给出了 T 和 d 、 σ 、 ϕ 及分散相在基体中的空间分布的几何关系, 根据(15)式即可由实验值 d 、 σ 及 ϕ 计算出 $T(\sigma)$ 。

3 结果与讨论

3.1 平均基体层厚度的实验测定

用计算机图象分析仪测定共混物的各形态参数. PVC/NBR、PP/EPDM 和 PP/EVA 共混物分散相粒径如图 1 所示, 在对数正态概率坐标上实验点呈线性关系, 即都符合对数正态分布. 累积概率为 50% 处的粒径值是平均值 d , 粒径分散度 σ 等于累积概率为 84% 处和 50% 处的粒径值之比^[8]. 图 1 中 PVC/NBR 共混物 $\phi = 0.136$, $d = 0.073 \mu\text{m}$, $\sigma = 1.58$; PP/EPDM 共混物 $\phi = 0.243$, $d = 0.51 \mu\text{m}$, $\sigma = 2.31$; PP/EPDM 共混物 $\phi = 0.243$, $d = 0.32 \mu\text{m}$, $\sigma = 1.59$. 在本文的共混工艺条件下, PVC/NBR、PP/EPDM、PP/EVA 共混物的 σ 值分别介于 1.35~1.6、1.6~2.4 和 1.4~1.8 范围内. 由于 σ 对基体层厚度的影响, 由此影响粒间范围内基体中的应力集中的相互作用, 从而对共混物的脆韧转变特性产生影响.

如图 2 所示, 在对数正态累计概率坐标中, 基体层厚度实验点近似为线性关系, 这表明上述共混物的基体层厚度也服从对数正态分布. 由此可得 PVC/NBR 共混物的平均粒间基体层厚度 $T_e = 0.08 \mu\text{m}$; PP/EPDM 共混物 $T_e = 1.22 \mu\text{m}$; PP/EVA 共混物 $T_e = 0.25 \mu\text{m}$, 上述结果均列于表 1.

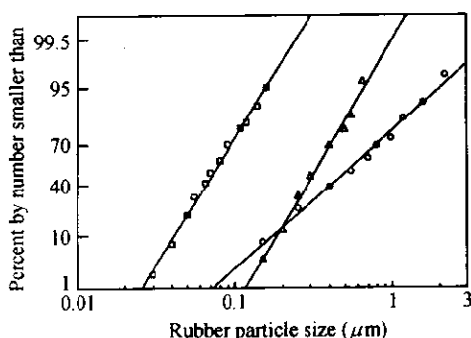


Fig. 1 Log-normal distributions of rubber particles in PVC/NBR ($\square$), PP/EPDM ($\circ$) and PP/EVA ($\triangle$) blends

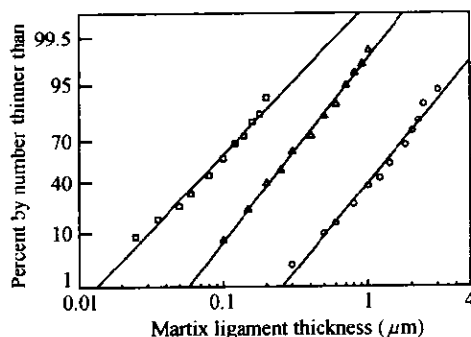


Fig. 2 Log-normal distributions of matrix ligament thicknesses in the PVC/NBR ($\square$), PP/EPDM ($\circ$) and PP/EVA ($\triangle$) blends given in Fig. 1

Table 1 Comparison of the average matrix ligament thickness between the experimental results and the theoretical predictions

Morphological parameters	Blends		
	PVC/NBR	PP/EPDM	PP/EVA
$d(\mu\text{m})$	0.073	0.51	0.32
σ	1.58	2.31	1.59
ϕ	0.136	0.243	0.243
$T_e(\text{experimental})(\mu\text{m})$	0.080	1.22	0.25
$T_1(\text{by eq. (15)})(\mu\text{m})$	0.076	1.16	0.21
error _{eq. (15)} ^a , %	5	5	16
$T_2(\text{by eq. (16)})(\mu\text{m})$	0.051	0.30	0.12
error _{eq. (16)} ^a , %	36	75	52
$T(1)(\text{by eq. (1)})(\mu\text{m})$	0.041	0.15	0.093
error _{eq. (1)} ^a , %	49	88	63

a: The error is defined as $|T - T_e| * 100 / T_e$, where T is the calculated value

3.2 理论预示与实验结果的比较

对于粒径多分散($\sigma > 1$)共混物, Wu 曾给出计算平均基体层厚度 $T(\sigma)$ 的公式^[3]:

$$T(\sigma)/T(1) = \exp(\ln^2 \sigma) \quad (16)$$

比较各种理论值和实验测量值的偏差,可以看出各种理论值的近似程度,以及 σ 对共混物脆韧转变性能的影响程度和规律.由表 1 中 d 、 σ 及 ϕ 值,按照本文的(15)式计算 $T_1(\sigma)$, Wu 给出的(1)、(16)式计算 $T(1)$ 、 $T_2(\sigma)$,都列于表 1.三种共混物的理论值 $T_1(\sigma)$ 和 $T_e(\sigma)$ 偏差分别为 5%、5% 和 16%,可见本文给出的(15)式的理论值 $T_1(\sigma)$ 与实验值很好符合.三种共混物粒径单分散时的 $T(1)$ 和实测值 $T_e(\sigma)$ 偏差分别为 49%、88% 和 63%,可见 $T(1)$ 与实际共混物的 T 间存在相当大的偏差,因此在研究共混物脆韧转变时必须计及 σ 的影响.由 Wu 给出计及 σ 的影响的理论关系式(16),三种共混物的理论值 $T_2(\sigma)$ 和 $T_e(\sigma)$ 偏差分别为 36%、75% 和 52%,与实验值间存在相当大的偏差.由于目前尚无三维测量 T_e 的实验方法,只能用二维 SEM 或 TEM 图片测量,这必然导致 T_e 本身的偏差.只要粒子不明显变形,截取面的方向不会明显影响粒径及其分布的.相容性很差或具有一定相容性但组成在相反转区的聚合物/聚合物共混物的分散相形体很不规则,不能用等面积圆等效.而具有一定相容性的聚合物/聚合物共混物的分散相一般为球形或近似球形.聚合物增韧要求两相间具有一定的相容性,并且分散相(尤其是橡胶)含量较低,此时分散相粒子球形度较高.因此本文共混物的分散相基本为球形,因此分散相形状误差对 T_e 不会产生很大影响.当 σ 和 ϕ 为常数时, T 正比 d ,因此 d 的测量误差对 T 也不会产生很大影响.但是 σ 对 T 影响很大, ϕ 愈大, σ 的影响也愈大.通常分散相粒子无规分布在基体中,因此假设分散相粒子简立方空间分布也会引入偏差.本文(15)式的偏差主要由 d 的测量误差和分散相简立方空间分布假设引起. Wu 给出的(1)和(16)式的偏差还包括未足够估计 σ 的影响.本文结果表明 σ 的影响比其它因素引起的误差大得多.关于分散相粒子空间分布对 T 的影响,本文作者另文发表^[9].

由于直接测定共混物的 T 值比较困难,通常应用 $T = T(d, \sigma, \phi)$ 的理论表达式即可由聚合物共混物形态参数 d, σ 和 ϕ 得到 T 的数值,因为由式(15)推算的 T 值近似程度相当好,因此由它即可较为准确地给出共混物的韧性和 T 的单参数函数关系,这为进一步量化分析共混物脆韧转变特性提供了良好的基础.例如本文作者另文给出对于 PVC/NBR18 共混物的脆韧转变,由实验测定的 ϕ_i, d_i, σ_i ,由此可推算出 T_i ,并进一步由 T_i 和冲击强度的单参数函数关系即可得到产生脆韧转变的临界基体层厚度 T_c . 计入 σ 的影响时,得到 $T_c(\sigma) = 0.059 \mu\text{m}$;而未计入 σ 的影响时,得到 $T_c(1) = 0.036 \mu\text{m}$,偏差可达 39%. 由此可见在研究共混物脆韧转变时计入 σ 的影响的重要性.

3.3 σ 对 $T(\sigma)$ 的影响规律

应用(8)式给出 $n_v(\sigma)/n_v(1)$ 和 σ 的关系曲线,由图 3 可见,随着 σ 的增大, $n_v(\sigma)/n_v(1)$ 比值迅速减小. 这表明在 ϕ 一定时,随着 σ 增大,共混物 $n_v(\sigma)$ 迅速减小是引起 T 明显增大的主要原因.

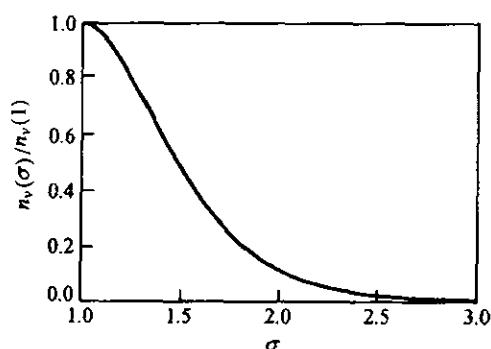


Fig. 3 Normalized particle number per unit volume versus particle size distribution for particles conforming to lg-normal distribution in polymer blends

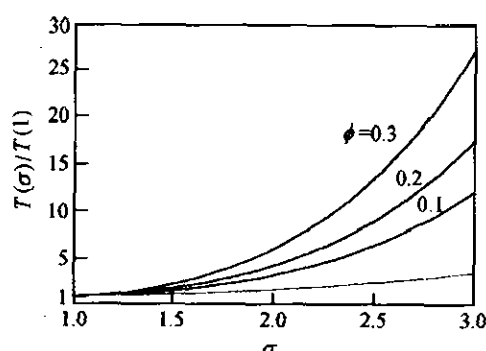


Fig. 4 Normalized matrix ligament thickness versus particle size distribution for polymer blends. Solid lines are calculated by eq. (17). Dot line is calculated by eq. (16)

由(1)及(15)式得 $T(\sigma)$ 的归一化表达式:

$$T(\sigma)/T(1) = \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \right] / \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (17)$$

(16)及(17)式预示的理论值 $T(\sigma)/T(1)$ 均作于图 4. 由图可见, (17)式给出的 σ 对 T 的关系曲线还与 ϕ 有关, ϕ 愈大, σ 对 T 的影响愈大. 这样, 本文的 $T(\sigma)$ 表达式进一步给出, σ 对 T 的影响还与 ϕ 有关, 但 Wu 的(16)式给出的 σ 对 T 的关系曲线与 ϕ 无关. 这是其产生过大偏差的原因.

REFERENCES

- 1 Matsuo M, Wang T, Kwei T K. J Polym Sci, 1972, A2:1085~1095
- 2 Wu S. Polymer, 1985, 26:1855~1863
- 3 Wu S. J Appl Polym Sci, 1988, 35:549~561
- 4 Wu X Z, Zhu X G, Qi Z N. Proceedings of the 8th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, London, 1991, 78/1

5 Jancar J, DiAnselmo A, DiBenedetto A T. *Polym Commun*, 1991, 32:367~369

6 Flexman E A. *Mod Plast*, 1985, Feb:72

7 Wu S. *Polym Eng Sci*, 1990, 30:753~761

8 Irani R R, Callis C F. *Particle Siz: Measurement, Interpretation and Application*, New York; Wiley, 1963, 40

9 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):8~14

STUDY OF THE BRITTLE DUCTILE TRANSITION OF POLYMER BLENDS II . A GEOMETRIC MODEL

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 new equation for correlating morphological parameters, particle size (d), particle size distribution (σ), particle volume fraction (ϕ) and matrix ligament thickness (T) is derived. The equation is generally applicable to binary polymer blends with the lg-normal distribution of particle size and the morphology of well-dispersed particles. The effect of σ on T is discussed. The new equation predicts that T increases with d and σ , and with reducing ϕ . The effect of σ is found to be influenced by ϕ . The higher the ϕ , the more significant the effect of σ on T . The new equation is applied to the poly(vinyl chloride)/nitrile rubber, polypropylene (PP)/EPDM, and PP/EVA blends. The theoretical predictions agree well with the experimental results.

Key words Polymer blends, Matrix ligament thickness, Particle size distribution