

聚合物二元共混物拉伸强度混合规则的改进模型*

刘国栋 杨丽庭 王广德 李燕芳 高俊刚

(河北大学化学系 保定 071002)

摘 要 改进了关于聚合物二元共混物拉伸强度混合规则的模型,保留了原模型中分别表征共混物界面和相结构对共混物拉伸强度产生影响的两个因子 F 和 M . 用此模型处理了三个共混体系的拉伸强度数据,反算出共混体系的界面强度因子 F 和相结构强度因子 M ,结果表明,该改进模型的预测值与实验结果相符程度与原式几无差别,但使 F 和 M 的物理意义更为明确、合理,其相关系数也有所增大.

关键词 二元共混物, 拉伸强度, 混合规则

共混是改善聚合物性能的重要手段. 对于热力学相溶的共混体系,有可能形成均相的形态结构,非热力学相溶时,则形成两个或两个以上的相. 对于二元共混物,当两种聚合物有适当的相容性时,可以得到宏观均匀微观相分离的复相结构. 在两组份的配比合适时,可形成所谓的“海岛”结构. 这也正是聚合物共混改性所必需的^[1]. 正因如此,多相共混物的力学性能随组成的变化是非常复杂的,对于二元共混物,随不同情况,其力学性能可以低于、高于或等于两组分的线性加和值^[2,3],尤其是共混物的大变形的力学性能,如拉伸强度,其变化规律一般更呈现非线性规律.

前人的研究表明,二元共混物的性能与其组分性能的关系决定于共混物的形态结构,即两相之间亲合力的大小、界面层的结构、界面层厚度、两相的连续性、分散相的相畴尺寸以及分散相颗粒的形状等^[1].

双组分体系的性能与其组分性能之间的关系可用最简单的“混合法则”表示:

$$P = P_1\phi_1 + P_2\phi_2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{P} = \frac{\phi_1}{P_1} + \frac{\phi_2}{P_2} \quad (2)$$

式中 P 为双组分体系的某些指定性能; P_1, P_2 为分别为组分 1, 2 的相应性能; ϕ_1, ϕ_2 分别为组分 1, 2 的浓度,可以用体积分数、重量分数或摩尔分数表示.

大多数情况下,式(1)给出性能 P 的上限,式(2)给出下限.

大量实验结果证明,聚合物共混体系与上述

法则的偏离都比较大,很多情况下式(1)和式(2)完全不适用^[4,5].

对于均相的二元共混物,考虑到两组分间的相互作用,常用的一般关系式为^[6]:

$$P = P_1\phi_1 + P_2\phi_2 + I\phi_1\phi_2 \quad (3)$$

式中 I 为表示组分间相互作用的常数,称为作用因子.

同时考虑到相结构对共混物性能的影响,共混物的拉伸强度是共混物组成物的非线性函数,前人提出了如下模型^[5]:

$$P = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2 - F\phi_1\phi_2 + M \left(1 - \frac{(\phi_1 - \phi_{l,1})^2}{\phi_1\phi_{l,2}^2 + \phi_2\phi_{l,1}^2} \right) \quad (4)$$

F 为界面强度因子, M 为相结构强度因子(包括本体交联网络、相形态), $\phi_{l,i}$ 为共混物发生相反转时组分 i 的体积分数, $\phi_1\phi_2$ 为分散度 $d \rightarrow \infty$ 时的结构因子, $\left(1 - \frac{(\phi_1 - \phi_{l,1})^2}{\phi_1\phi_{l,2}^2 + \phi_2\phi_{l,1}^2} \right)$ 为分散度 $d \rightarrow 0$ 的结构因子^[7].

组分间的界面张力大于临界界面张力时, F 为正值,反之为负值, F 越小,共混物的拉伸强度越大; M 为正值时,相结构因素有利于提高共混物的拉伸强度,反之,共混物的拉伸强度则减小.

1 聚合物二元共混物拉伸强度混合规则的改进模型

上式尽管可以在一定程度上解释一些实验事实,但是这个模型中参数 F 和 M 的物理意义仍然不够明显,都具有强度的量纲,与聚合物拉伸强度的大小有关,难以在不同聚合物对之间进行比较,

因而缺乏通用性,为克服此缺点,可将上式改为:

$$P = (\phi_1 P_1 + \phi_2 P_2) \left(1 + 4F\phi_1\phi_2 + M \left(1 - \frac{(\phi_1 - \phi_{l,1})^2}{\phi_1\phi_{l,2}^2 + \phi_2\phi_{l,1}^2} \right) \right) \quad (5)$$

式中, F 和 M 的物理意义与前面相同, F 的数值一般为 $-1 \sim 0$, 两组分热力学相溶时, $F = 0$; 完全不相容, 界面无粘接时, $F = -1$; 而有强的界面作用时, $F > 0$. M 仍与前面相同, $M > 0$ 时, 相结构有利于拉伸强度的增大; $M < 0$ 时, 则相结构不利于共混物的拉伸性能, 拉伸强度降低. 此时, F 和 M 则成为无量纲的物理量, 可望在不同的聚合物对之间进行比较.

当 $M = 0$, 即相结构对拉伸强度没有影响, 或者根本不存在两相结构 (如均相) 时, 式 (5) 简化为:

$$P = (\phi_1 P_1 + \phi_2 P_2) \cdot (1 + 4F\phi_1\phi_2) \quad (6)$$

两组份之间刚好热力学相容而无强的界面作用时, 上式则简化为线性加和. $M = 0$ 且 $F = -1$ 时, P 的最小值为零.

由于:

$$1 - \frac{(\phi_1 - \phi_{l,1})^2}{\phi_1\phi_{l,2}^2 + \phi_2\phi_{l,1}^2} = \frac{\phi_1\phi_2}{\phi_1\phi_{l,2}^2 + \phi_2\phi_{l,1}^2}$$

所以将 (4)、(5) 两式移项并等式两面同时除以 $\phi_1\phi_2$, 则可以分别得到如下线性等式:

$$\frac{P - \phi_1 P_1 - \phi_2 P_2}{\phi_1\phi_2} = M \frac{1}{\phi_1\phi_{l,2}^2 + \phi_2\phi_{l,1}^2} - F \quad (7)$$

$$\left(\frac{P}{\phi_1 P_1 + \phi_2 P_2} - 1 \right) \frac{1}{\phi_1\phi_2} = M \frac{1}{\phi_1\phi_{l,2}^2 + \phi_2\phi_{l,1}^2} + 4F \quad (8)$$

所以只需通过简单的线性回归, 将 (7)、(8) 两式的左侧对 $\frac{1}{\phi_1\phi_{l,2}^2 + \phi_2\phi_{l,1}^2}$ 作图, 由截距和斜率即可求出参数 F 和 M 的数值. 下面分别用两个模型对几个不同共混体系进行处理.

2 两个模型的应用比较

2.1 NR/EPDM 共混体系 桥本等^[8,9]的研究表明, 用悬垂硫法处理 NR/EPDM 共混物, 随处理时间延长, 共交联增加, 共混物的拉伸强增大. $\phi_{l,1}$ 取线性相关系数 R^2 最大时的值 0.33.

按 (4)、(5) 两式处理的结果如图 1 及表 1 所示. 分别用 A 和 B 代表模型 (4) 和 (5).

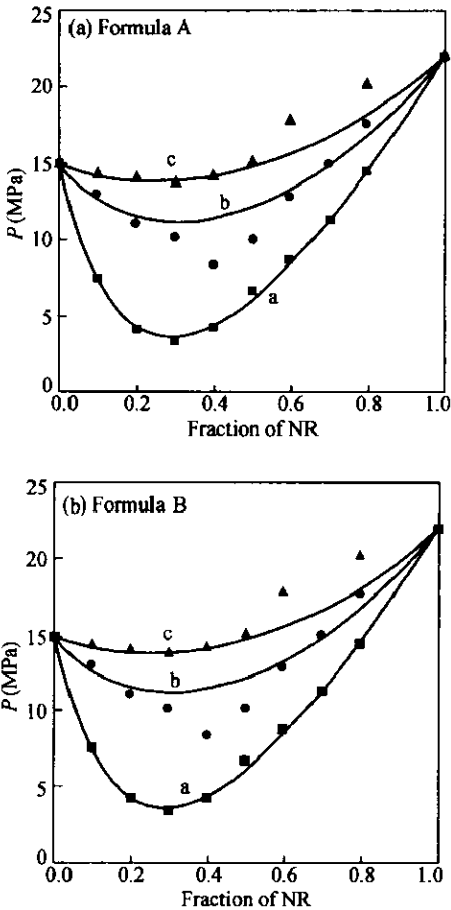


Fig. 1 Comparison of calculation and experiment for the tensile strength (P) of NR/EPDM blends
Dots: experimental data; a) 0min cure time, b) 45min, c) 120min
Curves in (a) based on formula A, curves in (b) based on formula B

Table 1 Effect of co-cure on strength factors (F and M) of NR/EPDM blends*

Cure time (min)	Formula A			Formula B		
	$-F$	M	R^2	F	M	R^2
0	-4.9(1.6)	-12.34(0.35)	0.9951	-0.16(0.02)	-0.93(0.02)	0.9974
45	-21.6(7.3)	-1.77(1.65)	0.1620	-0.21(0.11)	-0.19(0.10)	0.3987
120	-0.9(5.3)	-2.44(1.14)	0.4796	0.02(0.29)	-0.17(0.06)	0.6108

* The datas are standard deviation in brackets.

从图 1 可以看出,无论是按模型 A 还是模型 B 处理都可得到与实验数据很接近的拟合曲线,两个模型似无区别,但是由表 1 的数据中我们可以发现,两个模型所处理的结果是有明显区别的.按模型 A,随着组分间共交联的增加,模型 A 中的相结构强度因子(M)增大,界面强度因子($-F$)反而减小,说明界面作用减弱,这与实际情况是不相符的.按模型 B 处理出的相结构强度因子(M)和界面强度因子(F)则较符合实际情况,随共交联的进行,相结构强度因子(M)逐渐增大,而界面强度因子(F)也略有增大,说明相界面作用的增强.而且,我们可以看出,没有进行共交联时,NR 与 EPDM 的界面强度因子(F)为 -0.16 ,接近于 0,表明了二者有着良好的相容性.NR 的溶解度参数 δ 为 $16.63 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ [1],EPDM 为 乙烯-丙烯二烯系共聚物,其溶解度参数 δ 为 $16.12 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ [10],二者的溶解度参数很接近,同样说明了 NR 与 EPDM 有良好的相容性.对于三个不同的固化时间,模型 B 处理的线性相关系数都比用模型 A 的大,从而说明模型 B 更适合于预测二元共混物的拉伸强度.

2.2 LDPE/PS 共混体系 Fayt^[11]对此体系的研究表明,当共混体系加入增容剂 SE-2 时,共混物的拉伸强度增大. $\phi_{1,1}$ 按 Paul 和 Barlow 提出的预测相反转公式计算得 0.4 ^[12].

$$\phi_{i,1}/\phi_{i,2} = \eta_1/\eta_2 \quad (\eta_i \text{ 为组分 } i \text{ 的熔体粘度})$$

图 2 为 LDPE-1/PS 共混物拉伸强度的实测值与模型拟合值.同样可以看出,用两个模型都可以很好地预测此共混体系的拉伸强度,预测值与实测值都很接近.对于 LDPE-1/PS 共混体系,其拉伸强度之所以增大,直接原因就是由于填加了增容剂 SE-2,从而改善了共混物的界面粘接情况.表 2 为计算所得界面及结构因子,对于反映界面粘接情况的界面强度因子 F ,按照模型 A 的处

理结果,在未填加增容剂 SE-2 时, $-F$ 为 35.2,当加入 10% SE-2 后, $-F$ 变为 34.9,变化很小,而且是向着界面粘接情况变差的方向,共混物的结构强度因子 M 却从 -7.23 增至 1.71 ,似乎拉伸强度的增大主要是由于结构的变化所致,这显然与实际情况是不相符的.

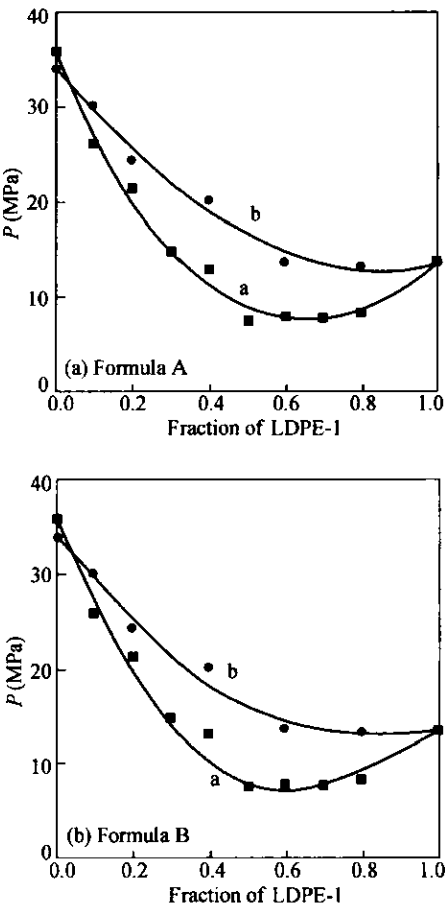


Fig. 2 Comparison of calculation and experiment for the tensile strength (P) of LDPE-1/PS blends
Dots: experimental data; a) 0% of compatibilizer SE-2, b) 10% of compatibilizer SE-2
Curves in (a) based on formula A, curves in (b) based on formula B

Table 2 Effect of compatibilizer on strength factors (F and M) of LDPE-1/PS blends

Content of SE-2 (%)	Formula A			Formula B		
	$-F$	M	R^2	F	M	R^2
0	35.2(12.1)	-7.23(2.86)	0.5159	-1.07(0.16)	0.40(0.15)	0.5494
10	34.9(14.7)	1.71(3.35)	0.0801	-0.65(0.13)	0.33(0.12)	0.7323

按照模型 B 的处理结果,未填加增容剂 SE-2 时,LDPE-1/PS 共混物的 F 值为 -1.07 ,约等于 -1 ,说明二者的相容性很差.从二者的溶解度参

数 δ 也可以看出,PE 的溶解度参数 δ 为 $16.12 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$,而 PS 的溶解度参数 δ 为 $18.58 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$,二者的差值较大,说明 PE 与 PS 的相容性

很差.当共混物中加入 10% SE-2,后,共混物的 F 则增大至 -0.65 ,表明界面粘接情况得到了很好的改善.同时共混物的 M 值从 0.4 下降到 0.33 ,说明增容剂的加入使得共混物的形态结构受到一定的影响.对于填加 10% SE-2 增容剂的共混物,模型 B 的线性相关系数 R^2 为 0.7323 ,远大于模型 A 的线性相关系数 $R^2(0.0801)$.

2.3 PVC 共混体系 为了进一步验证此改进模型的通用性,笔者测试了两组 PVC 共混物的拉伸强度:PVC/PMMA 和 PVC/PS.样品的制备和拉伸强度的测试按照常规方法.结果表明,PVC/PMMA 共混物的拉伸强度在一定配比范围内大于其线性加和值,而 PVC/PS 的拉伸强度则远小于线性加和值.图 3 为共混物拉伸强度的实测值与理论拟合值. $\phi_{i,1}$ 分别取为线性相关系数 R^2 最大时的值 $0.33,0.34$.

由表 3 可见,同样两个模型都可很好地预测共混物的拉伸强度与组成的关系.PVC 的溶解度参数 δ 为 $19.94 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$,PMMA 的 δ 为 $18.92 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$,而 PS 的 δ 为 $18.58 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$,此结果表明 PMMA 与 PVC 的相容性远大于 PS.计算结果表明,按模型 B,PVC/PMMA 的界面强度因子 F 为 0.31 ,说明二者之间有较强的界面作用,PVC/PS 的 F 值为 -0.78 ,接近于 -1 ,表明 PVC 与 PS 的相容性较差,与溶解度参数的数值相一致.这也可从两种体系的 SEM 照片得到验证^[13],PMMA 颗粒的表面包覆有较厚的 PVC 树脂,而 PS 颗粒的表面则十分光滑,说明二者的相容性很差.

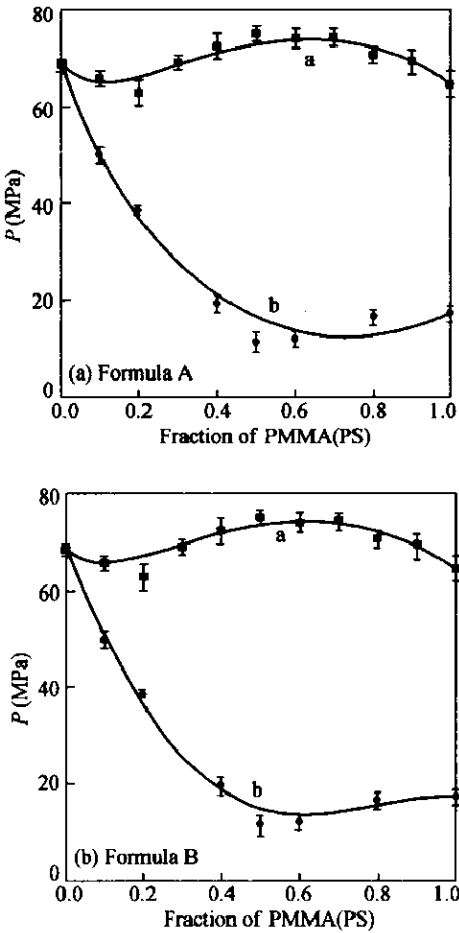


Fig. 3 Comparison of calculation and experiment for the tensile strength (P) of PVC blends
Dots: experimental data; a) PVC/PMMA, b) PVC/PS
Curves in (a) based on formula A, curves in (b) based on formula B

Table 3 Strength factors (F and M) of PVC blends

Blends system	Formula A			Formula B		
	$-F$	M	R^2	F	M	R^2
PVC/PMMA	87.0(9.6)	-17.2(2.3)	0.8925	0.31(0.02)	-0.23(0.02)	0.9639
PVC/PS	-55.0(22.8)	-13.8(5.0)	0.4307	-0.78(0.09)	0.14(0.08)	0.6543

要想得到十分准确的 F 值和 M 值,共混物的拉伸强度值应该误差很小,而共混物的力学性能的测定误差一般都比较大,所以这也正是在

LDPE-1/PS 共混物中得出的 F 值小于 -1 的原因.

REFERENCES

- 1 Wu Peixi(吴培熙), Zhang Liucheng(张留成). Modification of Blend-Type Polymer(聚合物共混改性). Beijing(北京): Light Industry Press(轻工业出版社), 1996. 17;36;63
- 2 Kerner E H. Proc Phys Soc (London), 1956, 69B:808~813
- 3 Uemura S, Takayanagi M. J Appl Polym Sci, 1966, 10(1):113~125
- 4 Tang Tao(唐涛), Ying Shengkang(应圣康), Hu Chunpu(胡春圃), Zhang Yinxi(张隐西). Chinese Rubber Industry(中国橡胶工业), 1992, 39(12):743~747
- 5 Tang Tao(唐涛), Zhao Hanying(赵汉英), Chen Hui(陈辉), Huang Baotong(黄葆同). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1995, 11(4):1~6
- 6 Kotaka T, Miki T, Arai K. J Macromol Sci Phys, 1980, B17(2):303
- 7 Utracki L A. J Rheol, 1991, 35(8):1615~1637
- 8 Hashimoto K, Miura M, Takagi S, Kamoto H. Nippon Gomu Kyokaishi, 1976, 49(3):236~241
- 9 Hashimoto K, Miura M, Sumiyoshi Y, Nakajima M. Nippon Gomu Kyokaishi, 1976, 49(3):241~245
- 10 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymeric Physics(高分子物理). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1990. 118
- 11 Fayt R, Jerome R, Teyssie Ph. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1989, 27(4):775~793
- 12 Paul D R, Barlow J W. J Macromol Sci, Rev Macromol Chem, 1980, C18(1):109~168
- 13 Liu Guodong(刘国栋), Qu Xiongwei(瞿雄伟), Zhu Guixiang(祝桂香), Wu Peixi(吴培熙). China Plastics(中国塑料), 1999, 13(6):34~39

A MODIFIED EXPRESSION OF THE RULE OF MIXTURES FOR THE TENSILE STRENGTH OF THE BINARY POLYMER BLENDS

LIU Guodong, YANG Liting, WANG Guangde, LI Yanfang, GAO Jungang

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract The expression of the rule of mixtures for the tensile strength of binary polymer blends was modified. The two factors which reflect the interfacial behavior between the two phases and the structural affection respectively, F and M , were maintained in the modified expression. The modified expression was applied to the systems of NR/EPDM, LDPE/PS, PVC/PMMA and PVC/PS blends. F and M according to the model were calculated by the method mentioned in the paper. The obtained F values were in accordance with the solubility parameters of these polymers. The calculated values according to the modified expression also indicate that co-curing increases structural affection and compatibilizer mainly progresses interfacial situation. The results showed that modified expression was suitable to predict polymer binary blends' tensile strengths and interpret the interfacial situation and structural affection of polymer binary blends.

Key words Polymer binary blend, Tensile strength, Rule of mixtures