

• 研究简报 •

高分子共混体系界面张力的研究*

张中岳 乔金樑

(北京化工研究院,北京,邮政编码: 100013)

关键词 界面张力、表面张力差、高分子共混、界面张力估算

在分子多相体系中,相间界面张力(γ_{12})是微区的重要控制因素,无论是 Donatelli, Sperling 等^[1]提出的 IPN 体系微区尺寸关系式,还是 Tokita^[2]提出的共混体系中分散相粒径表达式,都含有界面张力因子。

然而,由于高分子体系中界面张力测定的诸多实际困难,当前在国内外非常多的研究工作中,广泛地采用了一些替代的办法,应用较多的有以表面张力差来代替界面张力的 Antonow 原则^[3]延伸及一些近似的计算方法,如 Wu^[4]及 Girifalco 和 Good^[5]提出的由表面张力的计算界面张力的方法等.尤其是 Antonow 原则的延伸应用面颇广,甚至一些被广为引用的文献,如 Coran 等^[6]关于动态硫化共混体系的系统研究中,也都未加限定地以表面张力差 $\Delta\gamma$ ($\Delta\gamma = \gamma_1 - \gamma_2$, 且表面张力 $\gamma_1 > \gamma_2$) 来表征界面张力.事实上即使在小分子体系中 Antonow 原则也是有限定条件的,它规定当两种部分相溶(miscible)的液体接触并达平衡时,若接触角等于零,才存在 $\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} = 0$, 即 $\Delta\gamma = \gamma_{12}$. 本文作者察知,不但 Antonow 原则不可在分子共混体系中随意沿用,即使由它引伸出的“表面张力差与界面张力存在定性一致性”的观点也同样不是普遍规律.而现有的一些界面张力算法又都存在一些不便之处.在此情况下,作者对 W Girifalco 的计算式进行了一些简化,使其在一些特殊情况下可直接使用,并在作者推导的共混物微区半径表达式基础上提出了一个普适性更广的半经验的界面张力估算法。

实验用乙丙橡胶(EPDM)系日本三井 EPT-3045,聚丙烯(PP)为燕山化工二厂 F401,聚乙烯(PE)为辽阳化工三厂 GC-7260,聚苯乙烯(PS)为美国 Dow 公司产品,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为本体法产品,聚醋酸乙烯酯(PVAC)为北京有机化工厂中间产品,共混采用西德产 Brabender W50H 混合器,粒径研究采用 Olympus BHT 型相差显微镜,表面张力测量采用日本协和株式会社悬滴法表面/界面张力测定仪。

1. 表面张力差与界面张力的关系

前已提及, Antonow 原则在小分子领域也是在规定条件下才成立的,当两相接触角不等于零时, $\Delta\gamma \neq \gamma_{12}$. 在分子领域,即使由该原则引伸出的“表面张力差与界面张力间

存在定性一致性”的观点也不是普遍规律,现以文献[7]中的 6 组实测数据加以说明.表 1 是这 6 组数据按表面张力差的递减次序排列的结果.

Tab. 1 Interfacial tensions and surface tension differences at 150°C

	PE/PP	PE/PTMA	PE/CR	PE/PS	PE/PMMA	PE/PVAC
$\Delta\gamma(10^{-3}\text{N/m})$	6.2	5.6	4.1	3.1	2.8	0.37
$\gamma_{12}(10^{-3}\text{N/m})$	1.1	4.7	3.6	5.7	9.5	11

PTMA, Poly (t-butyl methacrylate); CR, Polychloroprene; PMMA, Poly (methyl methacrylate); PVAC, Polyvinyl acetate

从表 1 明显可看出 $\Delta\gamma$ 与 γ_{12} 间不存在普遍的定性一致性.如将表 1 数据绘成图 1,上述事实将更加明显.

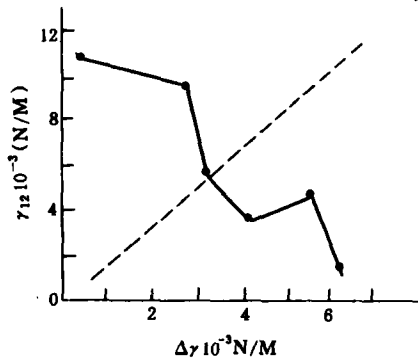


Fig. 1 Relationship between interfacial tension and surface tension difference for some polymers
— practical curve
--- wrong theory

2. $\Delta\gamma$ 或 γ_{12} 与共混物粒径的关系

因为已知共混体系中 γ_{12} 对分散相粒径有相当影响,而共混物诸性能对微区尺寸又均有较大依赖性,我们选择如下三个共混体系,测试它们的粒径,所得结果如表 2 所示.

Tab. 2 The relationship between particle size and $\Delta\gamma/\gamma_{12}$

	PE/PVAC	PE/PS	PS/PMMA
$\gamma_{12}(10^{-3}\text{N/m})$	11	5.7	1.5
$\Delta\gamma(10^{-3}\text{N/m})$	0.37	3.1	0.22
$R(10^{-6}\text{m})$	13	6.0	4.0

由表 2 可以看出, γ_{12} 与粒径之间存在着公认的正比关系,而 $\Delta\gamma$ 与粒径之间则不存在这种关系,故进一步证明, $\Delta\gamma$ 与 γ_{12} 之间不存在定性的一致性,以 $\Delta\gamma$ 代替 γ_{12} 是不可取的.

3. 两种由表面张力估算界面张力的新方法

高分子材料在界面张力测试时所遇到的困难,如熔融态的高温、高粘度、小的比重差及观察困难等因素促使许多研究者用一些较简单的方法测算,其中 Wu^[4] 提出的调和平均方程(harmonic-mean equation):

$$\begin{cases} \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d\gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p\gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \\ \gamma_i^d + \gamma_i^p = \gamma_i \quad (i = 1, 2) \end{cases} \quad (1)$$

及 Girifalco 和 Good^[5]与 W₀^[8]的结合式:

$$\begin{cases} \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\varphi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \\ \frac{d\varphi}{dt} = 0 \quad (t \text{ 为温度}) \end{cases} \quad (2)$$

较有代表性,然而它们在实用中都存在一定的困难,对式(1)而言, γ_i^d 与 γ_i^p 的比例难以确定,对式(2)而言, φ 的数值难以测求.因此,我们分别对上述二式进行了如下修改.

调和平均方程计算法的改进:在式(1)中 γ_i^d 和 γ_i^p 分别代表非极性部分和极性部分对表面张力的贡献,当被测材料的极性均很弱或均很强时,我们假定极性部分或非极性部分的贡献可以忽略不计,于是有:

$$\gamma_i = \gamma_i^d \quad (3)$$

或

$$\gamma_i = \gamma_i^p \quad (4)$$

所以界面张力为:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (5)$$

即从两种材料的表面张力即可算出界面张力.计算实例一:已知在 150°C,PP 与 PE 的表面张力分别为^[7]:

$$\gamma_{PP} = 22.12 \times 10^{-3} \text{ N/m}$$

$$\gamma_{PE} = 28.29 \times 10^{-3} \text{ N/m}$$

根据式(5)算出, $\gamma_{12} = 0.76 \times 10^{-3} \text{ N/m}$,而实测值^[7]为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ N/m}$.两者相差不大,证明式(5)可用.计算实例二:用悬滴法测得 195°C时,PP 和 EPDM 的表面张力分别为:

$$\gamma_{PP} = 19.4 \times 10^{-3} \text{ N/m}$$

$$\gamma_{EPDM} = 23.5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$$

由式(5)算出 $\gamma_{12} = 0.39 \times 10^{-3} \text{ N/m}$.

Girifalco 方程的改进:一般来说温度对聚合物熔体的界面张力影响不大^[9],尤其是那些组成相同、结构相近的材料,温度对两种材料的密度影响基本相同,所以,在温度变化不大时,可以近似认为温度对界面张力的影响忽略不计(例如^[7],在 150°C和 160°C,PMMA 和聚甲基丙烯酸特丁酯之间的界面张力分别为 2.25×10^{-3} 和 $2.20 \times 10^{-3} \text{ N/m}$,差别仅为 0.05 N/m ,约 2%).据此及式(2),对组成相同、结构相近的材料可得如下的方程组:

$$\begin{cases} \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\varphi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} & (t_1 \text{ 时}) \\ \gamma'_{12} = \gamma'_1 + \gamma'_2 - 2\varphi(\gamma'_1\gamma'_2)^{1/2} & (t_2 \text{ 时}) \\ \gamma_{12} = \gamma'_{12} & (t_2 - t_1 < 10^\circ\text{C}, t_2 > t_1) \end{cases}$$

解这个方程组得到:

$$\varphi = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma'_1 - \gamma'_2}{2[(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} - (\gamma'_1\gamma'_2)^{1/2}]} \quad (6)$$

这样只要在两个不同温度下分别测出两材料的表面张力,就可算出 φ ,进而算出界面张力

的近似值. 用此法得到:

$$150^{\circ}\text{C时}, \gamma_{\text{PP/PE}} = 0.84 \times 10^{-3} \text{ N/m (实测 } 1.1 \times 10^{-3} \text{ N/m)}$$

$$195^{\circ}\text{C时}, \gamma_{\text{PP/EPDM}} = 0.58 \times 10^{-3} \text{ (方法一 } 0.39 \times 10^{-3} \text{ N/m)}$$

可见这种估算法是有一定可靠性的.

4. 界面张力的破碎能估算法

在进行高分子共混物分散相粒径的研究中, 作者曾提出如下的关系式^[10]:

$$\frac{1}{R} = A \frac{\dot{\gamma}\eta}{\varphi_D} + B \quad (7)$$

式中 R 为分散相粒子半径, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, η 为体系表观粘度, φ_D 为分散相体积分数, A 和 B 为待测常数, 其中:

$$B = E/3\gamma_{12} \quad (8)$$

式中, E 为分散相粒子的宏观破碎能. 因共混材料及温度固定时, γ_{12} 基本不变, 故推导过程中将其归入常数 B 中.

在共混物分散相粒径控制的研究中, 式(7)的可靠性已得到证实^[10,11], 并已测出了几个共混体系的 A 、 B 常数^[10,11], 例如, 在 195°C , PP/EPDM 共混体系的 $B = 1.9 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, 利用前面算出的 $\gamma_{\text{PP/EPDM}} = 0.58 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, 得到在 195°C 时, EPDM 的宏观破碎能为:

$$E = 3B\gamma_{12} = 3 \times 1.9 \times 10^5 \times 0.58 \times 10^{-3} = 3.3 \times 10^2 \text{ J/m}^3$$

这样, 对任何以 EPDM 为分散相的共混体系, 只要回归出常数 B , 即可由式(8)算出 195°C 下的界面张力.

利用这个方法, 以几个已知界面张力的体系为起点, 可以间接测出任何材料之间的界面张力.

致谢 本文曾与中国科学院化学研究所施良和教授进行过有益的探讨.

参 考 文 献

- [1] Donatelli, A. A., Sperling, L. H., Thomas, D. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 1189
- [2] Tokita, N., *Rub. Chem. Tech.*, **1977**, 50, 292
- [3] Antonow, G., *J. Chim. Phys.*, **1907**, 5, 372
- [4] Wu, S., *J. Polym. Sci.*, **1971**, C35, 19
- [5] Girifalco, L. A., Good, R. J., *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 904
- [6] Coran, A. Y., Patel, R. P., Williams, D., *Rub. Chem. Tech.*, **1982**, 55, 116
- [7] Wu, S., *J. Macromol. Sci.*, **1974**, C10, 1
- [8] Wu, S., *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 632
- [9] Wu, S., *J. Col. Interf. Sci.*, **1969**, 31(2), 153
- [10] Zhang Zhongyue, Qiao Jinliang, *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31, 1553
- [11] 张中岳, 黄红红, 高分子材料科学与工程, **1991**, 7(3), 8

METHOD OF ESTIMATING INTERFACIAL TENSION IN POLYMER SYSTEMS

ZHANG Zhongyue, QIAO Jinliang

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, the Ministry of Chemical Industry, Beijing, Post Code: 100013)

ABSTRACT

It is demonstrated that surface tension difference ($\Delta\gamma$) can neither act as interfacial tension (γ_{12}) nor as a substituent of γ_{12} in polymer studies. At present, $\Delta\gamma$ is still being wrongly used as substituent of γ_{12} in polymer investigation, because γ_{12} in polymer system is very difficult to measure. With a purpose to solve the problem, an estimating method of γ_{12} from the value of breaking energy based on the domain prediction theory of polymer blends developed by the authors is proposed as: $\gamma_{12} = E/3B$ where B is the experimental constant in domain prediction theory; E is macroscopic bulk breaking energy of particle in polymer blends. Using this method, γ_{12} of any polymer system can be obtained so long as E and B are known. In the case of EPDM, the value of E at 195°C was found to be $3.3 \times 10^2 \text{ J/M}^3$.

Besides, two equations based on the modification of Wu's equation and Girifalco's & Wu's equation are proposed to fit some special cases as:

$$(1) \quad \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}$$

When the polarity of both polymer materials is very strong or very weak.

$$(2) \quad \begin{cases} \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\varphi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \\ \varphi = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_1' - \gamma_2'}{2[(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} - (\gamma_1'\gamma_2')^{1/2}]} \end{cases}$$

When the structure and composition of two polymer materials are almost same.

Where γ_1 is surface tension of polymer 1 at temperature 1 (T_1)

γ_1' is surface tension of polymer 1 at temperature 2 (T_2)

γ_2 is surface tension of polymer 2 at T_1

γ_2' is surface tension of polymer 2 at T_2

($T_1 - T_2 \approx 10^\circ\text{C}$)

Key words Interfacial Tension, Surface Tension, Polymer Blending, Estimation of Interfacial Tension