

综 述

不相容聚合物共混物中纤维相形态的形成机理和稳定性的研究进展

梅 园, 黄亚江^{*}, 李光宪

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要:不相容聚合物共混物中纤维相的生成通常可以使共混物的力学性能得到显著的改善。本文简要论述了不相容聚合物共混物中纤维相形态的形成机理及稳定性, 重点讨论了共混体系的粘度比、毛细数、流场性质、凝聚、弹性、结晶和受限条件等材料性质和加工参数的影响。

关键词:纤维相; 不相容共混物; 稳定性; 形成机理; 形变

引言

不相容高分子共混物具有共连续相结构、海岛相结构、纤维相结构、核壳结构、层状结构等不同微观形态, 从而使共混材料的性能具有较好的可调可控性。其中, 不相容共混物中纤维相结构的存在通常会使材料的拉伸强度、抗冲击强度等力学性能得到明显的提高。例如, 通过熔融拉伸制得的 HDPE/PET 原位成纤复合材料^[1,2], 当 PET 含量为 25% 时, 复合材料的拉伸强度比 HDPE 以及 HDPE/PET 普通共混材料分别提高了约 75% 和 100%。所谓原位成纤是指复合材料中的纤维不是预先制得, 而是分散相在流场或力的作用下“就地”形成的。通过原位成纤制得的纤维尺寸小、长径比大, 在基体相中分布更加均匀, 与基体相有更好的结合, 有利于材料力学性能的提高。原位成纤复合材料虽然有很多优点, 但是由于微纤是在加工过程中形成的, 其形成与稳定性受许多因素的控制, 对实际生产中的工艺条件的控制要求较高。近几十年来, 国内外对不相容共混物纤维相结构的形成和稳定性进行了深入研究并得到了很多有价值的成果, 对原位微纤增强复合材料的制备和废旧混杂塑料的回收等领域起到了重要的指导作用。本文对不相容共混物纤维相结构的形成和稳定进行的研究进行回顾, 重点讨论了材料性质和加工参数对其形态的影响。

1 纤维相形态的形成机理及影响因素

在熔体加工过程中, 不相容共混物的分散相在高温下受到拉伸或剪切流场的作用时会发生较大的形变, 可由原来的球形液滴变形成为纤维(见图 1)。液滴对流场的响应取决于液滴/基体相的粘度比、毛细数 Ca 、流场性质、液滴凝聚、弹性及填料等诸多因素。

分散相液滴在基体相中的形变和破碎主要由粘度比和毛细数两个无量纲参数决定^[4,5], 分别定义为

$$p = \eta_d / \eta_m \quad (1)$$

$$Ca = R\eta_m \dot{\gamma} / \sigma \quad (2)$$

式中 η_d 为分散相粘度, η_m 为基体相粘度, R 为液滴初始半径, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, σ 为两相界面张力。在上述两个参数中, 毛细数对分散相形态有着决定性作用。由(2)式可知, 毛细数 Ca 是粘性力(η_m), 使流体变形

基金项目: 国家青年科学基金(51003062);

作者简介: 梅园(1986—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为流场下不相容聚合物共混物的流变与形态;

^{*} 通讯联系人: E-mail: hyj@scu.edu.cn.

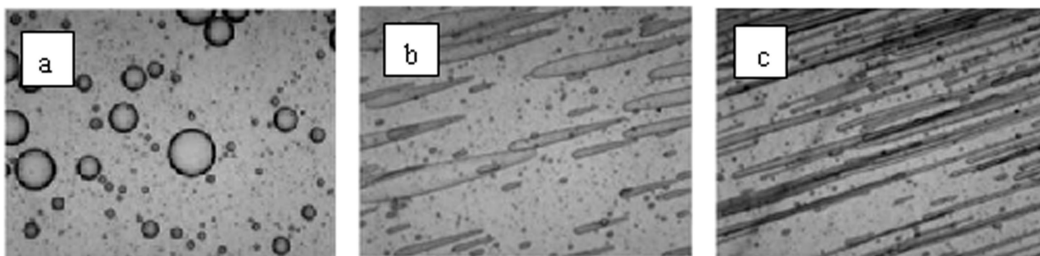


图 1 流场导致的高分子共混物纤维形态

(a) 剪切之前, (b)-(c) 剪切过程中

Figure 1 Flow-induced microfibrillar morphology in immiscible polymer blends

(a) before shearing; (b)-(c): during shearing.^[3]

破裂的力,或称剪切力)与界面回缩张力(σ/R ,减小表面积的力)的比值。大的液滴尺寸、较高基体粘度和剪切速率以及较小的界面张力通常都会使液滴形变增大,进而有利于纤维相的形成。临界毛细数是判定液滴是否发生破碎的临界值,可根据下式计算^[6]:

$$\log(Ca_{crit}) = -0.506 - 0.0994\log(p) + 0.124(\log(p))^2 - 0.115/\log(p) - 0.6107 \quad (3)$$

由上式可得,临界毛细数的大小与粘度比有关。Grace^[5]和 Bentley 等^[7,8]指出, Ca_{crit} 不仅与粘度比有关而且还与流场的性质有关。当 $Ca > Ca_{crit}$ 时,液滴就会破碎成更小的粒子;当 $Ca < Ca_{crit}$ 时,液滴一般不会发生破碎,并且能在流场或力的作用下发生较小形变。Huneault 等^[9]认为,液滴的形变和破碎是由对比毛细数 Ca^* ($Ca^* = Ca/Ca_{crit}$) 所决定的。在剪切或拉伸流场中, Ca^* 的值与液滴的形态变化符合如下的规律:(1) $Ca^* < 0.1$:液滴不形变;(2) $0.1 < Ca^* < 1$:液滴变形,但不破裂;(3) $1 < Ca^* < 4$:液滴变形,但可在一定条件下破碎;(4) $Ca^* > 4$:液滴与基体相同步变形,形成稳定的纤维相。因此,当毛细数的归一化值 $Ca^* > 4$ 时最有利于液滴形成稳定的纤维相。

1.1 粘度比

对于不相容共混体系,分散相与基体相的粘度比通常要保持在一定范围内才最有利于纤维相的形成。Tsebrenko 等^[10,11]研究表明,当分散相和基体相的粘度比接近 1 时,分散相通常就能产生较理想的纤维结构。Rumscheidt 等^[12]指出当体系的粘度比 $p \approx 1$ 时,液滴发生最大形变,进而形成纤维。而 Min 等^[13]对 PE/PC 和 PE/PA 等体系研究后发现,粘度比和分散相形态有如下关系:(1) $p < 0.7$:纤维相;(2) $0.7 < p < 1.7$:纤维相与海岛相共存;(3) $p > 1.7$:海岛相。当 PE/PC 和 PE/PA 体系粘度小于 1 时,纤维相结构较容易形成。Kim 等^[14]指出要得到较好的纤维相,分散相的粘度应该小于基体相的粘度,即体系的粘度比小于 1。可见,体系的粘度比 $p \leq 1$ 时较容易形成纤维相结构。

1.2 流场性质

一般情况下,拉伸流场要比简单剪切流场更利于纤维相的形成。一些研究者^[15~18]对处于熔融状态的共混体系施加一定的拉伸力,发现分散相液滴很容易形成纤维相。Kozlowski^[19]指出,在相同应变速率下,液滴在拉伸流场中的形变大小是在简单剪切场中的 1.5~2 倍;液滴的破碎时间随应变的增加比剪切流场下更慢。Cassagnau 等^[20]指出,拉伸流动比剪切流动更容易产生一定尺寸的纤维相。因为,在拉伸流场中体系的粘度比对纤维形成的影响要比在剪切流场中要小,而且拉伸流场中体系临界毛细数的值要比剪切流场中的小。Chen 等^[21]发现 PSF(聚砜)/SiO₂ 体系要产生连续并且取向性好的纤维,拉伸力是直接的決定因素。Lee 等^[22]指出施加拉伸流场能有效地使 LCP 发生大形变,从而促进纤维相的形成。

一般而言,较高的剪切速率有利于纤维相结构的形成。但 Li 等^[23]在研究 PET/PP(40/60)共混体系的挤出-拉伸加工过程中发现,当挤出螺杆的转速为 20rpm 时,PET 以液滴的形式分散在 PP 基体相中,在随后的拉伸过程中能够形成较好的纤维相;而当转速增加到 40rpm 时,高含量的分散相更倾向于凝聚而非破碎,导致体系发生相反转,在随后的拉伸过程中反而较难得到理想的纤维相。

Migler 发现在分散相浓度较高的体系中,如果流场间隙与分散相的尺寸相当,受限的分散相液滴会经历四个阶段发生向纤维相的转变^[24]:(1)液滴的平均尺寸增大;(2)液滴自发地排列成珍珠链结构;(3)成串的液滴相互凝聚形成纤维相;(4)较细的纤维之间凝聚成较宽的带状纤维。

1.3 凝聚

在低剪切速率下,液滴间的凝聚将会使分散相液滴或细纤维的尺寸增大,更容易形成大长径比的连续纤维。减小分散相的浓度能抑制液滴的凝聚,从而影响纤维相的形成;相反,如果增加分散相浓度,液滴之间的凝聚会加剧,在一定程度上有利于纤维相的形成。但是,分散相浓度过高会产生宏观相分离,凝聚成大尺寸椭球状、球状或形成连续相结构,从而无法得到微纤。Gonzalez-Nunez 等^[25]在 PA/HDPE 体系中发现,当分散相 PA6 的浓度大于 5vol% 时,液滴之间的相互作用和凝聚现象开始对液滴的形变和纤维的形成起到明显的促进作用。表面改性剂的加入也能抑制液滴的凝聚从而影响纤维的形成。Gonzalez-Nunez 等^[26]通过加入表面改性剂来抑制凝聚作用,并与高浓度的未增容体系(PA6-20vol%)作对比,发现高浓度未增容体系在凝聚作用的影响下比加有表面改性剂的体系更容易形成纤维相。

1.4 弹性

Taylor 经典变形理论^[4]基于牛顿流体体系,而多数高分子熔体都具有一定的粘弹性。因此,由于体系弹性、分散相与基体相剪切变稀的影响,与牛顿流体体系相比纤维相的形成就会有所不同。一般而言,液滴本身的弹性会抑制其形变,而基体的弹性则会有助于液滴的变形。Elmendorp 等^[27]发现,弹性越大的液滴越难变形;而基体弹性越大的液滴,液滴越容易变形和破碎。Mighri 等^[28,29]用液滴的松弛时间和基体相的松弛时间之比($k' = \lambda_d / \lambda_m$)来定义共混物的弹性性能。其中,松弛时间 λ_d 和 λ_m 可以由不同组分的法向应力计算得到:

$$\lambda_d = N_{1d} / 2\eta_d \dot{\gamma}^2 \quad (4)$$

$$\lambda_m = N_{1m} / 2\eta_m \dot{\gamma}^2 \quad (5)$$

弹性体系中液滴的形变由下式可知:

$$(l_d)_E = (l_d)_N - (P_N - P_E)(l_m - 1) \quad (6)$$

式中, $(l_d)_E$ 为弹性体系中变形液滴的长径比, $(l_d)_N$ 为牛顿体系中变形液滴的长径比, $l_m = e^\epsilon$ (ϵ 为 Hencky 应变), P_N 和 P_E 分别是牛顿体系与弹性体系下的形变参数 [$P = (l_d - 1) / (l_m - 1)$]。 $(l_d)_E$ 和 $(P_N - P_E)(l_m - 1)$ 分别表示的是粘性和弹性对液滴形变的影响。Mighri 等通过实验发现 $(P_N - P_E)$ 随着弹性比 (k') 的增加而增大。所以,对于高弹性基体 ($k' < 0.2$),在粘度比和界面张力相同的情况下,基体的弹性有助于液滴的形变。但是,当 $k' > 0.2$ 时,情况恰好相反,液滴的弹性抑制其自身的形变。Lerdwijitjarud 等^[30]在 PS/HDPE 体系中也发现相同规律。交联、加入填料和采用不同分子量的组分都能改变体系的弹性,从而影响纤维相的形成。Fenouillot 等^[31]采用反应性挤出研究了 PS/DGEBA (双酚 A 二缩水甘油醚)体系纤维相的形成。当体系反应超过某一特定的交联度时,纤维结构会明显粗化。当体系的交联度控制在 45%~70% 之间时,交联体系形成的纤维与未交联所形成的纤维相比其长径比要大得多。这可能是因为交联产生的弹性使液滴模量增加,形变减小。Chen 等^[21]指出,在 PSF/LCP/nano-SiO₂ 体系中,当 SiO₂ 的体积含量为 5% 时, SiO₂ 会在基体相 PSF 中形成粒子网络结构,使基体相 PSF 的弹性急剧增加,进而使体系突然进入狭窄区域时的入射角明显减小,所受到的拉伸应力大大增加,更有利于长而规则的纤维形成。

1.5 填料

无机填料在不相容聚合物共混物中的选择性分布能影响纤维相的形成,也会影响纤维相的破碎和稳定性。Ding 等^[32]发现基体相中加入较高含量的玻璃微珠能够促进初始尺寸较大的液滴的 LCP 形成纤维。玻璃微珠含量较高时,微珠之间的间隙更小,这样可以使转动的玻璃微珠与液滴更好地接触产生摩擦促使液滴变形成纤维。Lee 等^[33]发现在 PP/LCP 体系中 LCP 分散相的形变程度和长径比随 SiO₂ 的含量增加而增大。这是因为 SiO₂ 的加入能增大基体相 PP 的粘度,产生更大的粘性力,促进 LCP 纤维的形成。Wu 等^[34]发现,同时增加剪切速率和纳米 SiO₂ 的含量能明显的促进 LCP 液滴变形为纤维相。这

主要是由于界面张力和组分之间粘度的明显差异使纳米 SiO₂ 选择性地填充在 PC 中, 并且抑制了 PC 和 LCP 之间的酯交换反应, 促进了 LCP 液滴的凝聚和形变。

2 纤维相形态的稳定性及影响因素

熔体加工过程中, 不相容共混物中的纤维相结构通常是不稳定的。当流场或力的作用消失后, 纤维相结构会在界面张力的驱使下通过 Rayleigh 不稳增长或尾端胀大(End-pinch)等机理发生松弛回缩, 破碎形成大量的近球形液滴。Rayleigh^[35, 36]研究了大量喷射流体表面的随机波状扰动后发现导致流体破碎的是增长速率最大的扰动波, 提出了“最大不稳模型”的概念。之后, Tomotika^[37]发现纤维的破碎时间与界面张力、粘度比和纤维的初始半径等参数有关。Huneault^[38]和 Elemans 等^[39]在 Tomotika 的理论基础上对纤维的破碎时间进行了预测。熔融纤维相在静态下的破碎时间可以由(4)式进行预测:

$$t_b = \frac{2\eta_m R_0}{\gamma_{12} \Omega(\chi_m, p)} \ln \left(\frac{\alpha_r}{\alpha_i} \right) \quad (7)$$

而纤维相在剪切流场中的破碎时间可以由(5)式确定:

$$t_b = \left[\frac{\eta_m \ln \left(\frac{\alpha_r}{\alpha_i} \right)}{\gamma_{12} \Omega(\chi_m, p) \dot{\gamma}^{1/2} R_0} \right]^{2/3} \quad (8)$$

式中, $\alpha_i = \left(\frac{21kT}{8\pi^{3/2} \gamma_{12}} \right)^{1/2}$, $\alpha_r = 1.64 R_0$, $\Omega(\chi_m, p)$ 是与不稳波数 χ_m 和粘度比 p 有关的复杂函数, α_i 和 α_r 分别是纤维初始和破碎时的振幅, R_0 是纤维的初始半径, T 为温度, k 为 Boltzman 常数。由(7)可以看出, 增大基体相粘度、纤维初始半径, 减小界面张力; 由(8)可以看出, 动态下减小剪切速率都能延长破碎时间, 从而延缓纤维的破碎过程。

2.1 结晶

纤维相在流场中由于 Rayleigh 不稳的作用会发生断裂破碎, 如果能在纤维破碎前使其通过结晶或固化的方式固定下来, 就能得到比较理想的纤维相。对于半结晶性的聚合物, 可以通过改变其淬冷时间(结晶或固化所需要的时间)与破碎时间之间的关系来实现。Deyrail 等^[40]研究了 PBT/EMA(乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)在静态和动态条件下结晶对纤维稳定性的影响。静态条件下, 分散相 PBT 的结晶时间、理论预测的破碎时间(由(4)式可得)和 PBT 的最终形态存在如下关系: (1) 结晶时间 $\ll$ 破碎时间时形成纤维相; (2) 结晶时间 $\gg$ 破碎时间时形成海岛相; (3) 结晶时间 $\approx$ 破碎时间时, 细纤维破碎成小液滴, 粗纤维仍存在但表面有明显的波动形状。PBT 在动态结晶(结晶过程中剪切场仍存在)的条件下会发生异相成核, 从而使其提前断裂。要得到稳定规则的纤维, 不仅要缩短结晶时间, 还要减小剪切速率。Deyrail 等^[41]还对 PC/EMA 体系进行了静态和动态条件下的研究, 发现了与 PBT/EMA 体系相同的规律, 但 PC 纤维要比 PBT 纤维更加稳定。这是因为 PC 的弹性使其较难发生形变。

2.2 弹性

通过物理辐射或化学交联等方式来使分散相产生较强的弹性, 这样能够比较有效地减缓或阻止纤维相由于 Rayleigh 不稳而产生的波动, 从而使纤维更加稳定。Deyrail 等^[41]表明, 固化后的 PC 纤维产生的强弹性可使其松弛过程减缓。Deyrail 等^[42]采用交联的方法使分散相 EVA 产生永久弹性, 而且可以通过控制不同的交联程度来改变弹性比。当交联度达到较高值时, EVA 纤维能有效地固定下来。但是, 他们在考虑弹性对形变的影响时并不能排除粘度的影响。因此, 一些实验结果单独用弹性是无法解释的。Gisbergen 等^[43]采用电子束辐射交联来研究未增容共混物 LDPE/PS 体系中纤维相的形成与破碎。他们指出, 电子束辐射交联能增加 LDPE 的粘弹性, 减小链段的活性, 延迟纤维的破碎, 从而稳定纤维。

2.3 填料

选择性地分布在体系某一相中的填料能使组分的粘弹比值发生改变, 从而影响纤维的稳定性。Steinmann 等^[44]发现加入了玻璃微珠的 PMMA 纤维其破碎过程明显减慢。当玻璃微珠的含量为 10 vol% 时, 纤维不稳波动振幅的增长速率由 8.9×10^{-4} 减小到 $2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; 当玻璃微珠的含量为

30vol%时,纤维能退火两天而不破碎。这是因为,填料选择性地填充在PMMA中使纤维的粘弹性增加,从而减缓了纤维的破碎过程。Chen等^[21]发现LCP纤维在加有纳米SiO₂的PSF基体相中的松弛过程明显减慢。这是因为填料选择性地分散在基体相PSF中,导致其弹性大幅增加,从而使LCP的链段活动性减小,松弛过程减慢。

2.4 剪切流场

一些研究表明,剪切流场能通过抑制纤维表面的不稳波动来提高纤维相的稳定性。Frischknecht^[45]研究了剪切流动对不相容共混物中纤维相稳定性的影响。他探索了剪切流动与粗化之间的竞争关系后发现,剪切流场能够抑制有时甚至能够完全稳定纤维相由于Rayleigh不稳和热力学所引起的不稳波动,使纤维相稳定存在。他经过推导得到使纤维稳定的剪切速率的临界值:

$$\gamma_c = \sigma_c S_c(\mu)/v^0 R \quad (6)$$

其中 σ 为界面张力, $S_c(\mu)$ 为与体系粘度比 μ 有关的临界应变值, v^0 为基体相粘度, R 为纤维的半径。当 $\gamma < \gamma_c$ 时,剪切速率不能抑制纤维的表面的不稳波动。Hashimoto等^[46]指出剪切流场能够抵制纤维本身由于界面张力所引起的不稳波动,从而使纤维在动态流场下稳定存在。通过线形稳定性分析,Gunawan^[47]发现只有体系的粘度比在0.18~2.9之间,剪切才能使纤维稳定。因为在此区间内,剪切场会通过其在纤维表面所引起的对流来抑制末端效应,从而扭曲了纤维的最不稳模型(轴对称模型),使纤维稳定。但是,他们所使用的模型只限于当纤维的长度远大于 $1/q$ (q 为扰动的增长速率)。

在受限剪切流动下,纤维结构的稳定性可以得到提高。Migler提出了受限条件下纤维相稳定的两种机理:(1)壁面稳定机理:在没有壁面的限制时,液体纤维将通过Rayleigh-Tomotika机理断裂。而这里观察到的宽纤维($l_z/d \geq 1.2 \pm 0.2$),其中 l_z 是液滴沿涡流方向的最大尺寸, d 是间隙值)的稳定现象可以归结为空间维数效应,在准二维条件下, z 轴方向上的不稳扰动被壁面抑制, y 轴方向的扰动由于会导致纤维表面积的增大,因此也无法进一步增大;(2)剪切稳定机理:纤维表面的Rayleigh-Tomotika不稳在流场下能够得到抑制^[45]。受限条件是使纤维相稳定的一种特殊条件,一旦受限剪切条件消失,纤维相还是会发生松弛回缩进而破碎成分散液滴的过程。

3 结语

不相容聚合物共混物中分散相在力的作用下会发生形变和取向而形成纤维,当流场或力消失后纤维会发生松弛回缩或断裂。体系的粘度比 ≤ 1 、 $Ca^* > 4$ 、施加拉伸流场、适当的凝聚、增强两相界面结合力、增加基体相的弹性及加入适量的填料等都有利于纤维的形成;而纤维的固化、结晶、增加分散相的弹性、加入合适的填料、施加一定剪切及受限条件都有助于纤维的稳定。目前,对于不相容聚合物共混物纤维相形态形成机理和稳定性研究的热点主要集中在粘弹性对纤维形成和稳定的影响上。但是,要单独考虑弹性的影响却有一定难度,因为在考虑弹性的同时无法完全排除体系粘度比对形态变化的影响。此外,组分弹性对纤维稳定性影响的研究还主要集中于分散相弹性的影响,但对基体相弹性的考察还不够深入。并且,目前的研究通常是针对等温条件,但实际的加工过程是在非等温条件下进行的。所以,对于一些材料性质随温度变化较大的高分子来说,细微的温度变化就会导致其形态发生较大的改变。因此,研究变温下不相容聚合物共混物中纤维相的形成与稳定具有重要意义。

参考文献:

- [1] Li Z, Yang W, Huang R, Fang X, Yang M. Angew Makromol Chem, 2004, 289(5): 426~433.
- [2] Li Z, Yang M, Lu A, Feng J, Huang R. Mater Lett, 2002, 56(5): 756~762.
- [3] Tucker III C, Moldenaers P. Annu Rev Fluid Mech, 2002, 34(1): 177~210.
- [4] Taylor G. Proc R Soc London, Ser A, 1934, 501~523.
- [5] Grace H. Chem Eng Commun, 1982, 14(3): 225~277.
- [6] Debruijn, Antonie R. Ph. D. Thesis Technische Univ Eindhoven (Netherlands), 1991.
- [7] Bentley B, Leal L. J Fluid Mech, 1986, 167: 241~83.

- [8] Rallison J. *Annu Rev Fluid Mech*, 1984, 16(1); 45~66.
- [9] Huneault M, Shi Z, Utracki L. *Polym Eng Sci*, 1995, 35(1); 115~127.
- [10] Tsebreko M, Rezanova N, Vinogradov G. *Polym Eng Sci*, 2004, 20(15); 1023~1028.
- [11] Mehta A, Isayev A. *Polym Eng Sci*, 1991, 31; 971~980.
- [12] Rumscheidt F, Mason S. *J Colloid Sci*, 1961, 16(3); 238~261.
- [13] Min K, White J, Fellers J. *Polym Eng Sci*, 1984, 24(17); 1327~1336.
- [14] Kim B, Do I. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60(12); 2207~2218.
- [15] Pesneau I, Kadi A, Bousmina M, Cassagnau P, Michel A. *Polym Eng Sci*, 2004, 42(10); 1990~2004.
- [16] Boyaud M, Bousmina M, Michel A, Cassagnau P. *Polymer*, 2001, 42(15); 6515~6526.
- [17] Monticciolo A, Cassagnau P, Michel A. *Polym Eng Sci*, 2004, 38(11); 1882~1889.
- [18] He J, Bu W. *Polymer*, 1994, 35(23); 5061~5066.
- [19] Kozlowski M. *Polym Networks Blends*, 1993, 3; 213~220.
- [20] Cassagnau P, Deyrail Y, Fulchiron R. *Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems; Phase Morphology and Interfaces*, 2006; 237~218.
- [21] Chen J, Chen P, Wu L, Zhang J, He J. *Polymer*, 2007, 48(14); 4242~4251.
- [22] Lee M, Hu X, Li L, Yue C, Tam K, Cheong L. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(13); 1921~1929.
- [23] Li, W., A. Schlarb, and M. Evstatiev. *Polym Eng Sci*, 2009. 49(10); p. 1929~1936.
- [24] Migler K. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(6); 1023~1026.
- [25] Gonzalez-Nunez R, Arellano M, Moscoso F, Gonzalez-Romero V, Favis B. *Polymer*, 2001, 42(12); 5485~5489.
- [26] Gonzalez-Nunez R, De Kee D, Favis B. *Polymer(Guildford)*, 1996, 37(21); 4689~4693.
- [27] Elmendorp J, Maalcke R. *Polym Eng Sci*, 1985, 25(16); 1031~1047.
- [28] Mighri F, Ajji A, Carreau P. *J Rheol*, 1997, 41; 1183~1201.
- [29] Mighri F, Carreau P, Ajji A. *J Rheol*, 1998, 42; 1477~1490.
- [30] Lerdwijitjarud W, Sirivat A, Larson R. *Polym Eng Sci*, 2002, 42(4); 798~809.
- [31] Fenouillot F, Perier-Camby H. *Polym Eng Sci*, 2004, 44(4); 625~637.
- [32] Ding Y, He J, Zhang J, Liu C, Chen P, Zhang B. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 2006, 135(2-3); 166~176.
- [33] Lee M, Hu X, Li L. *Acta Mater*, 2006, 54(12); 3359~3367.
- [34] Wu L, Chen P, Zhang J, He J. *Polymer*, 2006, 47(1); 448~456.
- [35] Rayleigh L. *Phil Mag*, 1892, 34(207); 145~154.
- [36] Rayleigh L. *Proc Lond Math Soc*, 1878, 10; 4~13.
- [37] Tomotika S. *Proc R Soc London, Ser A*, 1935, 150(870); 322~337.
- [38] Huneault M, Champagne M, Luciani A. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(12); 1694~1706.
- [39] Elemans P, Janssen J, Meijer H. *J Rheol*, 1990, 34; 1311~1325.
- [40] Deyrail Y, Fulchiron R, Cassagnau P. *Polymer*, 2002, 43(11); 3311~3321.
- [41] Deyrail Y, Michel A, Cassagnau P. *Can J Chem Eng*, 2002, 80(6); 1017~1027.
- [42] Deyrail Y, Cassagnau P. *J Rheol*, 2004, 48; 505~524.
- [43] Van Gisbergen J, Meijer H. *J Rheol*, 1991, 35(1); 63~87.
- [44] Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. *Polymer*, 2002, 43(16); 4467~4477.
- [45] Frischknecht A. *Phys. Rev. E*, 1998, 58(3); 3495~3514.
- [46] Hashimoto T, Matsuzaka K, Moses E, Onuki A. *Phys Rev Lett*, 1995, 74(1); 126~129.
- [47] Gunawan A, Molenaar J, van de Ven A. *Eur J Mech B Fluids*, 2005, 24(3); 379~396.

The Formation Mechanism and Stability of Microfibrillar Morphology in Immiscible Polymer Blends

MEI Yuan, HU AN Ya-jiang, LI Guang-xian

(College of polymer science and engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The microfibers generated in immiscible polymer blends can usually improve the mechanical properties of blends significantly. This paper reviews the formation mechanism and stability of microfibrillar morphology in immiscible polymer blends. The influence of material properties and processing parameters, such as viscosity ratio, capillary number, flow properties, coalescence, elasticity, crystallization, confined condition, on the microfibrillar morphology are discussed.

Key words: Microfibrillar; Immiscible polymer blends; Stability; Deformation; Formation mechanism