

共连续型高分子共混物性能预测模型的研究进展

吕亚栋, 黄亚江^{*}, 朱 红, 李光宪

(四川大学高分子科学与工程学院, 610065 成都)

摘要: 共连续结构是不相容高分子共混物体系中的典型相结构。共连续共混物的机械性能、热性能、电性能以及阻隔性能等均由于两相的协同作用而得到显著改善。预测共连续共混物的性能无论是在工业生产还是在学术研究上都具有重要的意义。本文针对共连续共混物目前常用的性能预测模型进行了总结归纳, 包括串并联模型、Kerner 模型、Davies 模型、Halpin-Tsai 模型、EBM 模型、SISS 模型、KISS 模型、Doi-Ohta 模型以及 Yu 模型等, 讨论了这些模型的原理、适用性及优缺点, 并对该领域下一步的研究方向进行了展望。

关键词: 预测模型; 共连续; 形态; 性能; 共混物

引言

高分子材料的共混在得到优于纯组分性能的独特力学性能方面往往是一种简单而有效的方法^[1]。然而大多数高分子是不相容的, 其形态具有非平衡性、多样性和多尺度等特点。两相聚合物共混物的形态可以分为基体分散相结构、基体纤维相结构、片层结构、共连续结构等类型。其中, 共连续共混物由于通常具有较好的机械性能、热性能、电性能以及阻隔性能而受到越来越多的关注^[2,3]。例如, 由于不存在界面处的应力传递损失, 并且存在协同效应, 使共混物的机械性能大幅提高。同时, 由于共连续共混物的可控的静电耗散性能, 使其可以用于保护对于静电敏感的产品。共连续共混物主要用于过滤膜、医疗和生物领域、导电和半导体材料、汽车领域以及绝缘体和胶黏剂领域等。很明显, 拥有一个可以用于聚合物共混物所有物理性能的普适模型是一件很有意义的事情。目前, 共连续共混物的性能预测模型可以分为两类: 一类是通过模型化共混物受外力时两组分之间的相互关系, 来预测共混物的性能, 而不考虑共混物的空间结构; 另一类是通过模型化共混物中两组分的空间排列方式来预测共混物的性能。这些理论模型大多是针对共混物的力学性能预测而提出的, 但是也经常直接被或经过适当的改进后用于共混物的电学、热学、阻隔等性能的预测。

1 模型介绍

1.1 串并联模型

在所有预测共混物力学性能的模型中, 串并联模型是最简单的模型。在并联模型(Voigt 模型)中, 两组分的排列方向平行于施加应力的方向, 共混物的模量为: $E = \varphi_1 E_1 + \varphi_2 E_2$; 式中 E 、 E_1 和 E_2 分别是共混物、组分 1 及组分 2 的模量, φ_i 为各组分的体积分数。而在串联模型(Reuss 模型)中, 两组分的排列方向垂直于施加应力的方向, 共混物模量为: $E = [\varphi_1/E_1 + \varphi_2/E_2]^{-1}$ 。并联模型通常给出共混物模量的上边界, 而串联模型通常给出共混物模量的下边界^[4]。

串并联模型没有考虑两组分之间的任何相互作用和共混物的形态, 它们只适用于简单的或是理想的模型, 但是它们还是经常被用于共混物模量上下限的确定而不用考虑形态。Nandan 等^[5]采用串并联模型对聚醚醚酮/聚醚砜(PEEK/PES)体系的拉伸模量进行了预测。预测结果表明, 并联模型决定了体系

收稿: 2010-11-16; 修回: 2011-01-05;

基金项目: 国家青年科学基金(51003062);

作者简介: 吕亚栋(1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为多相多组分高分子;

^{*} 通讯联系人: E-mail: hyj@scu.edu.cn.

模量的上边界,硬相含量较高时,共混物的模量接近于并联模型;而串联模型决定了其下边界,当软相含量较高时,共混物的模量接近于串联模型。随后,许多人对串并联模型进行了延伸和扩展。Coran 和 Patel^[6]通过提出调整参数 n ,以并联模型预测值为上边界,串联模型预测值为下边界,提出了加权的串并联模型,主要用于预测共连续共混物的拉伸模量,其中 n 依赖于两相的润湿性和相容性。Sengers^[7]通过复数模量的引入,将 Coran 模型应用于共混物流变性能的预测。这些改进一方面提高了预测准确度,另一方面也扩展了串并联模型的适用范围。

1.2 Kerner 模型

Kerner 模型^[8]也是应用较为广泛的模型,它最初是用于两相之间有粘附力存在的分散相结构聚合物共混物,不过常被延伸应用于共连续共混物的模量的预测:

$$E = E_1 \left[\frac{\frac{\varphi_1}{15(1-v_1)} + \frac{\varphi_2 E_2}{(7-5v_1)E_1 + (8-10v_1)E_2}}{\frac{\varphi_1}{15(1-v_1)} + \frac{\varphi_2 E_1}{(7-5v_1)E_1 + (8-10v_1)E_2}} \right] \quad (1)$$

式中, E 、 E_1 和 E_2 分别为共混物的模量、基体的模量及分散相的模量。 φ_1 和 φ_2 分别为基体相和分散相的体积分数, v_1 为基体相的泊松比。Robeson 等^[9]利用 Kerner 模型对聚醋酸乙烯/乙烯-醋酸乙烯-氯乙烯三元共聚物(PVAc/EVAc)体系在相反转点处的拉伸模量进行了预测。通过将两个预测值 $0.5E_{\text{相1连续时}}$ 以及 $0.5E_{\text{相2连续时}}$ 的叠加,就得到了两组分的体积分数均为 0.5 时共混物的模量,并且同实验值进行了比较,结果显示仅在相反转点处 Kerner 模型对于共混物的预测较为准确。

对于界面粘附力较差的共混物, Kerner 模型的模量预测值与实验值之间通常存在较大的偏差,因此也可用于判断两相间粘附力是否存在。

1.3 Davies 模型

Davies^[10,11]为共连续共混物模量的预测提出一个新的公式。他认为两个模量为 $E+\Delta E$ 和 $E-\Delta E$ 的组分组成了一个模量为 E 的新的共混物,并在前人的基础上推导出:

$$E^{1/5} = \varphi_1 E_1^{1/5} + \varphi_2 E_2^{1/5} \quad (2)$$

式中 φ_1 为相 1 的体积分数, φ_2 为相 2 的体积分数,并且 $\varphi_1 = 1 - \varphi_2$ 。在方程(2)中,剪切模量 E_1 、 E_2 中任何一个为无穷大时,共混物的模量值变为无穷大。这可以通过它们的几何形态来解释,即在组成范围内两相均为连续的。Moreira 等^[12]利用串并联模型、Davies 模型及 Budiansky 模型对聚苯乙烯/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(PS/EVA)共混物的模量值进行了预测。从预测结果中可以看出, Davies 模型在整个共连续范围内对共混物模量的预测都较为接近实验值。

Davies 模型要求两相间存在完美的粘附力,使用较为简单,预测准确度较高,并且还可用于预测共连续共混物的电绝缘常数^[11]。

1.4 改进的 Halpin-Tsai 模型

Halpin-Tsai 模型^[13]是基于 Hill^[14]提出的“自洽理论”,通过对 Hermans^[15]模型的简化和拓展,使得它能够应用于不同形态的增强体系而不仅仅是纤维形态体系,其中 Hill 模型假设每一个纤维都由和基体具有相同弹性模量并且和它同轴的圆柱体所包围。根据 Halpin-Tsai 模型有:

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 + AB\varphi_2}{1 - B\varphi_2} \quad (3)$$

式中,下标 1 和 2 分别代表基体相和纤维相, E 为共混物的模量, E_1 为基体的模量, E_2 为纤维的模量, φ_1 为体积分数, A 为依赖于不同荷载条件的增强相形态的测量值, $B = (M_R - 1)/(M_R + A)$ 。Joseph 等^[16]采用 Halpin-Tsai 模型对聚苯乙烯/聚丁二烯(PS/PB)体系的拉伸强度及杨氏模量进行了预测,结果显示预测值与实验值偏差较大,不能很好的预测共连续共混物的性能。

Willemse^[17]对这个模型进行了延伸,他认为共混物中含量较少的相在体积分数较低时,只有形成狭长的形状,共连续结构才能存在。这种结构可以描述为含量较少的相在最大堆积密度下以棒状粒子的形式无规排列。共混物的拉伸模量 E_{random} 为^[18]:

$$E_{\text{random}} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} E_{\theta} d\theta \quad (4)$$

式中 E_{θ} 为不同角度的拉伸模量, 这个模量为:

$$E_{\theta} = \frac{E_{\parallel} E_{\perp}}{E_{\parallel} + (E_{\perp} - E_{\parallel}) \cos^4 \theta} \quad (5)$$

式中 $E_{\parallel}$ 为含量较少相的粒子在相同取向方向上的模量, 可由下式表示:

$$E_{\parallel} = E_1 \frac{1 + AB\varphi_2}{1 - B\varphi_2} \quad (6)$$

式中 $A = 2L/D$; $B = (E_2/E_1 - 1)/(E_2/E_1 + A)$, L/D 为粒子的长径比。垂直于取向方向的模量 $E_{\perp}$ 也可由方程(6)计算。方程(4)-(6)仅在分散相的浓度小于分散相粒子的最大堆积密度时适用。其中, 无规取向共混物的最大堆积密度可以由下式得到: $1/\varphi_{\text{max}} = 1.38 + 0.0376(L/D)^{1.4}$ 。最大堆积密度随分散粒子长径比的增加而减小, 导致了只能在很小的体积分数范围内验证方程(4)和方程(5)。Willemse 为共连续共混物性能的预测提供了新方法, 但是共连续结构仅在含量较少相的体积分数达到最大堆积密度以上才能形成, 导致方程可能仅在含量较少相的体积分数达到最大堆积密度时适用。

1.5 EBM 模型

Kolarik^[19]在考虑了两组分的性质、共连续度以及界面的粘附力后, 提出了能够同时预测共混物的模量、拉伸强度以及渗透性能的等价盒子模型(Equivalent Box Model, EBM 模型)。EBM 模型是由并联连接部分(v_{1p} 和 v_{2p})和串联连接部分(v_{1s} 和 v_{2s})的并联连接构成的。它是一个两参数模型, 如图 1 所示, 在四个体积分数 v_{ij} 中, 只有两个是独立的。它的体积分数关联如下: $v_1 = v_{1p} + v_{1s}$; $v_2 = v_{2p} + v_{2s}$; $v_1 + v_2 = v_p + v_s = 1$ 。

在 EBM 模型中, 串联部分和并联部分的拉伸模量分别定义为 $E_p = (E_1 v_{1p} + E_2 v_{2p})/v_p$ 和 $E_s = v_s / [(v_{1s}/E_1) + (v_{2s}/E_2)]$, 两组分体系的拉伸模量可以通过 $E_p v_p + E_s v_s$ 得到:

$$E_b = E_1 v_{1p} + E_2 v_{2p} + v_s^2 / [(v_{1s}/E_1) + (v_{2s}/E_2)] \quad (7)$$

采用逾渗理论^[20, 21]为两相体系的弹性模量提供的普适值, 我们可以通过以下方程来计算 v_{ip} : $v_{1p} = [v_1 - v_{1cr}] / (1 - v_{1cr})^q$; $v_{2p} = [(v_2 - v_{2cr}) / (1 - v_{2cr})]^q$ 。 v_{1cr} 和 v_{2cr} 为组分 1 和 2 变为部分连续时的临界体积分数, q 为临界指数。 v_{1s} 和 v_{2s} 可以通过体积分数之间的关系来计算。 q 值大多在 1.6~2.0 之间, 因此一般取 $q=1.8$ 。对于三维的立方结构 $v_{cr}=0.156$ 。通常 $v_{1cr}=v_{2cr}=0.156$ 和 $q_1=q_2=1.8$ 仅仅用来进行初步的预测, 因为真实的 v_{1cr} 和 v_{2cr} 经常不同于 0.156。

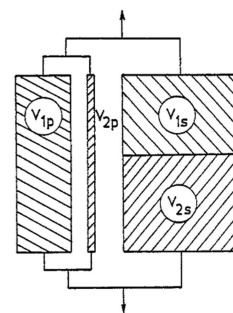


图 1 预测两相共混物性质的 EBM 模型

Figure 1 Equivalent box model for a model binary blend^[19]

随后, Kolarik 等^[22]在 EBM 模型的基础上进一步提出了两个力学模型: (1) 垂直相交骨架模型(the cross orthogonal skeleton, COS 模型); (2) 立方垂直骨架模型(three perpendicular plates, 3PP 模型)。这两种模型的预测分为两步: (1) 通过模型化共混物的空间结构来计算四个体积分数 v_{ij} ; (2) 利用 EBM 模型中模量及屈服强度的计算公式来预测共混物的性能。这两种模型分别用于共连续共混物及填充共混物性能的预测。

Pegoretti^[23]利用线性混合法则和 EBM 模型分别对聚丙烯/环烯烃共聚物(PP/COC)的拉伸模量进行了预测比较。发现 EBM 的预测值稍微小于混合法则的预测值; 而线性混合法则由于没有考虑增强纤维的屈服作用, 导致其预测值偏高。Shen^[24]采用 EBM 模型解释了在多层共挤出聚苯醚/聚乙烯辛稀共弹性体(PPE/POE)体系中形态对机械性能的影响。在不考虑界面的情况下, EBM 模型能够很好地预测其机械性能, 但是两层间界面的存在却会使 EBM 模型失效。

EBM 模型较简单, 在利用普适值对实验数据进行初步预测之后, 一般要调整假定共连续形态开始时的临界体积分数和临界指数, 以更好地适应实验数据。因此, EBM 本质上是一种黑箱式的模型, 缺乏对

共混物的结构细节的考虑。COS 和 EBM 模型在对称的共连续点处预测并不一致。从他们最近的工作中可以看出^[23,25], Kolarik 和他的合作者们已经放弃了 COS 模型并且仅仅依赖于 EBM 模型。

1.6 SISS 模型

独立于 Kolarik, Nijhof 和 Veenstra 等^[26]在 Barentsen 模型^[27]的基础上针对共连续聚合物共混物提出了对称互连骨架模型(Symmetrical and Interconnected Skeleton Structural Model, SISS 模型)。在这个模型中,组分 1 以三个垂直相交棒的形式嵌在一个单位立方体中,剩余的体积被组分 2 所填充,和 COS 模型具有类似的结构,如图 2 所示。

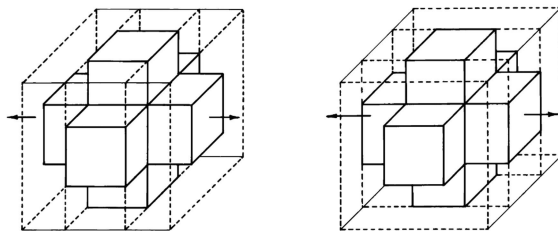


图 2 用于计算共连续相共混物力学性能的三维模型

Figure 2 Three-dimensional models for the calculation of the moduli of co-continuous polymer blend^[26]

在三维方向上重复这个立方体可知,组分 1 和组分 2 在整个空间范围内具有相同的格局,且两组分是相互连结的。在共混物受外力时,将模型中的立方体划分为不同元件,利用并联部件的串联模型和串联部件连接的并联模型,可分别推导出共混物的模量为:

$$E_c = \frac{(a^4 + 2a^3b)E_1^2 + 2(a^3b + 3a^2b^2)E_1E_2 + (2ab^3 + b^4)E_2^2}{(a^3 + a^2b + 2ab^2)E_1 + (2a^2b + ab^2 + b^3)E_2} \quad (8)$$

$$E_d = \frac{a^2bE_1^2 + (a^3 + 2ab + b^3)E_1E_2 + ab^2E_2^2}{bE_1 + aE_2} \quad (9)$$

a 和组分 2 的体积分数 v_2 关系为, $3a^2 - 2a^3 = v_2$, b 可由 $b = 1 - a$ 得到。这两个方程可以通过重写组分 2 的体积分数方程来计算棱柱的边长(a):

$$a = 0.5 - \cos\left[\frac{\pi + \arccos(1 - 2v_2)}{3}\right] \quad (10)$$

Veenstra^[26]利用 SISS 模型对聚苯乙烯/聚醚酯(PS/PEE)体系及 PP/SEBS 体系的杨氏模量进行了预测。结果显示,SISS 模型的预测值在共混物的共连续范围内与实验数据十分接近。Ahmad^[28]通过复数的引入将这个模型的应用延伸到了对于聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚碳酸酯(PTT/PC)体系剪切模量 G^* 的预测,发现 Veenstra 模型可以较好的预测 PTT/PC(50/50)体系的剪切模量,但是对于增容共混物的预测却不是很理想,作者认为这主要是由于加入增容剂后,共混物变为三元体系,增容剂一方面限制了链段的运动,提高了共混物的剪切模量;另一方面部分增容剂在界面处形成了胶束,减小了共混物的剪切模量,两方面的作用导致共混物剪切模量的预测值与实验值之间出现了偏差。

为在整个组成范围内预测共混物的性能,SISS 模型在基体分散相形态和共连续相形态之间采用了两种模型的插值,会导致两种形态的模量-组成曲线上出现突变问题。

1.7 KISS 模型

Wang 等^[29]为在整个组成范围内对共混物的性能进行预测,假设共混物是由两种各向同性的纯组分组成的并且共混物也是各向同性的,提出了节点互连骨架模型(Knotted and Interconnected Skeleton Structural Model, KISS 模型)。如图 3 所示,KISS 模型是由三个相互平行的元件组成:竖直的棱柱(相 2)、相 2 的四个水平分支与其上下相 1 的串联、中空且边长为 b 的相 2 分散在剩余的相 1 中。

这个模型在整个组成范围内模拟了共混物结构的变化。可以采用并联模型通过体积加权法在综合模型中的不同元件的贡献从而得出这种混合结构在共连续区域的杨氏模量:

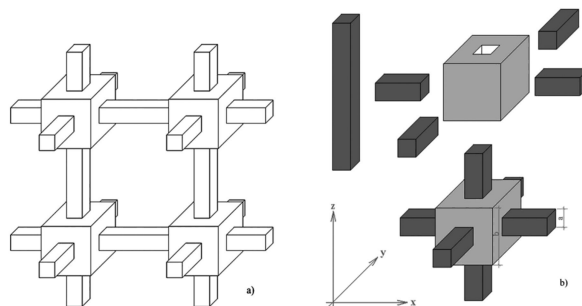


图 3 节点和相互连结的骨架模型(KISS)

(左)两相相互连结结构;(右)单元解剖结构

Figure 3 Knotted and Interconnected Skeleton Structural (KISS) model;interconnected structure of two phases (left),and anatomical structure of cell unit (right)^[29]

$$E = E_2 v_{2p} + \frac{(v_{1s} + v_{2s})^2}{\frac{v_{1s}}{E_1} + \frac{v_{2s}}{E_2}} + \frac{E_1 v_{1c} + E_2 v_{2d}}{v_{1c} + v_{2d}} \frac{3E_1}{2E_1 + E_2} (v_{1c} + v_{2d}) \quad (11)$$

式中,区域1中相2的体积分数及模量 $v_{2p} = a^2$, $E_{2p} = E_2 v_{2p}$;区域2中相1、相2的体积分数以及对于模量的贡献分别为 $v_{1s} = 2a(1-b)(1-a)$, $v_{2s} = 2a^2(1-b)$, $E = (v_{1s}/E_2 + v_{2s}/E_2)$;区域3中相1、相2的体积分数及对于模量的贡献分别为 $v_{1c} = 1 - b^3 - a(a+2)(1-b)$, $v_{2d} = b^3 - a^2b$, $E_{e-ME} = \left[\frac{E_1 v_{1c} + E_2 v_{2d}}{2E_1 + E_2} \right] / \left[\frac{v_{1c} + v_{2d}}{2E_1 + E_2} \right]$ 。

相2的体积分数依赖于 a 和 b :

$$v_2 = v_{2p} + v_{2s} + v_{2d} = b^3 + 3a^2(1-b) \quad (12)$$

根据逾渗理论,可以推导出:

$$a = \frac{v_2 - v_{2cr}}{v_{2C} - v_{2cr}} \left[0.5 - \cos \left(\frac{\pi + \arccos(1 - 2v_{2C})}{3} \right) \right] \quad (13)$$

式中, C 的体积分数可以通过两个逾渗值的平均值来估计: $v_{2C} = (v_{2cr} + 1 - v_{1cr})/2$ 。

逾渗值处的体积分数是由分散相的几何形状来决定的。对于球形填充物,一般在 0.15 到 0.20 之间。因此在得到了两相的逾渗体积分数 v_{1cr} 、 v_{2cr} 、 E_1 、 v_1 、 E_2 和 v_2 之后就可以计算杨氏模量:通过方程(13)计算 a ;通过方程(12)计算 b ;进而通过方程(11)-(13)计算杨氏模量。通过交换相1和相2,可以算出整个共连续范围内的模量。Wang^[29]利用 KISS 模型对 PS/PEE 体系的模量值进行了预测,结果表明 KISS 模型对于共混物的模量预测值在整个组成范围内与实验值吻合得很好。

KISS 模型在预测时不需要经验参数而仅要求各组分的杨氏模量和它们的体积分数(包括逾渗体积分数)。由于 KISS 模型可以模型化共混物形态的转变,因此曲线在整个组成范围内都是平滑过渡的。同时,KISS 模型也可用于热性能、电性能等其它性能的预测^[29]。

1.8 Doi-Ohta 模型

Doi 和 Ohta^[30]为描述具有相同粘度的 50/50vol%不相容共混物的形态与流变性能提出了一个半唯象的模型。很长一段时间内,Doi-Ohta 模型都被用于基体分散相共混物流变性能的预测^[31~33],但是由于模型中为界面松弛提出的动力学方程较为简单,不能完全描述分散相结构中复杂的形态变化(回缩、破碎及凝聚),导致了这个模型不能描述这类体系真实的流变响应。随后,Vinckier^[34]将其用于预测共连续结构中流变性能随时间的变化,共混物的形态可由比界面面积 Q 以及表示界面各向异性的张量 q 来描述。 q 及 Q 在震荡剪切模式下随时间的变化可由下面半唯象动力学方程描述:

$$\frac{d\tilde{q}_{xy}}{d\tau} = r_0 \Omega \cos(\Omega\tau) \left[\frac{\tilde{q}_{xy}^2}{\tilde{Q}} - \tilde{q}_{xx} - \frac{\tilde{Q}}{3} \right] - (c_1 + c_2) \tilde{Q} \tilde{q}_{xy} \quad (14)$$

$$\frac{d\tilde{q}_{xx}}{d\tau} = r_0 \Omega \cos(\Omega\tau) \left(\frac{2\tilde{q}_{xy}}{3} + \frac{\tilde{q}_{xx}\tilde{q}_{xy}}{\tilde{Q}} \right) - (c_1 + c_2) \tilde{Q} \tilde{q}_{xx} \quad (15)$$

$$\frac{d\tilde{Q}}{d\tau} = -r_0 \Omega \cos(\Omega\tau) \tilde{q}_{xy} - c_1 \tilde{Q}^2 \quad (16)$$

式中, $(\sim)$ 代表了由初始比界面面积 Q_0 标度的变量, 无因次时间 $\tau = \frac{\alpha Q_0}{\eta} t$, 无因次频率 $\Omega = \frac{\alpha Q_0}{\eta \omega}$, α 为界面张力, Q_0 为初始的比界面面积, η 为共混物的粘度, r_0 为应变幅度, ω 为角频率, c_1 和 c_2 分别为代表界面尺寸和变形的动力学常数。方程(14)-(16)的初始条件为 $\tilde{Q}=1$, $\tilde{q}_{xy}=\tilde{q}_{xx}=0$ 。共混物的剪切模量可由组分贡献及界面贡献的简单叠加得到: $G'_{\text{blend}} = G'_{\text{comp}} + G'_{\text{inter}}$ 。其中, 组分的贡献可通过简单的线性混合法则得到; 而界面的贡献 $G'_{\text{inter}} = (-\alpha q_{xy, \parallel})/r_0$, 其中 $q_{xy, \parallel}$ 为在施加应力同向上分解由方程(14)-(16)解出的 $\tilde{q}_{xy}$ 得到。

Vinckier^[34]利用 Doi-Ohta 理论预测了共连续共混物在震荡剪切条件下形态及流变响应随时间的变化, 并同实验值进行了比较, 结果表明这个理论能够部分定量的描述震荡剪切下粗化共连续结构的流变性能随时间增加而不断下降的趋势。

但是对于共连续结构来说, 这个模型由于没有引入本质的特征尺寸, 其预测结果并不能令人满意。而对于这些模型的修正^[35, 36], 由于特征尺寸的引入多是基于分散相结构, 也大多并不适用于共连续共混物性能的预测。

1.9 Yu 模型

Yu^[37]开拓性的描述了共连续共混物的熔体流变性能与相尺寸之间的定量关系。Yu 将 SISS 模型中共混物的空间结构修正为如图 4 所示, 以考虑共混物界面的贡献, 在这个模型中, 共混物的复数模量是组分贡献与界面贡献的总和, $G^*_{\text{blend}} = G^*_{\text{components}} + G^*_{\text{interface}}$ 。其中, 组分的贡献可以通过将 SISS 模型扩展应用于剪切模量得到: $G^*_{\text{components}} = (a^2 b G_1^* + (a^3 + 2ab + b^3) G_1^* G_2^* + ab^2 G_2^*) / b G_1^* + a G_2^*$, 式中, G_1^* 、 G_2^* 分别为组分的剪切模量, $v_1 = 3a^2 - 2a^3$ 是相 1 的体积分数, $b = 1 - a$ 。而界面的贡献可以通过三个基本元件 A、B、C 在流动场中应力响应的加和得到: $G'_{\text{interface}} = G'_{s,A} + G'_{s,B} + G'_{s,C}$, 其中, 剪切方向沿元件 A 的轴线方向而梯度方向沿元件 A 的截面方向, 元件 A 在流动场中的界面面积及界面取向的改变都很小, $G'_{s,A} = 0$; 剪切方向沿元件 B 的截面方向而梯度方向沿元件 B 的轴线方向, 通过仿射变形模型可以计算出元件 B 的贡献为 $G'_{s,B} = (1/6) \alpha S_V$; 剪切方向与梯度方向均垂直于元件 C 的轴线方向, 其截面变为椭圆形, 与变形粒子类似, 可得出元件 C 的贡献为 $G'_{s,C} = (1/8) \alpha S_V [f_2 \omega^2 \tau^2 / (f_1^2 + \omega^2 \tau^2)]$ 。故共混物的剪切模量为^[37]:

$$G' = G'_{\text{components}} + \frac{k_C}{6} \alpha S_V \left(\frac{k_B}{k_C} + \frac{3}{4} \frac{f_2 \omega^2 \tau^2}{f_1^2 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (17)$$

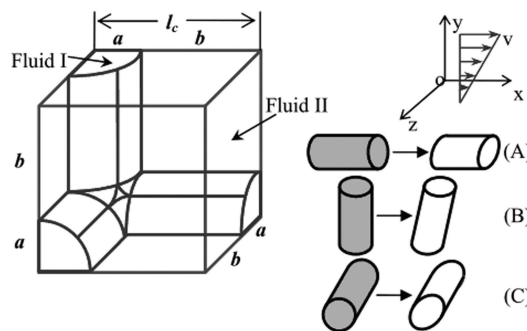


图 4 理想共连续形态的原理图

(左)界面的变形 (右)变形元件

Figure 4 Schematics of an ideal co-continuous morphology for the interfacial contribution (left) and deformation of interfaces (right) ^[37]

式中, k_B 、 k_C 分别代表元件 B 和元件 C 的取向和变形, σ 为界面张力, 界面面积 $S_v = S/V = 3\pi ab/2l_c^3 = 3\pi a'b'/2l_c$, f_1 和 f_2 是与粘度比 p 相关的参数, 松弛时间 $\tau = \eta_m a/\sigma$, η_m 为基体的粘度。

Yu^[37] 利用这个模型分别对文献报道的具有不同粘度比的聚苯乙烯/聚氧化乙烯(PS/PEO)、聚苯乙烯/丙烯腈-苯乙烯共聚物(PS/SAN)、聚苯乙烯/聚乙烯辛烯共聚物(PS/POE)、聚乳酸/聚己内酯(PLA/PCL)、聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PS/PMMA)体系在整个频率范围内的剪切模量进行了预测, 结果表明这个模型在整个频率范围内对不同粘度比的共混物体系都能够很好的拟合实验数据。

Yu 模型考虑了组分的贡献以及界面的变形, 能够真实的反映共混物的内部形态, 较好地描述了完美共连续共混物的熔体流变性能, 但在加工过程中, 共连续结构可能会取向, 各元件出现旋转和变形, 且不再正交, 此时根据实验数据对于变形系数 k_B 、 k_C 的确定就成为关键。同时在不完美的共连续结构中还可能存在着离散分散相结构, 这也可能是导致实验值与预测值之间出现偏差的原因。

2 结 语

共连续结构能够以一种高效的方式综合两组分的性能, 为在共混物中改善性能和产生特定的材料提供了机会。然而, 共连续结构在熔融加工中本质上的不稳定性限制了它们的广泛应用。虽然目前针对具有共连续相结构的共混物的力学性能已经提出了许多经验和半经验的理论模型, 但是这些模型的普适性往往都要受到实际体系具体组成、形态和组分性质的影响。并且, 现有理论模型大多仅适用于对共混物力学性能主要是模量及拉伸强度的预测, 而适用于冲击强度等力学性能及流变性能预测的模型相对较少。此外, 越来越多的研究表明具有选择性分布的增容剂或填料的加入可以影响共连续结构形成及稳定性, 也会改变组分的粘弹特性、两相之间的粘附力和共混物的相形态, 从而使共混物的固体和流变力学性质发生改变。现有模型对这类体系的适用性目前尚无相关系统研究, 也是一项有趣并且充满了挑战性的课题。

参考文献:

- [1] Pötschke P, Paul DR. Polym Rev, 2003, 43(1): 87~141.
- [2] Galloway J A, Macosko C W. Polym Eng Sci, 2004, 44(4): 714~727.
- [3] Okamoto S, Ishida H. Macromolecules, 2001, 34(21): 7392~7402.
- [4] Nielsen L E. Mechanical properties of polymers and composites. New York: Marcel Dekker Inc, 1974.
- [5] Nandan B, Kandpal L D, Mathur G N. J Appl Polym Sci, 2003, 90(11): 2887~2905.
- [6] Coran A Y, Patel R. J Appl Polym Sci, 1976, 20(11): 3005~3016.
- [7] Sengers W, Sengupta P, Noordermeer J, Picken S J, Gotsis A D. Polymer, 2004, 45(26): 8881~8891.
- [8] Kerner E H. Proc Phys Soc London Sect B, 1956, 69(8): 808~813.
- [9] Robeson L. J Polym Sci Pol Phys, 2001, 39(11): 1093~1106.
- [10] Davies W. J Phys D Appl Phys, 1971, 4(8): 1176~1181.
- [11] Davies W. J Phys D Appl Phys, 1971, 4(9): 1325~1339.
- [12] Moreira A, Cario Jr F O, Soares B G. J Appl Polym Sci, 2003, 89(2): 386~398.
- [13] Halpin J C, Kardos J L. Polym Eng Sci, 1976, 16(5): 344~352.
- [14] Hill R. J Mech Phys Solids, 1963, 11(5): 357~372.
- [15] Hermans J J. Proc Kon Ned Akad v Wetensch B, 1967, 70(1): 1~9.
- [16] Joseph S, Thomas S. J Polym Sci Pol Phys, 2002, 40(8): 755~764.
- [17] Willemse R C, Speijer A, Langeraar AE, Posthuma De Boer A. Polymer, 1999, 40(24): 6645~6650.
- [18] Lees J K. Polym Eng Sci, 1968, 8(3): 195~201.
- [19] Kolařík J. Polymer, 1995, 37(6): 887~891.
- [20] De Gennes P G. Macromolecules, 1976, 9(4): 587~593.
- [21] Lyngaae-Jorgensen J, Kuta A, Sondergaard K, Poulsen KV. Polym Networks Blends, 1993, 3(1): 1~13.
- [22] Kolařík J. Polym Composite, 1997, 18(4): 433~441.
- [23] Pegoretti A, Kolařík J, Fambri L, Penati A. Polymer, 2003, 44(11): 3381~3387.
- [24] Shen J, Wang M, Li J, Guo S, Xu S, Zhang Y, Li T, Wen M. Eur Polym J, 2009, 45(11): 3269~3281.

- [25] Louf M, Kolařík J, Kotek J. *Polym Eng Sci*, 2007, 47(5): 582~592.
- [26] Veenstra H, Verkooijen P, van Lent B, van Dam J, de Boer AP, Nijhof A. *Polymer*, 2000, 41(5): 1817~1826.
- [27] Barentsen W M. *Enkele mechanische Eigenschappen van Polymeermengsels*. The Netherlands: Eindhoven University of Technology, 1972.
- [28] Yavari A, Asadinezhad A, Jafari S H, Khonakdar H A, Ahmadian S, B Hme F. *Macromol Mater Eng*, 2005, 290(11): 1091~1096.
- [29] Wang J F, Carson J K, North M F, Cleland D J. *Polym Eng Sci*, 2010, 50(4): 643~651.
- [30] Doi M, Ohta T. *J Chem Phys*, 1991, 95(2): 1242~1248.
- [31] Takahashi Y, Kurashima N, Noda I, Doi M. *J Rheol*, 1994, 38(3): 699~712.
- [32] Grmela M, Ait-Kadi A. *J Non-Newton Fluid*, 1994, 55(2): 191~195.
- [33] Almusallam A S, Larson R G, Solomon M J. *J Rheol*, 2000, 44(5): 1055~1083.
- [34] Vinckier I, Laun H M. *J Rheol*, 2001, 45(6): 1373~1385.
- [35] Lee H M, Park O O. *J Rheol*, 1994, 38(5): 1405~1425.
- [36] Zhou C, Yu W. *Can J Chem Eng*, 2003, 81(5): 1067~1074.
- [37] Yu W, Zhou W, Zhou C. *Polymer*, 2010, 51(9): 2091~2098.

Progress in the Theoretical Prediction Models for the Properties of Co-continuous Polymer Blends

LÜ Ya-dong, HUAN Ya-jiang, ZHU Hong, LI Guang-xian

(College of polymer science and engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Co-continuous morphology is a typical structure of immiscible polymer blends. Due to the synergy effect between the components, immiscible polymer blends with co-continuous structure usually exhibit improved mechanical properties, thermal properties, electrical properties and barrier properties etc. The quantitative prediction of the properties of co-continuous blends is of great significance both in industrial application and in academic research. In this review, various prediction models which are applicable for co-continuous blends currently are summarized, including the series-parallel model, Kerner model, Davies model, Halpin-Tsai model, EBM model, SISS model, KISS model, Doi-Ohta model and Yu model. The principle, applications and characteristics of these models are reviewed and discussed.

Key words: Prediction Model; Co-continuous; Morphology; Property; Blends