

SiO₂ 纳米粒子对 PMMA/PS 共混物共连续相结构 退火粗化过程的影响*

孔米秋 黄亚江** 刘文娟 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 考察了亲水性纳米 SiO₂ 粒子的加入对聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯乙烯 (PMMA/PS) 共混体系的共连续相结构在静态高温退火时形态稳定性的影响,发现静态高温退火条件下,填充体系共连续组成范围变窄幅度较小、特征结构尺寸的粗化速率减慢. 流变测试表明纳米 SiO₂ 粒子加入之后 PMMA/PS 共混体系的黏弹性显著提高,从而能减缓破坏构成共连续相结构的纤维断裂或回缩等松弛过程的速率,有效地抑制 PMMA/PS 共混体系的共连续相结构粗化进程,提高相结构的稳定性. 根据现有的两种粗化理论的定性分析表明,在高填充量的共混体系中,加入纳米 SiO₂ 粒子导致共混体系的黏弹性的显著改变是影响 PMMA/PS 共混体系在静态高温退火时共连续相结构粗化速率的主要因素,相对而言界面张力的变化对共连续相结构在静态高温退火时的粗化速率影响则应该较小.

关键词 PMMA/PS 共混物, SiO₂ 纳米粒子, 共连续结构, 稳定性

两相共连续的聚合物共混体系中各组分对体系的机械性能均有贡献,因而共混物材料的拉伸强度、冲击强度通常均高于其单一组分构成的材料,具有较好的综合力学性能. 然而,共连续型共混物材料在熔融加工成制品时,其微观形态结构通常处于热力学不平衡状态,很容易在剪切流场及两相界面张力的作用下发生粗化或破碎,导致材料性能的劣化. 因此,无论从理论研究的角度还是实际应用的角度来说,探讨共连续相结构在熔体状态下的相态粗化、破碎等动力学过程和机理及控制条件均具有十分重要的意义^[1]. 目前,相关的研究主要集中于嵌段共聚物^[2~4]、接枝共聚物^[5]等增容剂以及反应增容^[6]对共连续相结构在静态退火条件下粗化速率的影响.

近来的研究发现,无机填料粒子在不相容共混物中的选择性分布及其与组分间的相互作用可使共混物的形态结构及其流变学性能发生变化,从而起到调控相结构及加工性能的目的. 在之前的工作^[7]中,我们发现亲水性纳米 SiO₂ 粒子能够使直接共混制备的 PMMA/PS 共混物的共连续相组成范围变宽,并且指出 SEM 和溶剂抽提法比流变法更适合用来判断填充体系特别是高填充体系

的共连续相组成范围. 实际上,无机填料粒子的引入不仅能使共混物的共连续范围变宽,还能影响共混物在熔融退火状态下共连续相结构的粗化和破碎等过程^[8~10],认识其中的规律对于通过外加填充粒子来达到调控共连续相结构的稳定性的目的具有重要意义. Gubbels 等^[8]研究了炭黑粒子填充 PE/PS 体系,发现当炭黑选择性填充在 PE 相时,填充体系的形态结构在退火时更加稳定. 他们认为,这是因为炭黑使 PE 相黏度增大从而减慢了形态结构的粗化动力学过程. Cheah 等^[9]在相同体系中也得到了类似的结论. Si 等^[10]研究了黏土填充 PMMA/PS 共混体系,发现黏土与 PMMA 具有很好的亲合力从而增大了 PMMA 相的黏度,抑制了体系形态结构的粗化现象. Calberg 等^[11]研究了炭黑粒子位于具有共连续结构的 PMMA/PS 共混体系的界面处的情况,发现炭黑粒子的界面效应可以提高体系的共连续结构在退火作用或加工条件下的稳定性.

但是,目前对无机粒子加入后对共混物共连续相稳定的机理仍还缺乏系统研究,对于加入填充粒子如何造成体系在黏性、弹性和界面张力等方面的变化及其对共连续相熔体结构粗化过程的

* 2009-09-30 收稿,2009-12-10 修稿;国家基础研究专项经费(项目号 2005CB623800)和高分子材料工程重点实验室专项基金资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: nic8601@scu.edu.cn; hyj@scu.edu.cn

影响尚缺乏必要的认识. 本文将主要考察高填充含量的亲水性纳米 SiO₂ 粒子对不相容 PMMA/PS 共混体系共连续相结构在静态高温退火时形态稳定性(粗化速率)的影响,并结合现有的聚合物共混物共连续相结构粗化的两种理论,初步讨论加入纳米 SiO₂ 粒子后体系的流变性能和界面张力等因素的改变对 PMMA/PS 共混物共连续相结构粗化速率的贡献.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚苯乙烯(PS),台化通用,牌号为 GPPS-5250,熔融指数(MFI)为 7 g/10min (190℃),密度 $\rho = 1.04\text{ g/cm}^3$,200℃时黏度为 $0.5137 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),由日本住友诺格达克公司提供,牌号为 LG-2,熔融指数(MFI)为 15 g/10min(200℃),200℃时黏度为 $1.0969 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$,密度 $\rho = 1.2\text{ g/cm}^3$;亲水性纳米二氧化硅(SiO₂)粒子,Degussa 公司生产,牌号为 A200,平均原生粒径为 12 nm,比表面积(BET)为 $(200 \pm 25)\text{ m}^2/\text{g}$,密度为 2.3 g/cm^3 ,实验时未对纳米 SiO₂ 粒子进行任何表面处理;甲酸(HCOOH),分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产.

1.2 试样制备

PMMA、PS 与纳米 SiO₂ 粒子均在 70℃ 真空烘箱中真空干燥 8 h 后,采用 Haake 共混设备制备 PMMA 体积分数为 10% ~ 90% 的 PMMA/PS 共混物、纳米 SiO₂ 粒子填充量分别为 5 vol% 和 7 vol% 的 PMMA/PS 共混物. 共混温度均为 200℃,转速 50 r/min,共混时间 5 min. 所有的配比计算未经特别指出均为体积分数.

1.3 测试表征

1.3.1 流变测试 所有流变测试的试样均为转矩得到的共混物经过模压(10 MPa,200℃,10 min)制成直径 25 mm、厚 2 mm 的圆片. 使用美国 TA 公司的 ARES 动态流变仪对试样进行动态频率扫描测试,选用平行板夹具(直径为 25 mm),实验温度为 200℃,频率扫描范围为 0.01 ~ 100 rad/s,应变设定为 1.5%,以确保实验在线性黏弹性范围内进行.

1.3.2 退火实验 将真空干燥烘箱温度升至 200℃,取转矩得到的共混物(厚约 20 mm)置于真空干燥烘箱中在真空状态下退火,退火时间分别为 10、15、20、30 min. 退火后将样品迅速置于冷

水中冷却以保持其形态,然后将样品干燥待用.

1.3.3 溶剂抽提实验和扫描电镜(SEM)表征

溶剂抽提实验是将退火样品称重后置于溶剂甲酸(HCOOH)中刻蚀掉 PMMA 相,浸泡 15 天后取出真空干燥至恒重.

所用扫描电镜(SEM)的型号为 JEOLJSM-5900VL,日本株式会社生产. 将退火试样首先在液氮中脆断,然后将试样的脆断面放置于甲酸(HCOOH)中刻蚀掉 PMMA 相,刻蚀时间为 10 min. 取出样品进行干燥和喷金处理后进行形态观察,加速电压为 20 kV.

2 结果与讨论

2.1 退火对共连续相组成范围的影响

一般而言,共连续相结构并非是在一个特定的共混物组分比例形成,而是存在有一个较宽的范围,即共连续相组成范围. 但是,具有共连续相结构的共混物材料在熔融状态下加工时,由于共连续相结构处于不平衡状态,因而在界面张力的作用下共连续相结构可能会发生改变. 大多数情况下,具有共连续相结构的共混物体系在熔融状态下退火后共连续相组成范围都会变窄. 这是因为在界面张力、组分的黏度以及相尺寸等因素的共同作用下,共连续相结构的拉长纤维发生回缩或断裂导致共连续相结构不稳定^[1]. 此外,具有共连续相结构的共混物,存在这样一个组分含量的临界体积分数:在高于该临界体积分数时,熔融退火后共连续相结构能够保持稳定;而低于该临界体积分数时,熔融退火后共连续相结构并不稳定将转变为分散相结构. 因此,我们有必要考察添加纳米 SiO₂ 粒子对这个临界体积分数的影响.

表 1 给出了采用溶剂抽提法得到的静态高温退火前后体系共连续相组成范围. 从表中的数据可以看出,经过静态高温退火之后,未填充和纳米 SiO₂ 粒子填充的不相容 PMMA/PS 共混体系的共连续相组成范围均变窄. 然而较未填充体系而言,纳米 SiO₂ 粒子填充体系在静态高温退火之后共连续相组成范围变窄的幅度较小,这表明纳米 SiO₂ 粒子的添加对不相容 PMMA/PS 共混体系的共连续相结构起到了稳定作用. 本文将以典型的 PMMA/PS(50/50)共混体系来讨论未填充的和纳米 SiO₂ 粒子填充的共混体系在静态高温退火时共连续相结构粗化过程.

Table 1 Comparison of co-continuity interval of PMMA/PS before and after annealing at 200℃ for 20 min, determined by solvent extraction method, PS remaining after PMMA was removed by formic acid extraction (in volume percent of PMMA in blends)

Filler contents	0 vol% SiO ₂	5 vol% SiO ₂	7 vol% SiO ₂
Continuous PMMA volume fraction (solvent extraction before annealing)	30% ~ 60%	20% ~ 70%	20% ~ 60%
Continuous PMMA volume fraction (solvent extraction after annealing)	40% ~ 50%	30% ~ 60%	30% ~ 60%

2.2 流变性能

在实际应用中,具有共连续相结构的不相容共混物材料在加工成制品过程中的形态结构演变与其流变性能息息相关.为了能更好的了解不相容共混物的形态结构,有必要先了解其复杂的流变性能.图 1 为 200℃ 时 PMMA、PS 以及 PMMA/PS (50/50)、PMMA/PS (50/50)-5 vol% SiO₂ 和 PMMA/PS (50/50)-7 vol% SiO₂ 共混体系的复合黏度 (η^*)、储能模量 (G') 对频率 (ω) 所作的图.从图中可以看出,PS 在低频区域的 η^* 、 G' 均低于 PMMA;PMMA/PS (50/50) 共混体系的 η^* 位于 PMMA、PS 之间,而 G' 则高于 PMMA、PS 的 G' ,且可以看出 G' 在低频区域表现为典型的幂律行为,

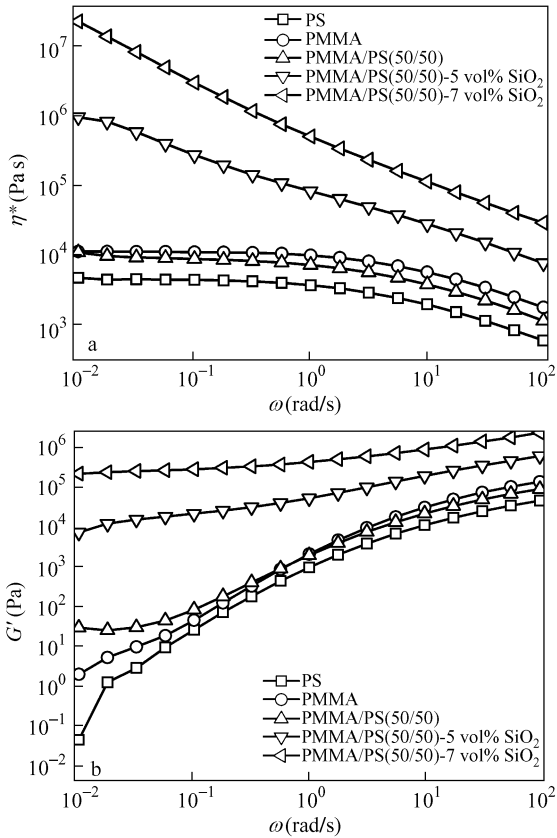


Fig. 1 Rheological behavior of PMMA, PS and PMMA/PS (50/50) blends at 200℃
a) Complex viscosity; b) Elastic modulus

这表明共混物具有共连续相结构^[12].添加 5 vol% 和 7 vol% 纳米 SiO₂ 粒子的不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系较未填充体系而言, η^* 和 G' 均有大幅度的提高.表 2 列出了 $\omega = 0.01$ rad/s 时试样的流变数据.纳米 SiO₂ 粒子的加入大大改变了不相容 PMMA/PS 共混体系的流变性能,纳米 SiO₂ 粒子含量越高,低频区域黏度上翘幅度越大, G' 则逐渐增大并呈现出与频率无关的平台.

Table 2 η^* and G' of PMMA, PS and its blends at $\omega = 0.01$ rad/s and 200℃

Materials	η^* (Pa·s)	G' (Pa)
PS	4.686×10^3	4.45×10^{-2}
PMMA	1.125×10^4	2.010
PMMA/PS (50/50)	1.092×10^4	30.062
PMMA/PS (50/50)-5 vol% SiO ₂	9.861×10^5	7.523×10^3
PMMA/PS (50/50)-7 vol% SiO ₂	2.365×10^7	2.260×10^5

2.3 纳米 SiO₂ 粒子填充对退火后共连续相形态粗化的影响

图 2 为未填充纳米 SiO₂ 粒子的不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系分别经过 0、10、20 和 30 min 的退火时间后的 SEM 照片.未经过退火的 PMMA/PS (50/50) 共混体系为共连续相结构,如图 2(a) 所示;经过静态高温退火之后,共混体系不论退火时间长短仍然保持原有的共连续相形态,如图 2(b, c 和 d) 所示,这一观察结果也被溶剂抽提实验所证实.但是,由图 2 可以看出随着退火时间的延长,共连续结构的孔径 (D) 逐渐增大,这表明静态退火使未填充的不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系的共连续相结构发生严重粗化.

纳米 SiO₂ 粒子填充对不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系在静态高温退火时共连续相结构稳定性的影响,见图 3 和图 4.可以看出,对于纳米 SiO₂ 粒子填充体系,不论退火时间长短,退火前后不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系均维持共连续相结构.从图中可以看出,填充 5 vol% 的纳米 SiO₂ 粒子有效地减小了不相容 PMMA/PS

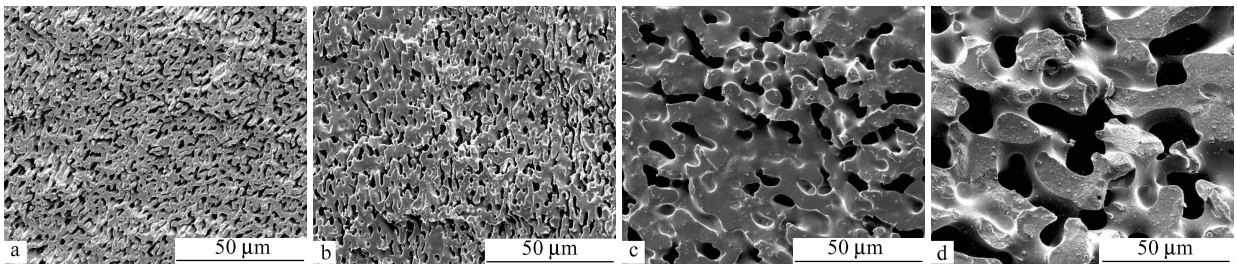


Fig. 2 SEM micrographs of neat PMMA/PS (50/50) blends after mixing at 50 r/min for 5 min at 200°C followed by annealing for (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min and (d) 30 min at 200°C

All images show PS remaining after PMMA was removed by formic acid extraction.

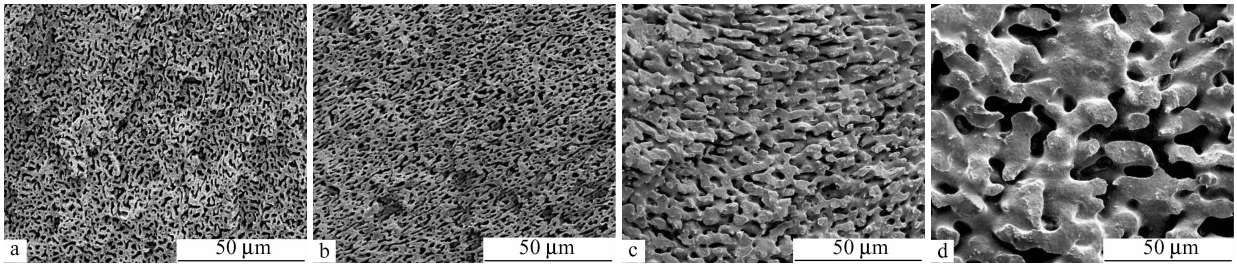


Fig. 3 SEM micrographs of PMMA/PS (50/50) blends with 5 vol% SiO₂ nanoparticles after mixing at 50 r/min for 5 min at 200°C followed by annealing for (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min and (d) 30 min at 200°C

All images show PS remaining after PMMA was removed by formic acid extraction.

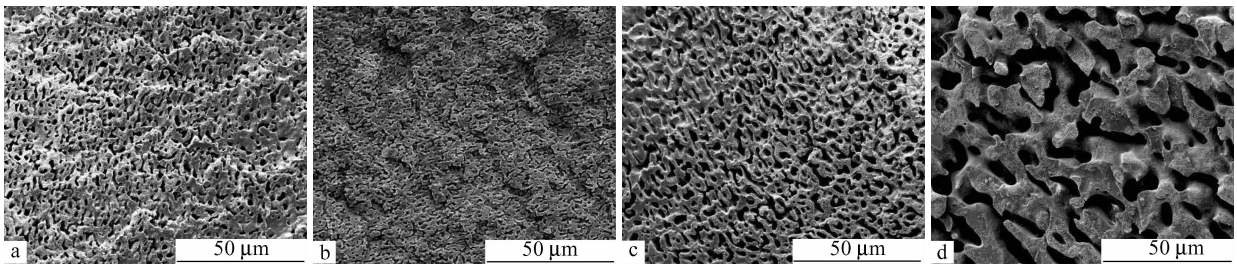


Fig. 4 SEM micrographs of PMMA/PS (50/50) blends with 7 vol% SiO₂ particles after mixing at 50 r/min for 5 min at 200°C followed by annealing for (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min and (d) 30 min at 200°C

All images show PS remaining after PMMA was removed by formic acid extraction.

(50/50) 共混体系的共连续相结构尺寸在粗化时的变化幅度;同样地,当纳米 SiO₂ 粒子含量高达 7 vol% 时,纳米 SiO₂ 粒子的加入更有效地抑制了不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系的粗化现象,这表明纳米 SiO₂ 粒子填充减小了不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系共连续相结构的粗化速率.

图 5 为未填充的和纳米 SiO₂ 粒子填充的不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系的孔径(D)随退火时间(t)变化情况的统计结果.从图 5 可以看出,在静态高温退火时,不论是未填充的还是纳米 SiO₂ 粒子填充的不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系,共连续相结构的孔径(D)均随着退火时间(t)延长而增大,但填充了纳米 SiO₂ 粒子的

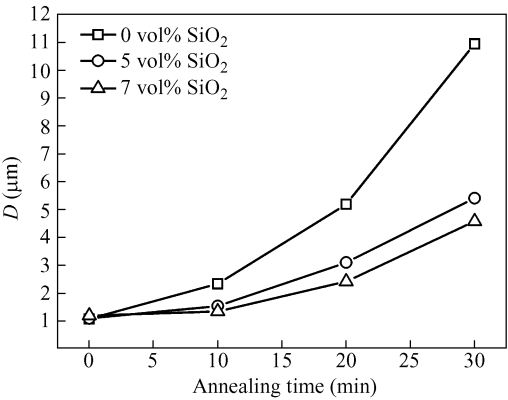


Fig. 5 Pore diameter (D) versus annealing time for the PMMA/PS (50/50) blends unfilled and filled with 5 vol% and 7 vol% SiO₂ at 200°C

共混体系粗化速率明显减慢,并且纳米 SiO_2 粒子填充含量越高,共连续相结构的粗化速率就越缓慢.可见,纳米 SiO_2 粒子加入能有效地抑制不相容 PMMA/PS (50/50) 共混物共连续相结构在静态高温退火时的粗化现象,提高了相结构的稳定性.

2.4 纳米 SiO_2 粒子填充共混体系共连续相结构的稳定机理

上述实验结果均表明,纳米 SiO_2 粒子的加入有效地抑制了不相容 PMMA/PS (50/50) 共混体系共连续相结构的粗化过程.不相容共混体系共连续相结构的粗化过程主要受共混体系的黏弹性以及界面张力的影响.由流变性能可知,添加纳米 SiO_2 粒子改变了不相容共混物体系的黏弹性.下面,将在现有的有关共连续相结构粗化过程的理论基础,结合体系的流变性能对体系的黏弹性以及界面张力对纳米 SiO_2 粒子填充共混体系共连续相结构粗化过程进行讨论.

目前,描述不相容聚合物共混体系的共连续相结构粗化过程的理论模型主要有以下两种.第一种描述不相容共混体系共连续相结构粗化速率的理论是 Tomotika 提出的毛细不稳 (capillary instabilities) 理论^[13].该理论认为,不相容共混物体系在静态熔融退火过程中,共连续相结构相尺寸的增长是由界面张力驱动产生的毛细压力所控制,共连续相形态结构的粗化速率 dR/dt 与变形度 $d\alpha/dt$ 的增长速率直接相关^[14].借助以上 Tomotika 提出的毛细不稳理论可以得到相尺寸 (D 或 R , 孔直径或半径) 与退火时间 (t) 的关系:

$$\frac{D}{2} = R \sim kt \quad (1)$$

式中 k 代表粗化速率,定义为:

$$k = (\alpha_0/R_0) \frac{\sigma\Omega(\lambda,p)}{2\eta_c} \quad (2)$$

式中 α_0/R_0 为 $t = 0$ 时的波幅与纤维半径的比值, σ 为界面张力, η_c 为共连续相的黏度, $\Omega(\lambda,p)$ 与波长 (λ) 和黏度比 ($p = \eta_d/\eta_c$, η_d 是分散相的黏度) 有关的 Tomotika 函数.由上式可知,粗化速率 k 与界面张力 σ 、Tomotika 函数 $\Omega(\lambda,p)$ 等成正比,而与连续相的零剪切黏度 η_c 成反比. $\Omega(\lambda,p)$ 随黏度比 p 的增大而减小^[15]. 纳米 SiO_2 粒子的加入将选择性的分布在 PMMA 相中,导致 PMMA 相的黏度增大而 PS 相的黏度几乎不变,体系的黏度比增大.所以, $\Omega(\lambda,p)$ 随着纳米 SiO_2 粒子含量的

增加而减小,在界面张力 σ 和 PS 相黏度 η_c 一定的情况下粗化速率 k 随纳米 SiO_2 粒子含量的增加而减小.

第二种理论是将描述共混体系复合界面 (complex interface) 的 Doi-Ohta 理论应用到具有共连续相结构的共混体系的静态高温退火过程^[16].在静态高温退火时,具有共混体系共连续相结构的粗化速率可以表示为:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + c_1 \frac{\sigma}{\eta} t \quad (3)$$

式中 Q_0 是退火时间 $t = 0$ 时的比界面积 (specific interfacial area), c_1 为与体积分数有关的尺寸松弛动态常数, η 为共混物的零剪切黏度, $c_1\sigma/\eta$ 为静态退火过程中的粗化速率, $1/Q$ 与 R 成正比.对于所有 50/50 组成的共混体系, $c_1 = 0.07$.可见,粗化速率 k 与界面张力 σ 成正比而与黏度 η 成反比.

由公式(2)和(3)可知,在给定的温度下,聚合物共混物共连续相结构在静态退火时的粗化速率是一个常数,它与界面张力成正比,而与黏度成反比.由流变测试的结果可知,随纳米 SiO_2 粒子含量的增加,填充不相容 PMMA/PS 共混体系的黏弹性呈现增大现象.当纳米 SiO_2 粒子含量为 5 vol% 时,填充不相容 PMMA/PS 共混体系的 η^* 是未填充体系的 η^* 的 90.3 倍, G' 为 250.3 倍;而当纳米 SiO_2 粒子含量为 7 vol% 时,填充不相容 PMMA/PS 共混体系的 η^* 则是未填充体系的 2166.6 倍, G' 甚至为 7516.6 倍.以上分析表明纳米 SiO_2 粒子的加入对不相容 PMMA/PS 体系弹性和黏性均具有贡献,对弹性的贡献更大,且随纳米 SiO_2 粒子含量的增大贡献越大.据文献报道共连续相结构的相反转组成是受黏性和弹性共同作用^[2,4,17].相对于未填充体系而言,纳米 SiO_2 粒子填充体系的黏度显著增大导致了粗化速率减小,势必减缓共连续相结构的纤维断裂或回缩等松弛过程,这与溶剂抽提法和 SEM 得出的实验结果具有很好的一致性.但是,由上面的两种模型讨论可知,两种模型均只考虑了黏度对不相容共混物共连续相结构的粗化速率的影响,并没有考虑弹性对共连续相结构粗化速率的影响.有关弹性对不相容共混物共连续相结构的粗化速率的影响有待于下一步的研究.

在另一方面,据文献报道单纯的 PMMA/PS 不相容共混物体系的界面张力值仅为 1.02 mN/

m^[12]. 在本文中,用包埋纤维回缩法^[18]测得单纯的 PMMA/PS 不相容共混物体系的界面张力值为 1.40 mN/m. 当纳米 SiO₂ 粒子含量较高时,选择性的分布在 PMMA 相中的纳米 SiO₂ 粒子很容易形成团聚结构^[19],严重阻碍 PMMA 相的松弛,使得断线法、变形液滴回缩法、包埋纤维回缩法等常见界面张力测量方法很难用来确定 PMMA/PS/SiO₂ 体系的界面张力. 因此,本文对于体系的界面张力对共连续相结构在静态高温退火时的粗化速率的影响只做定性的讨论. Elias 等^[20,21]提出,分布在界面处的亲水纳米 SiO₂ 粒子可增大体系相互接触的界面面积,使共混体系的界面张力减小. 但是,在 PMMA/PS 共混体系中,亲水性纳米 SiO₂ 粒子是分布在极性的 PMMA 相中^[7],因此加入 SiO₂ 后体系界面张力应该是基本保持不变或变化的幅度较小.

综合考虑共混体系的黏度和界面张力对共连续相结构的粗化速率的影响,本文认为加入亲水性纳米 SiO₂ 粒子后 PMMA/PS 不相容共混体系的界面张力值变化不大,对共连续相结构静态退火

时的粗化速率影响相对较小,而加入纳米 SiO₂ 粒子后导致共混体系的黏弹性的改变则是影响共混物共连续相形态静态退火时的粗化速率的主要因素.

3 结论

在不相容 PMMA/PS 体系的共连续相结构中加入纳米 SiO₂ 粒子可以使其在静态高温退火过程中共连续相组成范围变窄的幅度减小,并明显抑制共连续相结构的粗化速率,这说明纳米 SiO₂ 粒子可以提高不相容 PMMA/PS 共混物体系共连续相结构在熔体状态下的稳定性. 对两种聚合物共混物共连续相结构粗化的理论与实验结果定性结合的分析表明,纳米 SiO₂ 粒子对聚合物共混物黏弹性的增大效果是聚合物共混物共连续相结构在静态高温退火时的粗化速率减小的主要因素,而加入纳米 SiO₂ 粒子后体系界面张力的变化对共连续相结构在静态高温退火时的粗化速率的影响应该较小.

REFERENCES

- 1 Pötschke P, Paul D R. *Polym Rev*, 2003, 43(1): 87 ~ 141
- 2 Bourry D, Favis B D. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1998, 36(11): 1889 ~ 1899
- 3 Veenstra H, van Lent B J J, van Dam J, Posthuma de Boer A. *Polymer*, 1999, 40(24): 6661 ~ 6672
- 4 Mekhilef N, Favis B D, Carreau P J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1997, 35(2): 293 ~ 308
- 5 Zhang C L, Feng L F, Zhao J, Huang H, Hoppe S, Hu G H. *Polymer*, 2008, 49(16): 3462 ~ 3469
- 6 Tol R T, Groeninckx G, Vinckier I, Moldenaers P, Mewis J. *Polymer*, 2004, 45(8): 2587 ~ 2601
- 7 Liu Wenjuan(刘文娟), Huang Yajiang(黄亚江), Wu Dongsheng(吴冬生), Gao Lingqiang(高灵强), Yang Qi(杨其), Li Guangxian(李光宪). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (6): 553 ~ 559
- 8 Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E, Jerome R, Deltour R, Brouers F, Teyssie P. *Macromolecules*, 1995, 28: 1559 ~ 1559
- 9 Cheah K, Forsyth M, Simon G P. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2000, 38(23): 3106 ~ 3119
- 10 Si M, Araki T, Ade H, Kilcoyne A L D, Fisher R, Sokolov J C, Rafailovich M H. *Macromolecules*, 2006, 39(14): 4793 ~ 4801
- 11 Calberg C, Blacher S, Gubbels F, Brouers F, Deltour R, Jerome R. *J Phys D: Appl Phys*, 1999, 32: 1517 ~ 1525
- 12 Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. *Polymer*, 2002, 43(16): 4467 ~ 4477
- 13 Tomotika S. *Proc R Soc Lond A*, 1935, 150: 322 ~ 337
- 14 Yuan Z, Favis B D. *AIChE Journal*, 2005, 51(1): 271 ~ 280
- 15 Xing P, Bousmina M, Rodrigue D, Kamal M R. *Macromolecules*, 2000, 33(21): 8020 ~ 8034
- 16 Vinckier I, Laun H M. *J Rheol*, 2001, 45: 1373 ~ 1385
- 17 Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. *Polymer*, 2001, 42(15): 6619 ~ 6629
- 18 Cohen A, Carriere C. *Rheol Acta*, 1989, 28(3): 223 ~ 232
- 19 Jouault N, Vallat P, Dalmas F, Said S, Jestin J, Boué F. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 2031 ~ 2040
- 20 Elias L, Fenouillot F, Majeste J C, Cassagnau P. *Polymer*, 2007, 48(20): 6029 ~ 6040
- 21 Elias L, Fenouillot F, Majest J C, Alcouffe P, Cassagnau P. *Polymer*, 2008, 49(20): 4378 ~ 4385

INFLUENCE OF SILICA NANOPARTICLES ON THE COARSENING OF CO-CONTINUOUS PMMA/PS BLENDS DURING ANNEALING

KONG Miqiu, HUANG Yajiang, LIU Wenjuan, LI Guangxian

(*College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract The influence of hydrophilic SiO_2 nanoparticles on the stability of co-continuous structure in poly(methyl methacrylate)/polystyrene (PMMA/PS) blends under quiescent melt annealing was investigated. It was found that the filled blends displayed broader co-continuous interval and less coarsened structure than those of unfilled blends after annealing. The result indicated that the morphological stability of co-continuous blends can be improved effectively by the addition of SiO_2 nanoparticles. Rheological measurements showed that the viscosity and elasticity of filled PMMA/PS blends, which were associated with the destruction process of the co-continuous structure such as breakup or retraction, were enhanced significantly. The influence of the change in the viscoelasticity and interfacial tension of blends upon the addition of SiO_2 nanoparticle was analyzed qualitatively based on two available theories describing the coarsening process of the co-continuous structure of polymer blends. It was proposed that the change in the viscoelastic properties of PMMA/PS blends instead of the interfacial tension plays a dominant role in the coarsening rate of the co-continuous structure during the quiescent annealing in melt state.

Keywords PMMA/PS blends, SiO_2 nanoparticles, Co-continuous structure, Stability