

SiO₂ 粒子对 PMMA/SAN 共混体系相分离行为的影响^{*}

吴 强 杜 淼^{**} 彭 懋 左 敏 郑 强^{**}

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 采用小角激光光散射(SALLS)并结合动态流变学方法,考察了气相法二氧化硅(SiO₂)粒子的加入对聚甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯-丙烯腈无规共聚物(PMMA/SAN)共混体系相行为的影响,得到了添加 SiO₂ 粒子前后的相图,发现 SiO₂ 粒子对基体相行为的影响与基体的组成有关.对 PMMA/SAN(60/40)体系,加入 SiO₂ 粒子后相分离温度上升,但并未改变相分离机理,仍为亚稳单相分解过程(spinodal decomposition, SD);而对于 PMMA/SAN(30/70)体系,加入 SiO₂ 粒子后却降低了体系的相分离温度.该现象可能是 SiO₂ 粒子和基体组分界面间组成与 PMMA/SAN 共混物基体组成的差异造成的.

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯/聚(苯乙烯-丙烯腈)共混物,气相法 SiO₂ 粒子,相分离,小角激光光散射,动态流变行为

粒子填充高聚物共混物体系具有热变形温度高、硬度大、气体渗透率低、价格低廉、易成形加工等优点,其使用性能不仅与粒子在基体中的分散以及两者的界面特性有关,在很大程度上也取决于基体的相形态.由于粒子与基体各组分间具有相互作用,粒子的加入必然影响基体的形态和结构.具有临界相行为(LCST 或 UCST)的共混体系由于其相形态较易控制,成为考察粒子对基体相形态影响的主要研究对象. Karim 等^[1-3]研究了粒子对聚苯乙烯(PS)/聚甲基乙烯基醚(PVME)以及 PS/聚丁烯(PB)体系相分离的影响; Lipatov 等^[4]研究了粒子对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/聚乙烯醇(PVA)相分离的影响,认为粒子的加入可以使体系的相分离温度升高、降低或保持不变,这取决于粒子与基体组分之间的相互作用. PMMA 与苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)的相容,不同于经典的氢键作用^[5]、 π - π (电子络合^[6]、偶极相互作用^[7])导致的相容,是由一种特殊的“排斥效应”^[8]所致. 李光宪等^[9]用动态流变方法研究 SiO₂ 粒子(未表面处理)填充 PMMA/SAN 体系的结果表明, SiO₂ 粒子限制了 PMMA 分子链的运动,导致 PMMA/SAN 基体相分离温度升高. 为了研究粒子对 PMMA/SAN 基体相分离动力学的影响,本文以小角激光光散射方法(SALLS)为主,并结合动态流变的方法,研

究经八甲基环四硅氧烷(D4)表面处理的 SiO₂ 粒子(为了促进粒子在基体中的均匀分散^[10])填充 PMMA/SAN 体系的相分离行为.

1 实验部分

1.1 原料

PMMA (IH830, 韩国 LG 化工有限公司产品), $M_n = 4.7 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n = 1.82$; SAN (PN-127H, 台湾奇美实业股份有限公司产品); ω (AN) = 32%, $M_n = 6.5 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n = 1.91$. 疏水型气相法 SiO₂ 粒子(Aerosil R106, 德国德固赛集团产品), 经八甲基环四硅氧烷(D4)表面处理, BET(比表面积) = 250 m²/g, 粒径 = 7 nm, 堆积密度 = 41.49 kg/m³.

1.2 样品制备

PMMA、SAN 及 SiO₂ 粒子使用前于 100℃干燥 24 h 以除去水分. 以丁酮为溶剂, 将样品按 PMMA/SAN 不同质量比配制成 5 wt% 溶液, 再加入不同量的 SiO₂ 粒子, 充分搅拌. 用滴管滴加在盖玻片上成膜, 室温下存放 24 h, 然后于 85℃、100℃、115℃分别真空干燥 24 h 以除去溶剂至试样恒重, 薄膜可直接用于光散射测试. 动态流变学测试样品的制备是将烘好的膜叠放在一起, 于 130℃左右压制成型, 得到厚约 1.2 mm, 直径为 25

^{*} 2006-01-16 收稿, 2006-03-17 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20304014)及教育部博士点基金(基金号 20040335077)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: dumiao@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn

mm 的动态流变学测试用试样.

1.3 测试

用自制^[11] 时间分辨小角激光光散射仪 (SALLS) 观察 PMMA/SAN 的相分离行为,进行升温 和恒温测试;用高级流变扩展系统 (advanced rheometric expansion system, ARES) (美国 Rheometrics 公司) 测试动态流变行为,采用平行板模式,进行动态频率扫描,频率范围在 0.01 ~ 100 rad/s 间,温度在 170 ~ 200℃ 之间. 为保证实验在线性粘弹区进行,并且有足够大的扭矩,应变控制在 2% .

2 结果与讨论

图 1 给出了未添加及添加 SiO₂ 粒子的 PMMA/SAN 共混体系的相图,以 SALLS 在升温速率为 0.1 K/min 时测得的浊点温度 (T_c) 做为相分离温度 (T_s). 可以看到, SiO₂ 粒子对基体 T_s 的影响因基体的组成而异. 加入 5 wt% SiO₂ 粒子后组成为 40/60, 50/50, 60/40 和 70/30 4 种 PMMA/SAN 共混物的 T_s 均稍有上升,但上升幅度并不大. 而与未添加 SiO₂ 粒子相比, 30/70 PMMA/SAN 共混物的 T_s 却有大幅度降低. 同样是 PMMA/SAN 共混物,为解决基体组成上的差异会产生哪些不同的结果,其相分离机理是否发生了变化,本文考察了 60/40 和 30/70 两种 PMMA/SAN 共混物添加 SiO₂ 粒子后的相行为,并与未添加体系进行比较.

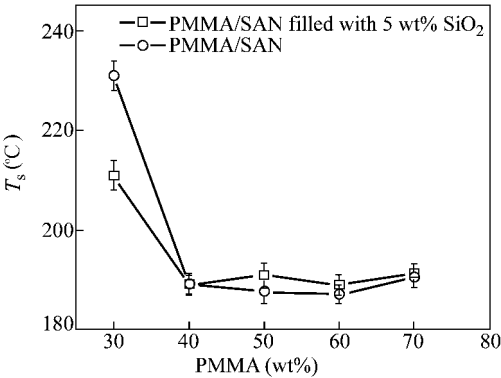


Fig. 1 Phase diagram of unfilled and 5 wt% SiO₂ particles filled PMMA/SAN blend at heating rate of 0.1 K/min

2.1 60/40 PMMA/SAN 共混体系

我们^[12] 已有的研究发现 60/40 PMMA/SAN 共混物的相分离行为遵循亚稳单相分解过程 (spinodal decomposition, SD), 初期共混物的相区尺

寸或浓度涨落的空间周期保持不变, 仅是浓度涨落的幅度不断增大, 即 SALLS 测定时的最大散射矢量 (q_m) 在一段时间内位置保持不变 (图 2a). 加入 SiO₂ 粒子后, 在相分离初期体系的 q_m 仍保持不变 (图 2b). 可见, 粒子的加入并未改变 60/40 PMMA/SAN 共混体系的初期相分离机制, 仍为 SD. 从图 2 还可看到, 相同条件下, 添加粒子的体系发生相分离的时间向后推迟, 表明粒子的加入使相分离变缓, 这从图 1 相图中也可以看出, 该组成体系添加粒子后的 T_s 与未添加粒子体系相比较稍高. 此外值得注意的是, 虽然 SiO₂ 粒子的加入未改变共混体系初期的相分离机理, 但是其相分离初期的 q_m 却有所降低, 这表明相分离初期浓度涨落的空间周期变大了, 且这种变化程度与 SiO₂ 粒子用量及温度无明显依赖性 (见表 1).

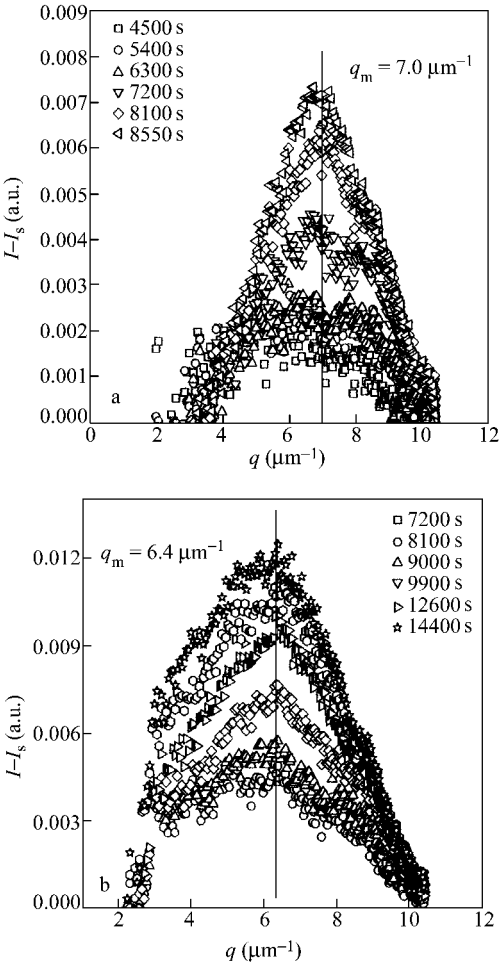


Fig. 2 Evolution of the scattering intensity ($I - I_s$) versus q of (a) PMMA/SAN (60/40) and (b) PMMA/SAN (60/40) filled with 5 wt% SiO₂ particles for the early stage at 185℃

Table 1 q_m of PMMA/SAN(60/40) containing different concentration of SiO₂ at different temperatures

Temperature(℃)	0	3(wt%)	5(wt%)	7(wt%)
185	7.0	67.5	67.4	67.3
195	7.0	67.5	67.4	67.4
200	7.0	67.5	67.2	67.4

根据 Cahn-Hilliard-Cook 理论^[13~16],SD 初期的散射光强(I)随时间(t)的变化为:

$$I(q,t) = I_s + (I(q,0) - I_s) \cdot \exp[2R(q)t] \tag{1}$$

式中 q 为散射矢量, I_s 为系统背景光强, $R(q)$ 为松弛速率,

$$R(q) = -Mq^2(\partial^2 f / \partial \phi^2 + 2\kappa q^2) \tag{2}$$

式中 M 为淌度, f 为均相体系的混合自由能, ϕ 为组分浓度, κ 为由浓度梯度引起的能量梯度系数. 为了反映相分离发生的快慢,表观扩散系数 D_{app} 定义如下:

$$D_{app} = -M \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} = \lim_{q \rightarrow 0} \left[\frac{R(q)}{q^2} \right] \tag{3}$$

由式(2)还可以求出相分离初期即具有最大散射光强的散射矢量 q_m 为:

$$q_m(t=0) = \sqrt{\frac{D_{app}}{4M\kappa}} = \sqrt{\frac{\chi - \chi_s}{\kappa\chi_s}} \tag{4}$$

式中 χ 为相互作用参数, χ_s 平衡 SD 温度时的相互作用参数.

为了比较不同温度 and 不同体系的 SD 相分离,定义一个临界时间(或参照时间) t_c ,以 t/t_c 来代替真实的时间 t 进行归一化. t_c 的物理意义为相区移动相关长度($\xi = q_m^{-1}$)所需要的时间:

$$t_c = \frac{1}{D_{app} q_m^2(t=0)} \tag{5}$$

对 60/40 PMMA/SAN 共混体系相分离初期的行为进行如上处理,以 $\ln(I - I_s)$ 对 t 作图, q 的范围为 $5.6 \sim 9.0 \mu\text{m}^{-1}$. $R(q)$ 即可由 $\ln(I - I_s) - t$ 关系曲线的初期直线部分的斜率求出. 根据式(2),由 $R(q)/q^2 - q^2$ 曲线的斜率和截距可分别得到 $D_{app}(T)$ 和 $2M\kappa$. 对未添加和添加 SiO₂ 粒子的共混体系进行同样的处理,得到相分离初期的特征参数(见表 2,3). 比较两表可知,与未加入粒子体系相比,粒子加入体系相分离初期的 D_{app} 较低,而 t_c 较高. 这再次表明, SiO₂ 粒子加入后使 60/40 PMMA/SAN 体系相分离初期的速率变慢.

Table 2 Characteristic parameters for describing the early stage of spinodal decomposition for PMMA/SAN(60/40) blend

Temperature (℃)	D_{app} ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2M\kappa$ ($\mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$)	$q_m(t=0)$ (μm^{-1})	t_c (s)
180	5.8×10^{-6}	4.9×10^{-8}	7.4	3280
185	1.4×10^{-5}	1.5×10^{-7}	6.7	1650
190	3.2×10^{-5}	3.1×10^{-7}	7.1	610
195	5.3×10^{-5}	5.6×10^{-7}	6.9	400
200	7.8×10^{-5}	7.4×10^{-7}	7.2	250

Table 3 Characteristic parameters for describing the early stage of spinodal decomposition for PMMA/SAN(60/40) blend filled with 5 wt% SiO₂ particles

Temperature (℃)	D_{app} ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2M\kappa$ ($\mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$)	$q_m(t=0)$ (μm^{-1})	t_c (s)
180	3.3×10^{-6}	3.0×10^{-8}	7.2	5790
185	6.9×10^{-6}	7.4×10^{-8}	6.8	3140
190	1.2×10^{-5}	1.1×10^{-7}	7.3	1580
195	1.9×10^{-5}	1.7×10^{-7}	7.5	900
200	2.6×10^{-5}	2.4×10^{-7}	7.4	710

由文献 [17] 提出的 $D_{app} = Ae^{\Delta S/R - \Delta H/RT}$ 计算式,以 $\ln(D_{app})$ 对 T^{-1} 作图,其直线斜率即为相分离初期的活化能 ΔH ,本文计算了添加不同含量 SiO₂ 粒子的 PMMA/SAN 共混体系相分离初期活化能(图 3). 可以看出,随着 SiO₂ 粒子含量的增加, ΔH 逐渐减小.

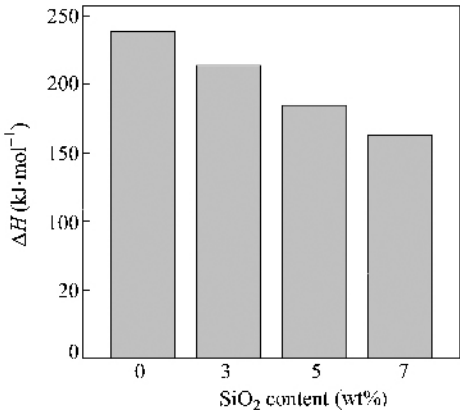


Fig. 3 Active energy (ΔH) in the early stage of spinodal decomposition for 60/40 PMMA/SAN blends filled with different content of SiO₂ particles

为了进一步说明 SiO₂ 粒子的加入使 60/40 PMMA/SAN 体系 T_s 升高,相分离速度变慢,本文对该体系进行了动态流变行为测试(图 4). 60/40 PMMA/SAN 共混体系在 180℃ 时已表现出明显的相分离特征流变响应,即在动态弹性模量(G')-

频率(ω)关系的低频区域出现“第二平台”(图 4a),在 170℃ 已出现此现象.同时,损耗因子 $\tan\delta$ - ω 关系(图 4a')的低频区域也出现了与相分离相关的特征峰.而添加 SiO_2 粒子后,直到 190℃ 时才出现明显的相分离特征流变响应(图 4b,b'),说明了基体相分离温度升高.此外从 $\tan\delta$ - ω 关系中还可看出,同在 190℃ 下,与未添加粒子体系相比较,添加粒子的体系相分离特征峰向低频率方向移动.通常相分离是由界面间聚合物分子的相互扩散来实现的,不同运动单元的扩散速度(或相区的松弛)与其特征松弛时间及所处温度相关,特征松弛时间的倒数即为特征松弛频率.特征松弛频率的高低,与运动单元的大小、运动单元所处温度

及其它分子间的作用力有关,且相分离总是先从小运动单元的扩散形成较小的相区,再由大运动单元的扩散形成较大的相区.190℃ 下未添加粒子的 60/40 PMMA/SAN 共混体系特征松弛频率较高($5 \times 10^{-2} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$),对应较大的运动单元的扩散(松弛).而相对应的粒子添加体系的相分离特征峰所对应的特征松弛频率在更低处($2.5 \times 10^{-2} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$),表明相同条件下是较小的运动单元的扩散运动形成较小的相区,尚未导致更大运动单元的扩散或松弛.也即是说,动态流变学研究结果也表明 SiO_2 粒子的加入使 60/40 PMMA/SAN 体系相分离初期的速率变慢, T_s 升高.

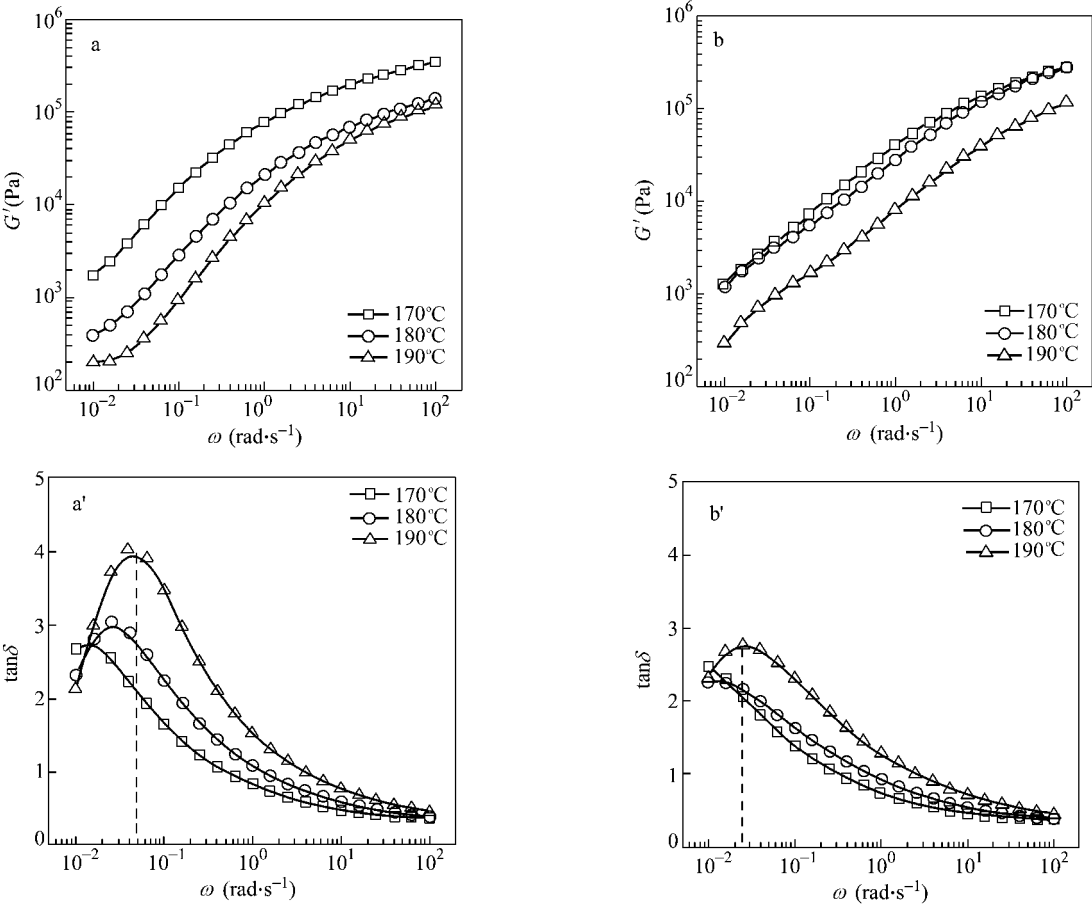


Fig. 4 Plots of storage modulus G' and loss factor ($\tan\delta$) as a function of frequency for unfilled and filled PMMA/SAN (60/40) blends at different temperatures

a),a') Unfilled ; b),b') Filled with 5 wt% SiO_2 particles

2.2 30/70 PMMA/SAN 共混体系

图 5 给出了未添加及添加 SiO_2 粒子的 30/70 PMMA/SAN 共混物的 SALLS 测试结果.可以看出,未添加粒子的 30/70 PMMA/SAN 共混物,其相分离机理仍然是 SD,即 q_m ($5.5 \mu\text{m}^{-1}$) 在一段时间内

位置保持不变.相分离中后期,其 q_m 向小的方向移动,表现出典型的 SD 离机理的特征.然而添加 SiO_2 粒子后,相分离初期表现出两个 q_m ($3.5 \mu\text{m}^{-1}$ 和 $5.4 \mu\text{m}^{-1}$),且随着相分离的进行,后一峰逐渐消失,而前一峰的位置在整个测试过程中均

未发生变化.虽然导致这些现象的内在机制尚需进一步研究,但初步判断该峰可能是与 SiO₂ 粒子和基体间强的相互作用有关.

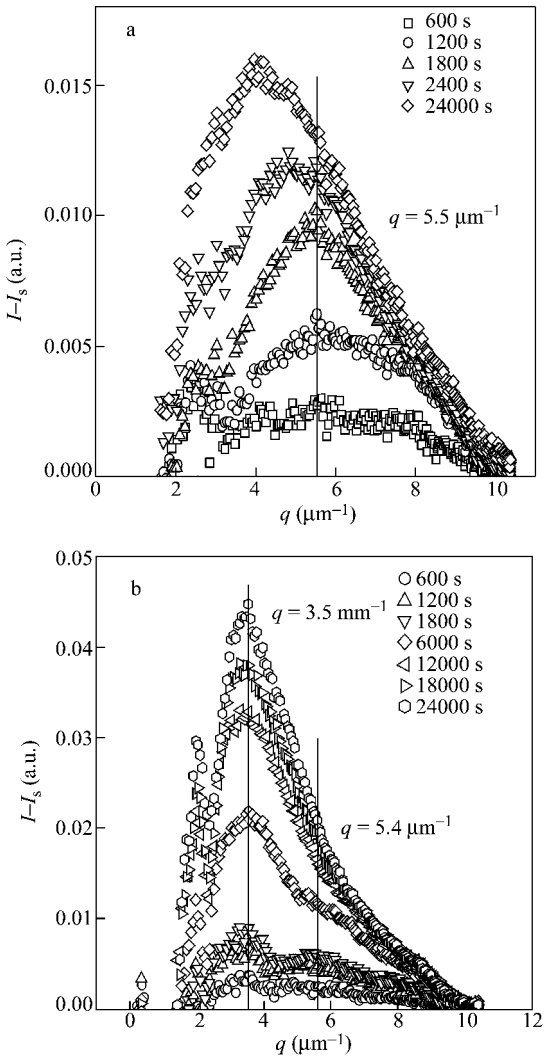


Fig.5 Evolution of the scattering intensity ($I - I_0$) versus q of (a) PMMA/SAN(30/70) and (b) PMMA/SAN(30/70) containing 5 wt% SiO₂ particles at 200°C

同样,图 6 给出了 SiO₂ 粒子加入前后的 30/70 PMMA/SAN 共混体系的动态流变行为,30/70 PMMA/SAN 共混体系在 190℃ 时才表现出较明显的相分离的特征流变响应,即 $\tan\delta-\omega$ 关系图中低频区域出现峰值(图 6a,a').而添加 SiO₂ 粒子后,180℃ 时已出现相分离的特征流变响应(图 6 b,b').比较图 6(a')和图 6(b')可以看出,同样在 200℃ 下,粒子添加体系的相分离特征峰向高频率方向移动,表明相同条件下对应的是较大的运动单元的扩散(松弛),这也就说明 SiO₂ 粒子的加入

使 30/70 PMMA/SAN 体系相分离初期的速率变快, T_s 降低.

关于基体的组成不同,添加 SiO₂ 粒子后的效果会有如此明显的差异的理由,文献[9]认为粒子添加使 60/40 PMMA/SAN 共混物相分离温度升高,且相分离速度减慢,是由于粒子与基体间的相互作用限制了基体链段的运动.但对于粒子的加入会导致 30/70 PMMA/SAN 共混物相分离温度降低,相分离速度加快,我们认为这种现象是由于粒子和基体组分间的界面组成与本体组成上的差异造成的.由 PMMA/SAN 共混物的相图可知,当 PMMA 含量约为 30 wt% 时, T_s 对组成极为敏感,PMMA 含量的微小变化即可导致 T_s 大幅度上下变化.而当 PMMA 的含量在 40 ~ 70 wt% 间, T_s 对组成不敏感.

为了增加 SiO₂ 粒子与基体组分间的相互作用,促进粒子在基体中的均匀分散,本文采用经八甲基环四硅氧烷(D4)表面处理的 SiO₂ 粒子.根据文献[18]计算 PMMA 和 D4 之间以及 SAN 和 D4 之间的界面张力,PMMA-D4 间的界面张力 γ_1 (2.9×10^{-5} N/cm) 低于 SAN-D4 间的界面张力 γ_2 (6.3×10^{-5} N/cm),表明 PMMA 与 SiO₂ 粒子间相互作用力较大,较易浸润,即 SiO₂ 粒子周围应以 PMMA 链段为主.假设各组分分子的吸附数目与界面张力的大小成反比,且每个分子在 SiO₂ 粒子表面仅有一个吸附点,则当达到吸附平衡时 SiO₂ 粒子周围的 PMMA 分子约占 68%,而 SAN 分子约占 32%.对于 60/40 PMMA/SAN 体系,其摩尔组成为 67/33,加入 SiO₂ 粒子后,粒子周围的组成与本体共混物的组成相近.当相分离发生时, SiO₂ 粒子由于自身的相互作用,阻碍了各组分的运动,从而使该体系相分离速率变慢, T_s 升高.对于 30/70 PMMA/SAN 共混体系,其摩尔组成为 37/63,加入 SiO₂ 粒子后,如达到平衡状态,粒子周围 PMMA 的摩尔浓度约为 68%,而基体中 PMMA 的摩尔浓度则低于未添加粒子的体系,即 $\text{PMMA} < 37\%$,这导致 SiO₂ 粒子周围 PMMA 的浓度高于基体共混物本体中的浓度,即为不均匀体系.由相图可知,如忽略粒子的影响,当 PMMA/SAN 的摩尔比为 68/32 时,其 T_s 约为 190℃ 而当 PMMA 与 SAN 的摩尔比约为 37/63 时,其 T_s 约为 230℃.因此,我们认为,对于 SiO₂ 粒子添加 30/70 PMMA/SAN

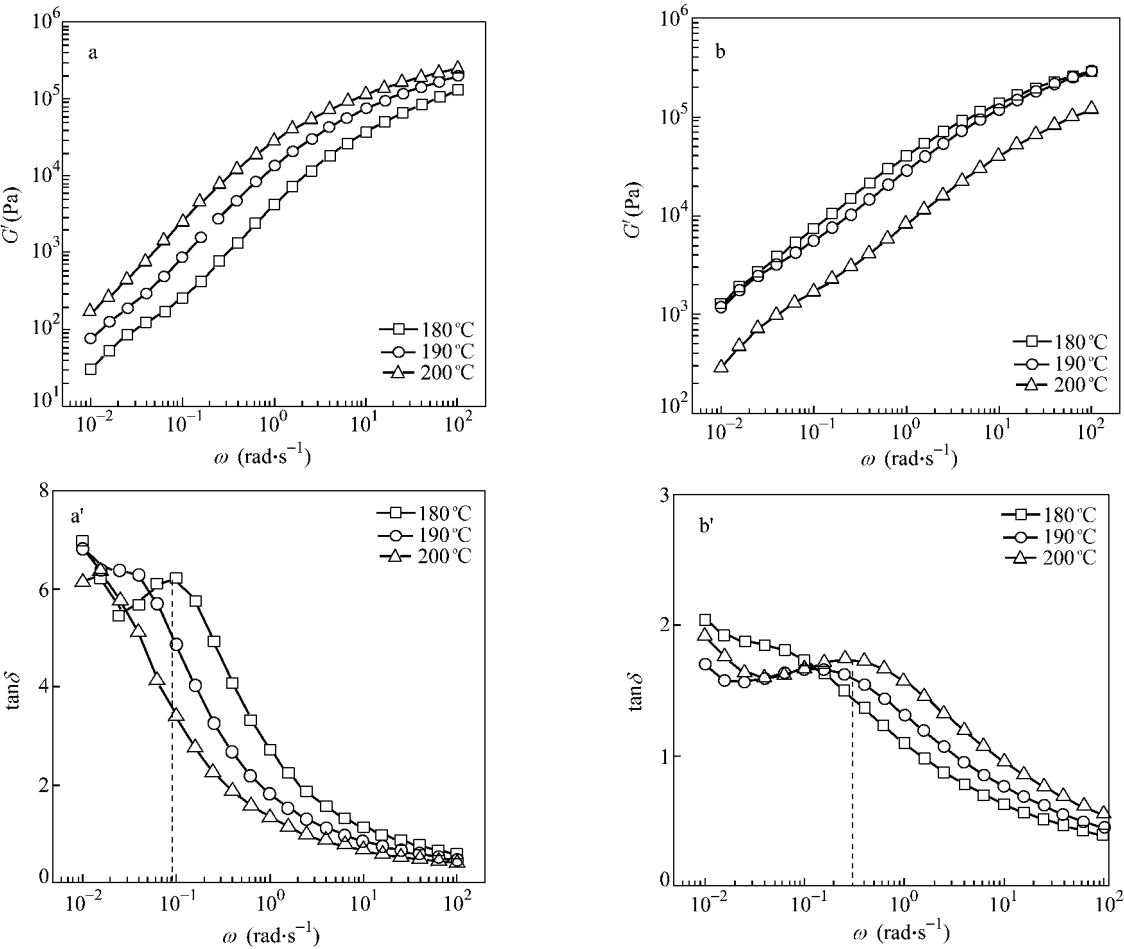


Fig.6 Plots of storage modulus G' and loss factor ($\tan\delta$) as a function of frequency for unfilled and filled PMMA/SAN (30/70) blends at different temperatures

a), a') Unfilled ; b), b') Filled with 5 wt% SiO_2 particles

体系可能是由于 SiO_2 粒子周围的共混物在较低 T_g 的降低. 的温度下即可发生相分离,从而导致了整个体系

REFERENCES

- 1 Yurekli K, Karim A, Amis E J. *Macromolecules*, 2003, 36 :7256 ~ 7267
- 2 Yurekli K, Karim A, Amis E J. *Macromolecules*, 2004, 37 :507 ~ 515
- 3 Karim A, Liu D W, Douglas J F, Nakatani A I, Amis E J. *Polymer*, 2000, 41 :8455 ~ 8458
- 4 Lipatov Y S, Nesterov A E, Ignatova T D, Nesterov D A. *Polymer*, 2002, 43 :875 ~ 880
- 5 Robeson L M, Hale W F, Merriam C N. *Macromolecules*, 1981, 14(6) :1644 ~ 1650
- 6 Cruz C A, Barlow J W, Paul D R. *Macromolecules*, 1979, 12(4) :726 ~ 731
- 7 Paul D R, Barlow J W, Bernstein R E. *Polym Engin Sci*, 1978, 18 :1225 ~ 1230
- 8 Fowler M E, Barlow J W, Paul D R. *Polymer*, 1987, 28 :1177 ~ 1184
- 9 Huang Y, Jiang S, Li G, Chen D. *Acta Materialia*, 2005, 53 :5117 ~ 5124
- 10 Zhu C, Yu Q, Dave R N. *Particle Technology and Fluidization*, 2005, 51 :426 ~ 439
- 11 Peng M, Zheng Q. *Chinese J Polym Sci*, 2000, 18(6) :565 ~ 568
- 12 Zheng Q, Peng M, Song Y, Zhao T. *Macromolecules*, 2001, 34 :8483 ~ 8489
- 13 Cahn J W. *J Chem Phys*, 1965, 42(1) :93 ~ 99
- 14 Edel V. *Macromolecules*, 1995, 28 :6219 ~ 6228

15 He Manjun(何曼君),Liu Yongming(刘永明),Han Zhichao(韩志超). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报),1989,2(2) 87 ~ 99
16 Cook H E. Acta Metall,1970,18 297 ~ 306
17 Nesterov A E,Lipatov Y S,Horichko V V,Ignatova T D.Macromol Chem Phys,1998,199 2609 ~ 2612
18 van Krevelen D W. In :Xu Yuanze,Zhao Delu,Wu Dacheng,trans. Properties of Polymers —— Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. Beijing Science Press,1981. 121 ~ 124

EFFECT OF SiO₂ PARTICLES ON PHASE-SEPARATION OF
POLY(METHYL METHACRYLATE)/POLY(STYRENE-*co*-ACRYLONITRILE) BLENDS

WU Qiang, DU Miao, PENG Mao, ZUO Min, ZHENG Qiang
(Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Ministry of Education ;
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The effect of fumed silica (SiO₂) particles on the phase behavior of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (SAN) blends was studied by using small angle laser light scattering (SALLS) and dynamic rheology. The phase diagram of PMMA/SAN blends unfilled and filled with SiO₂ particles was obtained. The results revealed that the influence of SiO₂ particles on the phase separation behavior of the blend matrix was related to the components of PMMA/SAN blends. Comparing with the 60/40 (W/W) PMMA/SAN blends, the addition of a small amount of SiO₂ particles could increase the phase-separation temperature (T_s) and could hardly result in the changes of phase separation mechanism, namely, both filled and unfilled blends obeyed the spinodal decomposition mechanism. However, for 30/70 PMMA/SAN blends, the addition of SiO₂ particles decreases T_s . This phenomenon was attributed to the component difference between the surface of SiO₂ particles and the matrix of PMMA/SAN blends.

Key words Poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-*co*-acrylonitrile) blends, Fumed SiO₂ particle, Phase separation, Small angle laser lighting scatter, Dynamic rheological behavior