

纳米 SiO₂ 填充 PMMA/PS 复合物共连续范围的研究*

刘文娟 黄亚江** 吴冬生 高灵强 杨 其 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 采用流变法、抽提法以及扫描电镜3种表征方法研究了亲水性纳米二氧化硅粒子 SiO₂ 填充对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/聚苯乙烯(PS)不相容体系共连续范围的影响. 对于未填充 PMMA/PS 体系, 3种方法测得的共连续范围基本一致. 而对于粒子填充体系, SEM 与溶剂抽提法均表明随着粒子含量的增加, 体系的共连续范围变宽, 这是由于亲水性 SiO₂ 粒子选择性填充在极性 PMMA 相中, 导致 PMMA 相的熔体粘度和弹性均有大幅提高, 从而减缓了破坏共连续结构的纤维断裂或回缩等松弛过程. 与 SEM 法和溶剂抽提法相反, 流变法测得的共连续范围随粒子含量增加明显变窄, 这主要是因为加入 SiO₂ 粒子后, PMMA/PS 体系的弹性模量和黏度大大提高(加入 7 vol% 的 SiO₂ 后分别增加近 50 倍和 5 倍), 导致填充试样在装样和设定间距之后需要更长的松弛时间才能开始流变测试. 试样在测试前长时间处于高温熔体状态时, 其共连续结构很容易在界面张力的驱动下发生粗化和破碎, 所以得到的共连续反而变窄. SEM 和溶剂抽提法比流变法更适合用来判断粒子填充 PMMA/PS 体系特别是其高填充体系的共连续范围.

关键词 不相容共混物, 纳米二氧化硅, 共连续范围

聚合物共混是获得具有优越性能新材料的有效而实用的途径, 而共混物的形态则决定了它们的使用性能. 高聚物共混体系的微观形态主要包括基体/分散相结构、纤维结构、层状以及共连续结构等不同形式. 由于共连续结构中两相均对共混物性能有贡献而没有界面处的应力损失^[1], 而且它们的类网络结构对共混物的力学、导电性以及渗透性等性能起到协同改善作用, 使得共连续结构已成为大家关注的热点^[2].

一般而言, 共连续形态并非在某一个体积分数点处形成而是存在于一个较宽的范围, 即共连续范围, 其大小主要依赖于加工条件和各组分的流变性能^[1]. 目前共连续形态方面的研究主要集中在增容剂对共连续范围及静态退火条件下对共连续形态稳定性的影响^[3-5]. 近年来, 一些学者发现填料粒子的引入可以使共混物的共连续范围变宽并使共连续形态在退火时保持稳定^[6-8]. Gubbels 等^[6]研究了炭黑填充聚乙烯(PE)/PS 体系, 发现填充体系较未填充体系共连续范围变宽, 并且退火时共连续形态保持稳定, 他们认为这是炭黑选择性填充在 PE 相中引起该相黏度增大从而减慢了粗化动力学过程. Cheah 等^[7]和 Calberg 等^[8]都研究了填料位于界面处共混体系的共连续

形态, 均发现填充体系在退火作用下或加工时都更加稳定, Cheah 认为填料的加入减缓了分散相的团聚, Calberg 则将其归因于填料的界面效应.

在共连续结构的表征方面, 目前常用的测定方法包括扫描电镜法(SEM)^[9]、溶剂抽提法^[10]、电导率测试^[11]以及流变测试^[12]. 其中, SEM 法是一种最直观的形貌表征方法; 溶剂抽提法可用于定量地测定共连续度从而确定共连续范围. 对于流变法, 一些学者^[13]指出具有共连续结构的共混体系因为弹性较低, 其形状松弛行为没有基体/分散相结构时那么明显. 另外一些学者^[14]则提出, 共连续结构在低频区呈现幂率松弛行为, 满足关系式 $G' \propto \omega^\alpha$, 其中 G' 为弹性模量, ω 为频率, 且 $\alpha \leq 1$, 他们将此归因于相区存在不同的特征长度尺度, 从而导致松弛过程是一个特征时间谱. 然而, 由于尺寸较大的分散相其松弛行为在很低的频率下才能发生, 因此在实验频率范围内一般不能观测到以上提及的松弛现象. Macosko 等^[15]发现 SEM 图像分析法确定的共混体系相反转点附近处的储能模量、复合黏度对组成的流变图中会出现两个峰值, 因此他们指出可以用“ G' 最大值”的标准来确定共混体系的共连续范围.

综上所述, 粒子对聚合物共混物共连续结构

* 2008-10-06 收稿, 2008-12-22 修稿; 国家基础研究专项经费(项目号 2005CB623800)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: hyj@scu.edu.cn; nic8601@scu.edu.cn

影响的研究在近年来逐渐得到重视,然而目前人们对现有的测定共连续度表征手段的优缺点和适用性上还存在一些不同看法. PMMA/PS 共混物是典型的极性/非极性不相容体系,在工业应用和相形态理论研究等方面一直备受关注^[14,16,17],纳米 SiO₂ 粒子的表面性质则使其在加入 PMMA/PS 共混体系后具有分布上的选择性,以上原因使得 PMMA/PS/SiO₂ 成为了粒子填充共混体系共连续形态研究的理想模型体系. 本文拟采用 SEM、溶剂抽提以及流变等 3 种表征方法系统考察亲水性 SiO₂ 粒子填充对 PMMA/PS 体系共连续范围的影响,并初步评估 3 种表征方法在粒子填充高聚物体系结构研究中的适用性.

1 实验部分

1.1 实验原料

PMMA,日本住友诺格达克公司生产,牌号 LG-2,熔体流动指数(MFI)为 15 g/10 min,200℃时零剪切黏度为 1.0969×10^4 Pa·s; PS,台化通用,牌号 GP5250, MFI 为 7 g/10 min,200℃时零剪切黏度为 0.5137×10^4 Pa·s; 亲水性二氧化硅粒子(SiO₂),德固赛公司,牌号 A200,平均粒径为 12 nm,比表面积为 (200 ± 25) m²/g,密度为 2.3 g/cm³,本实验中未对 SiO₂ 粒子进行任何表面处理; 环己烷(C₆H₁₂)、甲酸(HCOOH),分析纯,成都市科龙化工试剂厂.

1.2 实验仪器及设备

转矩流变仪,型号 SS-300,上海轻机模具厂; 平板硫化机,型号 XLB,中国青岛亚东橡胶集团有限公司青岛第三橡胶机械厂; ARES 流变仪,ARES 4400-94,美国 TA 公司; 扫描电子显微镜,型号 JEOLSJM-5900VL,日本株式会社.

1.3 试样制备

PMMA、PS 与 SiO₂ 粒子在 70℃真空烘箱中干燥 8 h 后,采用 Haake 共混设备制备 PMMA 体积分数为 10 vol% ~ 90 vol% 的 PMMA/PS 共混物以及 SiO₂ 含量分别为 5 vol% 和 7 vol% 的 PMMA/PS/SiO₂ 复合材料. 熔体共混温度均为 200℃,转速 50 r/min,共混时间 5 min.

1.4 共连续范围的表征方法

1.4.1 扫描电镜 SEM 用来表征共混物的形态. 在 SEM 测试前,试样首先在液氮中脆断,然后将脆断面放在甲酸中刻蚀掉 PMMA 或在环己烷

中刻蚀掉 PS,刻蚀时间分别为 10 min 和 10 h. 然后干燥和喷金处理后进行形态观察,加速电压为 20 kV.

1.4.2 流变法 密炼制备的混合物经模压(10 MPa,200℃,10 min)制成流变实验用圆片形试样(直径 25 mm,厚 2 mm). 采用 ARES 流变仪在平行板模式下进行动态频率扫描,应变为 1.5%,以确保实验在线性粘弹区内进行. 动态频率从 0.01 rad/s 扫描至 100 rad/s,测试温度为 200℃.

1.4.3 抽提法 溶剂抽提法可以定性和定量的分析组分的连续度. 定性分析是通过选择性刻蚀掉共混物中的基体相来判断共连续范围,如果剩余相在抽提之后可以维持试样形态,则认为该体系具有共连续结构. 定量分析是通过抽提过程中一相质量的变化来计算共连续度^[18],公式如下:

$$\varphi_i = \frac{m_{i0} - m_{if}}{m_{i0}} \quad (1)$$

其中 φ_i 代表组份 i 的共连续度, m_{i0} 表示试样中组份 i 的最初质量, m_{if} 代表抽提后组份 i 的质量. 对于 PMMA/PS 体系,甲酸用于抽提 PMMA,环己烷用于抽提 PS. 将试样称重后置于各自溶剂中浸泡 15 天后取出并真空干燥至恒重,然后根据式(1)计算其共连续度.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 粒子在 PMMA/PS 体系中的分布情况

众所周知,影响共连续形态的主要因素包括共混物组成、黏度比以及界面张力. 对于粒子填充体系,粒子的分布会影响体系的黏度比和界面张力^[19],进而影响体系的共连续形态. 因此我们首先通过理论预测、流变定性讨论和 SEM 表征等 3 种手段来判断 SiO₂ 在 PMMA/PS 共混体系中的分布情况,以便进一步分析粒子对体系共连续结构的影响.

2.1.1 理论预测 Sumita 等^[20]提出润湿因子 ωa 可以定量表征填料粒子在共混物中分布,它定义为:

$$\omega a = (\gamma_{\text{filler-B}} - \gamma_{\text{filler-A}}) / \gamma_{\text{A-B}} \quad (2)$$

其中, $\gamma_{\text{filler-A}}$ 和 $\gamma_{\text{filler-B}}$ 分别代表填料与高聚物 A 和 B 之间的界面张力, $\gamma_{\text{A-B}}$ 代表高聚物 A 与 B 之间的界面张力. 如果 $\omega a > 1$,表明填料分布在 A 相中,如果 $-1 < \omega a < 1$,表明填料位于界面处,当

$\omega a < -1$ 时, 说明填料分布在 B 相中. Wu^[21,22] 指出高聚物之间的界面张力由(3)式计算:

$$\gamma_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} - \frac{4\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p} \quad (3)$$

高聚物与填料之间的界面张力可由式(4)计算:

$$\gamma_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} - 2(\gamma_A^p \gamma_B^p)^{1/2} \quad (4)$$

式中 γ_{A-B} 代表两种材料之间的界面张力, d 和 p 代表表面张力的分散和极性部分. 文献[21, 23] 给出 200℃ 下 PS、PMMA 以及 SiO₂ 粒子的表面张力, 如表 1 所示. 将表 1 中相关数据代入公式(3) 和(4)最后代入公式(1)中, 假定 PMMA 为 A 相, 计算得 ωa 为 8.7, 远大于 1, 这说明 SiO₂ 粒子应该主要存在于极性更大的 PMMA 相中.

Table 1 Surface tensions of PMMA, PS and SiO₂ at 200℃^[21,23]

Material	Surface tension (mN/m)		
	Total	Dispersive component	Polar component
PS	27.8	23.1	4.7
PMMA	27.4	19.7	7.7
SiO ₂	257.7	94.7	163

2.1.2 流变法定性预测和 SEM 图像分析 我们在研究 SiO₂ 填充 PMMA 的流变行为时发现, 200℃ 下当 SiO₂ 含量达到 6 vol% 后, PMMA/SiO₂ 复合体系的 $\tan\delta-\omega$ 曲线就会出现谷值和峰值, 如图 1(a) 所示, 这主要是粒子填充聚合物形成粒子网络结构所致^[24]. 由于我们并未在实验和文献中发现高聚物共混体系的 $\tan\delta-\omega$ 曲线图中出现 $\tan\delta$ 谷峰值的报道, 因此对于 SiO₂ 填充 PMMA/PS 共混体系, 若 SiO₂ 分布在极性 PMMA 中, 则当 SiO₂ 占 PMMA 体积分数大于 6 vol% 时, PMMA/PS/SiO₂ 共混体系的 $\tan\delta-\omega$ 曲线图也应该出现谷值和峰值. 图 1(b) 给出了 PS/PMMA/SiO₂-5 vol% 共混体系的 $\tan\delta-\omega$ 曲线图, 其中 PMMA 含量低于 70 vol% 时的曲线的确出现了谷值和峰值, 此时 SiO₂ 占 PMMA 的体积分数均超过了 6 vol%. 在 SiO₂ 含量更高的 PS/PMMA/SiO₂-7 vol% 共混体系也存在同样的规律(这里没有列出). 因此, 根据复合材料的流变行为我们可以定性说明 SiO₂ 粒子主要分布在 PMMA 相中. 图 1(c) 的 SEM 图显示, 刻蚀 PS 相后试样断面呈现出一些光滑的区域, 而剩下的 PMMA 相断面较粗糙并且存在数量较多的粒子团聚体, 这进一步证实了 SiO₂ 粒子主要分布在极性的 PMMA 相中.

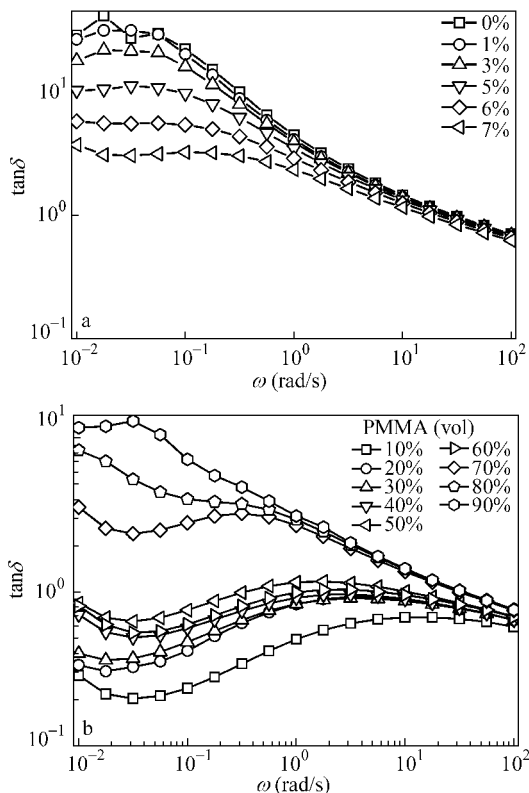


Fig. 1 The $\tan\delta-\omega$ profiles of (a) PMMA/SiO₂ blends with the volume fraction of SiO₂ ranges from 1 vol% to 7 vol% and (b) PS/PMMA/SiO₂-5 vol% with the volume fraction of PMMA ranges from 10 vol% to 90 vol% at 200℃; (c) SEM micrographs of PMMA/PS/SiO₂ (50:50:5, V/V) blends after the extraction of PS phase

2.2 SiO₂ 粒子对 PMMA/PS 体系共连续范围的影响

2.2.1 SEM 表征 由图 2 的电镜图可知, 对于 PMMA/PS 体系, 当 PMMA 含量为 30 vol% 时, 发现体系中存在许多纤维状结构, 某些结构还相互贯穿, 但总体而言还是分散相结构; 当 PMMA 含量达到 40 vol% 时, 体系中两相相互贯穿, 形成共连续结构; 而当 PMMA 含量超过 70 vol% 时, 交错贯穿的两相又转化为致密的圆孔结构, 即从共连续结构转变为分散相结构, 因此 PMMA/PS 体系的共连

续范围约为 40 vol% ~ 60 vol% PMMA. 从图 3 和图 4 同样可以确定, 加入 5 vol% 和 7 vol% SiO_2 粒子的 PMMA/PS 体系的共连续范围分别约为 20

vol% ~ 60 vol% 和 20 vol% ~ 70 vol% PMMA, 即共连续范围随着填料含量的增加逐渐变宽.

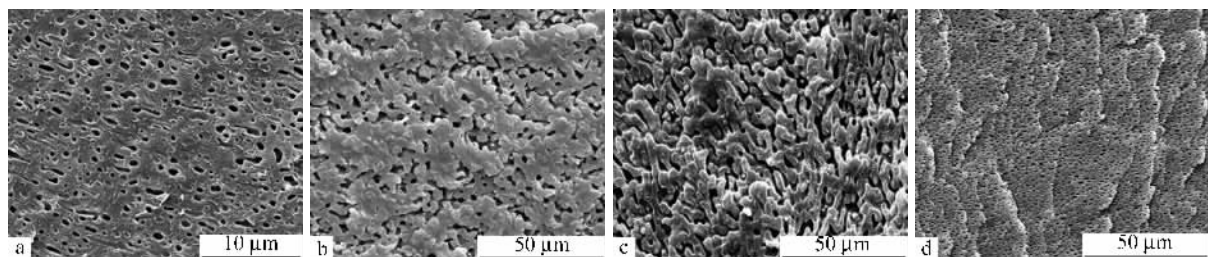


Fig. 2 SEM micrographs of PMMA/PS blends

a) 30/70 blend; b) 40/60 blend; c) 60/40 blend; d) 70/30 blend; Images (a) ~ (b) show PS remaining after PMMA was removed by formic acid extraction and (c) ~ (d) show PMMA remaining after PS was removed by cyclohexane extraction

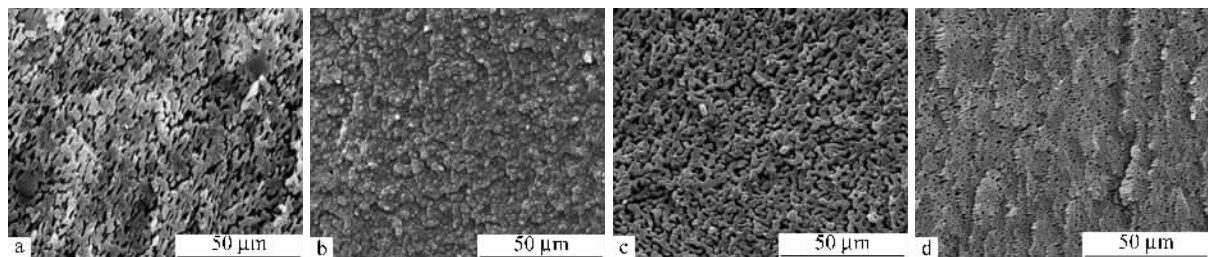


Fig. 3 SEM micrographs of PMMA/PS blends

a) 20/80 blend; b) 50/50 blend; c) 60/40 blend; d) 70/30 blend; Images (a) show PS remaining after PMMA was removed by formic acid extraction and (b) ~ (d) show PMMA remaining after PS was removed by cyclohexane extraction

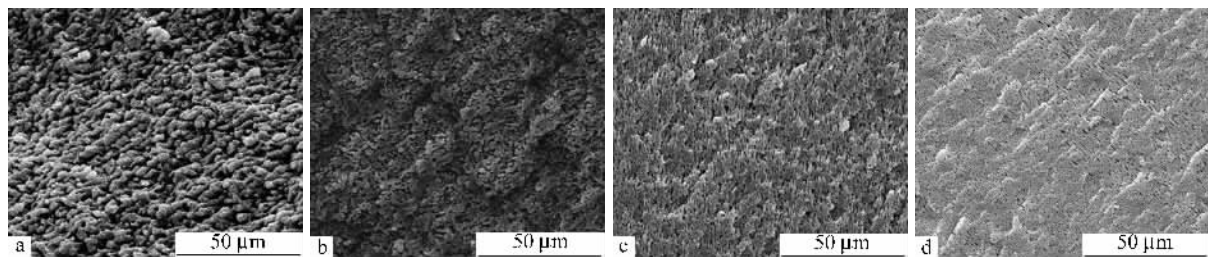


Fig. 4 SEM micrographs of PMMA/PS blends

a) 20/80 blend; b) 50/50 blend; c) 70/30 blend; d) 80/20 blend; Images (a) show PS remaining after PMMA was removed by formic acid extraction and (b) ~ (d) show PMMA remaining after PS was removed by cyclohexane extraction

2.2.2 流变法表征 SiO_2 粒子填充 PMMA/PS 体系 200°C 时低频下 ($\omega = 0.01 \sim 0.1 \text{ rad/s}$) 储能模量 (G') 对组份的变化如图 5 所示. 不同频率下, 未添加粒子与添加粒子体系的 G' 在共连续范围的附近均随分散相组份含量增加而增大, 而在共连续范围内却有所下降, G' -组成曲线出现双峰现象, 曲线整体上呈 M 形状, 并且频率越低双峰现象越明显. Jeffrey 等^[25] 报道指出 G' -组成曲线出现双峰现象与体系中形成共连续相结构有关, 储能模量的最大值对应于分散相转为连续相的起始

点. 本实验中 PMMA 含量达到一定值时 G' 出现峰值, 说明 PMMA 相在体系中形成了共连续结构; 在图的另一侧, 当 PS 含量达到一定值时 G' 也出现峰值, 表明 PS 相此时由分散相转为连续相. 由此我们可以确定, PMMA/PS 的共连续范围约为 30 vol% ~ 70 vol% PMMA, 加入 5 vol% SiO_2 粒子体系共连续范围约为 30 vol% ~ 60 vol% PMMA, 而加入 7 vol% SiO_2 后, 体系的共连续范围约为 20 vol% ~ 50 vol%, 即随着粒子含量的增加, 共连续范围逐渐变窄.

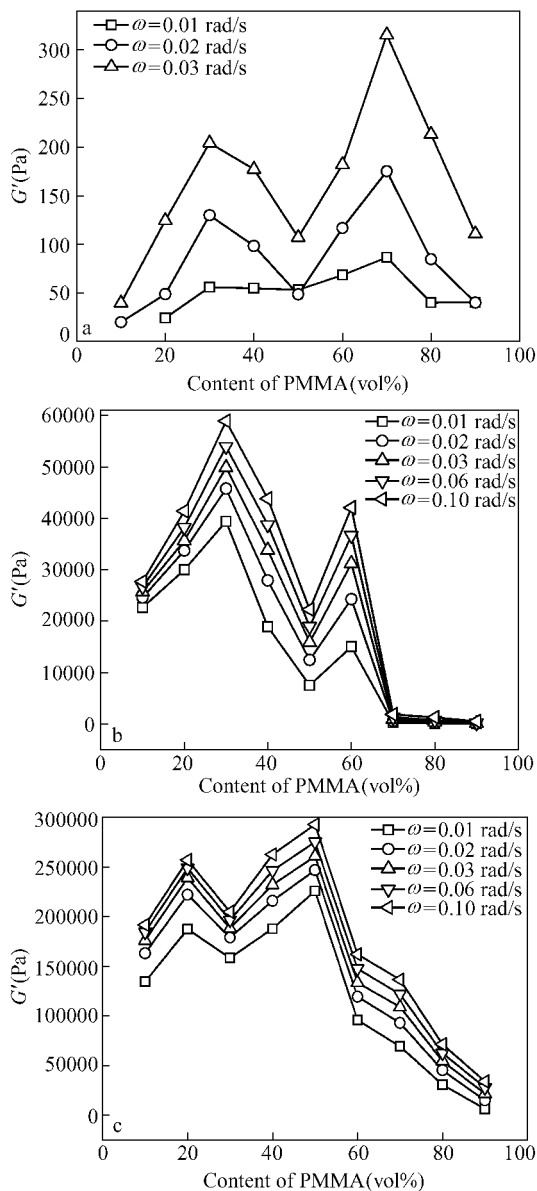


图 5 弹性模量为 PMMA/PS/SiO₂ 共混体系作为 PMMA 体积分数在 200°C

a) PMMA/PS/SiO₂-0%; b) PMMA/PS/SiO₂-5%; c) PMMA/PS/SiO₂-7%

2.2.3 抽提法 在溶剂抽提法中我们定义共连续度大于 0.5 的组份点为对应相的相反转点. PMMA/PS 共混体系共连续度对组份如图 6(a) 所示, 从定量分析的结果可以推断共混物的结构, 当 PMMA 含量为 10%, 共连续度为 0, 那么对于这个组成共混物为分散相结构; 当 PMMA 含量为 30% 时, 共连续度为 0.65, 表明存在更多的拉长地和相互连接的形态结构, 从前面的 SEM 图中也可以看出这种结构的形成. 当 PMMA 组份达到 40% ~ 50% 时共连续度为 1, 表明存在完全连续的 PMMA 相. 从图的另一侧可以看到, 随着 PS 含量的增加

有类似的情况. 由此确定的共混体系的共连续范围约为 30 vol% ~ 60 vol% PMMA. 从图 6(b) ~ 6(c) 中可以确定, 加入 5 vol% 和 7 vol% SiO₂ 粒子的 PMMA/PS 体系的共连续范围分别约为 PMMA 含量 20 vol% ~ 60 vol% 和 20 vol% ~ 70 vol%, 表明随粒子含量的增加, 共连续范围逐渐增大.

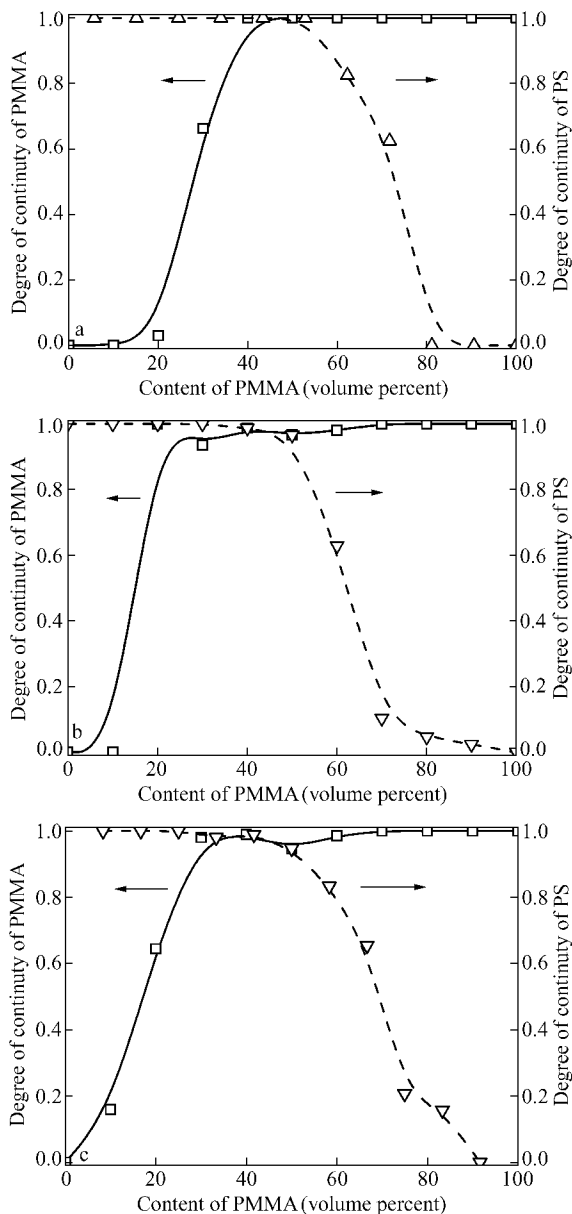


图 6 PMMA/PS/SiO₂ 复合体系中 PS 和 PMMA 的连续性 a) 无 SiO₂; b) 含 5 vol% SiO₂; c) 含 7 vol% SiO₂

2.2.4 3 种表征方法的比较 上述 3 种方法测得的未添加粒子与粒子填充的 PMMA/PS 体系的共连续范围结果列于表 2. 对于未填充 PMMA/PS 体系, 我们发现 3 种方法测得的共连续范围基本一致, 但是流变法测得的共连续范围较其他两种

方法稍稍增宽. Steinmann 等^[26]认为基于“ G' 最大值”标准的流变法比基于二维图像分析的 SEM 法更适合测定共连续范围,这是因为流变法反映了材料的三维本征性能,对共连续结构的形成更为敏感.本文中,SEM 法和溶剂抽提法均表明随着粒子含量的增加,粒子填充体系的共连续范围变宽,与 Gubbels 等^[6]报道的炭黑选择性填充 PE/PS 体系使其共连续范围增大的结果一致.由流变学测试可知,亲水性 SiO_2 粒子选择性填充在极性 PMMA 中,导致 PMMA 相的熔体黏度和弹性均有大幅度提高($\omega = 0.01 \text{ rad/s}$ 时加入 7 vol% 粒子较未填充粒子体系的 G' 增加近 50 倍, η^* 增加近 5 倍),从而减缓了破坏共连续结构的纤维断裂或回缩等松弛过程^[27],导致粒子填充体系共连续范围变宽.

与 SEM 法和溶剂抽提法相反,流变法测得的 PMMA/PS/ SiO_2 体系的共连续范围随粒子含量的增加明显变窄.这主要是因为加入 7 vol% 的 SiO_2

粒子后,PMMA/PS 体系的弹性模量增加近 50 倍,并且体系黏度也大大提高,导致填充试样在装样和设定间距之后需要更长的松弛时间才能开始流变测试.试样在测试前长时间处于高温熔体状态时,其共连续结构很容易在界面张力的驱动下发生粗化和破碎,因此得到的共连续反而变窄,这与未填充体系测定的结果正好相反.因此我们认为流变法可能并不适合用来判断粒子填充体系尤其高填充体系的共连续范围.通过综合比较 3 种共连续范围测试方法的操作过程和测试结果,我们在表 3 中总结了各种测试方法的优缺点及适用性.

Table 2 Comparison of co-continuity intervals determined by three methods (in volume percent of PMMA in blends)

Methods	0 vol% SiO_2	5 vol% SiO_2	7 vol% SiO_2
SEM	40% ~ 60%	20% ~ 60%	20% ~ 70%
Solvent Extraction	30% ~ 60%	20% ~ 60%	20% ~ 70%
Rheology (G'_{max})	30% ~ 70%	30% ~ 60%	20% ~ 50%

Table 3 Comparison of three methods in detecting co-continuity

Method	Advantages	Disadvantages
SEM	Intuitive and simple; Can determine both boundaries of co-continuity; Can also determine the phase size	Reveal the co-continuous structure in two dimension
Solvent Extraction	The co-continuity interval can be determined both qualitatively and quantitatively	Require a long time in dissolving the component; Difficult to find selective solvent; Result depends on sample size
Rheology (G'_{max})	Measure structure in three dimension; Both boundaries of co-continuity interval can be determined	Morphology may change during test due to annealing, particularly for filled systems

3 结论

采用流变法、抽提法以及扫描电镜图像 3 种表征方法,研究了纳米二氧化硅粒子的加入对 PMMA/PS 体系的共连续范围的影响,并比较了 3 种测试方法在表征该共混体系共连续结构方面的优缺点.对于未填充 PMMA/PS 体系,3 种方法测得的共连续范围基本一致.而对于填充 PMMA/PS 体系,SEM 法和溶剂抽提法的结果均表明随着粒子含量的增加,共混体系的共连续范围变宽,这主要是由

于亲水性 SiO_2 粒子选择性填充在极性 PMMA 中,导致 PMMA 相的熔体粘度和弹性均有大幅度的提高,从而减缓了破坏共连续结构的纤维断裂或回缩等松弛过程.与 SEM 法和溶剂抽提法相反,流变法测得的共连续范围随粒子含量增加明显变窄,这可能是因为流变实验中试样的共连续结构可以在界面张力的驱动下发生粗化和破碎使得共连续反而变窄.因此对于 SiO_2 粒子填充(尤其是高粒子含量)的 PMMA/PS 体系来说,SEM 和溶剂抽提法比流变法更适合用来判断其共连续范围.

REFERENCES

- 1 Veenstra H, Verkooijen P C J, van Lent B J J, van Dam J, de Boer A P, Nijh A P H J. *Polymer*, 2000, 41(5): 1817 ~ 1826
- 2 Pötschke P, Paul D R. *Polymer Reviews*, 2003, 43(1): 87 ~ 141
- 3 Galloway J A, Jeon H K, Bell J R, Macosko C W. *Polymer*, 2005, 46(1): 183 ~ 191
- 4 Yuan Z H, Favis B D. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44(4): 711 ~ 721
- 5 Harrats C, Fayt R, Jerome R, Blacher S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2003, 41(2): 202 ~ 216

- 6 Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E, Jerome R, Deltour R, Brouers F, Teyssie P. *Macromolecules*, 1995, 28(5): 1559 ~ 1566
- 7 Cheah K, Forsyth M, Simon G P. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2000, 38(23): 3106 ~ 3119
- 8 Calberg C, Blacher S, Gubbels F, Brouers F, Deltour R, Jerome R. *J Phys D: Appl Phys*, 1999, 32: 1517 ~ 1525
- 9 Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. *Polymer*, 2001, 42(15): 6619 ~ 6629
- 10 Mekhilef N, Favis B D, Carreau P J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1997, 35(2): 293 ~ 308
- 11 Kailasnath M, Sreejaya T S, Kumar R, Vallabhan C P G., Nampoori V P N, Radhakrishnan P. *Optics and Laser Technology*, 2008, 40(5): 687 ~ 691
- 12 Vinckier I, Laun H M. *Rheol Acta*, 1999, 38(4): 274 ~ 286
- 13 Chaput S, Carrot C, Castro M, Prochazka F. *Rheol Acta*, 2004, 43(5): 417 ~ 426
- 14 Weis C, Leukel J, Borkenstein K, Maier D, Gronski W, Friedrich C, Honerkamp J. *Polym Bull*, 1998, 40(2): 235 ~ 241
- 15 Galloway J A, Macosko C W. *Polym Eng Sci*, 2004, 44(4): 714 ~ 727
- 16 Chuai C Z, Almdal K, Lyngaae J. *Polymer*, 2003, 44(2): 481 ~ 493
- 17 Lee J K, Han C D. *Polymer*, 1999, 40(23): 6277 ~ 6296
- 18 Yu J, Hu S, Wang J, Wong G, K S, Li S, Liu B, Deng Y, Dai L, Zhou Y, Zhang X. *Science*, 2002, 296(5565): 79 ~ 92
- 19 Elias L, Fenouillot F, Majeste J, Cassagnau P. *Polymer*, 2007, 48(20): 6029 ~ 6040
- 20 Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H. *Polym Bull*, 1991, 25(2): 265 ~ 271
- 21 Wu S. *Polymer Interface and Adhesion*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1982. 1121 ~ 1123
- 22 Wu S. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(5): 335 ~ 343
- 23 Pukánszky B, Fekete E. *Adv Polym Sci*, 1999, 139: 109 ~ 153
- 24 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd ed. New York: Wiley, 1980. 9 ~ 11
- 25 Jeffrey A, Galloway C W M. *Polym Eng Sci*, 2004, 44(4): 714 ~ 727
- 26 Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. *Rheol Acta*, 2002, 41(1): 77 ~ 86
- 27 Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. *Polymer*, 2002, 43(16): 4467 ~ 4477

INFLUENCE OF NANO SILICA ON THE CO-CONTINUITY INTERVAL OF PMMA/PS BLENDS

LIU Wenjuan, HUANG Yajiang, WU Dongsheng, GAO Lingqiang, YANG Qi, LI Guangxian

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

Abstract Rheology, solvent extraction and scanning electron microscopy (SEM) were employed to investigate the influence of hydrophilic nano-SiO₂ on the co-continuity interval of immiscible poly(methyl methacrylate) (PMMA)/ polystyrene (PS) blends. For unfilled systems, the co-continuity intervals of PMMA/PS blends measured by the three methods were nearly consistent. However for filled blends, SEM and solvent extraction means showed that increasing the filler content will broaden the co-continuity interval. The preferential distribution of hydrophilic SiO₂ particles in more affinitive PMMA phase led to a strong increase both in melt viscosity and elasticity of PMMA and further slowed down all relaxation processes associated with the destruction of the co-continuous structure such as breakup or retraction. However, the co-continuity interval obtained by rheology was found to be narrower than that by SEM and solvent extraction, which was contrary to unfilled system. It was proposed that the enhancement in the melt viscosity and elasticity of PMMA/PS blends due to the incorporation of hydrophilic nano-SiO₂ particles could significantly prolong the relaxation time of sample loaded before beginning the rheological tests. When the sample was subjected to high temperature for a long time before test, its co-continuous structure would be easily coarsened and disintegrated under the driving of interfacial tension. Furthermore, the higher filler content the more time consumed, which might seriously destroy the co-continuous structure. It was proposed that SEM and solvent extraction might be more suitable in detecting the co-continuity interval of filled PMMA/PS blends than rheological test. Finally, the advantages, disadvantages and applicable range of three methods were compared and summarized.

Keywords Immiscible polymer blend, Nano-SiO₂, Co-continuity interval