

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.023

不同粒径 SiO_2 对 PMMA/SAN 共混物相行为的影响

强晓莲¹, 夏天²

(1. 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; 2. 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400050)

摘要: 采用溶液浇铸法制备了不同组分比的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/ 苯乙烯-丙烯腈无规共聚物 (SAN) 共混物。通过光学显微镜, 考察了不同粒径的 SiO_2 粒子对 PMMA/SAN 非临界组成共混物相行为的影响。结果表明, SiO_2 粒子的加入会抑制 PMMA/SAN 共混物相形态的发展, 这种抑制作用在填料粒径越小时表现越明显。此外, SiO_2 粒子对 PMMA/SAN 共混物相分离动力学的影响具有组分依赖性, 当 PMMA 为少数相时, 粒子对 PMMA/SAN 共混物相分离动力学的抑制作用更为明显。该现象可能是由于 SiO_2 粒子的选择性吸附限制了 PMMA 分子链的运动, 从而导致 PMMA 为少数相的 PMMA/SAN 体系的黏弹性增加更大。

关键词: 聚甲基丙烯酸甲酯 / 苯乙烯-丙烯腈无规共聚物; SiO_2 粒子; 相行为

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0099-05

Effect of SiO_2 Particles with Different Sizes on Phase Behavior of PMMA/SAN Blends

Jiang Xiaolian¹, Xia Tian²

(1. College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. College of Material Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: PMMA/SAN blends with different compositions were prepared through solvent casting. The effect of SiO_2 particles with different sizes on the phase behavior of poly (methyl methacrylate)(PMMA)/poly (styrene-co-acrylonitrile)(SAN) blends with off-critical compositions was investigated via optical microscopy. The results show that the introduction of SiO_2 particles would suppress the morphology evolution of PMMA/SAN blends and the inhibiting effect is more obvious in blends filled with fillers of smaller size. Besides, the influence of SiO_2 particles on the phase separation dynamics of PMMA/SAN blends depend on the composition of the blend. The suppression effect on phase separation dynamics is more obvious in PMMA/SAN blends when PMMA forms the minor phase. The phenomena can be interpreted by the preferential affinity of SiO_2 particles to PMMA chains, which restrains the dynamics of PMMA chains and increases the viscosity of PMMA/SAN blends more significant when PMMA forms the minor phase.

Keywords: PMMA/SAN; SiO_2 particle; phase behavior

填料在改善聚合物共混物的形态、流变性质及力学性能等方面能起到很显著的作用, 因此有关粒子填充聚合物共混物的研究已经受到广泛关注^[1-2]。目前有关粒子填充聚合物共混物的研究主要集中在热力学、动力学、形态和性能等方面^[3-5]。大量研究表明填料粒子的加入会使聚合物组分间的相互作用参数升高或降低, 从而使得相分离温度升高或降低^[6]。同时, 以往的大部分研究发现, 填料的加入会减慢相分离动力学从而抑制相形态的发展^[7-8], 并且当填料含量较少时, 共混物的形态仅仅在相区尺寸方面与未加填料时有区别^[9]; 当填料含量较高时, 可能出现从海-岛相结构向共连续相结构转变现象^[10-11]。填料对相形态的这种影响与填料的比表面积密切相

关^[10], 而填料比表面积随填料粒径的变化而变化。因此, 如何通过改变填料粒径来调控粒子填充聚合物共混物的相形态就显得尤为重要。

此外, 共混物最终的相形态与组成及相分离机理有着密切关系^[12-13]。在传统的相分离中, 近临界组成通常进行不稳分相, 形成共连续结构。对于远临界组成, 当进行成核-增长相分离时, 形成海-岛相结构; 当进行不稳分相时, 在相分离初期先形成共连续结构, 进入相分离后期时, 由于体系内含量较少的一相不能维持逾渗结构的稳定性而破碎成海-岛相结构。目前, 有关填料粒子对共混物相行为影

联系人: 强晓莲, 硕士, 主要从事聚合物共混物相行为的研究

收稿日期: 2015-04-02

响的研究主要集中在临界组成^[1,4,6,11],而组成对相行为也会产生重要的影响^[14-15],因此探究填料粒子对非临界组成共混物相行为的影响具有重要意义。

综上所述,尽管填料比表面积和组分对相行为的影响均有报道,但二者相互作用下聚合物共混物相行为的研究还有待探索。因此,笔者采用 SiO₂ 作为填料,研究不同粒径的 SiO₂ 粒子对聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/ 苯乙烯-丙烯腈无规共聚物 (SAN) 非临界组成共混物相行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PMMA : IF 850, 重均分子量 (M_w)= 8.5×10^4 g/mol, 分子量分布 (M_w/M_n)=2.0, 韩国 LG 化学公司;

SAN : 350, $M_w=1.08 \times 10^5$ g/mol, $M_w/M_n=2.0$, AN 含量为 29.9%, 韩国锦湖化学公司;

不同粒径 SiO₂ 填料的具体参数见表 1。所有原料均在 80℃ 真空烘箱中干燥 24 h 后使用。

表 1 填料 SiO₂ 的性能参数

粒径 / nm	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	生产厂家	表面性质
12	200 ± 25	德国德固赛公司	亲水性
100	100 ~ 150	安徽宣城晶瑞新材料有限公司	亲水性
500	9.4	北京百灵威科技有限公司	亲水性

1.2 主要设备与仪器

超声波分散仪: BILON98-IIIDL 型, 上海比朗有限公司;

光学显微镜: Olympus BX51 型, 日本 Olympus 公司;

剪切热台: Linkam LTS350 型, 英国 Linkam 公司;

小角光散射 (SALS) 装置: 自制;

透射电镜 (TEM): Tecnai 20 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

以 1,2-二氯乙烷为溶剂, 将 PMMA 和 SAN 按不同质量比配成溶液, 溶液浓度固定为 5%。将质量比为 30/70 和 70/30 的 PMMA/SAN 共混物分别标记为 1[#] 和 2[#] 样品。以 PMMA/SAN 共混物为研究体系, 加入不同粒径的 SiO₂ 粒子, 粒子浓度固定为 PMMA 与 SAN 总质量的 4%。将质量比分别为 30/70 和 70/30 的 PMMA/SAN 共混物, 填充 500, 100, 12 nm SiO₂ 粒子 (均为 4 份) 后形成的 PMMA/SAN/SiO₂ 共混物分别记为 3[#], 4[#], 5[#] 样品和 6[#], 7[#], 8[#] 样品。为了防止粒子团聚, 待高分子溶

解后以 1 000 W 的超声功率对溶液体系进行超声处理 3 min, 使 SiO₂ 在溶液中均匀分散。用于显微镜测浊点的样品浇铸在 PTFE 盘上, 膜厚约 100 μm。用于显微镜形态观察和光散射的样品浇铸在盖玻片上, 膜厚约 15 μm。待溶剂在室温下挥发两天之后, 转移至真空烘箱中分别在 60, 80, 100, 120℃ 下烘 48 h 以上以除去残留溶剂。将浇铸得到的厚度约 100 μm 的共混膜叠放在一起, 在 180℃, 8 MPa 条件下压膜制备用于 TEM 测试的样品。

1.4 性能测试

采用光学显微镜-剪切热台测定 PMMA/SAN 共混物的浊点。在测浊点前, 先将共混膜在 145℃, 8 MPa 下压膜制得厚度约 200 μm 的样品。实验起始温度为 145℃, 升温速率为 1℃/min, 最终温度为 220℃。浊点温度定义为光强保持不变与直线下降时的交点温度^[16]。实验温度的控制精度为 ±0.1℃。

采用时间分辨的自制 SALS 装置记录相分离过程中的形态发展。在等温过程中观察相形态的演变, 样品先在 145℃ 下恒温 10 min, 接着以 30℃/min 的升温速率快速升温至 200℃ 并保持恒温, 每 30 s 采集一张图片。整个过程中样品没有发黄的迹象, 表明样品没有发生降解。

采用 TEM 测定填料的分布。用 OsO₄ 将 SAN 相染色 8 h 以增强两相色差。

2 结果与讨论

2.1 PMMA/SAN 共混物相图

图 1 为在 1℃/min 的升温速率下通过显微镜观测 PMMA/SAN 共混物得到的 PMMA/SAN 的相图。图 1 表明 PMMA/SAN 共混物是一个典型的具有低临界共溶温度相图的体系, 体系的临界组成为 50/50, 临界组成的浊点温度为 174.3℃。为了对比不同粒径填料粒子的影响, 首先选择 PMMA/SAN (30/70) 和 PMMA/SAN (70/30) 两种非临界组成的共混物来考察其相分离过程中的形态演变。由于 PMMA ($T_g=104.7$ ℃) 与 SAN ($T_g=107.4$ ℃) 的 T_g 差异较小 ($\Delta T_g \approx 3$ ℃), 为典型的动力学不对称性较弱的体系。较低的淬火深度 ($\Delta T=T-T_c$, T 为实验温度, T_c 为浊点温度^[17]) 下, 体系的动力学发展较慢。故选择 200℃ 为等温退火温度来观察 PMMA/SAN (30/70) ($\Delta T=18$ ℃) 和 PMMA/SAN (70/30) ($\Delta T=21$ ℃) 共混物的形态

演变过程。

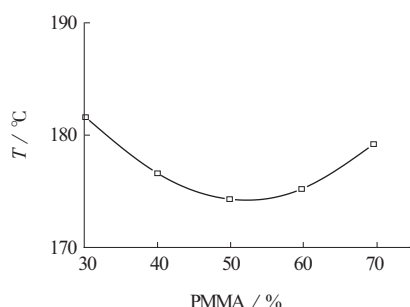
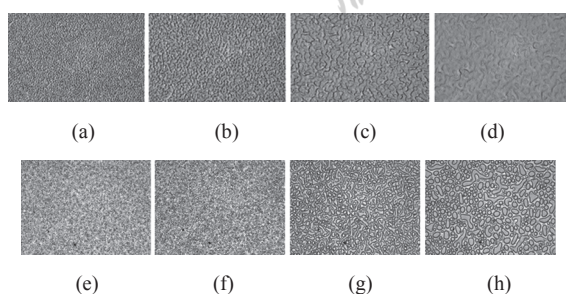


图1 PMMA/SAN 共混物的相图

2.2 退火过程中 PMMA/SAN 共混物的形态演变

1[#] 和 2[#] 共混物在 200℃ 退火过程中相形态随时间的演变过程见图 2。结果表明,1[#] 共混物在 3 000 s 时已经形成了细密的共连续结构,并且随着相分离的进行,共连续结构逐渐粗化,最终仍维持共连续结构。对于 2[#] 共混物,在 3 000 s 时仍然形成细密的共连续结构,并且共连续结构随着相分离的进行逐渐粗化;到 10 000 s 时,共连续结构已经开始破碎成海-岛相结构;在 10 000 ~ 20 000 s 之间,海-岛相结构中的分散相逐渐粗化,并且为了减小界面张力,不规则的分散相逐渐粗化为球形液滴。2[#] 共混物所表现出的这种由共连续结构向海-岛相结构的转变,是由于 2[#] 共混物中组分含量较少的 SAN 富集相不能维持体系逾渗结构的稳定性而产生的逾渗-液滴转变^[18]。



a~d: 1[#] 共混物分别在 3 000, 6 000, 10 000, 20 000 s 时的照片;

e~h: 2[#] 共混物分别在 3 000, 6 000, 10 000, 20 000 s 时的照片

图2 1[#] 和 2[#] 共混物在 200℃ 下相分离过程中的显微镜照片

2[#] 共混物中分散相的组成可以通过组分间含量的差异来推断。在传统的相分离中,共混物中组分含量较少的一相通常会形成分散相分散在含量较多的一相所形成的基体相中。在 2[#] 共混物中,PMMA 占 70 份, SAN 占 30 份,由此推断分散相应为组分含量较少的 SAN 富集相。同时,采用贝克线测试的方法^[19]来验证 2[#] 共混物中分散相的组成,其原理是在显微镜下,两个折射率不同的介质接触处

看到的一条由于光线集中而明亮的亮线。当增加显微镜镜筒与样品之间的距离时,亮线会朝着折射率更高的一相移动。在 PMMA/SAN 共混物中, SAN 的折射率为 1.57^[20], PMMA 的折射率为 1.49^[21]。图 3 是用贝克线方法来确定海-岛相结构中分散相组成的示意图,箭头方向代表提升镜筒的方向,即增加显微镜镜筒与样品之间距离的方向。对于 2[#] 共混物,亮线朝着分散相移动,意味着分散相为 SAN 富集相。

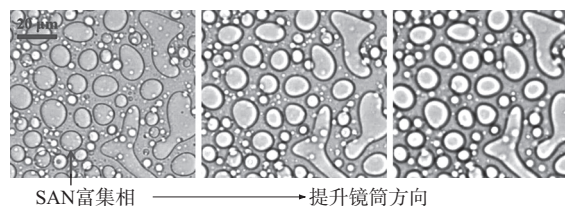


图3 2[#] 共混物退火 20 000 s 的贝克线图

1[#] 和 2[#] 共混物在相同的温度下退火相同时间,分别形成了共连续结构和海-岛相结构。对于传统的相分离来说,当非临界组成共混物经历不稳分相机理时,先形成共连续结构,最后破碎为海-岛相结构。同时,在 200℃ 时,1[#] 共混物的淬火深度约为 18℃,而 2[#] 共混物的淬火深度约为 21℃。由此推测,可能是由于在 200℃ 下 1[#] 共混物的淬火深度相对较低,较弱的热力学驱动力不足以使 1[#] 共混物发生共连续结构向海-岛相结构的转变,使共连续结构在该体系得以维持。为此,在散射矢量 (q) = 2.0 μm^{-1} 处作了归一化光强-时间曲线来验证 PMMA/SAN 共混物经历的是不稳相 (SD 相) 分离,见图 4。

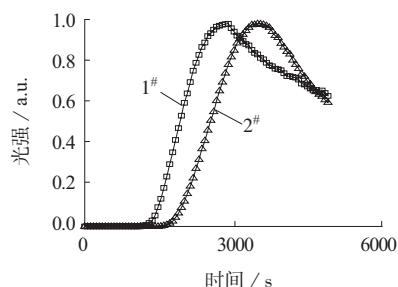


图4 1[#] 和 2[#] 共混物在 $q=2.0 \mu\text{m}^{-1}$ 处光强随时间的变化

由图 4 可知,两个组分的归一化光强与时间都呈现同样的趋势,即指数关系。Du Miao 等^[22]在考察填料对 PMMA/SAN 共混物相行为的影响时提到,若共混物经历 SD 相分离,则光强随时间呈指数增长;若共混物经历亚稳相 (NG 相) 分离,则光强随时间呈非指数增长。因此,1[#] 和 2[#] 共混物在 200℃ 时都经历 SD 相分离。1[#] 共混物形成了共连

续结构而没有形成海-岛相结构可能是因淬火深度较低导致的。

2.3 SiO₂ 对 PMMA/SAN 共混物相行为的影响

鉴于填料粒子对共混物相行为的影响与填料的分布密切相关^[13],选取 12 nm 的亲水性 SiO₂ 粒子作为代表,考察亲水性 SiO₂ 粒子在 PMMA/SAN 共混物中的分布情况。图 5 为 12 nm 亲水性 SiO₂ 填充的 PMMA/SAN/SiO₂ (30/70/4) 共混物(即 5[#] 共混物)在 180℃ 退火 30 min 后的 TEM 图。由图 5 可见,体系已经相分离并生成海-岛相结构。根据共混物中 PMMA 与 SAN 组分含量之间的差异可以判断出,灰色连续相为染色的 SAN 富集相,白色的岛状相为 PMMA 富集相,并且黑色的亲水性 SiO₂ 粒子几乎全部分布在白色的岛状相(PMMA 富集相)中,这也与文献中的报道类似^[23]。亲水性 SiO₂ 粒子主要分布在 PMMA 富集相中,其原因可能是 SiO₂ 粒子对 PMMA 有选择性吸附作用所致。

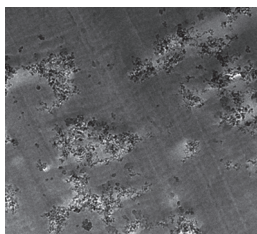
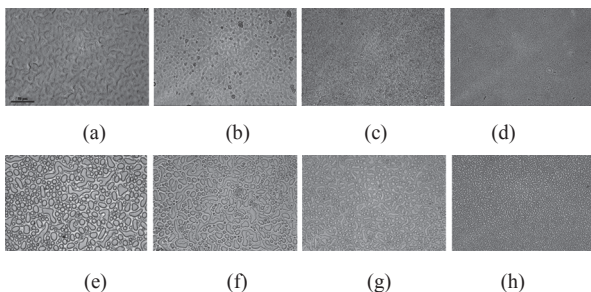


图 5 5[#] 共混物在 180℃ 下退火 30 min 的 TEM 图

图 6 为添加了不同粒径 SiO₂ 粒子的 PMMA/SAN (30/70) 和 PMMA/SAN (70/30) 共混物在 200℃ 下退火 20 000 s 后的最终形态图。



a~d: 1[#], 3[#], 4[#], 5[#] PMMA/SAN/SiO₂(30/70/4) 共混物的形态;
e~h: 2[#], 6[#], 7[#], 8[#] PMMA/SAN/SiO₂(70/30/4) 共混物的形态

图 6 不同粒径 SiO₂ 填充 PMMA/SAN 共混物的 SEM 照片

由图 6 可见,不管是 PMMA/SAN (30/70) 共混物还是 PMMA/SAN (70/30) 共混物,随着加入的 SiO₂ 粒子粒径的减小,相分离得到的结构在相区尺寸上均显示出一个渐变过程。对于 PMMA/SAN (30/70) 共混物,填料 SiO₂ 的加入并没有改变最终形成的相分离结构,并且最终形成的共连续

结构的尺寸随着填料粒径的减小而减小。PMMA/SAN (70/30) 共混物也呈现同样的规律,即加入的 SiO₂ 粒子的粒径越小,最终得到的分散相尺寸越小。SiO₂ 的加入抑制了 1[#] 和 2[#] 共混物相形态的发展,这可能是由于 SiO₂ 与 PMMA 之间的选择性吸附作用限制了 PMMA 分子链的运动,从而导致相分离速率变慢。而填料粒子尺寸越小,比表面积越大,填料与 PMMA 分子链之间的相互作用越强^[10],从而对相形态的发展产生更显著的抑制作用。为了深入地探讨 SiO₂ 粒子对共混物相分离动力学的影响,统计了图 6 中各共混物的相区平均尺寸,结果见图 7。

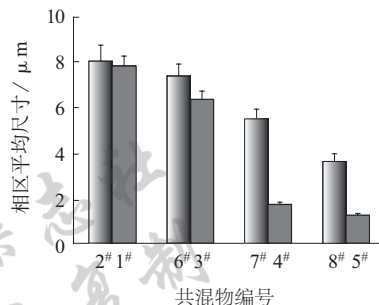


图 7 PMMA/SAN/SiO₂ 共混物退火后的相区平均尺寸

从图 7 中统计的各共混物的相区平均尺寸看出,无论填料粒径是多少,加入 4 份 SiO₂ 填料后共混物的相区平均尺寸较之 PMMA/SAN 纯体系均有所减小,且粒径越小,最终得到的相区平均尺寸越小。同时,对比 PMMA/SAN (30/70) 和 PMMA/SAN (70/30) 共混物可以发现,共混物组分不同,填料 SiO₂ 粒子带来的影响也不同。当加入 500 nm 的 SiO₂ 时,PMMA/SAN (30/70) 共混物相区平均尺寸的减小程度比 PMMA/SAN (70/30) 共混物大。这种趋势在 100 nm 和 12 nm SiO₂ 粒子填充的体系中表现的更明显。这些现象表明,填料 SiO₂ 粒子的加入对 PMMA/SAN 共混物相分离动力学的影响有很大的组分依赖性,同一种尺寸 SiO₂ 粒子对 PMMA 含量较少共混物相分离动力学的抑制作用更显著。这可能是由于当 SiO₂ 含量相同时,其选择性吸附的 PMMA 分子链的数量也大致相同,致使在 PMMA 为少数相的体系中 PMMA 分子链被吸附的相对含量较高,从而对体系的黏弹性影响更大。文献中也报道过填料对 PMMA/SAN 共混物相行为的影响具有组分依赖性^[12,23],但是这些研究只关注了填料对相分离温度的影响,并未过多关注对相分离动力学的影响。

3 结论

通过光学显微镜确定 PMMA/SAN 共混物的临界组成为 50/50。在相同的温度下对 PMMA/SAN (30/70) 和 PMMA/SAN (70/30) 共混物退火相同时间,发现 PMMA/SAN (70/30) 共混物经历 PDT 转变,最终形成海-岛相结构,而 PMMA/SAN (30/70) 共混物由于淬火深度较浅,最终呈现出共连续结构。不同粒径的填料粒子对 PMMA/SAN 非临界组成共混物相形态的发展都起到抑制作用,并且填料粒径越小,对相形态发展的抑制作用越明显。同时,填料粒子对 PMMA/SAN 共混物相分离动力学的影响具有组分依赖性,填料对 PMMA 含量较少共混物相分离动力学的抑制作用更显著。

参考文献

- [1] Xia Tian, Huang Yajiang, Jiang Xiaolian, et al. The molecular mechanism of the morphology change in PS/PVME/silica blends based on rheology[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(20):8 323–8 333.
- [2] Trakulsujaritchok T, Hourston D. Damping characteristics and mechanical properties of silica filled PUR/PEMA simultaneous interpenetrating polymer networks[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(11):2 968–2 976.
- [3] Lee M, Lee K, Min B H, et al. Phase separation behavior and morphologies of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by solution mixing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(1):49–57.
- [4] Xavier P, Bose S. Multiwalled-carbon-nanotube-induced miscibility in near-critical PS/PVME blends:assessment through concentration fluctuations and segmental relaxation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(28):8 633–8 646.
- [5] Xavier P, Bose S. Non-equilibrium segmental dynamics driven by multiwall carbon nanotubes in PS/PVME blends[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(20):9 309–9 316.
- [6] Shumsky V, Getmanchuk I, Ignatova T, et al. Effect of nanofillers on the phase separation and rheological properties of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile)blends[J]. *Rheologica Acta*, 2010, 49(8):827–836.
- [7] Chung H, Ohno K, Fukuda T, et al. Self-regulated structures in nanocomposites by directed nanoparticle assembly[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(10):1 878–1 882.
- [8] Gam S, Corlu A, Chung H J, et al. A jamming morphology map of polymer blend nanocomposite films[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(16):7 262–7 268.
- [9] Gharachorlou A, Goharpey F. Rheologically determined phase behavior of LCST blends in the presence of spherical nanoparticles[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(9):3 276–3 283.
- [10] Zhang Jie, Li Tian, Hu Zhongnan, et al. Effect of size and content of mesoscopic fillers on the polymerization induced viscoelastic phase separation[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(1):442–454.
- [11] Li Le, Miesch C, Sudeep P, et al. Kinetically trapped co-continuous polymer morphologies through intraphase gelation of nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(5):1 997–2 003.
- [12] Gao Jianping, Huang Chongwen, Wang Nan, et al. Phase separation of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile)blends in the presence of silica nanoparticles[J]. *Polymer*, 2012, 53(8):1 772–1 782.
- [13] Li Weizhen, Goossens J G. The control of silica nanoparticles on the phase separation of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile)blends[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, 214(23):2 705–2 715.
- [14] You Jichun, Liao Yonggui, Men Yongfeng, et al. Composition effect on interplay between phase separation and dewetting in PMMA/SAN blend ultrathin films[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(13):5 318–5 325.
- [15] Khademzadeh Y J, Goharpey F, Foudazi R. Rheology and morphology of dynamically asymmetric LCST blends:polystyrene/poly(vinyl methyl ether)[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(20):8 670–8 685.
- [16] Li Runming, Yu Wei, Zhou Chixing. Phase behavior and its viscoelastic responses of poly(methyl methacrylate)and poly(styrene-co-maleic anhydride)blend systems[J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56(4):455–466.
- [17] Guenoun P, Beysens D, Robert M. Dynamics of wetting and phase separation[J]. *Physical Review Letters*, 1990, 65(19):2 406.
- [18] Demyanchuk I, Wieczorek S, Holyst R. Percolation-to-droplets transition during spinodal decomposition in polymer blends, morphology analysis[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(2):1 141–1 147.
- [19] Polios I S, Soliman M, Lee C, et al. Late stages of phase separation in a binary polymer blend studied by rheology, optical and electron microscopy, and solid state NMR[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(15):4 470–4 480.
- [20] Fischer D, Voges E. Multimode polymeric waveguide devices fabricated by two-component injection moulding[J]. *Electronics Letters*, 1997, 33(19):1 626–1 627.
- [21] Lee L H, Chen W C. High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(3):1 137–1 142.
- [22] Du Miao, Wu Qiang, Zuo Min, et al. Filler effects on the phase separation behavior of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile)binary polymer blends[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(9):2 721–2 729.
- [23] Huang Chongwen, Gao Jianping, Yu Wei, et al. Phase separation of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends with controlled distribution of silica nanoparticles[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(20):8 420–8 429.