

特约专栏

# 含无机粒子的多组分高分子体系：结构形成及应用

黄亚江，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，四川 成都 610065)

**摘 要：**与传统的共聚物增容相比，无机粒子能够以较低的成本实现多组分高分子材料的高性能化及功能化，在新型材料的制备方面具有巨大的潜力，因此引起了学术界及产业界的广泛兴趣。该领域研究核心问题在于揭示纳米粒子对多组分高分子材料在加工条件下的形态控制机理。结合作者课题组的相关工作，从平衡增容和非平衡增容的角度，分别综述了国内外近年来在含无机粒子的多组分材料的结构形成机理及演化规律等方面的理论及实验研究进展，讨论了该领域研究中在实验现象及机理解释等方面存在的主要分歧与问题，建议下一步需要在粒子细节特性、流场条件、实验手段以及研究体系等方面深化研究。最后，对含无机粒子多组分高分子材料在导热/导电、能源、生物等功能材料制备领域中的一些潜在应用进行了简单介绍。

**关键词：**无机粒子；多组分高分子；形态；流场；功能材料

**中图分类号：**0631 **文献标识码：**A **文章编号：**1674-3962(2014)04-0193-08

## Multicomponent Polymer Materials Containing Inorganic Particles: Structure Formation and Applications

HUANG Yajiang, YANG Qi, LI Guangxian

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

**Abstract:** Compared with copolymer compatibilizer, inorganic particles possess greater potential in preparing new multicomponent polymeric materials with high performance and versatile functional applications at lower cost. Therefore, relevant researches have drawn intensive academic and industrial interest in the last decade. The key challenge in this field is to reveal the mechanism of inorganic particles controlling the multiphase morphology of polymer blends during processing. In this paper, recent experimental and theoretical progress in the morphological control of multicomponent polymer materials using inorganic particles, including equilibrium compatibilization and non-equilibrium compatibilization, is reviewed. Special emphasis is put on the microstructure formation mechanism and their evolution in the presence of inorganic particles. Moreover, the deficiencies in experimental phenomena and compatibilization mechanisms existed in the present studies are discussed. Several possible research directions which might be scientifically important are also suggested. Finally, the potential applications of these materials in several functional fields are briefly introduced.

**Key words:** inorganic particles; multicomponent polymers; morphology; flow field; functional materials

### 1 前 言

多组分高分子材料的物理及化学性质与其在加工条件下形成的微观相结构密切相关。大量研究表明<sup>[1-2]</sup>，少量(通常体积分数小于5%)无机粒子(例如二氧化硅、

有机蒙脱土等)的引入，能够显著地细化和稳定多组分高分子材料的微观相结构，促进相结构类型的转变(例如使共混材料在一个组分含量较少时就可形成连续相结构)，明显地改善两相界面粘接和材料的物理机械性能<sup>[3-4]</sup>。无机粒子的这种增容效应，不存在预制或原位共聚物增容时原料成本较高、副反应较多等限制，在制备低成本、高性能及功能化新型材料方面具有巨大潜力。关于这类材料的制备、结构、性能及应用的研究，最近引起了国内外学术界及产业界的广泛兴趣。

### 2 含无机粒子的多相体系中的结构形成

多组分高分子材料的微观结构在很大程度上取决于

收稿日期：2014-01-30

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51373109, 51003062, 51121001)

第一作者：黄亚江，男，1978年生，副教授，硕士生导师

通讯作者：李光宪，男，1955年生，教授，博士生导师，Email: guangxianli@scu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.04.01

其热力学相容性、相分离机理以及相区在流场条件下的破碎、凝聚及松弛等微观动力学过程<sup>[5]</sup>, 受热力学状态、流场类型与强度、组分的流变及界面性质等参数的控制。相应的, 无机粒子对多组分材料的增容效应也可以依据体系的相容性分为平衡增容 (Equilibrium Compatibilization) 与非平衡增容 (Non-Equilibrium Compatibilization) 两种<sup>[6]</sup>。鉴于大多数多组分高分子体系都是热力学不相容的, 下面我们将先简单介绍无机粒子的平衡增容效应, 然后重点介绍非平衡增容效应及研究进展。

## 2.1 平衡增容

平衡增容指的是无机粒子作为一个新的组分可以对部分相容的多组分高分子体系的混合焓或混合熵产生贡献, 从而改变其热力学状态和相分离过程。

在热力学方面, Lipatov 等<sup>[6]</sup>最早发现, 无机粒子与不同高分子组分之间相互作用大小的差异, 使得粒子选择性地吸附其中一个组分的特定组分, 导致在粒子表面形成亲和组分的吸附层, 改变亲和组分在本体中的分子量及分布和组成, 从而使相分离温度和相图的形状发生改变。这种现象在一些含无机粒子的聚甲基丙烯酸酯/苯乙烯-丙烯腈共聚物 (PMMA/SAN<sup>[7-10]</sup>)、聚苯乙烯/聚甲基乙烯基醚 (PS/PVME<sup>[11]</sup>) 等共混物中都有所报道。Ginzburg<sup>[12]</sup>通过热力学理论推导出 (见图 1), 当无机粒子的半径小于其亲和高分子链的均方回转半径  $R_g$  且体系比较靠近旋节相分离温度时, 无机粒子的确可导致二元高分子体系混合焓降低、混合熵增大, 使体系相容性变好; 而当粒子尺寸变得比  $R_g$  大得多时, 无机粒子导致体系构象熵降低、相容性变差。需要指出的是, 目前有关含无机粒子的共混物相行为的实验研究主要集

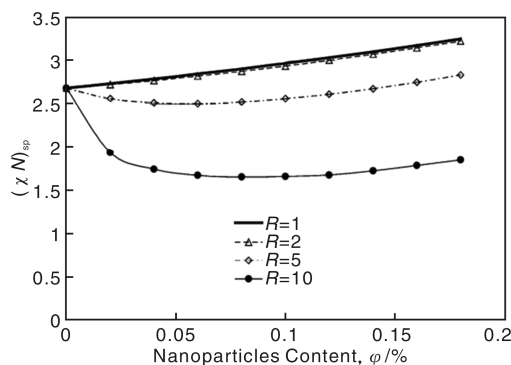


图 1 纳米粒子含量对 A/B 共混物 Spinodal 相分离温度  $(\chi N)_{sp}$  的影响, 组分 A 和 B 的聚合度均为 100, A 相体积分数为 0.25

Fig. 1 Dependence of onset Spinodal temperature  $(\chi N)_{sp}$  on nanoparticle volume fraction, degree of polymerization  $N_A = N_B = 100$  and volume fraction of polymer A is 0.25

于静态条件, 在流场下的实验研究较为缺乏, 而这是该类体系在加工过程中无法避免的问题。我们发现<sup>[13]</sup>, 亲水性  $\text{SiO}_2$  纳米粒子对 PVME 组分的选择性吸附可导致 PS/PVME 共混物在振荡剪切流场下从低剪切诱导相分离 (Shear Induced Demixing, SID) 向高剪切诱导相容 (Shear Induced Mixing, SIM) 行为转变的临界振荡剪切频率  $\omega_c$  减小, 使复合体系在特定临界粒子含量以上只呈现 SIM 行为。

在相分离动力学方面, 不少实验<sup>[14-15]</sup>及模拟<sup>[16]</sup>结果表明, 无机粒子对组分动力学的牵制作用, 通常会使其相分离速率得到明显的抑制。粒子增容的独特之处, 还在于它们可以使材料通过相分离形成一些新颖的相形态。例如, Balazs 等<sup>[17]</sup>通过模拟发现, 棒状粒子的引入可以使共混物的海岛结构转变为相互贯穿的层状共连续结构。我们通过介观模拟发现<sup>[18]</sup>, 将粒子表面对组分的选择性作用与多次淬冷操作结合, 可以在含粒子的多组分高分子体系中相分离形成靶形和层状结构。实验发现亲水性  $\text{SiO}_2$  纳米粒子, 可以导致 PS/PVME 共混物的相形态, 从粘弹性相分离的网络相结构转变为海岛相结构 (图 2)<sup>[11]</sup>, 其机理可能与纳米粒子对 PVME 的选择性吸附使两组分的动力学不对称性降低、发生粘弹性相分离的前提条件受到破坏有关<sup>[19]</sup>。

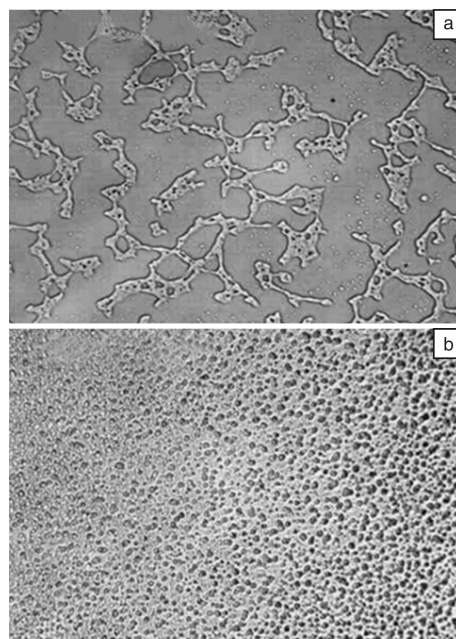


图 2 PS/PVME (10/90) 共混物在 120 °C 下的相形态, 亲水性  $\text{SiO}_2$  纳米粒子的质量百分含量分别为: 0% (a) 和 4% (b)

Fig. 2 Morphology of PS/PVME (10/90) blends at 120 °C with 0% (a) and 4% (b) mass fraction of hydrophilic  $\text{SiO}_2$  nanoparticles

亲水性  $\text{SiO}_2$  粒子可以在 PVME 基体相中形成粒子网络结构,使得体系的动力学不对称性显著降低,抑制粘弹相分离的发生,导致体系经历缓慢的成核增长相分离过程。而疏水粒子主要分布在 PS 富集相中,导致该相粘弹性增大、动力学不对称性增大,同时显著提高该相的体积分数,这些效应都有利于提高 PS 粘弹网络结构的形态稳定性。

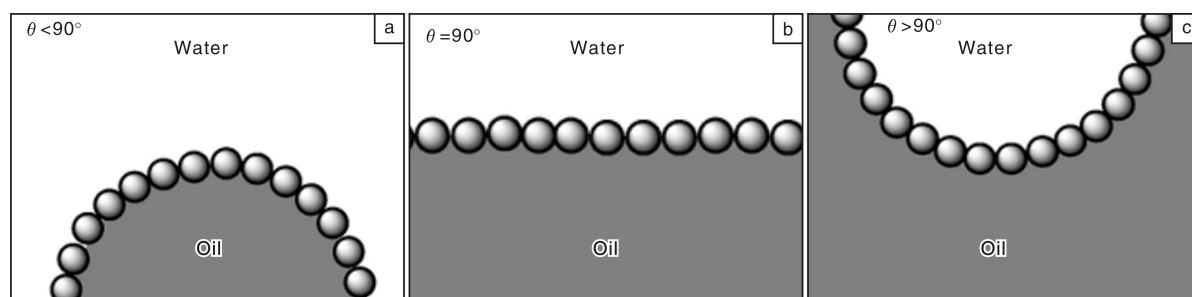


图3 固体粒子稳定的水-油乳液体系的形态<sup>[21]</sup>: (a)接触角  $\theta < 90^\circ$ , (b)  $\theta = 90^\circ$ , (c)  $\theta > 90^\circ$

Fig. 3 Morphology of emulsions coated with solid particles with different contact angles<sup>[21]</sup>: (a)  $\theta < 90^\circ$ , (b)  $\theta = 90^\circ$ , and (c)  $\theta > 90^\circ$

20 世纪初, Pickering 发现分布于油-水两相界面的细微固体粒子可使乳液体系具有非常优异的结构稳定性。鉴于 Pickering 乳液在食品、医药和化妆品等领域中的重要应用,目前依然有大量学者在开展相关研究<sup>[21]</sup>。这一思想随后也被用于制备具有稳定共连续相结构的低粘度乳液体系(Bijels)<sup>[22]</sup>。在粘弹性的多相高分子材料中,无机粒子对不相容多组分高分子的形态细化和稳定作用,实际上都与其对相区微观动力学的影响密切相关<sup>[23]</sup>。目前研究者已经提出了几种机理来解释实验观察到的无机粒子动力学增容现象。

**表观界面张力下降机理** 界面张力是相区粗化的动力,也是相区破碎的阻力。Hong 等<sup>[24]</sup>认为,分布于两相界面处的无机纳米粒子,可以有效地降低两相的表观界面张力,因此有利于相区在流场下的破碎,但不利于其凝聚,从而相区尺寸可以得到显著细化。但是,也有一些研究者认为粒子对界面流变性质的改变,相比界面张力而言更为重要<sup>[25]</sup>。

**界面固体粒子层阻隔机理** 固体粒子在两相界面处可形成致密的刚性粒子层,其空间排斥效应和界面运动抑制效应,不利于相邻相区之间的接触和凝聚。Velankar 等<sup>[26]</sup>学者认为,单层固体粒子在界面处对相邻相区的桥接作用,也可以对相区的形态稳定性有贡献。我们发现,界面活性的疏水性  $\text{SiO}_2$  纳米粒子,可以大幅降低聚异丁烯(PIB)/聚二甲基硅氧烷(PDMS)共混物在剪切流场下的凝聚速率(图4)<sup>[27-28]</sup>,导致呈现更为明显的形态迟滞行为,使其形态在较大的剪切速率范围内保持较好的稳定性<sup>[29]</sup>。利用界面活性粒

## 2.2 非平衡增容

无机粒子的非平衡增容效应,主要体现在不相容的多组分高分子体系中,主要指相区的粗化由于无机粒子对高分子组分运动性的限制而受到抑制。利用无机粒子来实现对多相材料的形态与性能进行调控,最早可以追溯到 Pickering 乳液(即固体粒子稳定的水-油体系)制备(图3)<sup>[20]</sup>。

子,我们制备了在剪切流场下具有较高形态稳定性的低粘度 PIB/PDMS 双重乳液<sup>[30]</sup>,成功地抑制了 PIB/PDMS 体系在受限剪切条件下纤维相结构的形成<sup>[31]</sup>。

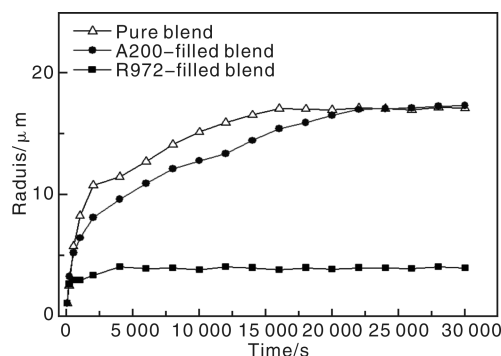


图4 亲水(A200)和疏水(R972)  $\text{SiO}_2$  纳米粒子对 PIB/PDMS 共混物在流场下凝聚过程的影响

Fig. 4 Droplet growth in PIB/PDMS blends filled with hydrophilic (A200) and hydrophobic (R972)  $\text{SiO}_2$  nanoparticles

**粘弹性增强机理** 无机粒子分布在分散相或共连续相结构中的一相中可以提高其粘度,减缓体系在界面张力下的形状松弛过程和粗化速率<sup>[32-34]</sup>。此外,粒子分散在连续相中甚至聚集形成三维网络结构后,也可通过抑制分散相的热布朗运动和相互靠近的分散相间的基体排膜过程<sup>[35]</sup>,来降低分散相在静态和流场下的凝聚速率。

必须指出的是,无机粒子的加入,通常会同时改变多组分体系的两相界面张力、界面流变性质及本体粘弹特性。上述提到的几种粒子增容机理对共混材料形态稳定性的相对贡献,可以通过设计粒子填充单个分散相液

滴的模型实验来区分<sup>[32]</sup>。对于相同表面性质的粒子,其主导增容机理与其含量有关:粒子含量较低时,主要的形态稳定机理是粒子导致两相界面张力的小幅降低;但是当粒子含量较高时,分散相形态稳定性的提高,却应主要归结于粒子导致的组分粘弹性的显著增强。增容机理对粒子含量的这种依赖性,在粒子稳定的共连续结构中也同样存在<sup>[33-34]</sup>。

从上述形态稳定机理的讨论中我们可以认识到,无机纳米粒子对共混物相形态的影响,显著地取决于纳米粒子在共混物中的选择性分布<sup>[1]</sup>。粒子的表面化学性质(润湿性)为其在组分间的迁徙扩散提供热力学驱动力。粒子在两相中的选择性分布,在理论上可以通过润湿系数<sup>[36]</sup>来进行预测,也可以通过对粒子实施表面化学改性来控制。然而,无机粒子在高粘度高分子熔体中的扩散及迁徙动力学与在低粘度乳液中存在较大差别。在有限的混合时间内(通常<10 min),无机粒子很难在分子熔体中达到热力学平衡分布状态。因此,混合策略(包括强度、时间、顺序等)、粘度差异等动力学因素

也能够极大地决定无机粒子在多组分高分子材料中的选择性分布。必须指出的是,除了粒子的表面性质之外,粒子增容形态的效率还与粒子含量和混合条件有关。例如,我们发现<sup>[27]</sup>分布于基体相中的亲水性 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子,在低含量下可显著抑制 PIB/PDMS 共混物中 PIB 分散相在流场下的凝聚行为,但在较高含量下,反而促进生成较大的相区,类似的现象在 Velankar 等<sup>[37]</sup>的研究中也有报道。

对于其中一个组分可以结晶的多组分体系(例如聚对苯二甲酸丁二醇酯 PBT/PS 体系),我们发现,在 PBT 分散相中加入 0.05% (质量分数)的 SiO<sub>2</sub> 粒子,可以加速 PBT 的结晶,大幅提高纤维状 PBT 相在静态以及流场下的形态稳定性(图 5),是实现多组分高分子体系形态与性能有效调控的一种新途径<sup>[38]</sup>。当然,无机粒子对形态的细化也会对组分的结晶行为产生重要影响。例如,我们发现 SiO<sub>2</sub> 粒子对聚丙烯(PP)/PS 共混物中 PP 相区尺寸的细化,可以导致 PP 在低温下出现更为明显的分级结晶行为<sup>[39]</sup>。

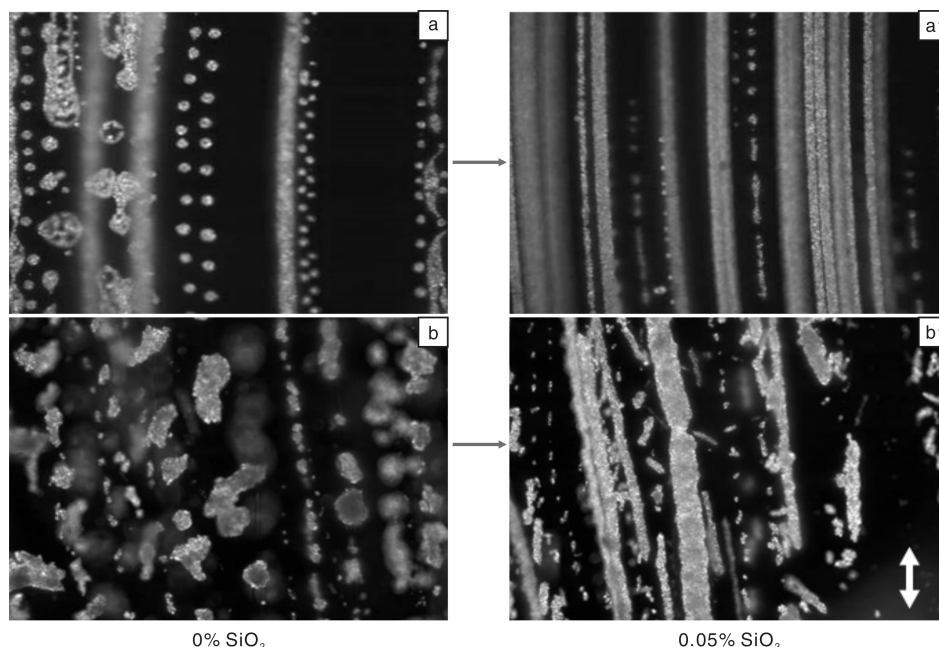


图 5 亲水性 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子对 PBT 熔体纤维在 PS 熔体中形态稳定性的影响: (a→a') 静态条件, (b→b') 流场条件

Fig. 5 Influence of hydrophilic SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the shape stability of PBT fibrils in PS melt: (a→a') at quiescent condition; (b→b') under shear flow condition

## 2.3 存在问题及值得进一步关注的研究方向

### 2.3.1 无机粒子细节特性对形态贡献的区分

在现有的研究中,无机粒子外形的非对称性(例如椭球状、棒状、片层状等)以及无机粒子表面性质在不同部位的差异等细节很少被涉及。在小分子流体中,非对称的粒子在流场下更易进行取向和旋转,迁徙及扩散

速率更低<sup>[40]</sup>,可对其在流体中的空间分布及自组装、流体本体/界面流变性质及微观结构产生显著影响<sup>[41]</sup>。Marmua 课题组<sup>[42]</sup>发现,无机粒子在高分子共混物两相间的传递及在界面处的稳定性均与其长径比有关(图 6)<sup>[42]</sup>。但是,他们在研究中采用了不同类型的粒子,很难区分观察到形态变化究竟是无机粒子形状、尺

寸还是其表面特性带来的贡献。而具有表面性质各向异性的两亲性 Janus 粒子<sup>[43]</sup> (例如一端亲水而另一端亲油的粒子)也被发现可以作为低粘度水油体系一种非常有效的乳化剂。但是,表面性质各向异性的 Janus 粒子,应用于多组分高分子材料中的研究也相对较少。

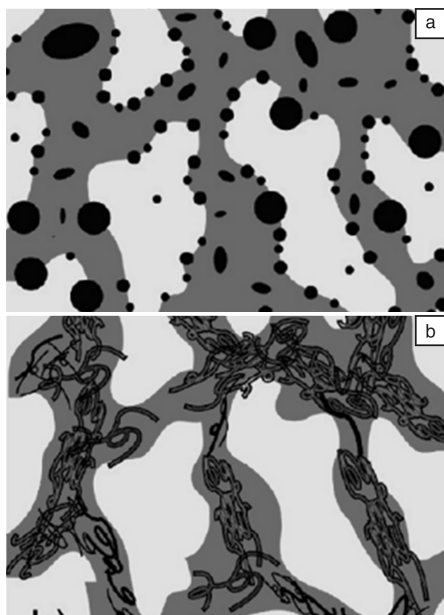


图6 固体粒子在共混物中的选择性分布:(a)低长径比粒子,(b)高长径比粒子<sup>[42]</sup>

Fig. 6 Selective distribution of solid particles in polymer blends: (a) particles with low aspect ratio and (b) particles with high aspect ratio<sup>[42]</sup>

总的来说,从微观层面上理解粒子的各向异性,理解其在决定粘弹性的多组分高分子体系的结构形成及稳定性中的重要作用,目前尚缺乏系统的研究和深入的认识,需要进一步通过构建模型体系和开展系统性的模拟工作<sup>[25, 44-46]</sup>。

### 2.3.2 无机粒子对拉伸流场下结构形成的影响

目前的研究大部分集中于考虑含粒子的多组分体系,在剪切流场下的结构形成及演化规律。但是,发泡过程、薄膜吹塑、纺丝甚至常见的挤出过程,都要涉及到拉伸流动。多组分材料在拉伸流场下相比在单纯的剪切流动下,能够获得更好混合和分散效果<sup>[5]</sup>。目前,相关研究主要集中于低粘度的水-油体系<sup>[47]</sup>。随着粒子稳定多组分高分子材料应用领域的不断扩大,相关研究的开展势在必行。

### 2.3.3 含无机粒子的反应性多组分体系的结构控制

利用无机粒子实现一些工程树脂和生物聚酯多组分材料的增强和增韧来缓解高分子材料在资源与环境上的压力十分重要。在聚酯和聚酰胺的共混物中,高分子链

上的酯基和酰胺基等官能团,往往使得组分间可以在加工条件下进行酯交换、酯-酰胺交换等化学反应,在体系中原位形成嵌段或者接枝共聚物,从而对体系的相容性、相结构和力学性能产生影响。无机粒子对反应性聚酯和聚酰胺共混物的影响,目前仅有少数研究有所涉及<sup>[48-50]</sup>。一些实验结果表明,无机粒子可以通过与高分子官能团反应<sup>[48]</sup>或降低两相分子链接触几率<sup>[49]</sup>来抑制体系中的酯交换反应。这些结果暗示,无机粒子可以作为一种潜在的酯交换抑制剂,来避免化学反应过度导致材料分子量降低和力学性能劣化。但是 Wu 等<sup>[51]</sup>发现,位于两相界面处的碳纳米管粒子,可以催化甚至参与到聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丙二酯(PC/PTT)共混物的酯交换过程。因此,无机粒子的引入会使得聚酯和聚酰胺的共混物的结构与性能变化变得较为复杂,需要进一步研究。

### 2.3.4 模型体系的在线研究

目前关于粒子稳定多组分高分子体系形态的研究,多集中于借助光学显微镜、扫描电镜、透射电镜等技术进行黑箱式的离线分析,对流场下无机粒子如何影响多相结构的形成机理及演变动力学缺乏直观的认识和证据<sup>[1]</sup>。更为重要的是,不少粒子稳定形态的机理,是从水-油体系中借鉴而来的,没有考虑到高分子熔体明显的粘弹特性。因此,非常有必要利用可对分散相微观动力学过程甚至粒子聚集过程,进行实时跟踪的光学-剪切可视化系统、动态流变及荧光共聚焦显微镜等在线表征手段,同时构建模型化的实验体系,来研究粒子对粘弹性的多组分材料相区在流场下的微观结构演化动力学过程的影响。

## 3 含无机粒子的多组分高分子材料的应用

含无机粒子的多组分高分子材料,除了在实现通用材料高力学性能方面具有较好的应用以外,还可以因粒子自身的电学、热学等物理特性和相形态控制作用,在许多功能材料的制备领域具有广泛发展前景。

### 3.1 导电/导热材料

目前研究较多的一类含粒子的多组分功能材料是导电材料,其在抗静电、电磁屏蔽、微波、气/液敏、传感等领域具有广泛的应用前景。通过形态控制使炭黑、碳纳米管等导电粒子,分布于多组分材料的一相中(形成双重逾渗结构<sup>[52]</sup>)或两相界面处<sup>[53-54]</sup>,在较低的粒子含量下就可以形成导电通路,得到具有优异加工及导电性能的复合型导电高分子材料。通过熔体拉伸<sup>[55-56]</sup>或者剪切<sup>[57]</sup>,这类材料的导电特性还可实现各向异性。最近类似的思想也被用于导热材料的制备<sup>[58]</sup>。

### 3.2 能源材料

基于高分子的相变材料(PCM)可以通过相变从环境中吸收或释放热量,实现能量储存和释放等,起到能量/温度调节功能,同时还具有较好的形状稳定性。Cai 等<sup>[59]</sup>发现 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子可以细化 PET/月桂酸电纺纤维的直径,改变储能相的结晶温度,提高体系的储能特性。Mhike 等<sup>[60]</sup>发现膨胀石墨可以提高聚乙烯(PE)/固体石蜡储能材料的导热性,进一步提高热能传递效率,同时实现储能材料在力学性能和热稳定性上的增强。

### 3.3 形状记忆材料

形状记忆高分子材料,能够感知并响应环境刺激,实现对其力学参数和外形的调整,具有形变量大、成本低等优点。无机粒子可以对多组分形状记忆高分子材料的固定相和可逆相结构及功能实现调控。Le 等<sup>[61]</sup>将炭黑粒子加入到三元乙丙橡胶 EPDM 和乙烯-辛烯共聚物 EOC 的共混物中,通过控制 EPDM 的交联,实现了炭黑在 EOC 基体中的选择性分布,制得的材料在通电后可以通过粒子在材料内部中的发热,实现高达 95% 的形状回复。

### 3.4 生物材料

利用无机粒子,还可以对基于聚乳酸 PLA、聚己内酯 PCL 等生物可降解聚酯的共混材料的形态及力学性能进行调控,从而制备组织工程用的多孔支架材料。Zhang 等<sup>[62]</sup>将羟基磷灰石 HA 粒子,加入到聚乳酸-羟基乙酸共聚物 PLGA/PS 共混物中,成功制备了高 HA 含量和高力学强度的 PLGA 多孔支架。我们<sup>[63]</sup>将亲水性 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子引入到聚乳酸 PLA/PS 共混体系之中,降低了形成多孔结构所需的 PLA 含量,并实现了对多孔结构的尺寸调控。

## 4 结 语

目前,在多组分高分子材料中,引入各种形式的无机粒子,已成为一种制备低成本、高性能和功能材料的有效途径。虽然大量的理论和实验研究,使得无机粒子在控制多组分高分子材料结构形成方面的重要作用获得了广泛的共识,但是在粒子稳定多组分高分子材料的微观机理等方面,依然存在一系列基础科学问题有待解决。下一步值得关注的研究方向包括:①通过模型实验的设计和在线表征技术,研究不同特性的无机粒子在粘弹性多组分体系中的扩散、迁徙及选择性分布行为,考察这类体系在流场下的形态演变的动力学过程及流变行为,认识无机粒子的细节特性在多相结构形成及稳定性中相对贡献的区分;②将现有工作扩展至不同流场类型和反应性多组分高分子材料

中;③在导电材料、生物材料等领域继续开展应用基础研究,同时扩展这类材料在更多功能材料制备领域中的应用。并通过上述工作的开展,为制备具有预想微观结构及宏观性能的新型复合材料,提供可靠的理论指导和实验依据。

## 参考文献 References

- [1] Fenouillot F, Cassagnau P, Majeste J C. Uneven Distribution of Nanoparticles in Immiscible Fluids: Morphology Development in Polymer Blends[J]. *Polymer*, 2009, 50(6): 1 333 - 1 350.
- [2] Filippone G, Romeo G, Acierno D. Role of Interface Rheology in Altering the Onset of Co-Continuity in Nanoparticle-Filled Polymer Blends [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, 296(7): 658 - 665.
- [3] Chen J, Shi Y Y, Yang J H, et al. Improving Interfacial Adhesion between Immiscible Polymers by Carbon Nanotubes [J]. *Polymer*, 2012, 54: 464 - 471.
- [4] Liu L, Wang Y, Li Y L, et al. Improved Fracture Toughness of Immiscible Polypropylene/Ethylene-Co-Vinyl Acetate Blends with Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. *Polymer*, 2009, 50(14): 3 072 - 3 078.
- [5] Tucker C L, Moldenaers P. Microstructural Evolution in Polymer Blends[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2002, 34: 177 - 210.
- [6] Lipatov Y S. Polymer Blends and Interpenetrating Polymer Networks at the Interface with Solids[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(9): 1 721 - 1 801.
- [7] Huang Y J, Jiang S J, Li G X, et al. Effect of Fillers on the Phase Stability of Binary Polymer Blends; a Dynamic Shear Rheology Study [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(19): 5 117 - 5 124.
- [8] Du M, Wu Q, Zuo M, et al. Filler Effects on the Phase Separation Behavior of Poly (Methyl Methacrylate)/Poly (Styrene-Coacrylonitrile) Binary Polymer Blends [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(9): 2 721 - 2 729.
- [9] Huang C W, Gao J P, Yu W, et al. Phase Separation of Poly (Methyl Methacrylate)/Poly (Styrene-Coacrylonitrile) Blends with Controlled Distribution of Silica Nanoparticles [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(20): 8 420 - 8 429.
- [10] Gao J P, Huang C W, Wang N, et al. Phase Separation of Poly (Methyl Methacrylate)/Poly (Styrene-Coacrylonitrile) Blends in the Presence of Silica Nanoparticles [J]. *Polymer*, 2012, 53(8): 1 772 - 1 782.
- [11] Xia T, Huang Y J, Peng X J, et al. Morphological Transition Induced by Nanoparticles in Dynamically Asymmetric PS/PVME Blends [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, 211(20): 2 240 - 2 247.
- [12] Ginzburg V V. Influence of Nanoparticles on Miscibility of Poly-

- mer Blends. a Simple Theory[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2 362–2 367.
- [13] Li Nan (李楠), Huang Yajiang (黄亚江), Xia Tian (夏天), *et al.* 振荡剪切流场下 PS/PVME/SiO<sub>2</sub> 复合物的相行为[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2013, 34(12): 2 896–2 902.
- [14] Yurekli K, Karim A, Amis EJ, *et al.* Influence of Layered Silicates on the Phase-Separated Morphology of PS-PVME Blends[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(19): 7 256–7 267.
- [15] Li L, 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.
- [16] Yan L T, Xie X M. Computational Modeling and Simulation of Nanoparticle Self-Assembly in Polymeric Systems: Structures, Properties and External Field Effects[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(2): 369–405.
- [17] Peng G, Qiu F, Ginzburg V V, *et al.* Forming Supramolecular Networks from Nanoscale Rods in Binary, Phase-Separating Mixtures[J]. *Science*, 2000, 288(5472): 1 802–1 804.
- [18] Huang Y J, Wang R, Sun Y J, *et al.* Simulation on the Phase Behavior of Binary Blends Contacted with External Surfaces under Two-Step Quench Conditions[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(6): 1 173–1 181.
- [19] Xia T, Huang Y J, Jiang X L, *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.
- [20] Pickering S U. CXCVI. Emulsions[J]. *J Chem Soc Trans*, 1907, 91: 2 001–2 021.
- [21] Hunter T N, Pugh R J, Franks G V, *et al.* The Role of Particles in Stabilising Foams and Emulsions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 137(2): 57–81.
- [22] Herzig E M, White K A, Schofield A B, *et al.* Bicontinuous Emulsions Stabilized Solely by Colloidal Particles[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(12): 966–971.
- [23] Hong J S, Namkung H, Ahn K H, *et al.* The Role of Organically Modified Layered Silicate in the Breakup and Coalescence of Droplets in PBT/PE Blends[J]. *Polymer*, 2006, 47(11): 3 967–3 975.
- [24] Hong J S, Kim Y K, Ahn K H, *et al.* Interfacial Tension Reduction in PBT/PE/Clay Nanocomposite[J]. *Rheologica Acta*, 2007, 46(4): 469–478.
- [25] Vandebriel S, Vermant J, Moldenaers P. Efficiently Suppressing Coalescence in Polymer Blends Using Nanoparticles: Role of Interfacial Rheology[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(14): 3 353–3 362.
- [26] Thareja P, Velankar S. Particle-Induced Bridging in Immiscible Polymer Blends[J]. *Rheologica Acta*, 2007, 46(3): 405–412.
- [27] Tong W, Huang Y J, Liu C L, *et al.* The Morphology of Immiscible PDMS/PIB Blends Filled with Silica Nanoparticles under Shear Flow[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2010, 288: 753–760.
- [28] Liu Chenglei (刘成蕾), Tong Wei (佟伟), Huang Yajiang (黄亚江), *et al.* 纳米 SiO<sub>2</sub> 对 PDMS/PIB 不相容共混物在低剪切速率下凝聚行为的影响[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, 12: 1 219–1 225.
- [29] He Y S, Huang Y J, Li Q, *et al.* Morphological Hysteresis in Immiscible PIB/PDMS Blends Filled with Fumed Silica Nanoparticles[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(11): 997–1 004.
- [30] Li Q, Huang Y J, Xi S T, *et al.* Double Emulsions of Immiscible Polymer Blends Stabilized by Interfacially Active Nanoparticles[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(11): 4 373–4 382.
- [31] Peng Xiaojuan (彭小娟), Huang Yajiang (黄亚江), He Yusong (何郁嵩), *et al.* SiO<sub>2</sub> 纳米粒子对受限流场下 PIB/PDMS 共混物相形态的影响[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2011, 32(12): 2 896–2 901.
- [32] Kong M Q, Huang Y J, Chen G L, *et al.* Retarded Relaxation and Breakup of Deformed PA6 Droplets Filled with Nanosilica in PS Matrix During Annealing[J]. *Polymer*, 2011, 52: 5 231–5 236.
- [33] Kong Miqiu (孔米秋), Huang Yajiang (黄亚江), Liu Wenjuan (刘文娟), *et al.* SiO<sub>2</sub> 纳米粒子对 PMMA/PS 共混物连续相结构退火粗化过程的影响[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, 8: 1 048–1 052.
- [34] Liu Wenjuan (刘文娟), Huang Yajiang (黄亚江), Wu Dongsheng (吴冬生), *et al.* 纳米 SiO<sub>2</sub> 填充 PMMA/PS 复合物连续范围的研究[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, 6: 553–559.
- [35] Binks B P, Lumsdon S O. Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica[J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2 539–2 547.
- [36] Sumita M, Sakata K, Asai S, *et al.* Dispersion of Fillers and the Electrical Conductivity of Polymer Blends Filled with Carbon Black[J]. *Polymer Bulletin*, 1991, 25(2): 265–271.
- [37] Thareja P, Moritz K, Velankar S. Interfacially Active Particles in Droplet/Matrix Blends of Model Immiscible Homopolymers: Particles Can Increase or Decrease Drop Size[J]. *Rheologica Acta*, 2010, 49(3): 285–298.
- [38] Mei Y, Huang Y J, Yang Q, *et al.* Improved Shape Stability of Nanosilica-Filled PBT Fibrils in PS Matrix: Effects of Accelerated Crystallization and Enhanced Viscoelasticity[J]. *Polymer*, 2012, 53(23): 5 413–5 422.
- [39] Li P, Huang Y J, Kong M Q, *et al.* Fractionated Crystallization and Morphology of PP/PS Blends in the Presence of Silica Nano-

- particles with Different Surface Chemistries [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291(7): 1 693 – 1 704.
- [40] Yunker P J, Still T, Lohr M A, *et al.* Suppression of the Coffee-Ring Effect by Shape-Dependent Capillary Interactions[J]. *Nature*, 2011, 476(7360): 308 – 311.
- [41] Kalashnikova I, Bizot H, Bertoncini P, *et al.* Cellulosic Nanorods of Various Aspect Ratios for Oil in Water Pickering Emulsions[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(3): 952 – 959.
- [42] Gödel A, Marmur A, Kasaliwal G R, *et al.* Shape-Dependent Localization of Carbon Nanotubes and Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend during Melt Mixing[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(15): 6 094 – 6 102.
- [43] Hu J, Zhou S, Sun Y, *et al.* Fabrication, Properties and Applications of Janus Particles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(11): 4 356 – 4 378.
- [44] Nagarkar S, Velankar S S. Rheology and Morphology of Model Immiscible Polymer Blends with Monodisperse Spherical Particles at the Interface[J]. *Journal of Rheology*, 2013, 57: 901.
- [45] Li W, Dong B, Yan L – T. Janus Nanorods in Shearing-to-Relaxing Polymer Blends[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(18): 7 465 – 7 476.
- [46] Huang M, Guo H. The Intriguing Ordering and Compatibilizing Performance of Janus Nanoparticles with Various Shapes and Different Dividing Surface Designs in Immiscible Polymer Blends[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(30): 7 356 – 7 368.
- [47] Mulligan M K, Rothstein J P. Deformation and Breakup of Micro-and Nano-Particle Stabilized Droplets in Microfluidic Extensional Flows[J]. *Langmuir*, 2011, 27(16): 9 760 – 9 768.
- [48] Wang F, Meng X F, Xu X F, *et al.* Inhibited Transesterification of PET/PBT Blends Filled with Silica Nanoparticles During Melt Processing[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(8): 1 397 – 1 404.
- [49] Wu L, Chen P, Zhang J, *et al.* Inhibited Transesterification and Enhanced Fibrillation of TLCP by Nano-SiO<sub>2</sub> in Polycarbonate Matrix[J]. *Polymer*, 2006, 47(1): 448 – 456.
- [50] Cheng M H, Balazs A C, Yeung C, *et al.* Modeling Reactive Compatibilization of a Binary Blend with Interacting Particles[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(19): 9 044 – 9 052.
- [51] Wu D, Sun Y, Lin D, *et al.* Selective Localization Behavior of Carbon Nanotubes; Effect on Transesterification of Immiscible Polyester Blends[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011, 212(15): 1 700 – 1 709.
- [52] Zhang M Q, Yu G, Zeng H M, *et al.* Two-Step Percolation in Polymer Blends Filled with Carbon Black[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(19): 6 724 – 6 726.
- [53] Dai K, Xu X, Li Z. Electrically Conductive Carbon Black (CB) Filled in Situ Microfibrillar Poly (Ethylene Terephthalate) (PET)/Polyethylene (PE) Composite with a Selective CB Distribution[J]. *Polymer*, 2007, 48(3): 849 – 859.
- [54] Song Y, Xu C, Zheng Q. Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Compatibilized Carbon Black/Polypropylene/Polystyrene Composites with Tunable Morphology, Electrical Conduction and Rheological Stabilities [J]. *Soft Matter*, 2014, DOI: 10. 1039/C3SM52856A.
- [55] Gao J F, Yan D X, Yuan B, *et al.* Large-Scale Fabrication and Electrical Properties of an Anisotropic Conductive Polymer Composite Utilizing Preferable Location of Carbon Nanotubes in a Polymer Blend[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(13): 1 973 – 1 979.
- [56] Gao X, Zhang S, Mai F, *et al.* Preparation of High Performance Conductive Polymer Fibres from Double Percolated Structure[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(17): 6 401 – 6 408.
- [57] Huang J, Zhu Y, Jiang W, *et al.* Parallel Carbon Nanotube Stripes in Polymer Thin Film with Remarkable Conductive Anisotropy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, DOI: 10. 1021/am 404758d.
- [58] Cao J P, Zhao X, Zhao J, *et al.* Improved Thermal Conductivity and Flame Retardancy in PS/PVDF Blends by Controlling Selective Localization and Surface Modification of SiC Nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6 915 – 6 924.
- [59] Cai Y, Ke H, Dong J, *et al.* Effects of Nano-SiO<sub>2</sub> on Morphology, Thermal Energy Storage, Thermal Stability, and Combustion Properties of Electrospun Lauric Acid/PET Ultrafine Composite Fibers as Form-Stable Phase Change Materials[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(6): 2 106 – 2 112.
- [60] Mhike W, Focke W W, Mofokeng J, *et al.* Thermally Conductive Phase-Change Materials for Energy Storage Based on Low-Density Polyethylene, Soft Fischer-Tropsch Wax and Graphite [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 527: 75 – 82.
- [61] Le H, Schoss M, Ilisch S, *et al.* CB Filled EOC/EPDM Blends as a Shape-Memory Material; Manufacturing, Morphology and Properties[J]. *Polymer*, 2011, 52(25): 5 858 – 5 866.
- [62] Wei Z, Donggang Y, Qingwei Z, *et al.* Fabrication of Interconnected Microporous Biomaterials with High Hydroxyapatite Nanoparticle Loading[J]. *Biofabrication*, 2010, 2(3): 035 006.
- [63] Zhang M, Huang Y J, Kong M Q, *et al.* Morphology and Rheology of Poly (L-lactide)/Polystyrene Blends Filled with Silica Nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(3): 1 339 – 1 347.