

# 反相微乳液模板原位聚合制备纳米 氯化银/聚甲基丙烯酸甲酯及其结构表征

奚 强<sup>a\*</sup>, 赵春芳<sup>a</sup>, 李 蕾<sup>a</sup>, 李 亮<sup>a</sup>, 赵 雷<sup>b</sup>, 程时远<sup>b</sup>

( a. 武汉化工学院制药系, 武汉 430074; b. 湖北大学化学与材料学院, 武汉 430063 )

**摘 要:** 用甲基丙烯酸甲酯(MMA)作油相,反相胶束微乳液作为模板,制备了纳米氯化银(AgCl)粒子,再进行原位聚合制备了纳米氯化银/聚甲基丙烯酸甲酯(AgCl/PMMA)复合材料.透射电镜(TEM)分析表明,纳米 AgCl 的尺寸为 20~80 nm.扫描电镜(SEM)测试表明纳米 AgCl 粒子均匀地存在于 PMMA 基材中.红外分析证明,胶束中水和表面活性剂 AOT 的羧基在 MMA 聚合后微观环境发生变化,纳米粒子同聚合物之间有吸附行为.动态力学(DMTA)分析复合材料,发现纳米 AgCl 粒子与聚合物之间存在强烈相互作用,形成了中间相层(interphase layer),改变了聚合物的动态力学性能.

**关键词:** 甲基丙烯酸甲酯;纳米 AgCl;微乳液;原位聚合;纳米复合材料

中图分类号:O641 文献标识码:A

## Reverse Microemulsion Template Polymerization in Site and Structure Characterization of Nano-AgCl/PMMA Composites

Xi Qiang<sup>a\*</sup>, Zhao Chunfang<sup>a</sup>, Li Lei<sup>a</sup>, Li Liang<sup>a</sup>, Zhao Lei<sup>b</sup>, Cheng Shiyuan<sup>b</sup>

( a. Department of Pharmacy, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074;

b. College of Chemical and Material, Hubei University, Wuhan 430063 )

**Abstract** The AgCl/PMMA nano-composite was prepared by polymerization of MMA in site through reverse microemulsion as template, in which the methyl methacrylate(MMA) was designated as oily phase instead of non-reactive functional group solvents. The advantage of this method is that nanocomposite are prepared without the process of modification of nano-particles with organic substances and dispersing them in the matrix. TEM shows that the particle size of nano-AgCl is 20~80 nm, and the scanning electron microscope(SEM) shows that nano-AgCl is dispersed in the PMMA. FTIR spectrum reveals that the micro-environment of H<sub>2</sub>O and carboxyl group has changed after the polymerization of MMA, which indicates that the interaction of nano-particle with polymer exists. DMTA spectrum results show that there is strong interaction of nano-particles with polymer chains, which restricts the mobility of polymer chains and forms an interphase layer. Ripening process affects the interaction of polymer with nano-particles. At the higher temperature ripening process, the interphase layer is overlapped and forms a continuous phase. DMTA reveals that the aqueous phase layer around the nano-particles does not apparently affect the interaction of polymer with the nano-particles and the nano-particles acts as a cross-linker in the nanocomposite.

**Key words** Methyl methacrylate, Nano-AgCl, Reversed microemulsion, Polymerization in site, nano-composite

## 1 引 言

无机粒子可以改变聚合物的性质<sup>[1]</sup>, 纳米级填充粒子由于尺寸小, 表面未配对原子多, 与聚合物之间相互作用能力强, 因而会改变聚合物的某些物理与化学性质, 受到人们的广泛关注<sup>[2-4]</sup>. 制备无机纳米粒子/聚合物复合材料的方法很多, 如溶胶-凝胶法<sup>[5]</sup>、插层聚合<sup>[6]</sup>、原位聚合<sup>[7]</sup>等. 用原位分散聚合制备无机纳米/聚合物复合材料是一种较新颖的方法<sup>[7]</sup>, 该法是将纳米粒子在聚合物前驱体中进行有效的分散, 再进行聚合, 类似于这些前驱体的本体聚合. 无机纳米粒子在聚合物前驱体中分散前, 必须进行有机物改性, 以改善无机纳米粒子在前驱体中的分散性和与前驱体的相容性. 采用改性的有机物有小分子的有机酸<sup>[7]</sup>、表面活性剂<sup>[8]</sup>或两亲高分子<sup>[9]</sup>等. 由于无机纳米粒子的表面积大, 容易团聚, 进行有机物表面处理和在前驱体中分散, 都会带来团聚、分散不均匀的现象, 因此, 探讨纳米粒子在聚合物前驱体中的分散, 成为原位聚合制备无机纳米粒子/聚合物复合材料的关键问题之一<sup>[10,11]</sup>.

油包水(W/O)微乳液中反相胶束中的“水池”(water pool)或称液滴(droplet)为纳米空间, 以此空间为反应场可以合成 1~100 nm 的微粒, 称其为反相胶束微反应器(reverse micelle microreactor)<sup>[12]</sup>. 由于微乳液是热力学稳定体系, 在一定条件下胶束具有保持稳定小尺寸的特性, 即使破裂也能重新组合, 类似于生物细胞的一些功能如自组装性、自复制性, 因此, 又将其称为智能微反应器<sup>[13]</sup>. 随着纳米材料科学的兴起, 人们对这种微反应器及其制备纳米材料的研究日益重视<sup>[14-16]</sup>. 本工作设计以 MMA 为油相制备微乳液, 依靠表面活性剂自组装形成的微反应器作为模板制备纳米 AgCl. 纳米粒子均匀分散于 MMA 油相中, 形成热力学稳定体系, 无需对无机纳米粒子进行有机物的改性和在前驱中再分散, 直接进行本体原位聚合, 简化了制备程序, 制得纳米 AgCl/PMMA 复合材料, 并用 IR 和 DMTA 分析了聚合物与纳米 AgCl 之间的相互作用. 目前, 未见用此方法制备无机纳米粒子/聚合物的报道.

## 2 实 验

### 2.1 纳米 AgCl/PMMA 复合材料的制备

取 0.375 g 的 AOT, 加入到 5 mL 的 MMA 中, 磁力搅拌至溶解, 滴入一定量的 0.5 mol/L NaCl, 超声

波振荡 30 min 以上, 得微乳液(E1); 同样方法制得等体积、浓度为 0.48 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 微乳液(E2); 混合 E1 和 E2, 充分搅拌, 制得纳米 AgCl 的微乳液.

在制得的纳米 AgCl 的微乳液中, 加入引发剂偶氮二异丁腈(AIBN), 搅拌, 通入氮气保护, 升温到 50℃ 聚合至反应物粘度较高, 停止搅拌, 倒入氮气保护的模板中, 逐步升温到 80℃ 熟化 1 周直至反应完全(此方法叫低温熟化); 或升温到 100℃ 熟化 2 天直到反应完全(此方法叫高温熟化), 得纳米 AgCl/PMMA 复合材料.

在上述步骤中, 用等重量的 0.5 mol/L NaCl 溶液代替 AgNO<sub>3</sub> 溶液, 聚合可制得 NaCl 的水溶液反相胶束与 PMMA 的复合材料.

### 2.2 测试方法

将制得的纳米 AgCl 滴到铜网上, 用 JEM-100CX II 型透射电镜(TEM)观测微粒形态. 将制得的纳米 AgCl/PMMA 复合材料撕开, 将其喷金, 用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察断面的微观结构形态. 将微乳液置于氟化钡池中, 用 Nicolet 420 型红外光谱仪进行分析. 将纳米 AgCl/PMMA 复合材料聚合制成薄膜, 进行红外光谱仪分析. 用英国 Rheometric Scientific MKIII 型动态机械分析仪对材料进行动态力学分析(DMTA), 2℃/min, 频率 5 Hz, 温度范围 25~200℃.

## 3 结果与讨论

### 3.1 TEM 和 SEM 分析

图 1 是以 MMA 作油相, 将 AgNO<sub>3</sub> 和 NaCl 的微乳液混合制备纳米 AgCl 粒子的微乳粒, 用 TEM 观察到的纳米 AgCl 粒子的形貌, 由图可知, 纳米 AgCl 粒子尺寸为 20~80 nm.

将纳米 AgCl/PMMA 复合材料进行 SEM 分析, 其照片如图 2 所示. 由图 2 可知, 在 PMMA 基材中, 存在着球形粒子, 它均匀地分散于 PMMA 中, 但粒径普遍大于图 1 中纳米 AgCl 粒子的粒径. 这是因为图 1 中所观察到的是纳米 AgCl 反相微乳液状态滴在铜网中, 微反应器中的水被抽真空抽走后, 纳米 AgCl 表面包裹 AOT 表面活性剂的形态. 而在纳米 AgCl/PMMA 复合材料中, 观察到的是微反应器形态, 在球形粒子中, 表层是表面活性剂, 内层有水相, 水相中含有纳米 AgCl 粒子及溶解的氯化钠. 观察到的球形直径大于常态时微反应器的直径, 可能是聚合前的单体/表面活性剂界面能被聚合后聚合物/表

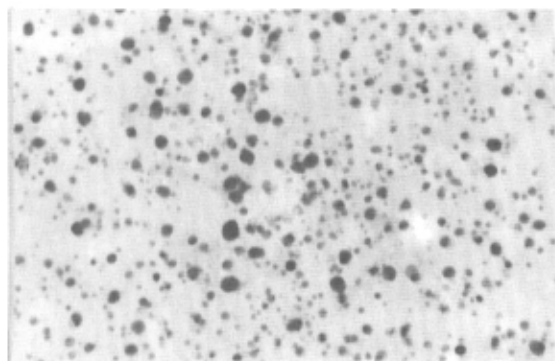
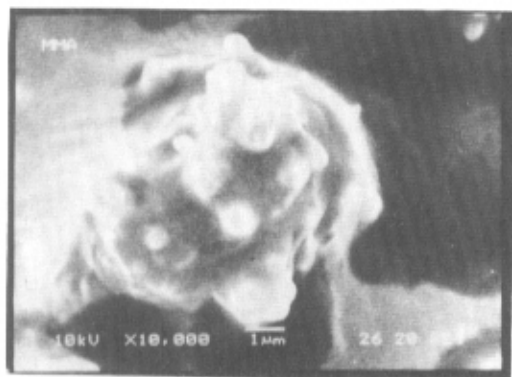
图1 纳米 AgCl 的 TEM 电镜照片(  $\times 5 \times 10^5$  )Fig. 1 TEM photograph of nano-AgCl particles(  $\times 5 \times 10^5$  )

图2 AgCl/PMMA 的 SEM 电镜照片

Fig. 2 SEM photograph of AgCl/PMMA

面活性剂界面能所取代,界面能改变而引起的<sup>[17]</sup>.

### 3.2 红外分析

图3为 AgCl/AOT/MMA 的红外光谱图(水/AOT 摩尔比为 12).  $3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  的谱带对应于反相胶束中水-OH 伸缩振动.  $3103 \sim 2874 \text{ cm}^{-1}$  的谱带对应于  $-\text{CH}_2$  的伸缩和扭曲振动;  $1638 \text{ cm}^{-1}$  为 MMA 的双键吸收峰;  $1724.6 \text{ cm}^{-1}$  为羰基吸收峰. 水在反相胶束中,以两种类型存在:①“结合水”:处于水/AOT 界面同 AOT 极性部分相互作用的水;②“本体水”:在水相中心的水.  $3548.7 \text{ cm}^{-1}$  是结合水<sup>[18]</sup>,因为水同表面活性剂的极性头相互作用,打断了本体水的三维氢键网络结构.  $3440.3 \text{ cm}^{-1}$  被认为是本体水的吸收峰,本系统的本体水可认为在水相/AOT 界面与纳米粒子之间. 图4为纳米 AgCl/AOT/PMMA 红外光谱图(组成同图3),由图4可见,水的吸收峰变宽并且在  $3626.1 \text{ cm}^{-1}$  出现新的吸收峰.  $3438.1 \text{ cm}^{-1}$  可认为是本体水的吸收峰;  $3549.5 \text{ cm}^{-1}$  可认为是结合水的吸收峰,新的吸收峰  $3626.1 \text{ cm}^{-1}$ ,一般认为是无三维氢键网络的

单分子水或被基质分离隔开的双分子水<sup>[19]</sup>,在这里可认为是水被疏水性有机链隔开,无法形成本体水那样的三维氢键网络.为进一步确认水的伸缩振动峰的变化,将图4的纳米 AgCl/AOT/PMMA 的水在  $3200 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$  进行傅里叶退卷积处理,得到图5.图5中出现了5个吸收峰.  $3630.3 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰被认为是单分子水,或疏水性有机物隔开的双分子水<sup>[20]</sup>,疏水性有机物可认为是表面活性剂 AOT 的亲油部分.  $3553.6 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰也是单分子水或被有机物隔开的双分子水,我们认为这里的有机物可能是疏水性 PMMA 链. MMA 单体聚合后,因为纳米 AgCl 的巨大表面积,使 PMMA 链穿过表面活性剂层,达到无机粒子表面产生吸附,在反相胶束中的水被这些聚合物链隔开,打断了原来水分子之间存在

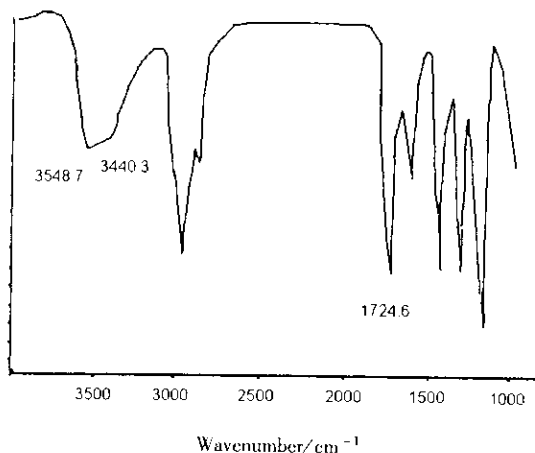


图3 纳米 AgCl/AOT/MMA 红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of AgCl/AOT/MMA

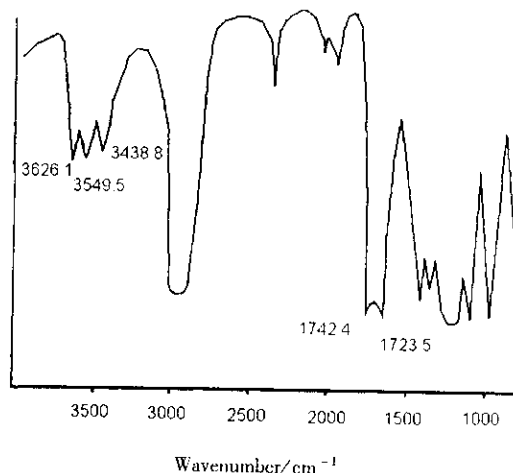


图4 纳米 AgCl/AOT/PMMA 红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of AgCl/AOT/PMMA

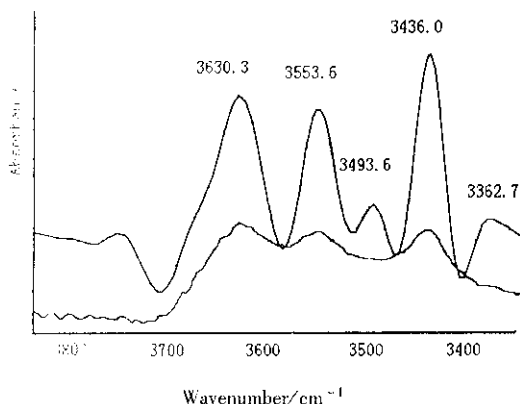


图5 纳米 AgCl/AOT/PMMA 的羟基伸缩振动峰的傅里叶退卷积谱

Fig. 5 The Fourier self-deconvolution spectrum of OH stretching band in nano-AgCl/AOT/PMMA

的三维氢键网络,形成了单分子或双分子水.  $3493.6 \text{ cm}^{-1}$  是同界面的结合水,  $3436.0 \text{ cm}^{-1}$  被认为是本体水;  $3362.7 \text{ cm}^{-1}$  是水相中因生成钠离子同水相互作用,削弱了本体水中的三维氢键作用形成的吸收峰<sup>[21]</sup>.

表面活性剂 AOT 是带有两个长碳氢链的琥珀酸酯的衍生物, AOT 在胶束中的构型有两种形式<sup>[22]</sup>,一种是邻位交叉构型( gauche configuration),分子中三个极性基团在界面指向极性区,即胶束中水相;另一种是反式构型( trans configuration),分子中一个羧基由极性区移动表面剂层中的碳氢区,即非极性区,见图 6. 红外光谱对羧基构型的变化非常敏感. 由图 3 可以知道,在 MMA 聚合前,羧基在  $1724.6 \text{ cm}^{-1}$  处有一窄的吸收峰,可认为是 MMA 分子中的羧基和 AOT 分子为邻位交叉构型的羧基峰;在 MMA 聚合后,图 4 中的羧基峰变为在  $1723.4 \sim 1742.4 \text{ cm}^{-1}$  的宽吸收峰.  $1742.4 \text{ cm}^{-1}$  可认为是 AOT 分子在胶束中,在界面层采取反式构型<sup>[23]</sup>的羧

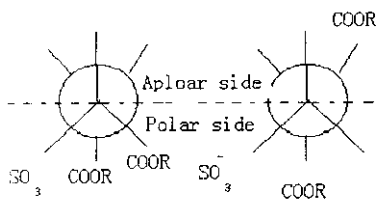


图6 AOT在极性/非极性界面上邻位交叉及反式立体构型的示意图

Fig. 6 Stereospecific position of the three polar groups with respect to the polar/apolar interface for gauche and trans figuration of AOT

基吸收峰. 因为在 MMA 聚合前,表面活性剂在界面采取‘楔型结构’(wedge shape)的邻位交叉构型, MMA 聚合后,表面活性剂与水相在反相胶束中界面处的有序排列被打乱,因为无机纳米粒子的吸附,使 PMMA 链穿过表面活性剂层与水相层,达到无机粒子表面,水相层的极性被非极性的高分子链降低, AOT 的羧基有可能部分采取反式构型,因此羧基的吸收峰变宽,并出现了 AOT 分子中羧基反式构型的  $1742.4 \text{ cm}^{-1}$  特征吸收峰.

$1638 \text{ cm}^{-1}$  碳-碳双键特征吸收峰在图 4 中消失,表明 MMA 聚合完全. 由反相胶束中水和 AOT 羧基吸收峰的变化可知, AgCl 纳米粒子与高聚物之间存在吸附作用.

### 3.3 动态力学分析

动态力学分析(DMTA)常用来表征高聚物与无机填充料之间的微观作用形态<sup>[24]</sup>. 图 7 中 a 和 b 分别表示储能模量  $E'$  和损耗因子  $\tan\delta$  与温度的关系曲线图. 由图 7b 曲线 1 可知, PMMA 的玻璃化温度  $T_g$  为  $135.58^\circ\text{C}$  (经淬火处理,以消除 PMMA 中的结晶),低温与高温熟化无区别. 曲线 2 是反相胶束/PMMA 系统,低温与高温熟化亦无区别,在此系统中,反相胶束中只有 NaCl 溶液的水相,无纳米粒子. 反相乳液系统含有大量的表面活性剂是其特征之一,因此,大量的 AOT 的存在,充当增塑剂,降低了 PMMA 的体积分数,使聚合物的玻璃化温度降低. 曲线 3 是纳米 AgCl/PMMA 系统,图 7b 中曲线形状符合典型的无机填料/PMMA 曲线特征<sup>[24]</sup>,第一个峰是聚合物基材的玻璃化温度<sup>[25]</sup>,  $T_g = 108.8^\circ\text{C}$ ,低于纯 PMMA,是因为部分表面活性剂溶于聚合物,充当增塑剂降低聚合物的体积分数所致. 第二个峰的温度为  $145.64^\circ\text{C}$ ,高于纯 PMMA 的玻璃化温度,它是聚合物与纳米 AgCl 相互作用,形成中间相层(interphase layer)<sup>[26]</sup>的玻璃化温度. 在该层,聚合物链条与无机纳米粒子相互作用,使其运动受限,因此,其玻璃化温度高于 PMMA 的玻璃化温度. 曲线 2、3 在组成上的不同,是因为在曲线 3 的聚合物中反相胶束的水相中存在无机纳米粒子,说明尽管纳米粒子周围存活着 NaCl 的水相溶液,但不会隔绝无机纳米 AgCl 粒子与高聚物之间的相互吸附作用,这与前面红外光谱对水相中的水和表面活性剂中羧基的分析结果是一致的;曲线 2、3 之间动态力学性能有极大的区别,说明纳米粒子和高聚物之间的相互作用很强. 因此,有理由认为纳米粒子周围的水相对这种

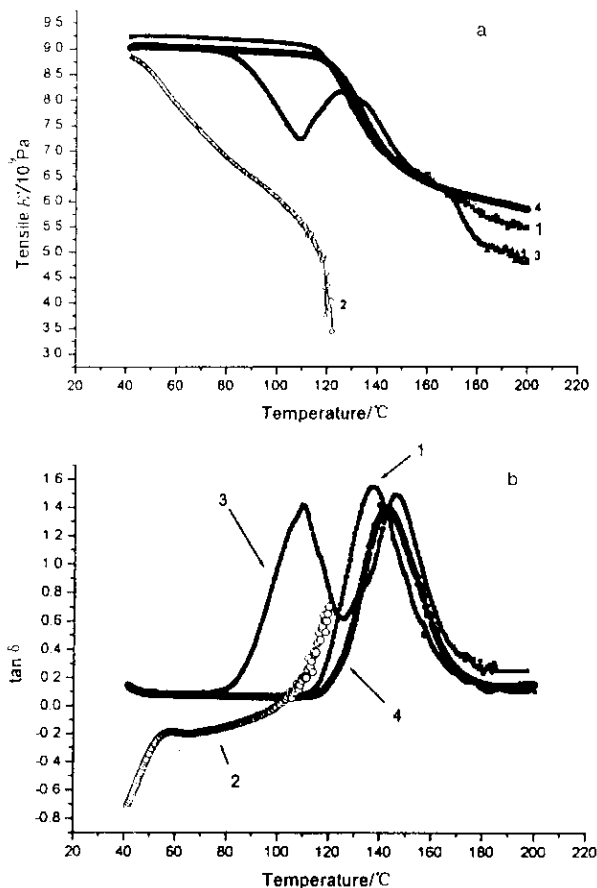


图 7 PMMA 及纳米 AgCl/PMMA 复合材料的动态力学模量  $E'$  (a) 及损耗因子  $\tan\delta$  (b) 与温度的关系图

1. PMMA ; 2. 反相胶束/PMMA ;
3. 纳米 AgCl/PMMA ( 0.5 mol/L AgCl ( AgCl 质量分数 : 0.1536% ) 低温熟化 ) ;
4. 纳米 AgCl/PMMA ( 0.5 mol/L AgCl ( AgCl 质量分数 : 0.1536% ) 高温熟化 ) .

Fig. 7 Dynamic tensile storage modulus  $E'$  ( a ) and loss factor  $\tan\delta$  ( b ) of the PMMA and composite as a function of temperature

1. PMMA. 2. Reverse-micelle/PMMA.
3. Nano-AgCl/PMMA ( 0.5 mol/L AgCl ( 0.1536% ) at low temperature ripening ).
4. Nano-AgCl/PMMA ( 0.5 mol/L AgCl ( 0.1536% ) at high temperature ripening ).

作用影响不大.无机填充粒子/聚合物的动态力学性能不仅与组成有关,而且与合成过程有关<sup>[25]</sup>.图 7 中曲线 4 是曲线 3 相同组成的聚合物在高温时熟化的动态力学曲线.由图 7b 中曲线 4 可以看出,由于高温熟化,使得纳米 AgCl 同聚合物之间作用增强,中间相层相互重叠扩大到整个聚合物基材形成连续相<sup>[26]</sup>整个高聚物链运动受限,产生一个玻璃化温度,  $T_g = 141.78^\circ\text{C}$ , 高于纯 PMMA 的玻璃化温度,而

纯 PMMA 经低温或高温两个不同的熟化过程,经淬火后,曲线 1 的形状没有发生变化.图 7a 中曲线 1 为纯 PMMA 的储能模量  $E'$  与温度的关系曲线,其模量在  $120^\circ\text{C}$  时开始下降,  $145^\circ\text{C}$  左右缓慢下降,符合一般高分子量聚合物的动态力学特征<sup>[27]</sup>.曲线 2 中,其模量在  $120^\circ\text{C}$  以前下降,然后急剧下降,显示反相胶束只起增塑剂的作用.曲线 3 在  $78^\circ\text{C}$  时缓慢下降,到  $108.88^\circ\text{C}$  (聚合物基材的玻璃化温度)开始上升,到  $124^\circ\text{C}$  时开始下降,在  $146^\circ\text{C}$  左右(中间相的玻璃化温度)与  $170^\circ\text{C}$  之间近似形成一个小平台,  $170^\circ\text{C}$  以后开始下降.曲线 4 在  $78^\circ\text{C}$  时缓慢下降,在  $141^\circ\text{C}$  左右(中间相的玻璃化温度)开始近似形成平台.在高温区形成平台,符合交联型聚合物的曲线特征<sup>[27]</sup>,因此,可认为聚合物与纳米 AgCl 相互作用,纳米粒子充当了类似交联剂的作用<sup>[28]</sup>.

## 4 结 论

本工作采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)作油相,用 AOT 作乳化剂,制备了无机 AgCl 纳米粒子,因为反相乳液是热力学稳定体系,所制得的 AgCl 纳米粒子,在 MMA 溶剂中,不需要其它物理或化学方法而均匀地分散,将 MMA 进行本体聚合,即可制得纳米 AgCl/PMMA 复合材料;TEM 和 SEM 观察了纳米 AgCl 粒子及其在聚合物中的形貌,纳米粒子均匀地分散于聚合物中.红外光谱证明,反相胶束内纳米粒子的水和表面活性剂 AOT 的羰基,在 MMA 聚合后,其微环境发生改变,显示出高聚物与无机粒子之间产生吸附.动态力学(DMTA)分析表明,纳米 AgCl/PMMA 复合材料中,纳米粒子与高聚物之间存在强的相互作用,使高分子链的运动受限,形成中间相层,显示纳米粒子周围的水相层对无机纳米粒子与聚合物之间吸附作用影响不大.合成路线也影响复合材料的动态力学性能,高温熟化使中间相层重叠形成连续相.DMTA 结果表明,无机纳米粒子起到类似于交联剂的作用.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Mark J E. *Polym. Eng. Sci.*, 1996, **36** : 2905
- [ 2 ] Cheng Bin (程彬), Zhu Yurui (朱玉瑞), Zhang Peiqiang (张培强), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13** : 359
- [ 3 ] Novak B M. *Adv. Mater.*, 1993, **5** : 839
- [ 4 ] You Lisha (尤丽莎), Fu Zhong (傅中), Wu Huaqiang

- ( 吴华强 ), Zhang Wenmin ( 张文敏 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 2001 , **14** : 474
- [ 5 ] Huang H , Orler B , Wilkes G L. *Macromolecules* , 1987 , **20** : 1322
- [ 6 ] Wang M , Pinnavia T. *J. Chem. Mater.* , 1994 , **6** : 468
- [ 7 ] Maurizio Avella , Maria Emanuela Errico , Ezio Martuscelli. *Nano Letter* , 2001 , **4** : 213
- [ 8 ] Feng Xiaoqiao ( 冯小桥 ). *Chin. Sci. Bull.* ( 中国科学通报 ) , 2001 , **46** : 1130
- [ 9 ] Fukuoka A , Ichikawa M , *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* , 2001 , **123** : 3373
- [ 10 ] Meixiang Wan , Jie Huang , Youqing Shen. *Synthetic Metals* , 1999 , **104** : 708
- [ 11 ] Zhongping Zhang , Lide Zhang , Shixing Wang , Wei Chen , Yong Lei. *Polymer* , 2001 , **42** : 8315
- [ 12 ] Wang C Y , Liu C Y , Wang Y. *J. Colloid and Interface Sci.* , 1998 , **197** : 126
- [ 13 ] Candau F , Leong Y S , Pouyet G , *et al.* *J. Colloid and Interface Sci.* , 1984 , **101** : 167
- [ 14 ] Gupta B , Singh H. *Polym. Plast. Technol. Eng.* , 1992 , **31** : 635
- [ 15 ] Larpent C , Bernard E , Richard J , *et al.* *Reactive Functional Polymers* , 1997 , **33** : 49
- [ 16 ] Kaplin D A , Qutubuddin S. *Synthetic Materials* , 1994 , **63** : 187
- [ 17 ] Fukuoka A , Ichikawa M , *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* , 2001 , **123** : 3373
- [ 18 ] Maitra A N. *J. Phys. Chem.* , 1998 , **88** : 5122
- [ 19 ] Tso T L , Lee E K C. *J. Phys. Chem.* , 1985 , **89** : 1612
- [ 20 ] Walrafen G E. In *Hydrogen Bonded Solvent Systems* , Taylor and Francis : London , 1968.
- [ 21 ] Ma Gang ( 马刚 ) , Wen Sifu ( 翁诗甫 ) , Wu Jingguang ( 吴瑾光 ). *Spectroscopy and Spectral Analysis* ( 光谱学与光谱分析 ) , 1999 , **19** : 168
- [ 22 ] Maitra A N. *Surfactant in Solution* , Plenum Press : New York , 1998.
- [ 23 ] David J , Brian P. *J. Colloid and Interface Sci.* , 1992 , **152** : 465
- [ 24 ] Eklind H , Maurer J. *Polymer* , 1997 , **38** : 1047
- [ 25 ] Matejka L , Kolarik J. *Polymer* , 2000 , **41** : 1449
- [ 26 ] Geoge T , Eisenberg A. *Macromolecules* , 1995 , **28** : 6067
- [ 27 ] Tang Huayuan ( 汤华远 ) , Li Shirong ( 李世荣 ) , Zheng Qianyu ( 郑倩瑜 ) , Ed. , *Polymer Mixingability and Composite* ( 聚合物共混性及复合材料 ) , Beijing ( 北京 ) : Chemical Industry Press ( 化学工业出版社 ) , 1976.
- [ 28 ] Thomas M , Anthony B. Brennan. *Journal of Applied Polymer Science* , 1998 , **68** : 947