

反应诱导相分离过程的超声波在线跟踪*

张瑞丰** 张乐乐 龙能兵

(宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 315211)

摘 要 利用高频超声波对多相体系的界面 Rayleigh 散射作用实现了反应诱导相分离过程的在线跟踪. 新技术用来跟踪环氧树脂在聚乙二醇介质中的固化反应, 研究体系在不同浓度、不同反应介质、不同固化剂用量以及不同反应温度下的相分离过程. 在对旋节线相分离模式深入分析的基础上, 提出了双函数模型来描述相分离过程. 将超声波散射强度与相分离速率函数以及相离散速率函数相结合, 所得到的数学模型合理解释了超声波跟踪数据. 跟踪技术发现, 反应体系的浓度对相分离的速率和相结构的离散程度有很大影响, 高浓度下的固化反应抑制了相分离, 使相结构保持高的连续性. 在高浓度和 PEG2000 介质中发现了 $I(t)$ 滞后现象, 证明了旋节线相分离的分离机理. 环氧树脂与固化剂重量比为 4/1 时, 相分离达到最佳状态. 升高反应温度, 固化反应速率提高快于相分离速率的提高, 相分离被固化反应所抑制. 新的技术将散射强度与微相结构中的离散程度对应起来, 从而能实时分析相分离过程中微相结构的变化过程, 为相分离的控制提供实验依据.

关键词 超声波在线跟踪, 超声波散射, 反应诱导相分离, 环氧树脂固化, 旋节线分离

聚合过程中的相分离有时被称之为反应诱导相分离 (reaction-induced phase separation), 如果一种单体在另一种聚合物的基质中聚合, 所形成的聚合物与该基质不相容, 会发生由聚合反应所推动的相分离, 即反应诱导相分离. 聚合过程与相分离过程既互相耦合又互相竞争, 这种相互作用决定了相分离的机理是按成核生长 (nucleation and growth) 还是旋节线分离 (spinodal demixing, SD), 同时也决定了多相聚物的最终形貌以及性能^[1,2]. 研究反应诱导相分离过程对深入了解相分离机理以及相分离的控制都有十分重要的意义. 利用光散射技术可以研究组成、温度等因素对相分离的影响^[3~5], 但是这种非原位方法无法了解相分离过程中形貌连续变化的细节. Girard-Reydet 等通过不同观察窗的原位衍射技术来推断相分离中形貌演变过程^[6]. 利用相分离引起的界面极化进行原位介电常数测量, 也可以为形貌的连续变化提供有用信息^[7,8]. Mele 等以温度模化热示差扫描量热法 (temperature modulated DSC) 为手段^[9,10], 实时检测环氧树脂-胺固化体系在低分子量聚醚砜介质中的反应诱导相分离过程, 分别对反应与相分离的动力学过程进行细致的研究, 给出了热容变化与相分离的关系^[11].

环氧树脂固化反应能在温和的条件下反应,

并且操作简单, 不需要补充反应物, 生成物也不会从体系中析出, 所以被广泛用于研究反应诱导相分离过程与机理^[12~15]. 我们通过实验发现, 双酚 A 型环氧树脂用二亚乙基三胺在聚乙二醇介质中固化是一个典型的反应诱导相分离体系, 聚乙二醇的分子量、反应温度以及反应物浓度都能作为可变参数来调节相分离. 我们使用高频超声波对上述固化反应诱导的相分离过程进行散射研究, 发明了超声波对相分离过程的在线跟踪技术. 新技术的原理是基于超声波的 Rayleigh 散射效应, 经典散射理论认为^[16], 当超声波 (平面波) 遇到多相分散体系时, 如果分散相的尺寸小于波长的十分之一, 就会发生散射现象, 导致超声波在传播方向的强度随距离的增加而衰减, 其定量关系为:

$$A = A_0 \exp(-\alpha x)$$

其中 A_0 , α 和 x 分别表示起始振幅、衰减系数和测量点与波源的距离.

根据散射理论衰减系数可表示为:

$$\alpha = K f^4 D^3$$

这里的 K , f 和 D 分别是常数、频率和分散相的尺度^[16]. 从理论上来说, 要想对微纳米尺度的粒子产生散射作用就必须使用高频超声波, 我们使用的超声波频率为 10^6 Hz, 它的波长只有 $1 \sim 2$ mm, 在相分离体系中分散相的尺度一般在 0.1 到几个

* 2008-05-22 收稿, 2008-09-04 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20674041) 和宁波大学王宽诚基金资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhangruifeng@nbu.edu.cn

μm 之间,完全符合散射的前提条件.实验证明这样的高频超声波可以产生明显的散射作用,并且分散相不一定要粒子,也可以是双相连续结构.由于散射作用发生在两相的界面,在反应诱导的相分离过程中,界面的面积与形态变化必然会影响到超声波的散射强度,而散射强度的变化是可从测量的衰减系数反映出来,只要建立超声波的衰减系数与界面连续变化相关联的数学模型,就能实现超声波对相分离过程的在线跟踪.超声波跟踪技术抓住了相界面这个核心问题,提供相分离演变过程直观的信息,与其他方法相比,该技术本身具有简单方便、实时性、适应性强等优点,有望在化学过程研究方面进一步推广.

本文研究了高频超声波在相分离过程中的散射作用,实现了相分离过程的在线跟踪,初步建立了超声波衰减系数与界面演变过程相关联的数学模型,结合形貌分析探讨了反应物浓度、聚乙二醇分子量、固化剂用量以及反应温度对相分离行为的影响,证明了超声波跟踪技术的科学性与可靠性,为进一步的相分离控制提供了实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双酚 A 型环氧树脂(牌号 E-44)由无锡树脂公司提供,二亚乙基三胺(化学纯),聚乙二醇 1000 和聚乙二醇 2000 由上海试剂公司提供.

采用美国 Nicolet 公司生产的 PROTEGE 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行表征.样品经真空干燥用 KBr 压片,红外数据用 EZ OMNIC 软件进行处理.

样品的 SEM 用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)进行分析.

1.2 固化反应

一定量的环氧树脂与聚乙二醇在加热条件下混合搅拌最后得到澄清溶液,在强烈搅拌下加入固化剂二亚乙基三胺,并开始计时.反应体系在一定的温度下保温,在固化反应的起始阶段没有相分离发生,反应液保持透明状态,一段时间后体系出现混浊现象,最后完全变成白色有弹性的固体.将产物放入水中浸泡多次,彻底洗去聚乙二醇后干燥.干燥后的样品在液氮温度下断裂,用扫描电镜观察形貌.

1.3 固化过程的超声波跟踪

自主开发的仪器设备包括 3 个部分——测量系统、控制系统和微机数据记录系统.测量系统主要是两个探头,一个是声发射,另一个是声接受,两个探头被固定在一个用玻璃制成的长方体反应池的两个相对平面上,用硅脂涂抹探头与玻璃接触部位以减少接触面能量损耗,两个探头之间的距离可以根据背景信号的强弱进行缩小和放大,一般在 $3 \sim 5 \text{ cm}$ 左右.控制系统主要是发射超声波脉冲,脉冲的频率是每秒钟 5 次,即每秒钟记录 5 个数据.计算机记录信号数据,并给出信号随时间变化的曲线.在数据处理时必须考虑真实的反应起始时间与计算机开始纪录的时间差.根据仪器本身的设计原理,计算机记录的信号是衰减系数 α ,它的定义是:

$$\alpha = 20[\lg(A_0/A)](\text{dB})$$

这里 A_0 和 A 分别是声波发射强度和接受强度,衰减因子的单位是分贝(dB).考虑到声波的衰减有一部分是由装置本身引起的背景信号,而由相分离产生的信号应该是扣除了背景的相对衰减,定义相对衰减系数 $[\alpha]$ 如下:

$$[\alpha] = 20[\lg(A_0/A)] - 20[\lg(A_0/A')] = 20[\lg(A'/A)](\text{dB})$$

其中 A' 是相分离之前的声波接受强度.整个测量系统放置在恒温烘箱内以控制反应体系的温度,但是固化反应本身是一个放热反应,而且反应池的尺寸相对较大,所以在反应体系内部一定存在温度波动和温度梯度,不过这种温度变化的幅度不是很大,不足以引起超声波衰减信号的明显波动.实验表明,超声波跟踪仪所获得的数据具有良好的可重复性,灵敏度较高,所获得的数据可靠,能够真实反映相分离体系内部的变化.

2 结果与讨论

2.1 相分离过程的物理模型

Inoue 对聚合物合金体系的反应诱导相分离做了系统性研究,提出了旋节线分离的机理模型^[4](见图 1),这种模型^[17]已经被广泛接受.

归纳起来,该模型的相分离过程中基本上包含了两件事情.一方面是相分离从无到有最终达到极大值,不妨用两相界面面积的增大来描述这一过程,界面面积 A 是时间的函数,由于聚合体系的黏度很大,再加上常有交联反应发生,所以界面面积基本上是单调增加的,可以用下面的数学

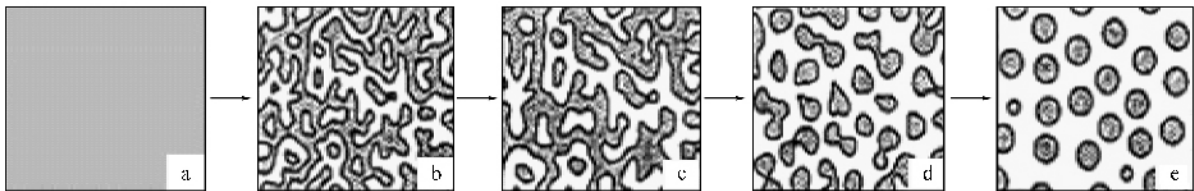


Fig. 1 Schematic representation of phase separation in the way of spinodal demixing

表达式来表示：

$$A(t) = \int_0^t a(t) dt$$

$a(t)$ 是面积增加的速率,相当于相分离的速率.另一方面是相结构从连续到分离的不断演变过程,即所谓的相连接性(phase connectivity)逐渐被打断形成碎片结构,这里引入一个新的参数称为离散程度 L ,其定义是体系中某一相的孤立微区的体积占总体积的分数,它也是时间的函数,可以用以下数学公式来表示：

$$L(t) = \int_0^t l(t) dt$$

$l(t)$ 是相离散的速率,当离散度在任何时候都为 1 时,其本质上属于分散聚合,一般容易在低浓度、低黏度、高扩散条件下发生;当离散度一直为 0 时,意味着形成双相连续结构,也就是相分离被聚合反应所抑制,永远保持它的初始状态.必须说明的是,在一些球堆积型相结构中,虽然球与球之间还有某种连接,但是在理论上认为其离散程度达到 1.此物理模型为以下超声波跟踪数据的解释奠定了基础.

2.2 PEG1000 介质中不同浓度反应体系的超声波跟踪

首先要检验超声波跟踪背景信号的稳定性.环氧树脂在聚乙二醇 400(PEG400)介质中固化时不产生相分离(macrophase separation),实验结果表明在这个条件下跟踪仪器只得到稳定的背景信号(一条基线),说明超声波的散射作用不会受到诸如介质温度变化、黏度增加以及微相分离(microphase separation)等因素的影响,这就为超声波有针对性的跟踪相分离过程提供了保证.第二步研究不同浓度的环氧树脂在 PEG1000 介质中的相分离固化反应,环氧树脂与二亚乙基三胺的重量比固定为 4/1,固化反应的温度为 60℃,根据反应快慢程度固化时间一般定在 3~8 h 之间.图 2 是扣除了背景信号以后的超声波跟踪曲线,曲线基本上都呈现“S”形状.实验发现相分离一开

始,即体系从澄清到混浊的转变时刻,衰减系数就从零开始上升,说明超声波确实起到了跟踪的作用.随着相分离的进行衰减系数逐渐增大并产生一个突跃,达到一个极大值后不再发生变化.突跃产生的时间与幅度依赖于固化体系的浓度,即环氧树脂与 PEG1000 的重量比,环氧树脂的含量越高突跃产生的时间越早,幅度越大;反之,时间越晚,幅度越小.这种依赖关系实际上反映了固化反应以及相分离过程的动力学规律,由于相分离是由固化反应推动的,相分离的动力学实际上也反映了固化反映的动力学,衰减系数的突跃变化本质上就是相分离进程的体现,也是固化反应进程的体现,超声波跟踪曲线展示了一个全程的动力学过程.借助数学模型能更好地分析其中的规律,并解释实验数据.

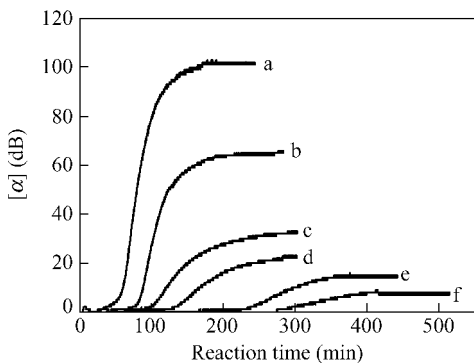


Fig. 2 Ultrasonic tracking profiles of the curing systems with weight ratio of PEG1000 and epoxy resin as (a) 2/1, (b) 3/1, (c) 4/1, (d) 5/1, (e) 7/1 and (f) 9/1

既然超声波的散射作用发生在两相的界面,那么反映散射强度的超声波相对衰减系数应该与界面的面积存在线性关系：

$$[\alpha](t) = C_1 A(t) = C_1 \int_0^t a(t) dt$$

跟踪曲线的微分实际上就是相分离速率函数 $a(t)$,它应该是一个类似高斯分布的曲线,在反应的起始阶段相分离速率为零,相分离开始后逐渐达到一个最高值,然后随着相分离的完成而回

落到零,这个变化过程完全符合实际情况;另一方面,环氧树脂浓度的提高会使固化反应速度加快,也必然会带动相分离速率加快,图 2 的实验结果充分体现了这一内在的规律性,说明超声波跟踪曲线真实反映了相分离的动力学过程.图 3 是衰减系数的最高值对环氧树脂重量百分浓度作图,在低浓度范围(低于 24 wt%),超声波衰减系数增加缓慢,但是在高浓度区域(高于 24 wt%),衰减

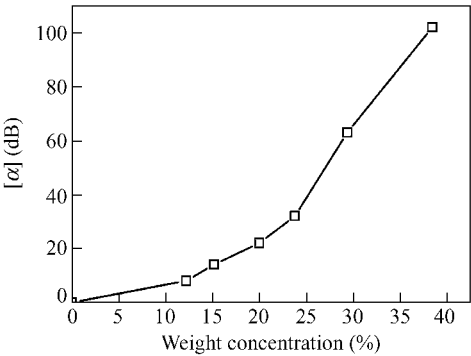


Fig. 3 Plot of maximum relative decay versus weight concentration of the polymer

系数随浓度增加而快速增加.造成这种分段差别的原因应该与多相体系的形貌有关.图 4 是不同浓度固化得到的聚合物在除去 PEG1000 后的断面电镜照片,很明显看到随着环氧树脂浓度的减小,固化后聚合物相的空隙度增加,离散程度逐渐提高.必须说明的是,电镜照片不能完全反映聚合过程中的相结构,因为在电镜制样过程中,PEG 必须除去,样品必须干燥,所以相结构会有一些的改变,但是基本趋势是可以确定的.在低浓度下,相分离形成了由微球疏松连接而成的多孔结构,这种结构与文献报道的结果非常相似^[4],说明相分离没有被固化反应抑制而一直发展下去.而在高浓度下,相分离被固化反应所抑制而始终处在初级阶段,理论上应该形成双相连续结构,但从电镜照片上看不到,这是因为 PEG1000 被洗去后原来留下的微孔结构在表面张力的作用下自发塌陷,形成无孔的聚合物相结构,这种现象在分子多孔材料中很容易发生.24 wt% 是一个从高到低的临界浓度,在这个浓度下正好能形成足够大的孔而得到稳定的多孔结构.实际情况下,相分离过程

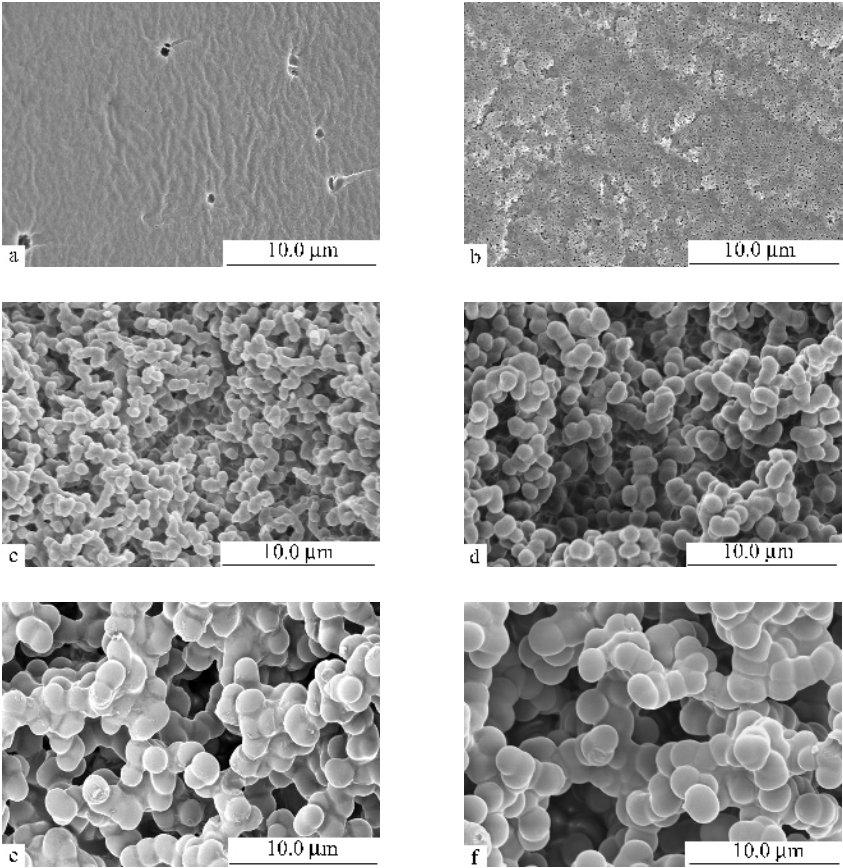


Fig. 4 SEM photographs of porous polymers
Weight ratios of PEG1000 and epoxy resin : a) 1/1 ; b) 2/1 ; c) 3/1 ; d) 4/1 ; e) 7/1 ; f) 9/1

除了界面面积增加以外同时还包括相结构从连续到离散的演变,这种演变也会影响到超声波的散射作用.实验证明相结构离散性增加会导致超声波散射作用的减弱,这可以理解为是由于 Rayleigh 散射中分散相尺寸变小所致,因此考虑到相结构的变化前面的数学模型应该作如下修正:

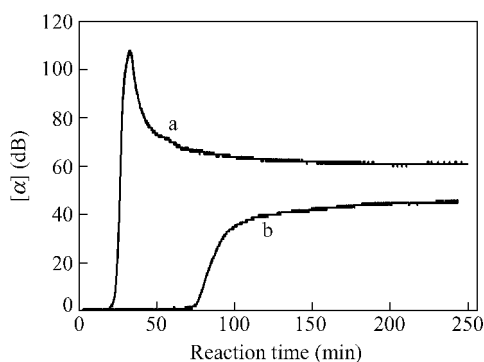
$$[\alpha](t) = C_1 A(t) - C_2 L(t) = C_1 \int_0^t a(t) dt - C_2 \int_0^t l(t) dt$$

以上两个动力学函数在时间上可能是同步也有可能 $l(t)$ 比 $a(t)$ 滞后,这要取决于反应体系的特性,对于图 2 中低浓度的情况这两个函数基本上是同步的,而在高浓度条件下 $l(t)$ 基本上都是零,这就是高浓度下衰减系数明显偏高的原因. $l(t)$ 函数较 $a(t)$ 滞后的情况比较少见,发生这种情况的条件有两个,快速的相分离过程以及相分离完全不受反应制约.

2.3 PEG2000 介质中固化反应的超声波跟踪

实验发现 PEG 分子量的增加有助于相分离程度的提高,在 PEG2000 介质中相分离受聚合反应抑制的程度要明显低于在 PEG1000 介质中.在 PEG2000 介质中做同样的固化实验,反应温度为 60°C ,反应体系出现现了 $l(t)$ 函数较 $a(t)$ 滞后的现象.如图 5 所示,曲线(a)包含一个迅速增长和一个快速衰减的过程,前一个过程是相分离的初期,界面迅速形成并伴随超声波散射强度快速增加,衰减系数出现突跃,后一个过程是相结构离散导致超声波散射强度减小.对这条曲线进行微分处理的话就应该得到两个非常清晰的峰形函数, $a(t)$ 在前 $l(t)$ 在后,这里超声波跟踪技术显示了其它手段无可比拟的优势,监测到相分离过程中两个重要的步骤,即相分离不是笼统的一件事,而是包含了先‘分’后‘离’的两个过程.而当环氧树脂的浓度降低后,相分离速率明显下降,两个过程又重叠在一起(见曲线 b).

曲线(a)所对应的体系是一个完全由微球堆积构成的形貌,证明相分离进行得非常彻底,超声波散射的结果与电镜照片完全吻合.从理论上来说,SD 机理的相分离全过程都应该得到象曲线(a)那样的跟踪轨迹,但是实际的反应体系不可能非常均匀,不同空间的反应进程稍有差异,很难达到严格的异地同步,跟踪曲线得到的结果应该是不同情形的叠加效果,存在着象吸收光谱一样的自然加宽,所以在大多数情况下 $a(t)$ 和 $l(t)$ 总



5 Tracking profiles of curing reactions in PEG-2000 medium with weight ratio of PEG, epoxy resin and amine as (a) 8/4/1 and (b) 12/4/1

是同步叠加,只有在快速相分离过程中才有可能达到步调一致的效果.为了能够更精确地反映实际情况,尽量减小叠加效应,跟踪用的反应池应该越小越好,但是反应池变小信号就会减弱,解决这个问题的办法就是进一步提高超声波的频率,如果能达到 10^7 Hz 的高频,那么反应池就可以大大缩小,跟踪的精确度能再提高一个层次,不过进一步提高超声波的频率要依赖尖端压电材料的使用.

2.4 不同固化剂用量对相分离的影响

图 6 是使用不同固化剂量所得到的超声波跟踪曲线,曲线的不平滑是由于仪器本身记录只有整数没有小数.数据显示超声波对固化体系的反应状况有很灵敏的辨别能力.图中曲线(c)衰减系数在几条曲线中达到最高值,表明在环氧树脂与二亚乙基三胺的重量比为 4/1 时固化反应最充分,相分离最彻底.固化剂用量过高或者过低都会影响聚合反应和相分离速率,使衰减系数处在较低的水平.然而在一般的固化反应中环氧树脂与有机胺固化剂的重量比约 10/1 左右.这里固化剂使用较一般情况过量是由相分离引起的,因为相分离造成了大量的界面,在界面处的胺不能正常发挥它的反应功能,只有加入过量的胺才能使环氧基团充分反应,因此在这种情况下二亚乙基三胺的实际官能度要低于 5,可见固化反应影响相分离,同时相分离也影响了固化反应.图 7 是环氧树脂在无相分离和有相分离条件下固化得到的聚合物的红外光谱,前者无孔后者有孔,两张谱上都有 1607 cm^{-1} 的环氧树脂上苯环的吸收峰,而多孔样品有明显的 1640 cm^{-1} 吸收峰,那是胺上的 N—H 键的弯曲振动吸收峰,无孔样品没有该峰,说明多孔结构的表面含有许多游离的 N—H 键,而无

孔结构中 N—H 键大多处于氢键状态,故没有此吸收峰. 同时在 N—H 键伸缩振动吸收上也有不同, 多孔样品 (3416 cm^{-1}) 要比无孔样品 (3375 cm^{-1}) 向高波数方向移动, 说明体相中氢键的形成要比在表面上容易, 多孔结构有较高的表面能, 因此在一定条件下多孔结构会自发的坍塌变成无孔结构. 以上红外结果说明相分离确实对聚合反应

有明显的影 响.

2.5 反应温度对相分离的影响

图 8 是在 PEG2000 介质中相同浓度不同温度下超声波跟踪数据. 随着温度从 50°C 升高到 80°C , 相分离进程加快, 衰减系数的最高值增大, 曲线(d) 还出现了轻微的 $l(t)$ 滞后现象. 根据以上对超声波跟踪数据的分析可以肯定, 在相同浓度下衰减系数越大意味着环氧树脂相的离散程度越小. 这一结论得到电镜实验证实, 图 9 是在相同浓度下温度从 60°C 到 80°C 固化后的聚合物形貌变化, 图中没有给出 50°C 下反应得到的形貌, 因为在 60°C 下聚合物相的离散程度已经达到最大化, 再降低温度只能改变动力学进程而不会影响聚合物的形貌. 升高温度聚合物相的离散程度明显减小, 并逐渐形成连续的三维骨架结构. 在反应速率与相分离速率相互竞争中, 升高温度更能加快反应的速率, 导致聚合反应抑制相分离的进程, 这样聚合物相的离散程度就会减小, 甚至为零. 从超声波跟踪数据判断获得的结论与电镜照片完全一致, 再一次证明超声波对相分离过程的跟踪是研究反应诱导相分离的有效手段.

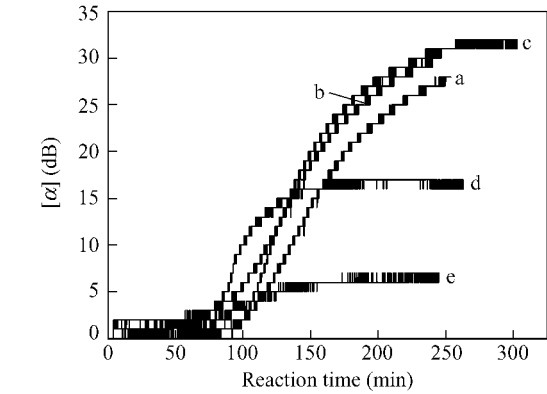


Fig. 6 Tracking profiles of curing reactions (at 60°C) of 10 g epoxy resin in 40 g PEG1000 using diethylene-triamine of (a) 1.5 g, (b) 2.0 g, (c) 2.5 g, (d) 3.0 g and (e) 3.5 g

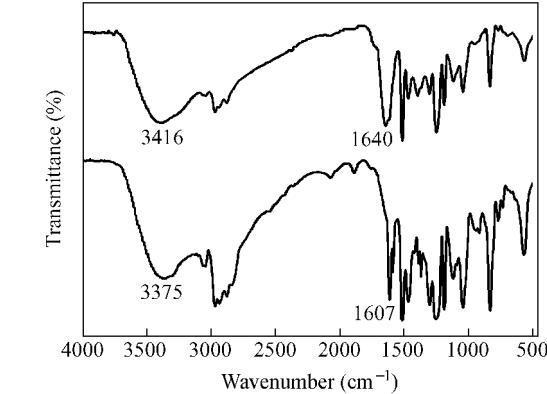


Fig. 7 FTIR spectra of porous (up) and non-porous (down) samples of cured epoxy resin

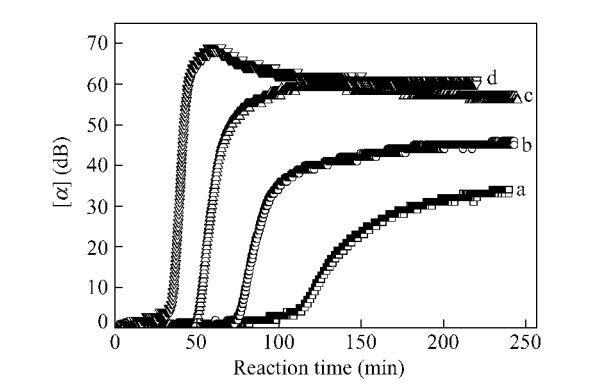


Fig. 8 Tracking profiles of curing reaction at temperature of (a) 50°C ; (b) 60°C ; (c) 70°C and (d) 80°C
The weight ratio of PEG2000, epoxy resin and curing agent is 12/4/1

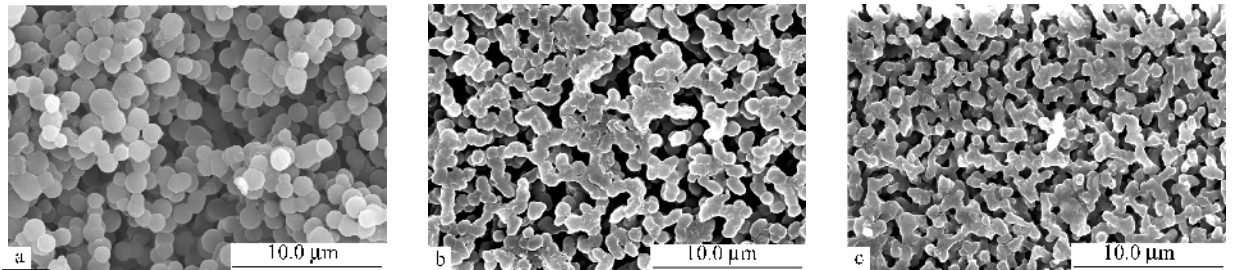


Fig. 9 SEM photographs of polymers cured in PEG2000 at different temperatures
a) 60°C ; b) 70°C ; c) 80°C ; The weight ratio of PEG2000, epoxy resin and curing agent is 8/4/1.

3 结论

利用高频超声波对多相体系的界面 Rayleigh 散射作用可以实现反应诱导相分离过程的实时跟踪. 提出了双函数模型来描述 SD 机理的相分离过程, 即相分离过程包含了相分离速率 $a(t)$ 和相分离速率 $l(t)$ 两个函数, 这两个函数均受反应条件影响, 既可以同步也可以不同步, 两个函数的数学特征反映了不同相分离反应之间的差别, 将超声波散射强度与双函数相结合, 所得到的数学模型能合理解释超声波跟踪数据. 跟踪技术发现, 反

应体系的浓度对相分离的速率和相结构的离散程度有很大影响, 高浓度下的固化反应抑制了相分离, 使相结构保持高的连续性; 在高浓度和 PEG2000 介质中发现了 $l(t)$ 滞后现象, 证明了旋节线相分离的分离机理. 环氧树脂与固化剂重量比为 4/1 时, 相分离达到最佳状态; 升高反应温度, 固化反应速率提高快于相分离速率的提高, 相分离被固化反应所抑制. 超声波跟踪技术能将散射强度与相结构的离散程度对应起来, 从而能实时分析相分离过程中形貌的变化, 为相分离的控制提供实验依据.

REFERENCES

- 1 Williams R J J, Rozenberg B A, Pascault J P. *Adv Polym Sci*, 1997, 128: 95 ~ 156
- 2 Glotzer S C, Dimarzio E A, Muthukumar M. *Phys Rev Lett*, 1995, 74(11): 2034 ~ 2037
- 3 Kim B S, Chiba T, Inoue T. *Polymer*, 1993, 34: 2809 ~ 2813
- 4 Inoue T. *Prog Polym Sci*, 1995, 20: 119 ~ 153
- 5 Araki T, Tran-Cong Q, Shibayama M. *Structure and Properties of Multi-Phase Polymeric Materials*. New York: Dekker, 1998. 155 ~ 169
- 6 Girard-Reydet E, Sautereau H, Pascault J P, Keates P, Navard P, Thollet G, Vigier G. *Polymer*, 1998, 39: 2269 ~ 2274
- 7 Vinh-Tung C, Boiteux G, Seytre G, Lachenal G, Chabert B. *Polym Compos*, 1996, 17: 761 ~ 765
- 8 Alig I, Jenninger W, Junker M, De Graaf L A. *J Macromol Sci B*, 1996, 35(3-4): 563 ~ 570
- 9 Van Assche G, Van Hemelrijck A, Rahier H, Van Mele B. *Thermochim Acta*, 1997, 305: 317 ~ 324
- 10 Swier S, Van Assche G, Van Hemelrijck A, Rahier H, Verdonck E, van Mele B. *J Thermal Anal*, 1998, 54: 585 ~ 593
- 11 Swier S, Van Mele B. *Thermochim Acta*, 1999, 330: 175 ~ 187
- 12 Tsujioka N, Hira N, Aoki S, Tanaka N, Hosoya K. *Macromolecules*, 2005, 38: 9901 ~ 9903
- 13 Meng F, Zheng S, Li H, Liang Q, Liu T. *Macromolecules*, 2006, 39: 5072 ~ 5079
- 14 Kim B S, Chiba T, Inoue T. *Polymer*, 1995, 36: 43 ~ 47
- 15 Jaehyung L, Gregory R Y, Thein K. *Polymer*, 2005, 46: 12511 ~ 12522
- 16 Blitz J. *Fundamentals of Ultrasonics*. 2nd ed. London: Butterworths, 1967. 35 ~ 68
- 17 Alfarraj A A, Nauman E B. *Polymer*, 2008, 49: 339 ~ 344

ULTRASONIC ONLINE TRACKING OF REACTION-INDUCED PHASE SEPARATION

ZHANG Ruifeng, ZHANG Lele, LONG Nengbing

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract On-line tracking of reaction-induced phase separation has been realized for the first time by using high frequency ultrasonic wave, which is based on the Rayleigh scattering of ultrasonic wave on the interface of a multiphasic system. The new technology was employed to track the curing reaction of epoxy resin in PEG medium. The investigation involved the effects of concentration, reaction medium, amount of curing agent and temperature on the reaction-induced phase separation. Based on an intensive analysis of spinodal demixing (SD) in this curing system, a physical model has been put forward, in which two processes have been abstracted to describe the reaction-induced phase separation. One is the process of phase separation, and the other is phase isolation. In the related mathematical model the scattering intensity of ultrasonic wave is expressed as a function of the rates of both phase separation and phase isolation, by which the experimental data from ultrasonic tracking have been explained reasonably. The on-line tracking technology found that under high concentration or by raising the reaction

temperature the phase separation would be suppressed by polymerization to yield phase structures with high connectivity. In PEG2000 medium and under high concentration a hysteresis effect of function $l(t)$ was found and the SD mechanism was supported. The phase separation is also influenced by the weight ratio of epoxy resin and curing agent, a ratio of 4/1 was proved to suitable for the completion of both phase separation and polymerization. The new technology made it possible to realize a real-time analysis of the changing of multiphasic structure during the phase separation, which might provide an experimental basis for the control of phase separation.

Keywords Ultrasonic on-line tracking, Ultrasonic wave scattering, Reaction-induced phase separation, Epoxy resin cure, Spinodal demixing