

·研究简报·

反应诱导相分离制备新型温度敏感光学材料*

李兴林 陈文杰** 江 明

(复旦大学高分子科学系和国家教委聚合物分子工程实验室 上海 200433)

关键词 高分子合金, 旋节线相分离, 光散射, 温度敏感光学性能

温度敏感光学材料是一种具有广泛用途的功能材料, 可用作记录材料、显示材料、非线性光学材料^[1]以及自动调光材料等, 所以具有重要的实用意义. 它的制备可以通过高分子包埋液晶^[2]、无定形高分子混合物等方法. 其中无定形高分子混合物方法是较为方便实用的方法. 两种无定形高分子混合物, 随温度的变化, 可由透明向不透明转变. 引起这种转变有两种情况, 一是两种高分子混合物相容, 随着温度的变化, 从相容的一相状态变为两相状态^[3]; 二是两种高分子虽不相容, 但它们的折光率~温度曲线有交叉, 如聚甲基丙烯酸甲酯/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物^[4]、聚甲基丙烯酸甲酯/氯化聚乙烯^[5,6]等体系, 在交叉点附近折光率相匹配, 混合物表现为透明, 通过改变温度, 使其偏离折光率相匹配的状态, 混合物也会由透明逐渐变为不透明. 前一种情况, 在实现透明向不透明转变的同时, 体系发生了相分离, 由于相分离有很大的时间依赖性, 所以透光率对温度的敏感性和可回复性较小, 材料的使用有较大的限制. 而后一种情况, 体系不发生相变和相分离, 样品的透光率对温度的响应和可回复性只依赖于样品中两相折射率差随温度的变化, 所以样品的透光率对温度具有非常敏感的响应和可回复性^[4,7], 因而具有更大的实用性.

我们在研究甲基丙烯酸甲酯(MMA)与醋酸乙烯酯(VAc)在乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)中共聚合导致的相分离的过程中发现, 相分离得到的 P(MMA-co-VAc)/EVA 合金的透光率具有很大的温度依赖性, 可以作为温控自动调光材料使用. 在本报告中, 我们将报道该体系的透光率对温度依赖性, 并利用时间分辨激光光散射技术(TRLS)、扫描电镜(SEM)等研究了其相结构的形成过程和相结构的特点.

1 原料及制样

单体 MMA、VAc 均用减压蒸馏加以纯化, EVA(Bayer Co. 提供)的 VAc 含量为 40wt%, $\overline{M}_n = 1.4 \times 10^5$, $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1.95$, $T_g = 0^\circ\text{C} \sim 32^\circ\text{C}$. 引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)用乙醇在 50°C 下重结晶二次.

将 0.6wt% 的 AIBN 先溶于一定配比的 MMA/VAc 混合液中, 再将 EVA 溶于其中, 制成均匀透明的 MMA/VAc/EVA/AIBN 溶液. 我们所配的几个溶液的 MMA/VAc/EVA 重量比为 90/0/10、80/10/10、70/20/10、60/30/10.

* 1997-07-30 收稿, 1997-10-30 修稿; 得到国家自然科学基金和国家教委资助优秀青年教师基金的资助; ** 通讯联系人

取 MMA/VAc/EVA/AIBN 溶液少量密封于两载玻片之间,制成厚度为 0.05mm 的样品,在 60℃ 下加热聚合,同时作光散射观察。

将配好的 MMA/VAc/EVA/AIBN 溶液装于玻璃板中,在 60℃ 下聚合约 16h,在烘箱中于 110℃ 下处理 2h. 再将聚合后的 P(MMA-co-VAc)/EVA 样品一小块在液氮中冷冻 1h 后折断,断面用正己烷和甲苯 3:1 的混合溶液蚀刻 20min,以溶解 EVA,再在蚀刻面喷金,制成的样品用日立 S-520 扫描电镜观察。

2 TRLS 方法研究共聚合过程中体系的分相离

自制的 TRLS 主要以氩-氦激光器(15mW)发射的偏振光(波长 $\lambda = 632.8\text{nm}$)为光源,高灵敏度的 CCD 摄像仪为探头组成. 这样的装置和 PC486 微机相联,可以快速搜集分辨率为 512×512 的二维图象(每 2s). 光强的分辨率为 256 级. 从该二维图象可以得到散射

强度 I 对散射矢量 q ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$) 的

$I \sim q$ 曲线. 样品的温度通过热台控制,同时以一定时间间隔记录 $I \sim q$ 曲线. 图 1 是 MMA/VAc/EVA 为 60/30/10 样品的 $I \sim q$ 曲线,当反应进行到 20min 时,出现一个散射峰,峰位在 $q = 1.2$ 处,随着反应进行,峰位基本保持不变,但峰强逐渐增大,直到 100min 此峰强和峰位均保持不变,但当反应进行到 60min 时,在 $q \sim 3.0$ 处又出现一个次级散射峰,其峰位随时间也基本保持不变,但峰强逐渐增大,直到 150min 后峰强、峰位均保持不变,次级峰的强度比前一个峰的强度小得多. MMA/VAc/EVA 70/20/10、80/

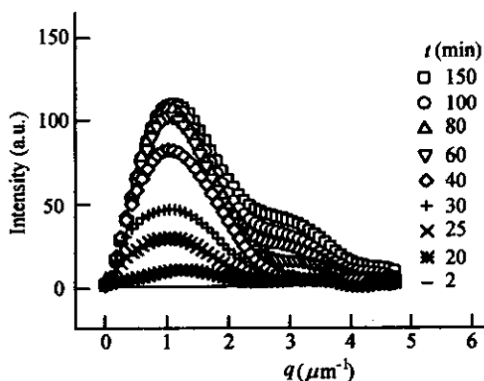


Fig. 1 Time-resolved light-scattering profiles of 60/30/10 (in wt) MMA/VAc/EVA mixture polymerized at 60℃

10/10 的样品也有类似的结果. 而 MMA/EVA 体系中聚合反应诱导旋节线相分离 (Spinodal Decomposition, SD) 的 $I \sim q$ 曲线上只出现一个散射峰. $I \sim q$ 曲线上出现散射峰是结构规整性的表现. 也正是 SD 机理的特征, SD 发生在相图的不稳定区,是热力学上的自发过程,体系处处分相,两相组成连续变化,形成规整的相结构^[8~10]. 这说明在 VAc 与 MMA 共聚的情况下,体系的分相机理仍然是 SD 机理,并且产生了两种尺寸分布的规整相结构。

3 SEM 对相结构形态的观察

我们对 P(MMA-co-VAc)/EVA 样品的相结构用扫描电镜进行了观察. 图 2 是 MMA/VAc/EVA 60/30/10 聚合后的 SEM 照片,可以看出非常均匀的大球粒与小球粒均匀分布的相结构. MMA/VAc/EVA 70/20/10、80/10/10 聚合后的 SEM 照片也有类似的情况,而与 MMA/EVA 体系聚合后的 SEM 照片只有一种球粒分布的相结

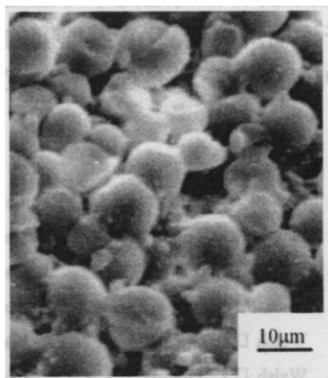


Fig. 2 SEM micrograph of polymerized 60/30/10 (in wt) MMA/VAc/EVA mixture at 60℃

构不同. 因为用正己烷/甲苯混合溶液蚀刻掉的是 EVA 富集相, 所以留下的是 P(MMA-co-VAc) 富集相. 相分离所产生的结构是 P(MMA-co-VAc) 富集相分别呈大小两种球粒均匀分散在 EVA 富集相中形成的规整相结构. 这与 TRLS 的双重散射峰的结果一致. 这种相结构是一般的熔融共混所得不到的.

4 透光率测定

透光率测试的具体方法是, 用 TRLS 仪测量无样品时光束中心的光强 I_0 , 再测量温

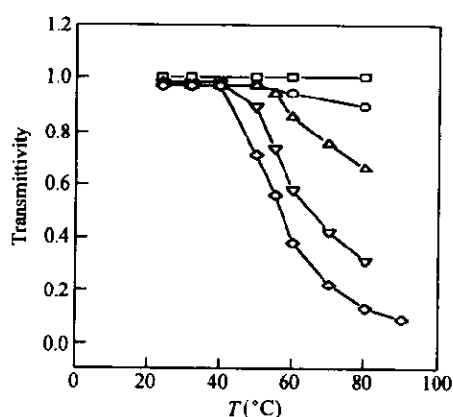


Fig. 3 Transmittivity-temperature plot of P(MMA-co-VAc)/EVA alloys prepared by polymerization-induced SD

MMA/VAc/EVA (in wt): —□—100/0/0, —○—90/10/10, —△—80/10/10, —▽—70/20/01, —◇—60/30/10

度 T 时通过厚度为 0.05mm 的 P(MMA-co-VAc)/EVA 样品 (同光散射制样) 后光束中心的光强 $I(T)$, 把 I/I_0 的比值称为该温度下的透光率 $T_r(T)$. 几个 P(MMA-co-VAc)/EVA 样品的透光率随温度变化的曲线如图 3, 可以看出在 40°C 以下几个样品的透光率都接近于 1, 随着温度升高, 透光率逐渐减小, 而 MMA/VAc/EVA 中 VAc 含量越大, 样品的透光率随温度升高减小程度越大, 其中 MMA/VAc/EVA 60/30/10 样品的透光率随温度的变化最大.

40°C 以下样品透光率接近于 1, 样品表现为透明. 是由于此时两相高分子折光率相匹配而产生的. 40°C 以上, 两相高分子的折光率发生偏离, 并且温度越高, 偏离越大, 样品的散射光越强, 从而导致透光率随温度的升高而减小. 加入 VAc 与 MMA 共聚合时, 形成了大球粒与小球粒均匀分布的多种粒子分布的相结构, 增加了

单位体积的散射粒子数, 而使本系具有更大的散射光强, 从而表现出更小的透过率. 所以, 通过反应诱导 SD 制备的具有特征相结构的 P(MMA-co-VAc)/EVA 合金, 其很有意义的性质是, 样品的透光率对温度有非常敏感的响应 (因为折射率对温度的响应本质上是由分子运动所决定的, 它随温度的变化极其迅速而稳定), 加上它具有优良的力学性能, 如高抗冲强度等, 所以是理想的温度敏感的调光材料.

REFERENCES

- 1 Bemini U, De Stefanol L, Mormile P, et al. Appl Phys B, 1993, 57: 199~201
- 2 Kim J K, Cho C H, Palfy-Muhoray P, et al. Polym Rev Lett, 1993, 71(14): 2232~2235
- 3 Siol W, Otto H J, Terbrack U. Ger Offen, DE 3,436,477(CI.C08J3/20), 1986-04-10
- 4 Kato T, Isumi M, Yoshida N, et al. Jpn Tokyo Koho, 79 12, 518(CI.C08F120/140), 1979-05-23
- 5 Walsh D J, Shi Lianghe, Chai Zhikuan. Polymer, 1981, 22: 1005~1007
- 6 Walsh D J, Higgins J S, Chai Zhikuan. Polymer, 1982, 23: 336~339
- 7 Bemini U, Carbonara G, Malinconico M. Appl Opt, 1992, 31(27): 5794~5798
- 8 Cahn J W. J Chem Phys, 1956, 42(1): 93~99
- 9 Siggia E D. Phys Rev A, 1979, 20(2): 595~605

NOVEL POLYMER ALLOYS WITH TEMPERATURE-DEPENDENT OPTICAL PROPERTIES PREPARED BY POLYMERIZATION-INDUCED SPINODAL DECOMPOSITION

LI Xingling, CHEN Wenjie, JIANG Ming

(*Department of Macromolecular Science, Fudan University, and the Laboratory of Molecular
Engineering of Polymers, Shanghai 200433*)

Abstract A novel poly(methyl methacrylate-co-vinyl acetate) / poly(ethylene-co-vinyl acetate) (poly(MMA-co-VAc)/EVA) alloy with temperature-dependent optical properties was prepared by radical copolymerization-induced spinodal decomposition(SD) in the mixture of MMA/VAc/EVA. The structural development during copolymerization was investigated by time-resolved light scattering(TRLS) and scanning electron microscopy (SEM). As the copolymerization of MMA and VAc proceeded, phase separation took place via SD. This was supported by the characteristic change in light-scattering profiles with reaction time. SEM photographs show that the phase separated structure is isolated poly(MMA-co-VAc) rich domains dispersed in EVA rich matrix. The optothermal properties of poly(MMA-co-VAc)/EVA alloy were observed by transmittivity measurement, which shows that the transmittivity of the materials decreases continuously with the increase of temperature and vice versa. Hence, poly(MMA-co-VAc)/EVA alloy is of potential use in applications such as temperature-controlled optical devices.

Key words Polymer alloy, Spinodal Decomposition. Light-scattering, Optothermal properties