

·研究简报·

Novolac/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物共混体系 中的反应诱导 Spinodal 相分离*

陈文杰 吴 坚 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 Spinodal 相分离, 共混物, 光散射, 酚醛树脂, 固化反应

在 高 分 子 多 相 体 系 中, 通 过 Spinodal 相 分 离 (SD) 可 以 精 密 地 控 制 相 结 构, 这 是 形 态 设计的重要方法. 自八十年代中期以来, 无论是在理论研究还是在材料应用开发方面, SD 的研究均备受人们的重视.

近年, 我们在研究乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/甲基丙烯酸甲酯(MMA)混合体系时, 发现伴随着 MMA 发生自由基聚合反应形成聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 该混合体系出现相分离, 其相分离是按照 SD 机理进行的^[1]. 由于该 SD 是通过聚合反应导致的, 不同于一般的由温度跃迁引起的, 可以称之为反应诱导 SD. 这一新的概念, 首先是由 Inoue 等^[2]提出的. 由于反应诱导 SD 将丰富多采的化学反应和容易控制的 SD 结合起来, 在材料设计上具有更重要的实用价值, 因此引起了人们广泛的兴趣. 但由于反应诱导 SD 是伴随着反应进行的, 其相分离的热力学条件、动力学因素和组成等均发生变化, 因此人们对于反应诱导 SD 的理解仅局限于某些具体体系, 对它的特点的了解需要有更多更系统的研究才能把握.

在这篇文章中, 我们将简要报道在 Novolac/EVA 体系中反应诱导 SD 的研究. 这里 Novolac 是酚醛树脂的一种, 它是利用酸作催化剂合成的苯酚和甲醛的缩合反应产物. 酚醛树脂由于其低的生产成本、良好的尺寸稳定性、抗老化性能和高的拉伸强度被广泛应用于模塑、层压板、粘结剂和电子产品上. 酚醛树脂和其它高分子的共混是改进和扩展其性质的简单、经济、有效的方法. 因此研究 Novolac/EVA 混合体系固化反应过程中的相结构形成过程, 对于开发设计高性能的酚醛树脂共混材料具有重要的指导意义. 我们首先研究了 Novolac/EVA 共混体系的相容性, 然后主要利用自制的快速时间分辨激光散射仪^[3]对该混合体系在固化反应过程中的相分离和结构形成过程等进行跟踪分析, 并对该体系中的反应诱导 SD 的特点结合固化反应过程进行讨论.

1 实验样品

酚醛树脂(Novolac), 自己合成, $\bar{M}_n = 5 \times 10^2$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.49$, $T_g = 49.0^\circ\text{C}$; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA), 德国 Bayer 公司产品, 结构单元重量比 E/VA = 50/50, $\bar{M}_n = 7.0$

$\times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.14$, $T_g = 0 \sim 32^\circ\text{C}$; 固化剂, 六亚甲基四胺(Hexa), 分析纯, 上海试剂一厂。

Novolac 和 EVA 的混合利用溶剂浇膜方法. 室温下, 将两种聚合物按不同重量比溶解在四氢呋喃(THF)中配制成 4% (w/v) 的溶液. 在盖玻片上浇膜. 室温下挥发两天成膜. 然后在真空烘箱中抽真空干燥 24h; 再在 60°C 下真空干燥 48h. 固化反应的样品利用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF} = 90/10$ (v/v) 的混合溶剂进行浇膜制备。

2 Novolac/EVA 共混体系相图的测定

在 T_g 以上的不同温度下对膜进行退火处理 ($\sim 2\text{h}$), 用液氮进行淬冷, 在光学显微镜下观察是否存在相结构, 若观察到相结构, 则确定为两相; 若不存在相结构, 则继续退火 24h, 再观察, 若没有观察到相结构则确定为一相。

3 时间分辨激光散射图谱的测定

利用自制的快速时间分辨激光散射仪测试^[3], 固化温度为 150°C 。

4 固化反应速率的测定

用 DSC 法测定样品在 150°C 下不同反应时间的转化率, 所用仪器为 SHIMADZU 7A-50I 量热分析仪。

5 扭摆法测定固化样品的切变模量

采用自制的自由振动仪测定 150°C 下不同反应程度样品的切变模量。

6 Novolac/EVA 共混体系的相容性

图 1 是 Novolac/EVA 共混体系的相图, 可以发现在大部分组成和实验温度范围, 共混物是一相状态, 而在组成为 Novolac/EVA 70/30 和 90/10 的范围内出现了两相区域, 特别对于 70/30 的共混物, 当温度高于 150°C 时, 共混物从一相状态变为两相状态, 存在着一个低温互溶温度 (Lower Critical Solution Temperature, LCST), 所以, 可以认为 Novolac/EVA 共混体系具有 LCST 的相行为. 根据高分子共混体系的热力学考虑, 出现 LCST 相行为的体系, 组分间往往具有特殊相互作用 (如氢键相互作用), 才能克服小的负混合熵引起的一般高分子混合物的不相容. 组分间的氢键相互作用可以从红外光谱得到证实。

7 固化过程中的相分离

Novolac/EVA 混合物在固化剂存在下, 加热会发生固化反应, 使得 Novolac 分子之间形成交联, 这种变化若将其简单地看作是分子量的增加, 必将引起相图的变化, 可以预见, 当聚合度增加时, 两相区域将扩大. 我们选择 50/50/15 (wt) Novolac/EVA/Hexa 体系为我们研究固化反应导致 SD 的对象. 固化温度为 150°C . 从相图可以看出, 未发生固化反应时, 该组成处于一相区域. 当固化反应进行, 由于混合物的两相区域随着 Novolac 分子量的增加而扩大, 将使得该组成进入两相区域, 从而发生相分离。

图 2 是时间分辨激光散射仪跟踪固化反应得到的散射图谱随时间的变化, 其中 q 是散射矢量, 其值为

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

式中 λ 为光在介质中的波长, θ 为散射角. 在固化反应开始时, 没有明显的散射光, 当时间为 60s 时, 散射图谱中出现了一散射峰, 随着反应的进行, 散射光强度进一步增加, 散射峰变得越来越明显, 散射谱变得尖锐, 并且散射峰对应的 q 值移向大的散射角. 散射峰的出现, 表明混合体系中出现了由某一特征长度的浓度涨落占主导地位相分离结构, 其特征长度与散射峰的 q 值(表示为 q_m)成反比. 相分离过程中可明显地观察到一散射环, 从光学显微镜照片上可以观察到共混体系在固化反应完成后其相结构具有严格的周期性和两相双连续性. 以上这些现象是 SD 的特征, 所以在 Novolac/EVA 共混体系中由固化反应导致的相分离是以 SD 机理进行的.

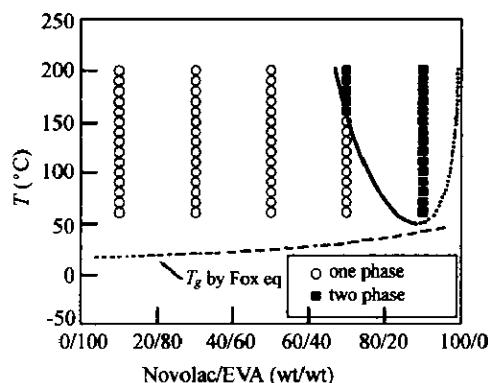


Fig. 1 Phase diagram for the Novolac/EVA blends

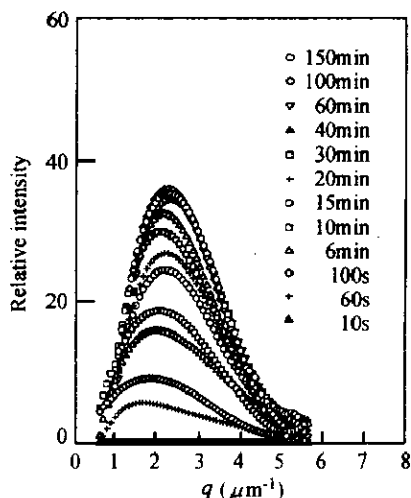


Fig. 2 Time-variation of light scattering profiles during curing reaction for 50/50/15 (wt) Novolac/EVA/Hexa mixture cured at 150°C

8 固化反应过程中相结构的形成

将图 2 中的散射峰对应的 q 值(q_m)和其散射强度值 I_m 随固化反应的时间的变化表示于图 3 中. 图中的虚线表示的是一般的由温度跃迁引起的等温 SD 的 q_m 的时间变化^[4], 在相分离的初期, q_m 基本上不随时间变化, 随着相分离的进行, q_m 值逐渐变小, 对应的相分离结构尺寸逐渐增大, 也就是相分离结构发生粗大化, 粗大化的驱动力是体系通过减小两相间的界面积从而使体系的自由能降低.

和等温热致 SD 的 q_m 的时间变化进行比较, 可以发现我们体系的固化反应诱导的 SD 其 q_m 的时间依赖性是不同的, 随着固化反应的进行, q_m 逐渐增大, 然后在 5min 左右基本保持不变. 固化反应诱导 SD 的 q_m 的特殊的时间依赖性, 主要来源于固化反应是在连续变化的热力学驱动力条件下进行的. 随着固化反应的进行, 相图中的两相区域随着聚合度的增加而扩大, 相分离的临界温度逐渐降低. 若用固化反应温度 T 和临界温度 T_c 的差 $|T - T_c|$ 表示相分离的热力学的驱动力, 则 $|T - T_c|$ 随着固化反应的进行而增大. 而根据 SD 的 Cahn 理论^[5], $q_m \propto |T - T_c|$, 也就是说 q_m 值应随固化反应而增大. 另一方面,

从体系降低两相间界面面积而使体系自由能降低的要求来考虑, q_m 值应随相分离进行而减小。我们的实验结果是这两方面平衡的结果, 这种现象往往出现在相分离的驱动力 $|T - T_c|$ 增加比较快的体系中。我们对体系固化反应转化率的时间依赖性的研究证明了这一点。图 4 是固化反应转化率随时间的变化。在固化初期, 转化率快速增加, 不到 3min, 转化率就达到 $\sim 70\%$, 随后固化速度逐渐变慢, 到 20min 以后基本不变。这种变化过程和 q_m 的时间变化是一致的。固化速度的逐渐变慢可以认为是由于凝胶化产生的, 凝胶化以后, 由于三维网络的形成, 体系从流动状态向橡胶态转变, 分子的流动能力和反应能力降低, 固化反应速度由反应物质的扩散速度决定。扭摆法对体系切变模量随固化时间的变化和研究结果同示于图 4, 混合物的切变模量在固化 5min 时, 就得到很大提高, 随后切变模量随时间继续增大, 到固化 20min 后基本不变。从图 4 的结果可以看出凝胶化发生在 5min 之前。

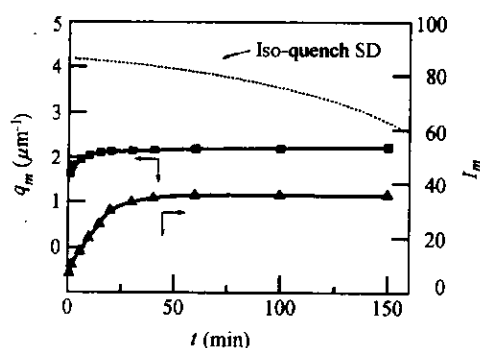


Fig. 3 Time-dependence of q_m and I_m for 50/50/15(wt) Novolac/EVA/Hexa mixture cured at 150°C . The dot line indicates the typical time dependence of q_m in the ordinary isoquench thermal-induced spinodal decomposition

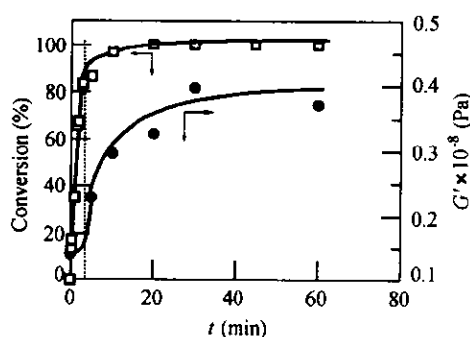


Fig. 4 Time variation of conversion and relative modulus for 50/50/15(wt) Novolac/EVA/Hexa mixture cured at 150°C

结合图 3、4 的结果, 可以归纳出相分离结构的形成过程, 在固化反应进行到 1min 时, 体系发生相分离, 形成 Novolac 的富集相和 EVA 的富集相, 但此时两相间的浓度差不大, 具有很广的界面区域, 随后由于固化反应的快速进行, 使得此时的固化反应更多地在这里进行, 从而形成新的两相区域, 使得 q_m 逐渐增大(相结构的特征长度减小), 同时两相之间的浓度差进一步增大, 散射光强逐渐增大, 当反应进行到 5min 以后, 体系已发生凝胶化, 流动性大大降低, 相结构的特征长度随时间变化不大, q_m 基本不变, 但体系两相间的浓度差仍可以通过分子链在界面区域的调整进一步增大, 散射光强进一步增大, 但增大速度逐渐变慢, 在 20min 以后, 由于体系的转化率已经基本达到 100%, 分子链的运动基本被冻结, q_m 和 I_m 都基本保持不变, 相分离的结构被固定。

最终被固定下来的相结构, 具有明显的两相连续性。该结构的特点可以从散射图谱的结构函数形状和光学显微镜得以证实。

综上所述, 在我们所研究的 Novolac/EVA 体系中, 其固化反应诱导的 SD, 由于在反

应初期固化反应的快速进行,相分离结构的特征波数 q_m 的时间依赖性不同于一般的等温热致 SD,相结构的粗大化被抑制,其 q_m 随固化反应逐渐增大然后保持不变,最终形成的相分离结构具有两相连续性,其相结构的尺寸和连续性因凝胶化而得以固定。

REFERENCES

- 1 Chen W J, Koboyashi S, Inoue T, et al. *Polymer*, 1994, 35(18):4015-4021
- 2 Yamanaka K, Inoue T. *Polymer*, 1989, 30:662-667
- 3 Li Xinglin(李兴林), Chen Wenjie(陈文杰), Jiang Ming(江 明). Preprints of the Chinese Chemical Society Symposium on Polymers 1995 (Guangzhou)(1995 年全国高分子学术论文报告会论文集), 816-817
- 4 Hashimoto T, Itakura M, Hasegawa H. *J Chem Phys*, 1986, 85(11):6773-6786
- 5 Cahn J. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, 42(1):93-99

REACTION-INDUCED SPINODAL DECOMPOSITION IN THE BLENDS OF NOVOLAC/EVA

CHEN Wenjie, WU Jian, JIANG Ming

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

Abstract Phase separation during curing reaction in a ternary mixture of Novolac, Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) and Hexamethylenetetramine (Hexa, curing agent) was investigated by time-resolved light scattering. Novolac/EVA system exhibited a Low-critical Solution Temperature (LCST) type phase behavior due to H-bonding interaction between components. In the early stage of curing, the mixture was in single phase. As the curing reaction proceeded, phase separation took place via spinodal decomposition (SD) induced by the increase in the molecular weight of Novolac. The time variation of q_m , the characteristic wavenumber of phase separated structure at which the maximum intensity is located, is quite different from iso-quench thermally-induced SD. q_m is increased slightly with time attributed to the rapid curing reaction and eventually levelled off with gelling. Cocontinuous phase separated structure was ultimately formed during curing reaction.

Key words Spinodal decomposition, Blends, Light scattering, Phenolic resin, Curing reaction