

环氧树脂/聚氨酯共混体系相行为研究*

杨 其 李光宪** 黄亚江 毛益民 雷彩红

(四川大学高分子材料科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 利用小角光散射(SALS)技术实时记录了环氧树脂/聚氨酯共混体系在固化过程中的相行为发展情况,得到了表征共混体系相区结构尺寸大小的相关距离 α_c 和表征体系均匀程度的均方介电常数涨落 $\bar{\eta}^2$,讨论了等温固化条件下,环氧树脂/聚氨酯共混体系的相区大小随时间的变化规律.实验结果表明,环氧树脂/聚氨酯共混体系的固化过程是典型的反应诱导相分离的过程.相分离初期,符合 Cahn 的线性理论;随着固化时间的延长,相区由小变大,约至反应开始后 3210 s,相分离趋于平衡态,相区尺寸趋于稳定.

关键词 环氧树脂,热塑性聚氨酯,共混体系,相行为,小角光散射

环氧树脂(EP)具有许多优良的性能,如种类多、易固化、机械强度高、粘附力强、成型收缩率低、化学稳定性好、电绝缘性好、成本低,早已成为应用广泛的热固性塑料,在机械、电子、涂料、交通运输、航天航空等领域发挥着日益重要的作用.但是,环氧树脂也存在一些突出缺点,如韧性差,抗冲击强度低,固化后质脆,从而限制了其在某些领域内的应用^[1,2].于是,环氧树脂的增韧工作成为研究的热点^[3-5].

小角光散射(SALS)是研究 EP 增韧体系的重要手段.利用 SALS 方法,Yamanaka^[6]考察了 PES 对 EP 的增韧作用;张剑文和杨玉良^[7,8]研究了环氧树脂/液体橡胶体系反应诱导相分离的过程;余英丰^[9]探讨了固化剂 DDS 用量对苯端基聚醚酰亚胺(P-PEI)改性 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂(TGDDM)体系的固化速率及相结构的影响.

以热塑性聚氨酯(TPU)改性环氧树脂(EP),形成互穿或半互穿聚合物网络是重要的增韧途径.对 EP/TPU 体系中互穿网络的形成及其导致的相分离,通常的研究方法是采用红外光谱(FIR)跟踪 EP 的固化过程^[4],用扫描电子显微镜(SEM)观察试样形态,用 DSC 测定体系的玻璃化转变温度等^[10,11],这些实验方法存在环节多、干扰因素复杂、观察到的形态变化不连续等不足之处.利用 SALS 技术可以克服这些方法存在的不足,获得这些方法难以得到的实时相分离动力学信

息,但采用 SALS 方法研究该体系相行为鲜见报道.

本文运用 SALS 技术,实时跟踪记录了 EP/TPU 体系的固化过程,研究了该体系反应诱导相分离中相区的变化规律,这对控制产品生产的工艺条件以及最终性能具有重要的指导意义.

1 实验部分

1.1 原料

环氧树脂 E44,成都晨光化工研究院产品;热塑性聚氨酯 TPU,成都晨光化工研究院产品;固化剂二氨基二苯基砒(DDS)上海试剂三厂产品;共溶剂二甲基甲酰胺(DMF),成都化学试剂厂产品;促进剂三氟化硼-乙基胺络合物(BTF-EA),东京化成工业株式会社产品.

1.2 制样

将 EP 和 TPU 按 50:50(wt%)的比例溶解于二甲基甲酰胺(DMF)中,再加入适量 DDS 以及 BTF-EA,待完全溶解后,经充分搅拌,将试样涂于载玻片上,放入真空烘箱,真空干燥,除去溶剂,待用.

1.3 测试

试样在 180℃ 下进行固化.用自制的 SALS 仪(如图 1 所示),对试样进行观测并实时记录变化着的散射图样.对散射图样进行处理后,得到散射光强-散射矢量关系图.

* 2002-02-26 收稿,2002-04-15 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59673023)和国家自然科学基金重点资助项目(基金号 29934070);** 通讯联系人

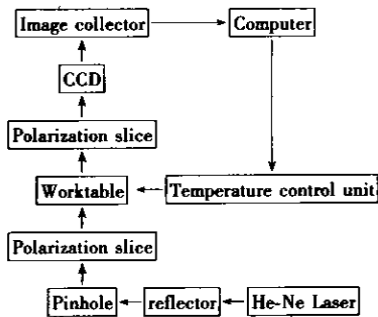


Fig.1 Schematic of small-angle light scattering instrument

2 结果与讨论

2.1 固化过程光散射图样的演变

EP/TUP 试样固化前为均相, 呈透明状, SALS 测试中观察不到散射光强, 如图 2(a)所示. 随着固化过程的进行, EP 小分子不断发生交联反应而生成大分子, 导致 EP 与 TPU 之间发生相分离, 145 s 后出现散射环图样, 686 s 时的散射环大且亮, 如图 2(b)所示, 表明此时分散相的尺寸较小, 数量较多. 随固化的继续进行, 散射光强由弱变强, 1080 s 时散射光强达到最大值, 之后散射光强逐渐变弱, 同时散射环由大变小. 到 3120 s 后, 散射环的大小和强度基本恒定, 如图 2(c)和 2(d)所示.

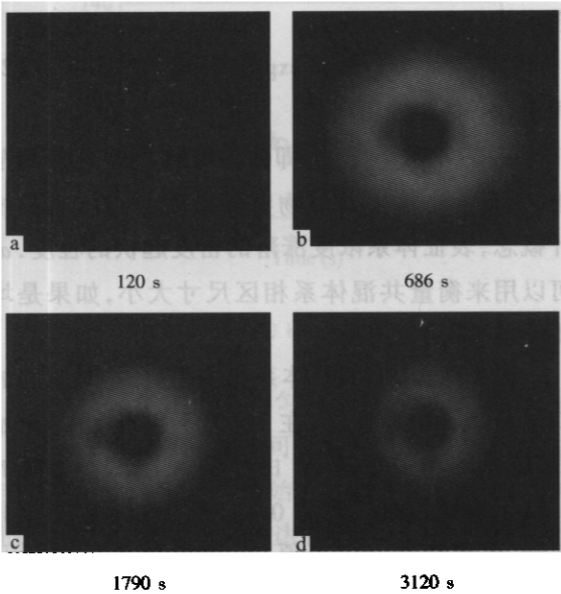


Fig.2 Pictures of small angle light scattering of EP/TPU(50/50) blend taken at different time

通过对光散射图样进行定量的数据处理, 可以得到某一特定点(即某一特定散射角度)的光强随时间的变化过程, 以及不同散射角度(θ , 可由 q 表征, $q = [4\pi\sin(\theta/2)]/\lambda$)的光强随时间的演变情

况, 如图 3 和图 4 所示.

从图 3 看出, EP/TPU 体系在等温固化过程中, 试样的散射光强由小变大(此时 $q = 0.755 \mu\text{m}^{-1}$), 1080 s 时到达一最大值, 之后散射光强开始下降, 3210 s 后达到一恒定值. 图 4 也表明, 随着固化反应的进行, 整个散射角度范围内的散射光强度在一定时间段内是增加的. 这些实验结果都说明从 EP 的固化反应开始, 即 145 s 以后, EP 和 TPU 发生了相分离, 直到 3210 s EP 固化反应结束, 共混体系的相结构固定下来.

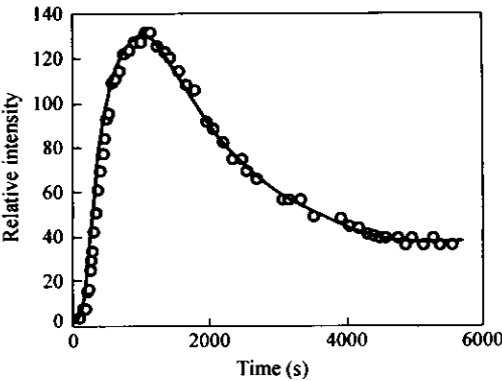


Fig.3 Relative intensity of SALS versus experimental time for EP/TPU(50/50) blend at $q = 0.755 \mu\text{m}^{-1}$

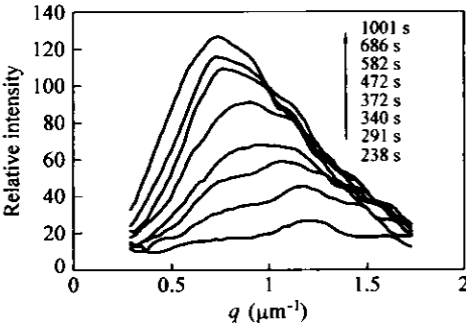


Fig.4 Relative intensity of SALS versus q for EP/TPU (50/50) blend taken at different time

表征聚合物共混物相行为的另两个重要的散射参量是散射峰的光强 I_m 以及散射峰的位置 q_m (即最大光强所对应的散射矢量的值), 图 5 和图 6 是 I_m 和 q_m 随时间的变化曲线. 其中, I_m 的变化规律与图 3 中光强的变化类似.

由散射图样中光强对角度的依赖性可以表征共混物的相尺寸. 从散射峰对应的角度位置可以得到体系相区大小的变化情况. 图 6 中, 对应于最大散射光强的散射矢量是 q_m , 它代表体系中微区

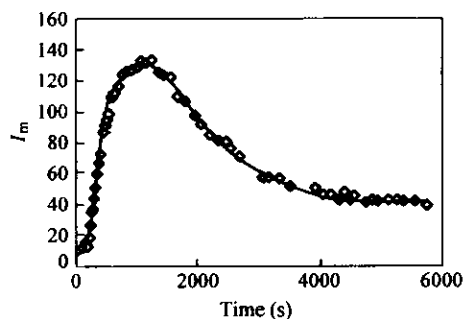


Fig. 5 I_m of SALS versus experimental time for EP/TPU (50/50) blend

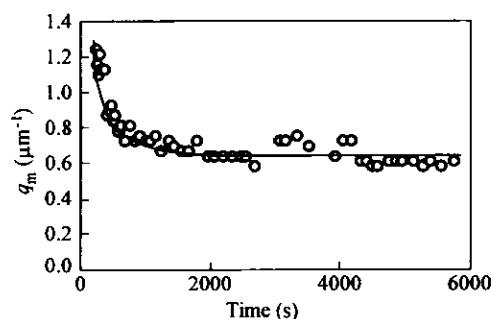


Fig. 6 q_m of SALS versus experimental time for EP/TPU (50/50) blend

的最可几浓度涨落波数 (The most probable wave number of the fluctuation having the highest rate of growth). 散射角可以反映微区尺寸 ($q = 2\pi/\Lambda$, Λ 为浓度涨落的波长, 反映微区大小), 散射角越大, 微区尺寸越小. 从图 4 和图 6 中看出, q_m 值随时间的变化曲线随着交联反应的进行逐渐下降, 1080 s 后成为一条平行于时间轴的直线, 说明了体系相区尺寸由小变大的规律, 并且在 1080 s 后, q_m 对应的相区尺寸趋于一个定值.

散射光强是反映体系浓度涨落和密度涨落的程度, 散射光越强, 分相时产生的某一尺度的微区数量越多, 微区的浓度和母相的浓度差别越大^[12], 至于均相体系, 则散射光强应当近似于零. 图 3 和图 5 说明 EP/TPU 共混体系最初处于均相, 此时散射光强观察不到, 当体系的温度跃变至固化温度 180℃ 后, EP 分子开始交联, 形成大分子, 约 145 s 后开始与 TPU 发生相分离, 出现小的相区, 体系由均相变为非均相, 使散射光强增加; 同时有实验表明, 在相似条件下, EP 和 TPU 之间会存在一定的化学反应而有可能导致体系相界增厚, 相容性改善, 散射光强变弱^[13,14]. 在固化过程

中由于这两种效应的存在使得散射光强开始变大, 之后出现回落. 我们认为, 在固化的开始阶段, 发生 EP 的固化反应, 并且诱导了 EP 与 TPU 之间的相分离, 分散相数目随固化时间而增加, 同时相区间的浓度差增大, 导致散射光强不断增强. 随着固化反应的进行, EP 与 TPU 之间也会发生化学反应, 有利于使体系的相界面过渡层增厚, 相容性可得到一定的改善, 使散射光强减弱. 此后, 由于整个体系的交联反应进行到一定程度后, 大分子的活动能力减小, 到 3210 s 后, 促使相分离的 EP 的交联反应以及促使体系相界面融合的 EP 与 TPU 之间的化学反应逐渐停止, 两种效应逐渐达到平衡, 相区大小、数目及浓度差异基本固定, 光散射强度趋于一个定值, 整个固化及相分离的过程大约经历 60 min.

2.2 相关距离 a_c 和均方介电常数涨落 $\bar{\eta}^2$

根据 Debye-Beche 非均匀固体光散射理论, 光散射强度由式(1)决定:

$$I(q) = 4\pi K' V_s \bar{\eta}^2 \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (1)$$

其中 q 是散射矢量, 其值为 $4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, $\bar{\eta}^2$ 是均方介电常数涨落; K' 是一个常数; V_s 是散射体体积; $\gamma(r)$ 是密度相关函数, 一般而言, 相关函数取指数形式:

$$\gamma(r) = \exp(-r/a_c) \quad (2)$$

其中, a_c 是相关距离.

a_c 表示涨落区域、即体系非均匀性延伸的范围, 它是一个描述共混物整体微观结构状态的统计概念, 表征体系浓度涨落的密度起伏的程度. a_c 可以用来衡量共混体系相区尺寸大小, 如果是均相体系, 则其值为零.

图 7 即为 EP/TPU 体系相关距离 a_c 对时间的变化曲线. 由图看出, 在 180℃ 下固化反应开始后, 体系的相关距离 a_c 由小变大, 从 145 s 时的 0.02 上升到 1000 s 时的 0.98, 到 1080 s 后变化非常小, 逐渐趋于一个定值. EP/TPU 体系这种相区尺寸大小的演变过程, 即相结构的形成是热力学和动力学综合作用的结果, 热力学方面, EP 低聚物进行扩链反应, 分子量不断增大, EP 和 TPU 的相容性下降, 促进了相分离的发展; 动力学方面, 在固化反应后期, 随着交联网络的形成, 体系粘度趋于无限增大, TPU 分子的扩散运动受到限制, 相分离受到抑制^[15]. 在整个固化过程中, 体系的非

均匀性随时间而由小变大,这与体系相分离的变化过程一致,并在交联反应进行到平衡点(约反应 60 min)后趋于稳定,其相关尺寸 a_c 为 1.30,体系的相区的非均匀性被固定。

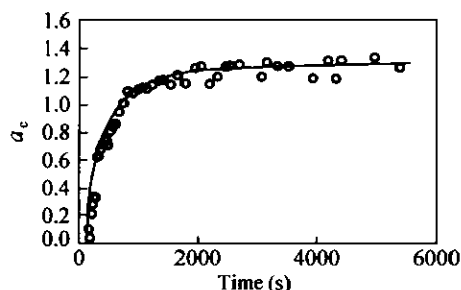


Fig. 7 a_c of EP/TPU (50/50) blend versus experimental time

$\bar{\eta}^2$ 也可以用来表征体系的非均匀性程度.对式(1)进行傅立叶变换,可求得 $\bar{\eta}^2$:

$$\bar{\eta}^2 = C' \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq \quad (5)$$

将不同时间的光强 $I(q)$ -散射矢量 q 图变换成 $I(q)q^2$ - q 图,然后对散点进行拟合,并对整条曲线进行积分,便得到了“ $\bar{\eta}^2$ ”.将各个时间的 $\bar{\eta}^2$ 连接便得到了图 8.

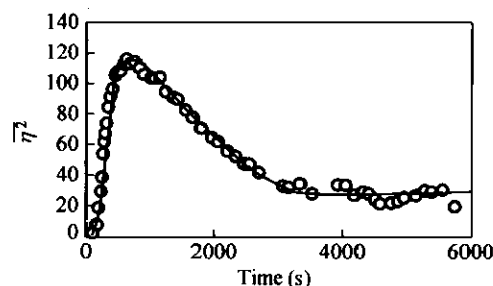


Fig. 8 $\bar{\eta}^2$ of EP/TPU (50/50) blend versus experimental time

$\bar{\eta}^2$ 反映了体系不均匀性涨落的幅度,当 $\bar{\eta}^2 = 0$ 时,就没有散射.由此可见,从图 8 得出的结论与前述一致.从 145 s 开始, $\bar{\eta}^2$ 随固化时间的增加而迅速增大,到 950 s 时达到最大值,此时相区的相关尺寸约为 0.98.1000 s 之后, $\bar{\eta}^2$ 随反应时间逐渐下降,到 3210 s 时基本趋于稳定,表明此时共混体系相区之间的非均匀程度固定在一个稳定的水平上. $\bar{\eta}^2$ 的这种变化过程,在其它文献中也观察到类似现象,但没有得到合理解释,我们认为,促使体系相分离的 EP 的固化反应以及后期的 EP 与 TPU 之间可能发生的化学反应也许是原因之

一,这需要以后更深入、系统的实验工作来回答.

2.3 相分离初期动力学研究

根据 Cahn-Hilliard 的线性理论^[16],在非稳区的分相初期,由组分涨落算出的弹性光散射的光强随时间按指数规律变化:

$$I(q, t) = I(q, 0) e^{2R(q)t} \quad (6)$$

其中, $I(q, t)$ 是 t 时刻在 q 处的光强, $I(q, 0)$ 是 0 时刻 q 处的光强, $R(q) = -Mq^2 (\partial^2 f / \partial c^2 + 2kq^2)$, 是反映分相初期浓度涨落的波长 Λ 随时间增大的速率, f 为混合自由能, c 为浓度, k 为常数, M 为淌度,对上式两边同时取对数,得到

$$\ln I(q, t) = \ln I(q, 0) + 2R(q)t \quad (7)$$

这样,在特定的温度下,以 $\lg I(q)$ 对 t 作图,曲线应该是一条直线,如图 9 所示。

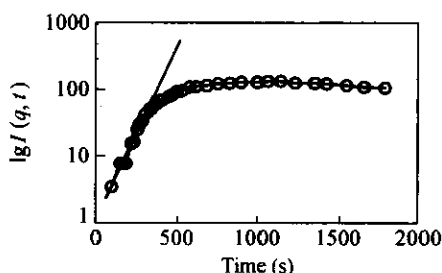


Fig. 9 Profile of $\lg I(q, t)$ versus time

图 9 的结果表明,EP/TPU 共混体系在相分离初始阶段(约至反应开始后 408 s),浓度涨落值与时间成指数增长规律,波长 Λ 不发生变化,因此,对 EP/TPU 共混体系而言,Cahn-Hilliard 的线性理论在描述分相初期的场合下是适用的,此时体系的分相机理是不稳分相(Spinodal decomposition).到了分相的中后期,两相相区长,相区界面由模糊变得尖锐,直线段出现了偏离,此时可用标度定理^[17](Scaling rule)来描述.

EP/TPU 是典型的反应诱导相分离体系,可以通过控制 EP 的固化反应(如固化时间、温度等因素)来控制共混物的相结构尺寸及分布.对于 EP/TPU 共混体系,参数 a_c 、 $\bar{\eta}^2$ 可以很好地表征体系的不均匀程度;随固化反应的进行,共混物分散相相区由小变大,到 3210 s 后,相区尺寸及非均匀程度最终固定在一个确定的尺寸上(此时, $a_c = 1.30$; $\bar{\eta}^2 = 40$).EP/TPU 在相分离初期,符合 Cahn-Hilliard 线性理论,表现出不稳相分离的特征.以 TPU 增韧 EP 的改性效果与共混物中相区尺寸的大小和分布有密切的关系,而控制固化反应可以

得到不同的相结构. 在我们的研究中, EP/TPU (50/50) 共混体系在 180℃ 下, 固化时间在 1080 s 内时, 可以得到较小的相区, 其相区的相关尺寸小于 1.00, 继续固化, 相区尺寸将增大, 3210 s 以后, 相

区尺寸将不再变化, 相区的相关尺寸达到 1.30. 这为有目的地控制 EP/TPU 相结构, 以便得到具有不同力学性能要求的 EP 产品提供了必要的基础实验依据, 有重要的指导意义.

REFERENCES

- 1 Ding Hao(丁浩). *Plastics Industry Applied Handbook(塑料工业实用手册)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1995. 381 ~ 382
- 2 Wu Peixi(吴培熙), Zhang Liucheng(张留成). *Improving Principles of Polymer Blending(聚合物共混改性)*. Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1995, 310 ~ 311
- 3 Kim Bong Sup, Chiba Tsuneo, Inoue Takashi. *Polymer*, 1995, 36 (1): 43 ~ 47
- 4 Sun Jianing(孙佳宁), Xie Xuming(谢续明). *Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报)*, 1998, 19(11): 1857 ~ 1860
- 5 Mimura K, Ito H, Fujioka H. *Polymer*, 2000, 41(12): 4451 ~ 4459
- 6 Keizo Yamanaka, Takashi Inoue. *Polymer*, 1989, 30(4): 662 ~ 667
- 7 Zhang Jianwen(张剑文), Yan Dong(严栋), Zhou Hongwei(周红卫), Yang Yuliang(杨玉良). *Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报)*, 1996, 17(5): 800 ~ 804
- 8 Zhang Jianwen, Zhong Hongdong, Yang Yuliang. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72: 59 ~ 67
- 9 Yu Yingfeng(余英丰), Cui Jun(崔峻), Chen Wenjie(陈文杰), Li Shanjun(李善君). *Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报)*, 1998, 19(5): 808 ~ 812
- 10 Ho, Tsunghan, Wang Chunshan. *Polymer*, 1996, 37(13): 2733 ~ 2742
- 11 Li Ying(李瑛), Mao Sufen(茅素芬). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1997, 13(2): 72 ~ 75
- 12 He Manjun(何曼君), Liu Yongming(刘永明), Han Zhichao(韩志超). *Journal of Functional Polymer(功能高分子学报)*, 1989, (2): 87 ~ 99
- 13 Guan Yunlin(管云林), Guo Jintang(郭锦棠), Shao Lei(邵蕾), Yao Kangde(姚康德). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1996, 10(3): 313 ~ 318
- 14 Xiao Li(肖丽), Mao Sufen(茅素芬). *Journal of Xi'an Jiaotong University(西安交通大学学报)*, 1994, 28(8): 116 ~ 120
- 15 Yang Hui(杨卉), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (2): 215 ~ 218
- 16 Cahn J W. *J Chem Phys*, 1965, 42: 93 ~ 98
- 17 Siggia E D. *Phys Rev A*, 1979, 20: 595 ~ 605

STUDY ON THE PHASE BEHAVIOR OF EP/TPU BLENDS BY USING THE SMALL ANGLE LIGHT SCATTERING METHOD

YANG Qi, LI Guangxian, HUANG Yajiang, MAO Yimin, LEI Caihong

(School of Polymer Materials Science and Engineering, The State Key Laboratory for Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Elastomer-modifying is often used to improve the mechanical properties of epoxy resins, and the epoxy resin(EP)/thermoplastic polyurethane(TPU) is a fairly effective system. In this article the phase behavior of EP/TPU blends was investigated by time-resolved small angle light scattering (SALS) analysis. The correlation distance (a_c) and mean square dielectric constant fluctuation ($\bar{\eta}^2$) of EP/TPU blends were calculated. Evolutions of the domain size in EP/TPU blends were discussed under the isothermal curing condition. The results showed that the cured process of EP/TPU was a typical spinodal decomposition and can be well described by Cahn-Hilliard linearized theory at the early stage. With the cure development, the domains grew up and kept constant after 60 min. During the early blend cure process, the correlation distance (a_c) and mean square dielectric constant fluctuation ($\bar{\eta}^2$) of EP/TPU blends increased rapidly, from 0 to 1.00 and 0 to 118, respectively, if the experimental time was from 145 s to 1080 s. After that, the domains of the blends began to coalesce resulting in the decrease of $\bar{\eta}^2$ and increase of a_c , which will keep constant after 3210 s when a_c and $\bar{\eta}^2$ are 1.30 and 32, respectively.

Key words Phase behavior, EP, TPU, Blend, SALS