

不同热塑性树脂改性热固性树脂体系反应 诱导相分离过程的时间/温度依赖性*

张秀娟¹ 益小苏² 许元泽^{1**}

(¹复旦大学高分子科学系 国家教育委员会聚合物分子工程开放实验室 上海 200433)

(²北京航空材料研究院 北京 100095)

摘 要 对几种不同热塑性树脂改性热固性树脂体系反应诱导相分离过程,包括 UCST(最高互溶温度)、LCST(最低互溶温度)体系和含有复杂多步反应体系,在耐高温高分辨热台显微镜、流变仪和小角激光光散射仪上进行了研究.发现体系的反应诱导相分离时间/温度关系遵循 Arrhenius 方程.其相分离活化能对体系反应速率、粘弹性变化、体系中热塑性树脂的含量和分子量不敏感,也不受相分离检测手段的影响,而依赖于树脂化学环境相容性和交联反应的温度依赖性.对这一共性的物理本质进行了讨论.

关键词 反应诱导相分离,热固性树脂,热塑性树脂,时温依赖性,Arrhenius 方程

自 20 世纪 80 年代 Inoue 等^[1]提出反应诱导相分离后,人们对橡胶改性热固性树脂体系^[2,3]进行了深入的研究.近来,大家逐渐开始从理论与实验上研究热塑性(TP)树脂改性热固性(TS)树脂体系的相分离机理与相结构控制方法^[4,5].这是由于 TP 与 TS 有良好的相容性和显著的增韧效果而又不降低基体树脂的耐热与机械性能^[6~9].

Flory-Huggins-Staverman 理论^[10,11]可以很好的描述 TP/TS 体系的相分离热力学,给出 Binodal 和 Spinodal 线,但是理论中没有涉及分子结构参数和时间因素.分析溶度参数或基团贡献,预测体系的相容性^[12],但对反应诱导相分离体系尚未可行. Tanaka 等^[13,14]提出粘弹相分离模型,以含时间的金斯堡-郎道方程(TDGL)计算 TP/TS 体系反应诱导相分离的相形态演化过程,可以与实验进行定性比较,但对于反应相分离的分相时间的温度依赖性尚很少理论预测.对于一个 TP 改性 TS 的反应诱导相分离体系相结构控制,仅仅热力学的描述或动力学的定性计算是不够的,从实验上研究包含诱导期的时间/温度依赖性的规律具有重要意义.

曾以各种实验手段如,流变性^[15,16],小角激光光散射^[17]和浊点^[18]等方法确定分相时间与温度依赖性.不同方法反映其特征物理内涵,例如以线

性粘弹性的跃变反映某种逾渗结构的形成,而小角激光光散射法追踪相区特征尺寸生长过程,是研究高分子相分离常用方法.例如郑强等^[19]以小角激光光散射实验研究高分子共混体系的粘弹相分离效应.李善君等^[20,21]将其用于描述 TP/TS 体系中粘弹相分离效应.他们也研究了相区生长特征时间的温度依赖性.小角激光光散射法受到光学反差的限制^[22],对有些体系无法进行观测,也难以跟踪分相起始时间.

本文改进了光学显微镜系统,直接观测不同 TP 改性 TS 体系的整个分相过程,并与其它实验手段如,流变、小角激光光散射等方法进行对照.实验体系包括典型的上/下临界分相温度(UCST/LCST)体系和包含复杂多步反应的双马(双来酰亚胺/二烯丙基双酚 A)体系.考察 TP 含量和分子量、固化反应速度、固化剂含量、体系自身化学反应特征和相分离检测手段等因素对固化诱导相分离时间/温度依赖性的影响,发现其分相时间温度关系的共性.

1 实验部分

1.1 试剂与试样制备

热塑性树脂 PES(聚醚砜 $[\eta] = 0.43 \text{ L/g}$)由吉林大学提供,PEK-C(酚酞侧基聚醚酮, $M_n = 3.67$

* 2006-09-04 收稿,2006-11-21 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2003CB615604)与国家自然科学基金(基金号 20490220)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yuanyezhu@fudan.edu.cn

$\times 10^4$, $M_w = 1.089 \times 10^5$) 由徐州工程塑料厂提供, PEI 1000 (聚醚酰亚胺) 由 GE 公司提供. 双酚 A 环氧树脂 DGEBA (E51) 由无锡树脂厂提供, N , N' -四环氧基亚甲基二苯胺型环氧 TGDDM (AG80) 由上海合成树脂研究所提供, N , N' -4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺 (BMI) 和 o,o' -二烯丙基双酚 A (DBA) 由北京航空材料研究院提供. 固化剂 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS)、亚甲基 4,4'-二氨基二苯胺 (DDM) 和引发剂, N,N -二甲基卞胺由上海试剂公司提供, 亚甲基-4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四甲基二苯胺 (TMDDM) 由百灵威化学试剂公司提供, 甲基四氢苯酐由 Ciba 公司提供.

试样的制备是将热固性树脂用油浴加热到指定温度, 加入热塑性树脂搅拌到完全溶解透明, 直接加入固化剂或冷却后加入固化剂, 待完全溶解或混合均匀, 降至室温, 放入冰箱封存待用. 热塑性树脂 TP 添加量以每百份热固性树脂计 (phr).

1.2 相分离与凝胶过程的测定

分相过程首先在实验室自行建立的倒置高分辨耐高温热台光学显微系统 (optical microscope, OM) 上观察. 显微镜分辨率 $0.2\ \mu\text{m}$, 工作距离 $15\ \text{mm}$, 热控温精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 可观测温度范围为室温 $\sim 240^\circ\text{C}$. 样品采用融压法夹在预热过的两玻片中间, 放入样品室开始计时, 视野开始出现相结构计时为分相时间 t_{ps} , 实验 3 次取平均值, 实验观察分相时间误差范围 $\pm 3\%$. 该方法的可靠性在实验结果部分讨论.

对光学反差较大的体系, 如环氧/酸酐/PES 体系, 同时用光学显微镜与小角激光光散射法 (SALS) 观测分相过程. SALS 方法的激光为波长 $632.8\ \text{nm}$ 的 He-Ne 激光, 控温精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 开始出环时间为分相时间.

分相与凝胶过程的流变学特征在 ARES 流变仪上利用多频率技术如文献 [15, 16] 方法测定. 图 1 为粘度、不同频率下的损耗角正切随时间的演化曲线.

如图 1 所示, 体系不同频率下的复数粘度在分相与凝胶点出现突跃. 图中不同频率下的 $\tan\delta$ 值在分相点与凝胶点与频率无关, 这是典型的临界凝胶现象.

我们对不同方法所确定的分相时间与温度以 Arrhenius 关系式 $\ln t = \ln k + \frac{E_a}{RT}$ 关联, 由 $\ln t - T^{-1}$ 曲线斜率确定分相活化能 $E_a(\text{ps})$. 凝胶活化能通过

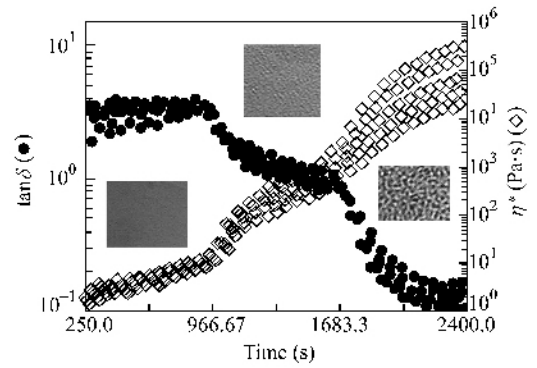


Fig. 1 The $\eta^*/\tan\delta$ profile evolution profiles and the corresponding morphology

凝胶时间与温度由 $\ln t - T^{-1}$ 曲线斜率确定.

实验发现, 体系凝胶活化能不受 TP 含量的影响, 与热台所测值纯 TS 体系的凝胶活化能接近, 文中的凝胶活化能 $E_a(\text{gel})$ 如不特别注明流变仪测定即为以未添加 TP 的基体树脂在热台上测定值. 热台为实验室自行设计, 控温精度 $\pm 0.2^\circ\text{C}$, 以热台表面拉丝法确定凝胶时间.

2 结果与讨论

2.1 相分离时间的光学显微镜确定

TP 改性 TS 体系的分相过程相分离点 t_{ps} 在光学显微镜系统上确定, 其可行性取决于两方面. 首先从原理上讲, 在实验所测定的相分离时间 t_{ps} , 即相结构从无到有时, 是否存在一个接近微米的有限尺度临界值. 第二, 这一临界点是否在我们光学显微镜的测量范围. 对于 TP 改性 TS 体系的分相机理, Inoue 等 [23] 认为, 反应诱导相分离由于固化速度一般大于相分离速度, 体系的淬冷速度较大, 倾向于按旋节相分离 (spinodal) 机理进行, 相起始尺寸 Λ_m 与淬冷深度有如下关系:

$$\Lambda_m \approx \pi l \left(3 \frac{|T_s - T_2|}{T_s} \right)^{-1/2} \quad (1)$$

式中 l 是体系相互作用长度, T_s 是 spinodal 温度, T_2 是实验温度. 式 (1) 表明反应诱导 spinodal 相分离一开始即具有一定的相尺寸 Λ_m , 体系最终结构主要受初期 Λ_m 的影响. 对这一过程 Inoue 等 [23] 通过实验与理论模拟进行了详尽的阐述. 按 (1) 式 Λ_m 虽然随温度有一定变化, 而相分离初期 Λ_m 出现的时间/温度的关系, 只要 Λ_m 在观察的范围之内, 与 Λ_m 的大小没有关系.

在实验上, 我们针对各体系验证了相分离是从

能够观测到的尺寸开始的.在不同放大倍率下对不同体系不同温度下的分相点进行了检测(表 1).

Table 1 The effect of OM resolution on t_{ps} of TGDDM/DGEBA/DDS/PEK-C 10-phr system

$T(^{\circ}\text{C})$	$t_{ps}(\text{s})$ (1500 $\times$)	$t_{ps}(\text{s})$ (1200 $\times$)	$t_{ps}(\text{s})$ (760 $\times$)	Error
210	228	227	220	- 1.3% ~ 2.2%
200	328	321	320	- 0.9% ~ 1.5%
190	469	466	464	- 0.4% ~ 0.6%
180	610	608	602	- 0.8% ~ 0.5%

从表 1 可以看出,用不同分辨率的显微镜观察分相过程,对检测分相时间没有影响,误差范围 $\pm 3\%$,与同一放大倍率下的观察误差范围相同,改变 PEK-C 含量,结果与表 1 相同.

2.2 LCST 体系的分相过程

实验研究了 3 个 LCST 体系(高温固化体系 TGDDM/DGEBA/DDS/PEK-C、中温固化体系环氧/酸酐/PES 和环氧/DDM/PES)分相过程,其中 TGDDM/DGEBA/DDS/PEK-C 体系的分相行为尚少有文献报道过.实验主要考察 TP 含量、分子量、聚合反应速度、化学环境和相分离检测方法等因素对分相活化能的影响.

2.2.1 TGDDM/DGEBA/DDS/PEK-C 体系 从表 2 可以看出 PEK-C 用量对分相活化能的影响. TGDDM/DGEBA/DDS/PEK-C 体系的分相时间/温度遵循 Arrhenius 关系式,分相活化能随 PEK-C 用量增加变化不大.基体树脂粘度随 PEK-C 用量的增加而增大许多,但是分相活化能变化不大,说明影响分相过程动力学的关键不是体系的总粘度,而是其中扩散移动性较高的环氧.

OM 观察表明,5 phr 体系 TP 形成海岛结构,10 phr 形成 TP 相部分撕裂的双连续结构,15 phr 形成双连续结构,20 phr 形成相反转结构^[16],未观察到二次相分离现象,属于强烈非对称扩散控制分相的体系^[13].由此看来,不同相形态并未影响时间/温度关系的 Arrhenius 方程形式,其活化能不变.

Table 2 The E_a (ps) of TGDDM/DGEBA/DDS/PEK-C systems with different PEK-C content

PEK-C content (phr)	E_a (ps) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
10	59.8	0.996
15	60.0	0.999
20	57.0	0.998

和分相活化能的比较.从图中可以看出,流变仪所确定的分相点要稍早于 OM 所确定的分相点,但二者的分相活化能相差不大,都稍小于凝胶活化能,即检测手段对分相活化能的确定影响不大.

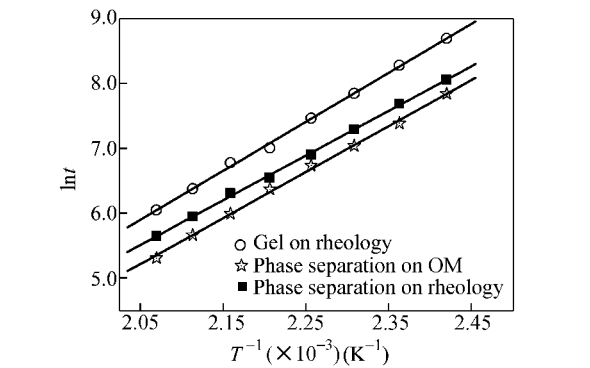


Fig. 2 The effect of detecting means on E_a (ps)

Table 3 The E_a (ps) of TGDDM/DGEBA/DDS/PEK-C detected by different means

Method	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
Gel (rheology)	62.9	0.999
PS (rheology)	57.4	0.999
PS(OM)	59.2	0.999

2.2.2 DGEBA/anhydride/PES 体系 从表 4 可以看出,不同 PES 用量体系分相时间/温度遵循 Arrhenius 方程式.分相活化能显著高于凝胶活化能,分相活化能随 PES 用量增加变化不大.

Table 4 The E_a (ps) of DGEBA/anhydride/PES systems with different PES contents

PES content (phr)	E_a (ps) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
0	66.4 (gel)	0.999
16	77.8	0.999
20	73.0	0.999
30	75.0	0.999

进一步,保持 PES 含量不变,而改变 PES 分子大小(以特性粘数表征),研究其对分相活化能的影响.从表 5 可以看出 PES 分子量的变化对分相活化能也没有显著影响.

Table 5 The E_a (ps) of DGEBA/anhydride/PES systems with different PES molecular weight

Intrinsic viscosity of PES	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
0.36	77.8	0.999
0.43	72.0	0.999
0.53	73.5	0.999

对于环氧酸酐体系,由于引发剂用量不到树脂总量的 1%,改变其用量,只会改变化学反应速

图 2 与表 3 为流变仪与 OM 所确定分相时间

度,不会改变体系的化学环境.从表 6 可以看出,引发剂用量越多,反应越快,分相时间越短,但体系的分相活化能与凝胶活化能并不随反应速度的改变而变化.

Table 6 The E_a (ps) of DGEBA/anhydride/PES systems with different initiator content

Initiator content (%)	E_a (ps) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R	E_a (gel) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
0.45	77.8	0.999	66.4	0.999
0.9	77.8	0.998	66.7	0.999

从表 7 可以看出,固化剂用量的影响.随酸酐用量改变,凝胶活化能保持不变,而分相活化能随过量酸酐用量的增多而降低.由于酸酐的用量与环氧相当,当其用量在表 7 范围内变化时,不仅会改变体系的化学反应速度,且会改变体系的化学环境.从表 6 可知,化学反应速度并不影响体系的分相与凝胶活化能.因而我们可以推断,酸酐用量的改变,使体系的化学环境改变,从而影响了体系的相容性,分相活化能相应改变.

Table 7 The E_a (ps) of DGEBA/anhydride/PES systems with different anhydride content

Anhydride content (%)	E_a (ps) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R	E_a (gel) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
50	78.3	0.999	66.0	0.999
100	77.8	0.999	66.4	0.999
150	72.8	0.999	64.5	0.999

实验体系的 OM 检测的相区尺寸范围在 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右,而 SALS 在 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右,流变仪检测的是三维逾渗网络形成点.从图 3 中的分相时间可以看出,OM 检测分相开始点早于流变方法,而流变方法又早于 SALS.从表 8 可以看出,尽管不同检测手段确定的分相点先后不同,但体系的 E_a (ps) 受检测方法影响不大.从实验上发现,相结构一旦出现,在初期演化非常快,因此,虽然各种方法所检测的尺寸范围不同,但并不影响分相时间与温度的依赖性.

Table 8 The E_a (ps) of DGEBA/anhydride/PES detected by different means

Detecting means	E_a (ps) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
OM	77.8	0.997
Rheology	75.8	0.999
LS	76.7	0.999

对另一 LCST 体系环氧/DDM/PES^[23] 进行显微

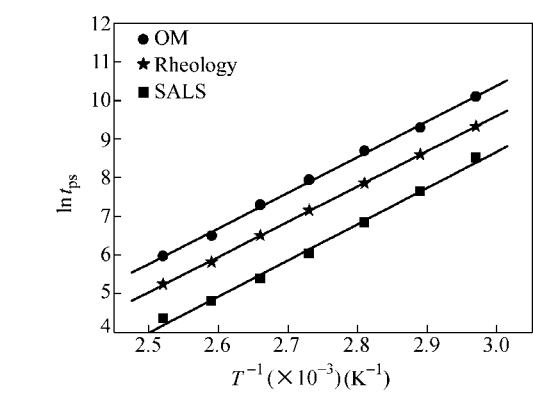


Fig. 3 The effect of detecting means on E_a (ps)

镜、流变实验,也发现分相活化能与 TP 含量与分子量、相分离检测手段等没有关系,而受体系化学环境的影响.将固化剂 DDM 换为双氰胺^[8],体系固化温度上限从 180°C 提高到 250°C ,分相时间与温度仍然符合 Arrhenius 关系式.

2.3 UCST 体系的分相过程

为检验上述分相时间/温度关系的普适性,对于环氧/DDM/PEI、环氧/DDS/PEI 等体系做了相应的研究.

2.3.1 PEI 用量对分相活化能的影响 对于 UCST 类型体系 DGEBA/DDM/PEI, E_a (ps) 不随 PEI 含量变化而变化,都较凝胶活化能高.将 DGEBA/DDM/PEI 20 phr 体系中的固化剂 DDM 换成四甲基取代的 TMDDM 以降低体系反应活性,结果如表 9 所示.尽管固化剂反应活性降低,分相时间/温度与 Arrhenius 方程的相关性仍旧很好,体系的分相活化能几乎不变.

Table 9 The effect of PEI content on E_a (ps) of DGEBA/DDM/PEI systems

PEI content(phr)	E_a (ps) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
0	43.6 (gelation)	0.998
10	50.6	0.999
20	52.4	0.999
30	49.5	0.999
20 (TMDDM)	50.2	0.999

2.3.2 固化剂用量变化对分相活化能的影响

改变两种固化剂 DDS 与 DDM 用量,从表 10 可以看出,DDM 与 DDS 用量的改变使 E_a (ps) 出现相反的变化趋势.这可以根据相关体系的相容性进行解释, Riccardi^[10] 测定相关体系的雾点 T_{cp} 以研究相容性.他们发现,对于 DGEBA/PEI 体系,加入 DDS 体系相容性变差,而加入 MCDEA(四乙基

取代 DDM) 体系相容性变好. DDM 的性质与 MCDEA 接近, 因此, DDM 用量越大, 体系越难分相, 反映在分相活化能上就是 DDM 用量越多, $E_a(\text{ps})$ 越大或者不分相; 而 DDS 用量对分相活化能的影响趋势则相反.

我们对其它 UCST 体系, 例如环氧/酸酐/引发剂/PEI 体系、氰酸酯/引发剂/PEI 体系进行了小角激光光散射, 流变, 光学显微镜实验, 同样发现, TP 含量与分子量、反应速度、检测手段等对分相活化能影响不大, 体系的化学环境与化学反应特性对 $E_a(\text{ps})$ 有影响.

另外发现用浊点法确定的环氧/乙二胺/蓖麻油体系^[18]的分相时间与温度也符合 Arrhenius 关系式.

Table 10 The $E_a(\text{ps})$ of DGEBA/DDM /PEI and DGEBA/DDS /PEI systems with different cure agent contents

Cure gent content (%)	DDM				DDS			
	$E_a(\text{ps})$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R	$E_a(\text{gel})$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R	$E_a(\text{ps})$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R	$E_a(\text{gel})$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R
50	43.8	0.999	46.3	0.999	No ps	—	61.1	0.999
100	50.6	0.999	44.6	0.999	78.6	0.999	58.1	0.999
150	No ps	—	44.7	0.999	62.2	0.998	59.7	0.999

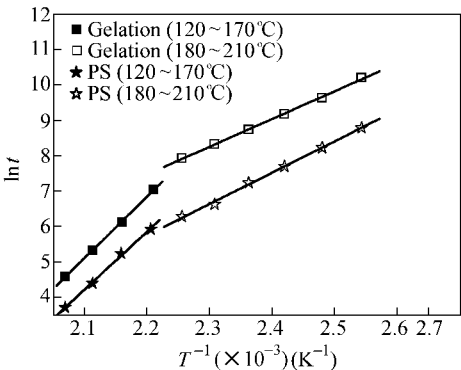


Fig. 4 The phase separation time/temperature of BMI/DBA/PEK-C10phr system (by OM)

综上所述, 在 TP/TS 反应诱导相分离的研究中, 体系的分相时间与温度的关系是值得深究的问题. 本文以各种不同的实验方法研究多种 TP/TS 反应诱导相分离体系的分相时间/温度关系的共性. 发现光学显微镜方法可以方便快捷测定相分离时间, 为研究时温关系提供高效手段. 各种实

2.4 多步反应体系

据文献[24]报道, BMI/DBA 体系至少有 ENE 反应(双烯扩链反应), Diels-Alder 成环反应, 均聚反应, 共聚反应等. 在不同的温度段, 交联反应机理发生变化. $T < 200^{\circ}\text{C}$ 时, 主要是 BMI 与 DBA 的双烯加成扩链反应; $T > 200^{\circ}\text{C}$ 时, BMI 与双烯扩链产物进行的 Diels-Alder 成环反应. 从图 4 可以看出, 体系的凝胶活化能在 170°C 以下对应一个活化能值, 而在 170°C 以上又对应一个另一个值. 分相活化能也在相同的温度范围内出现分段情况. 从 BMI/DBA/PEK-C 体系的分相时间/温度关系可以看出, 分相过程依赖于凝胶过程的化学反应特征. 因为体系的热力学性质在随化学反应过程不断发生变化, 从而影响到体系的分相热力学与动力学.

验方法, 例如光学显微镜法、流变法、小角激光光散射法、浊度法等测定的分相点虽然绝对数值不同, 并不影响反应诱导相分离时间/温度的依赖关系.

对一般的聚合反应过程, 其反应过程的温度依赖性用 Arrhenius 关系式描述, 如果反应过程受大分子链段扩散控制, 反应动力学的温度依赖性常用 WLF 方程描述^[19,25]. 对于我们所研究的 TP/TS 反应诱导相分离体系, 体系的分相时间/温度关系仍遵循 Arrhenius 方程. 这可归因于体系中 TP 大分子与 TS 齐聚体小分子, 迁移性差别较大, 属强非对称粘弹相分离体系, 分相温度依赖性主要取决于 TS 分子的热跃迁. 因此, Arrhenius 关系式还能很好描述这一过程. 而其相分离活化能 $E_a(\text{ps})$ 不受 TP 大分子含量和分子量的影响, 也不受反应速度的限制, 而依赖于 TS 小分子扩散特性、组分的相容性和交联反应的温度依赖性. 这些共性的精确理论解释有待深入研究.

REFERENCES

- 1 Yamanaka K, Takagi Y, Inoue T. *Polymer*, 1989, 30(10) 1839 ~ 1884
- 2 Chen D, Pasault J P, Sautereau H, Ruseckaite R A, Williams R J J. *Polym Int*, 1994, 33(3) 253 ~ 261
- 3 Zhang Jianwen(张剑文), Zhang Hongdong(张红东), Yan Dong(严栋), Zhou Hongwei(周红卫), Yang Yuliang(杨玉良). *Science in China (Series B) (中国科学, B 辑)*, 1996, 26(6) 496 ~ 502
- 4 Yang Hui(杨卉), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (2) 215 ~ 218
- 5 Yang Qi(杨其), Li Guangxian(李光宪), Huang Yajiang(黄亚江), Miao Yiming(毛益民), Lei Caihong(雷彩红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (1) 68 ~ 72
- 6 Raghava R S. *J Polym Sci, Phys Ed*, 1987, 5(5) 1017 ~ 1031
- 7 Raghava R S. *J Polym Sci, Phys. Ed*, 1988, 26(1) 65 ~ 81
- 8 Yamanaka K, Takagi Y, Inoue T. *Polymer*, 1989, 30(14) 662 ~ 667
- 9 Gilbert A H, Bucknall C B. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, 1991, 45 289 ~ 298
- 10 Riccardi C C, Borrajo J, Williams R J J, Girard-Reydet E, Sautereau H, Pascault J P. *J Polym Sci Phys Ed*, 1996, 34(2) 349 ~ 356
- 11 Bucknall C B, Gómez C M, Quintard I. *Polymer*, 1994, 35(2) 353 ~ 359
- 12 Bucknall C B, Partridge I K. *Polym Eng Sci*, 1986, 26(1) 54 ~ 62
- 13 Tanaka H. *J Phys-Cond Matt*, 2000, 12(15) 207 ~ 264
- 14 Onuki A, Taniguchi T. *J Chem Phys*, 1997, 106(13) 5761 ~ 5770
- 15 Zhang X J, Yi X S, Xu Y Z. 22nd Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Yamagata Polymer Processing Society, 2006. 527
- 16 Zhang Xiujuan(张秀娟), Xu Yuanze(许元泽). *Advances in Rheology(流变学进展)*. Jinan(济南): Shangdong University Press(山东大学出版社), 2006. 138 ~ 144
- 17 Kim B S, Chiba T, Inoue T. *Polymer*, 1993, 34(13) 2809 ~ 2815
- 18 Ruseckaite R A, Hu L, Riccardi C C, Williams R J J. *Polym Int*, 1993, 30 287 ~ 295
- 19 Zheng Q, Peng M, Song Y H, Yi P. *Macromolecules*, 2001, 34(24) 8483 ~ 8489
- 20 Yu Yingfeng(余英丰), Cui Jun(崔峻), Chen Wenjie(陈文杰), Li Shanjun(李善君). *Chem J Chinese University(高等学校化学学报)*, 1998, 19(5) 808 ~ 812
- 21 Gan W J, Yu Y F, Wang M H, Tao Q S, Li S J. *Macromolecules*, 2003, 36(20) 7746 ~ 7751
- 22 Williams R J J, Rozenberg B A, Pascault J P. *Adv Polym Sci*, 1997, 128 97 ~ 156
- 23 Inoue T. *Prog Polym Sci*, 1995, 20 119 ~ 15
- 24 Xiong Y, Boey F Y C, Rath S K. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(8) 2229 ~ 2240
- 25 Wisanrakkit G, Gillham J K. *J Appl Polym Sci*, 1990, 41(11-12) 2885 ~ 2929

THE TIME/TEMPERATURE RELATIONSHIP DURING PHASE SEPARATION OF DIFFERENT THERMOPLASTIC MODIFIED THERMOSETTING SYSTEMS

ZHANG Xiujuan¹, YI Xiaosu², XU Yuanze¹

(¹ The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Ministry of Education, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(² Institute Aeronautic Materials, Beijing 100095)

Abstract The phase separation processes of various thermoplastics modified thermosetting systems including the UCST, LCST systems and the system with complex crosslinking reaction were experimentally studied with emphasis on the temperature dependency of the phase separation time. It was found that the Arrhenius type function can well describe the phase separation time/temperature relation, no matter how the viscoelastic and hydrodynamic factors were changed. Also, the activation energy keeps constant with the variations of TP content, TP molecular weight, curing rate and phase separation detecting means, while it varies with the chemical environment compatibility and the time/temperature dependence of the cure reaction.

Key words Polymerization induced phase separation, Thermosetting, thermoplastic, Time and temperature dependence, Arrhenius equation