

一些热塑改性热固性树脂体系结构对反应诱导 相分离时间/温度依赖性的影响*

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 利用光学显微镜、DSC 等手段研究了一些上临界共溶温度(UCST)类型的热塑性改性热固性树脂体系反应诱导相分离时间/温度依赖性随组分化学结构的变化规律. 结果表明, 分相活化能 E_a (ps) 受热塑性树脂的主链结构、热固性单体、交联剂结构、化学计量比等因素的影响. 利用相互作用能密度解释了实验所研究的 UCST 体系的相分离活化能 E_a (ps) 随组分结构的变化规律.

关键词 反应诱导相分离, 相互作用能密度, 时温依赖性, 结构因素, 分相活化能

热塑性(TP)树脂增韧热固性(TS)树脂体系具有优异的抗冲击性能, 又有较好耐热性能^[1~3], 自 20 世纪 80 年代以来人们对体系的相分离机理^[1,2]进行了深入的研究, 探索了相结构控制方法^[4,5], 并对增韧机制进行了分析, 发现材料的机械与热性能受相形貌特征影响很大, 经由旋节相分离(spinodal decomposition)生成的双联通相或反转相结构的增韧效果显著^[6,7]. 因此, 研究反应诱导相分离的发生与相结构的演化规律具有重要的意义. 含有 TP 的 TS 在固化过程的热力学特征可基于经典的 Flory-Huggins 格子理论^[8]来描述:

$$\Delta g = RT \left(\sum_i \frac{\phi_{TS,i}}{iV_{TS,i}} \ln \phi_{TS,i} + \frac{1}{V_{TP}} \sum_j \frac{\phi_{TP,j}}{j} \ln \phi_{TP,j} \right) + B \phi_{TS} \phi_{TP} \quad (1)$$

式(1)中, Δg 为混合自由能密度, R 摩尔气体常数, T 热力学温度, $\phi_{TS,i}$ 、 $\phi_{TP,j}$ 分别为 TS 和 TP 的 i 或 j 聚体的体积分数, B 为相互作用能密度.

式(1)右边第一项为 Flory-Huggins 混合熵, 第二项为 Hildebrand-Scatchard-van Laar (HSL) 型混合热, 其中 B 包括混合热及其它非组合效应例如体积可压缩性产生的超额自由能. B 值和 Flory 相互作用参数 χ 存在如下关系:

$$B = \frac{\chi RT}{V_{ref}} \quad (2)$$

V_{ref} 为参考体积. 式中 χ 并不适合作为反应相分离的特征参数, 其值与所选参考体积 V_{ref} 有关, 带有任意性, 我们采用 Flory 在处理非均相聚合物时所使用的相互作用能密度 B 来分析实验结果.

式(1)中的第一项是组合熵, 其对混合自由能的贡献随基体树脂的固化反应即分子量的增大而不断减小; 第二项为 HSL 混合能, 当熵对自由能贡献较小时, 混合热对体系的相行为特征起决定作用. 相互作用能密度 B 的计算有许多方法, 如通过测定体系的二元相图来计算、模拟物量热法, 溶度参数估算法等^[8~10]. 溶度参数估算法的思想是将复杂分子体系的相互作用近似成纯组分相互作用与交叉相互作用的线性叠加, 且假定交叉相互作用为纯组分相互作用的几何平均值, $\delta_{TP/TS}^2 = \delta_{TP} \delta_{TS}$. 由此, 可以用 TP 与 TS 的溶度参数 δ_{TP} 、 δ_{TS} 由式(3)来估算 B ^[8]:

$$B = (\delta_{TP} - \delta_{TS})^2 \quad (3)$$

对于 TP/TS 这样的反应诱导相分离体系, 不但要从热力学分析分相的可能性, 由于实际加工过程是在一定的时间/温度空间进行的, 因此还需要对体系相分离过程作时间/温度依赖性分析, 例如建立固化体系的时间-温度-转化相图 (TTT diagram)^[11,12] 以指导固化工艺路线的确定, 并进行结构形态的预测, 以达到工艺过程与性能的关联.

* 2007-09-24 收稿, 2007-12-24 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: yuanyezu@fudan.edu.cn

入固化剂 MTHPA (含 1% 促进剂 BDMA), 搅拌至固化剂完全溶解, 降至室温, 样品放入冰箱封存待用。

对于氰酸脂/TP 体系, 将氰酸酯单体与 TP 溶解在二氯甲烷中, 室温下挥发掉大部分溶剂, 升温至 40℃ 放置 24 h, 挥发掉剩余溶剂, 降至室温, 加入 500×10^{-6} 乙酰丙酮铜(II) (2% 的壬基酚溶液) 搅匀, 样品放入冰箱封存待用。

文中以 E56、E54、E51、E44、E39 和 E31 分别表示环氧值为 0.56、0.54、0.51、0.44、0.39 和 0.31 mol (每 100 g DGEBA 单体) 环氧单体与固化剂如无特别标注以等当量化学计量比混合; TP 用量为每 100 份热固性树脂添加 15 份 TP。

1.3 分相时间的测定

分相过程在实验室自行建立的长工作距离高分辨倒置耐高温热台光学显微系统 (OM) 上观察^[13]。显微镜分辨率 0.5 μm, 工作距离 10 mm, 控温精度 ± 0.2℃, 可观测温度范围室温至 250℃。样品采用融压法夹在预热过的两玻片中间, 厚约 0.5 mm, 放入样品室开始计时。视野开始出现相结构时计为分相时间 t_{ps} , 实验 3 次取平均值, 实验观察误差范围 ± 3%。该方法的细节与可靠性在文献^[13]中已有阐述。

1.4 化学反应活化能的测定

动态固化动力学及其数据分析在 Perkin-Elmer Pyris-1 差示扫描量热仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 TP 结构对 $E_a (ps)$ 的影响

我们已经从 TP 用量和分子量的角度分析了

分相活化能 $E_a (ps)$ 的变化规律, 发现 $E_a (ps)$ 在实验浓度范围内不随 TP 用量和 TP 分子量的变化而变化^[13]。本节研究 TP 化学结构变化对 $E_a (ps)$ 的影响。改变 TP 的主链结构将影响其与热固性树脂 TS 的相容性, 进而影响 TS/TP 体系反应诱导相分离能垒的大小。

2.1.1 环氧/胺/PEI 体系 环氧/聚醚酰亚胺是一类具有 UCST 相行为的体系^[6], 我们以 DGEBA/DDM 为基体热固性树脂, 改变 PEI 主链结构, 研究 $E_a (ps)$ 随 PEI 主链化学结构的变化情况, 结果如图 1 与表 2 所示。

表 2 中, E51/DDM/PEI-1 体系在整个实验温度范围 80 ~ 180℃ 内不分相, E51/DDM/PEI-2 体系的 $E_a (ps) = 50.6$ kJ/mol。说明 PEI-1 与基体树脂 E51/DDM 的相容性非常好, 即 $E_a (ps)$ 非常高, 以至于体系无法分相。

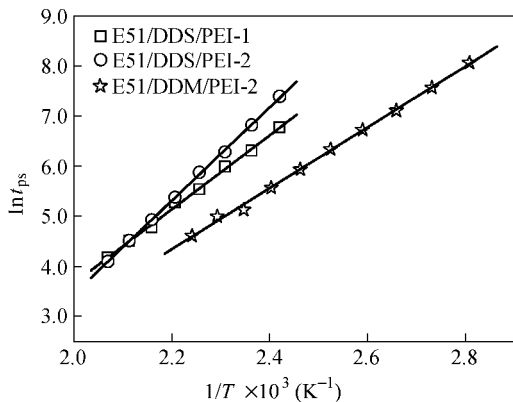


图 1 Effect of PEIs structure on the relation of $\ln t_{ps}$ versus $1/T$ for E51/DDM/PEI and E51/DDS/PEI systems

Table 2 Values of $E_a (ps)$ for E51/DDM/PEI and E51/DDS/PEI systems (by OM)

TP type	E51/DDM/PEI-2				E51/DDS/PEI-2			
	^a $E_a (ps)$	R^c	^b E_a	R	$E_a (ps)$	R	E_a	R
	(kJ·mol ⁻¹)		(kJ·mol ⁻¹)		(kJ·mol ⁻¹)		(kJ·mol ⁻¹)	
PEI-1	no ps	/	51.6	0.999	61.2	0.999	62.8	0.999
PEI-2	50.6	0.999	51.0	0.999	78.6	0.999	62.5	0.999

^aIndicator of phase separation activation energy; ^bIndicator of cure activation energy; ^c R : correlation parameter

前一工作中^[13], 我们发现 $E_a (ps)$ 受基体树脂的化学反应温度依赖性的影响。分别以 5、10、15、20 和 25 K/min 速度测定 E51/DDM/PEI-1 和 E51/DDM/PEI-2 两体系的放热曲线, 通过 Kissinger 方程(4)^[15] 求出体系的表现化学反应活化能 E_a , 结果如表 2 中 E_a 所示。

$$E_a = -R \times \frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{dT_p^{-1}} \quad (4)$$

式中 E_a 为化学反应活化能, R 为气体常数, β 为升温速度, T_p 为放热峰顶温度。

从表 2 可以看出, E51/DDM/PEI-1 与 E51/DDM/PEI-2 两体系具有几乎相同的 E_a , 即相分离

的化学推动能垒相同.因此,差别是在相互作用能密度项中.下面利用相互作用能密度 B 来分析 PEI 结构变化对相容性的影响及其与 E_a (ps) 的关系. B 值根据溶度参数 δ 由式(3)计算. δ 一般为计算值,其计算方法很多,例如 Fedor^[16]、Van Krevelen^[17] 提出的基团贡献法,但基团贡献数据有限,对有些新型结构聚合物无法计算.Bicerano 根据拓扑几何学原理发展的连接指数法^[18],不需基团贡献值,根据聚合物结构式即可计算 δ 值.

以 MTHPA 为例, δ 值计算过程简单介绍如下.画出 MTHPA 的去氢骨架图如图 2(a)所示,由去氢骨架图顶点非氢原子的简单原子指数 γ (见图 2b 顶点值)和价原子指数 γ^v (见图 2c 顶点值)计算简单键指数 $\beta_{ij} = \gamma_i \times \gamma_j$ (图 2b 各边值)和价键指数 $\beta_{ij}^v = \gamma_i^v \times \gamma_j^v$ (图 2c 各边值).再由原子与键指数计算零级连接指数
$$\xi^0 = \sum_{\text{vertices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right) = \frac{3}{\sqrt{1}} + \frac{4}{\sqrt{2}} + \frac{5}{\sqrt{3}} = 8.71518$$
与
$$\xi^v = \sum_{\text{vertices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma^v}} \right) = \frac{1}{\sqrt{1}} + \frac{2}{\sqrt{2}} + \frac{3}{\sqrt{3}} + \frac{3}{\sqrt{4}} + \frac{3}{\sqrt{6}} = 6.87101$$
、一级连接指数
$$\xi^1 = \sum_{\text{vertices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta}} \right) = \frac{3}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{6}{\sqrt{6}} + \frac{3}{\sqrt{9}} = 5.68154$$
与
$$\xi^v = \sum_{\text{vertices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^v}} \right) = \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{3}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{8}} + \frac{1}{\sqrt{9}} + \frac{3}{\sqrt{12}} + \frac{4}{\sqrt{24}} = 4.09415$$
.将连接指数值代入
$$V = 3.6442770 \times \xi^0 + 9.798697 \times \xi^v - 8.542819 \times \xi^1 + 21.693912 \times \xi^v + 0.978655 \times N_{MV},$$
(N_{MV} 为校正项)和
$$E_{\text{coh}} \approx 9882.5 \times \xi^1 + 358.7 \times (6 \times N_{\text{atomic}} + 5 \times N_{\text{group}})$$
(N_{atomic} 和 N_{group} 为校正项)分别计算体积 V 与内聚能 E_{coh} ,最后计算溶度参数
$$\delta = \sqrt{\frac{E_{\text{coh}}}{V}} = 21.8 \text{ J}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}.$$

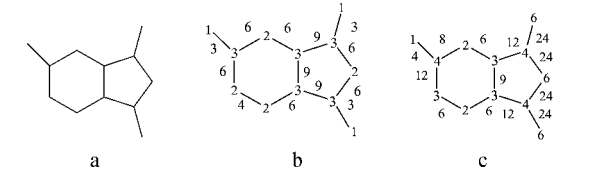


Fig. 2 (a) Hydrogen suppressed graph obtained by omitting the hydrogen atoms and connecting all of the remaining atoms(vertices of the grapy) with bond(edges of the graph), (b) the assignment of the simple atomic indices of vertices and simple bond indices of edge, (c) the assignment of second atomic indices of vertices and the corresponding bond indices of edge

将组分溶度参数 δ 值代入式(3)计算相应的相互作用能密度 B 值,结果如表 3 所示,从表 3 中 B 值来看,PEI-1 与 E51/DDM 的 $B_{\text{E51/DDM/PEI-1}} = 3.13 \text{ J/cm}^3$ 较 PEI-2 与 E51/DDM 的 $B_{\text{E51/DDM/PEI-2}} = 5.61 \text{ J/cm}^3$ 小,说明 PEI-1 与 E51/DDM 的相容性更好.从表 1 中的化学结构式来看,PEI-1 主链的重复单元较 PEI-2 长,且其主链中含与 E51 中相同的双酚 A 基团的比例更高.根据相似相容原理,PEI-1 与环氧树脂的相容性更好,所以 E_a (ps) 较高.

将固化剂 DDM 换成极性更大的 DDS,交联树脂结构中的 $-\text{CH}_2-$ 基团变成了极性的 $-\text{SO}_2-$ 基团,结果见图 1. 测试表明 E51/DDS/PEI-1 体系相分离早于 E51/DDS/PEI-2 体系,另外前者的 E_a (ps) 小于后者.这一趋势与 DDM 固化体系正好相反,说明以不同极性的交联剂固化体系, E_a (ps) 随 PEI 结构的改变表现出不同的变化趋势.

由 Kissinger 方程^[15] 计算 E51/DDS/PEI-1 和 E51/DDS/PEI-2 两体系的表现化学反应活化能 E_a ,结果如表 2 所示. E51/DDS/PEI-1 与 E51/DDS/PEI-2 两体系的 E_a 值基本相同,这就可以排除化学反应能垒的差别对 E_a (ps) 影响.从 B 值来分析, $B_{\text{E51/DDS/PEI-1}} = 0.89 \text{ J/cm}^3$ 较 $B_{\text{E51/DDS/PEI-2}} = 0.12 \text{ J/cm}^3$ 大,即在极性较高的环境中,PEI-1 与 E51/DDS 相容性差于 PEI-2.因此,E51/DDS/PEI-1 体系的相分离能垒小于 E51/DDS/PEI-2 体系,解释了其 E_a (ps) 更小的事实.

Table 3 B values for varies components in the blends of epoxy/crosslinker/PEI systems

$B(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$	E51/DDM	E51/DDS	E51/MTHPA	DDM	MTHPA	DDS	CE
PEI-1	3.13	0.89	4.03	1.68	0.012	4.72	5.67
PEI-2	5.61	0.12	6.80	3.60	0.50	2.48	3.17

2.1.2 环氧/酸酐/聚醚酰亚胺体系 环氧/酸酐固化反应由路易斯碱 BDMA 催化时为链增长聚合,不同于以上讨论的环氧/胺类的逐步聚合反应.在文献[13]中我们发现环氧/酸酐/TP 体系的分相时间与温度也符合 Arrhenius 关系式.改变 PEI 的主链结构,分相时间/温依赖关系如图 3 与表 4 所示.

从表 4 可以看出, E51/MTHPA/PEI-1 体系的分相活能 E_a (ps) = 72.6 J/mol 较 E51/MTHPA/PEI-2 体系的 E_a (ps) = 59.7 J/mol 高,两体系的化学反

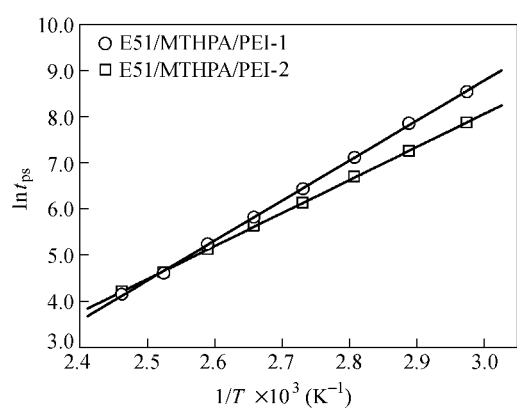


图 3 Effect of PEIs structure on the relation of $\ln \tau_{ps}$ versus $1/T$ for E51/MTHPA/PEI systems

应活化能 E_a 不受 PEI 结构的影响. 我们计算了体系的相互作用能密度值, 结果如表 3 所示. 从表中可以看出, $B_{E51/MTHPA/PEI-1} = 4.03 \text{ J/cm}^3$ 较 $B_{E51/MTHPA/PEI-2} = 6.80 \text{ J/cm}^3$ 小, 说明 PEI-1 与 E51/

Table 4 Values of E_a (ps) for E51/MTHAP/PEI and CE/PEI systems

TP type	E51/MTHPA/PEI systems				CE/PEI systems			
	E_a (ps)	R	E_a	R	E_a (ps)	R	E_a	R
	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (OM)		($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
PEI-1	72.6	0.999	52.7	0.999	Immiscible	—	60.9	0.999
PEI-2	59.7	0.999	51.6	0.999	47.9	0.999	61.2	0.999

2.2 热固性树脂结构的影响

双酚 A 环氧单体 DGEBA 链上羟基浓度随单体的环氧值的变化而不同, 这将影响其与 TP 的化学环境, 进而影响相容性^[6]及相分离活化能 E_a (ps). 实验选取不同环氧值的 DGEBA, 以 PEI-2 为改性 TP, DDM 为固化剂, 研究 E_a (ps) 随环氧单体结构的变化规律, 结果如表 5 所示.

Table 5 Values of E_a (ps) for epoxy/DDM/PEI-2 systems with different epoxy monomers

Epoxy type	E_a (ps) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R	E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R
E56	54.7	0.999	51.4	0.999
E54	52.6	0.999	—	—
E51	52.4	0.999	51.6	0.999
E44	44.3	0.999	—	—
E39	40.3	0.999	51.2	0.99
E51/E44 (1:1) ^a	48.7	0.999	—	—
E51/E39 (1:1)	40.1	0.999	—	—
E51/E31 (4:1)	36.2	0.999	52.1	0.999

^a mass ratio

从表 5 可知, 非混合环氧体系的相分离活化能 E_a (ps) 值随环氧单体环氧值的降低而降低. 在

MTHPA 的相容性更好, 所以 PEI-1/E51/MTHPA 体系的 E_a (ps) 较高.

2.1.3 氰酸酯/聚醚酰亚胺体系 氰酸酯单体 CE 在催化剂的作用下发生三环化反应, 生成含有三嗪环的网络大分子, 其交联过程不需要交联剂. CE 与 PEI 也具有 UCST 相行为类型^[19]. 我们将 PEI-1 与 PEI-2 溶入 CE, 测定体系的 E_a (ps) 随 PEI 结构的改变而改变, 结果如表 4 所示. 从表中可见, CE/PEI-2 体系的 E_a (ps) = 47.9 kJ/mol, CE/PEI-1 体系在实验温度范围 90 ~ 180℃ 内不相容, 说明该体系的 E_a (ps) 非常小. 而两体系的化学反应活化能 E_a 差别不大. 由表 3 中的 B 值来看, $B_{CE/PEI-1} = 5.67 \text{ J/cm}^3$ 较 $B_{CE/PEI-2} = 3.17 \text{ J/cm}^3$ 大. 据此推断 PEI-1 与基体树脂的相容性要差于 PEI-2, 导致在 90 ~ 180℃ 的实验温度范围内 PEI-1/CE 不相容.

E51/DDM/PEI-2 体系分别引入 E44 和 E39, 相应的相分离活化能 E_a (ps) 都低于 E51 体系而高于 E44 体系值, 接近于 E39 体系值. 在 E51/DDM/PEI-2 体系引入 E31, 体系的相分离活化能下降尤其明显, 这里没有 E31/DDM/PEI-2 体系的 E_a (ps) 数据, 这是由于共混物的临界温度太低, 在实验温度范围内体系已经分相.

从表 5 中体系的化学反应活化能 E_a 来看, E_a 受环氧单体环氧值的影响不大. 由连接指数法^[19] 计算不同环氧单体/DDM 固化物的溶度参数, 由式(3)估算相应 B 值. 如表 6 所示, 环氧值越低, 基体树脂与 PEI-2 的 B 值越大, 说明体系的相容性随环氧值的降低而降低. 这一趋势与 Bonnaud 等^[6] 的相图工作一致, 环氧单体的聚合度越大, 即环氧值越低, 其与 PEI-2 的共溶温度越高, 共混物的相容性窗口随环氧值的降低而缩小.

Table 6 Values of B for PEI-2 with various cured epoxy/DDM

B ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)	E56/ DDM	E54/ DDM	E51/ DDM	E44/ DDM	E39/ DDM	E31/ DDM
PEI-2	5.53	5.56	5.61	5.74	5.83	10.71

以表 6 中的 B 值对表 5 中的 $E_a(\text{ps})$ 值作图, 结果如图 4(a) 所示, 图中实线为用 Boltzmann 函数式(5)拟合的 B 与 $E_a(\text{ps})$ 的关系曲线. 拟合曲线两端出现平台, 分别对应最大与最小分相活化能 $E_a(\text{ps})_{\max}$ 和 $E_a(\text{ps})_{\min}$.

$$E_a(\text{ps}) = E_a(\text{ps})_{\max} + \frac{E_a(\text{ps})_{\min} - E_a(\text{ps})_{\max}}{1 + \exp\left(\frac{B - B_c}{dB}\right)}$$

(5)

式中 B_c 为 $E_a(\text{ps}) = \frac{E_a(\text{ps})_{\max} - E_a(\text{ps})_{\min}}{2}$ 的相互作用能密度值, dB 为该点斜率.

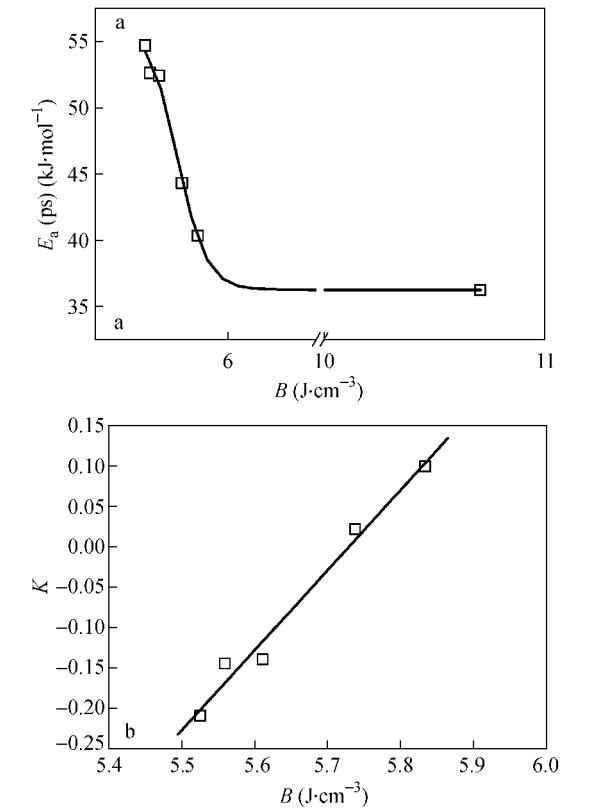


图 4 B 变动的 $E_a(\text{ps})$ (a) 和 K (b) 对于 DGEBA/DDM/PEI-2 体系

DGEBA/DDM/PEI-2 体系的拟合参数 $E_a(\text{ps})_{\max}$ 、 $E_a(\text{ps})_{\min}$ 、 B_c 、 dB 的值分别为 56.2、36.2、5.71 和 0.08191, 拟合相关系数 0.995. 这些拟合参数随体系的改变而变化, 例如对于聚醚砜 PES 改性 DGEBA/DDM 体系, $E_a(\text{ps})_{\max}$ 、 $E_a(\text{ps})_{\min}$ 、 B_c 、 dB 的值分别为 32.37、64.45、16.79 和 0.1284, 拟合相关系数 0.999.

$$\text{令 } K = dB \times \ln \frac{E_a(\text{ps})_{\max} - E_a(\text{ps})}{E_a(\text{ps}) - E_a(\text{ps})_{\min}} = B -$$

B_c , 以 K 对 B 作图, 结果如图 5(b) 所示, 直线斜率 0.99, B_c 为 5.68, 线性关系较好.

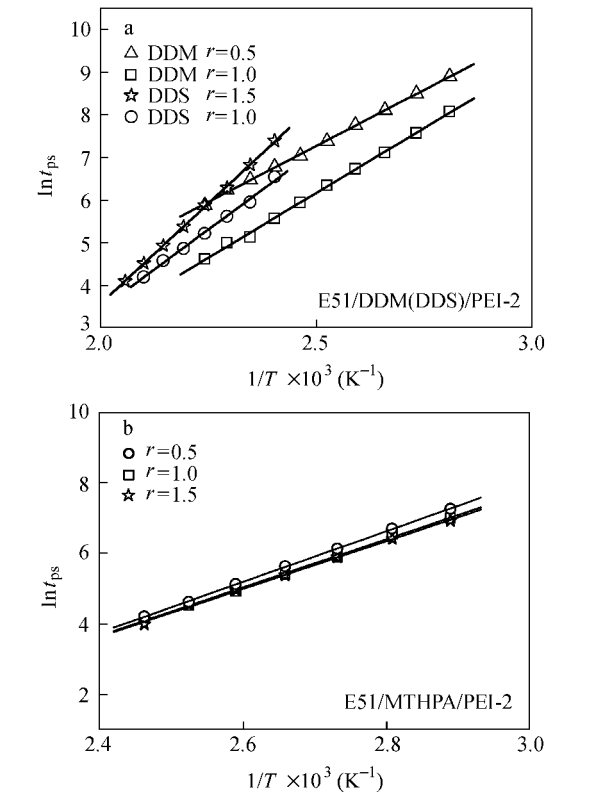


图 5 $\ln t_{\text{ps}}$ 与 $1/T$ 的线性相关性对于 E51/DDM/PEI-2、E51/DDS/PEI-2 (a) 和 E51/MTHPA/PEI-2 (b) 体系

2.3 化学计量比的影响

本文化学计量比 r 定义为氨基氢浓度或酸酐浓度对环氧基浓度. 固化物的端基结构受化学计量比 r 影响, 例如 E51/DDM/PEI-2 体系, 当 $r < 1$ 时, 环氧端基比例较高, $r > 1$ 时, 自由末端中主要为氨基, 改变 r 值, 就改变了体系的化学环境. 以 E51/DDM/PEI-2、E51/DDS/PEI-2 和 E51/MTHPA/PEI-2 体系为例, 分别改变 r 值, 研究其分相时间对温度的依赖性, 结果如图 5 和表 7 所示.

如图 5(a) 所示, E51/DDM/PEI-2 和 E51/DDS/PEI-2 两体系的相分离时间随 r 增大而降低. 这是由于基体树脂的反应速度随 r 增大而加快. 例如, $r = 0.5$ 、1.0、1.5 时, 基体树脂 E51/DDM 在 160°C 固化时的凝胶时间分别为 874、275、190 s, 即达到相同化学转化率体系所需要的时间随 DDM 浓度的提高而降低; E51/DDS 体系的化学反应速度也随 r 的增大而降低. 图 5(b) 中 E51/MHTPA/PEI-2 体系的相分离时间在 $r = 1.5$ 和 1.0 时几乎相等且都早于 $r = 0.5$ 体系; $r = 0.5$ 、1.0、1.5 时 E51/

MTHPA 在 110℃ 的凝胶时间分别为 1797、1473、1440 s,说明体系的化学反应速度在 $r = 1.0$ 和 $r = 1.5$ 比较接近,所以它们的相分离时间-温度曲线几乎重合; $r = 0.5$ 时反应速度最慢,相应分相诱导时间最长.

从表 7 中的相分离活化能来看,E51/DDM/PEI-2 和 E51/DDS/PEI-2 两体系的 $E_a(\text{ps})$ 随 r 表现出相反的变化趋势.E51/DDM/PEI-2 体系的 $E_a(\text{ps})$ 随 r 增大而升高, $r = 1.5$ 时体系不分相;E51/DDS/PEI-2 体系的 $E_a(\text{ps})$ 则相反, $r = 0.5$ 时

体系不分相.此前工作发现固化反应速度对 $E_a(\text{ps})$ 没有影响,化学反应热力学特征影响显著^[13].余英丰等^[20]发现 TGDDM/DDS/PEI-2 体系的 E_a 在 $r = 0.6 \sim 2.0$ 时变化不大, $r < 0.6$ 时升高.认为 E_a 随 r 降低而升高主要是由于环氧醚化反应造成的,且醚化反应发生在氨基氢几乎反应完全之后^[21].我们测定基体树脂凝胶活化能 $E_a(\text{gel})$ ^[13],如表 7 中的 $E_a(\text{gel})$ 值所示, $E_a(\text{gel})$ 值随 r 变化不大.对于反应诱导相分离体系,分相点早于凝胶点,可以排除醚化令 $E_a(\text{ps})$ 升高的可能.

Table 7 Values of $E_a(\text{ps})$ for systems with different r

r	E51/DDM/PEI-2		E51/DDS/PEI-2		E51/MTHPA/PEI-2	
	$E_a(\text{ps})$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_a(\text{gel})^a$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_a(\text{ps})$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_a(\text{gel})$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_a(\text{ps})$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_a(\text{gel})$ (kJ·mol ⁻¹)
0.5	43.8	46.3	no ps	61.1	56.3	51.2
1.0	50.6	44.6	78.6	58.1	56.2	51.6
1.5	no ps	44.7	62.2	59.7	59.70	51.7

^a gelation activation energy

从表 3 中的 B 值分析,对于 E51/DDM/PEI-2 体系, $B_{\text{PEI-2/DDM}} = 3.60 \text{ J/cm}^3$, $B_{\text{PEI-2/E51/DDM}} = 5.61 \text{ J/cm}^3$,说明 PEI-2 与 DDM 的相容性要好于其与 E51/DDM 的相容性,这与 Bonnaud 等^[6]的相图结果一致,即固化剂 DDM 促进 PEI/DGEBA 的相容性,因此 $E_a(\text{ps})$ 随相容性的提高而升高.对于 E51/DDS/PEI-2 体系, $B_{\text{PEI-2/DDS}} = 2.48 \text{ J/cm}^3$, $B_{\text{PEI-2/E51/DDS}} = 0.12 \text{ J/cm}^3$ 最高.说明 DDS 过多,体系相容性将下降.相图结果也证实 DDS 将降低 PEI-2/DGEBA 的相容性窗口^[6,22].因此, $E_a(\text{ps})$ 随体系中过量 DDS 而降低.

E51/MTHPA/PEI-2 体系的 $B_{\text{PEI-2/MTHPA}} = 0.50 \text{ J/cm}^3$ 小于 $B_{\text{PEI-2/E51/MTHPA}} = 6.80 \text{ J/cm}^3$,即 PEI-2 与 MTHPA 的相容性好于其与 E51/MTHPA 的相容性,所以 $E_a(\text{ps})$ 将随 r 增大而升高.相对于 E51/DDM/PEI-2 和 E51/DDS/PEI-2 两体系,酸酐固化体系的 $E_a(\text{ps})$ 值随 r 升高变化不明显,其化学环境的变化不大.

综上所述,本文所研究的一些 UCST 类型的 TP 改性 TS 体系的相分离活化能 $E_a(\text{ps})$ 受 TP 的

主链结构、TS 结构、交联剂结构、化学计量比等因素的影响.相互作用能密度理论可以解释本文所研究的实验体系的 $E_a(\text{ps})$ 随组分结构的变化规律.在相同的基体树脂中, $E_a(\text{ps})$ 随 TP 主链结构的变化而变化,体系可以从分相转变到不分相.对于相同的 TP 树脂, $E_a(\text{ps})$ 随基体树脂结构的改变而改变.利用 B 值分析发现,较差的相容性对应于较低的 $E_a(\text{ps})$.对不同环氧值的 DGEBA/DDM/PEI 体系, $E_a(\text{ps})$ 与相互作用能密度参数 B 的关系可以用 Boltzmann 函数近似描述.

本文采用的方法可能对 UCST 类型体系的反应诱导相分离的时间/温度依赖性随组分结构变化的规律比较适用.在此,色散力对混合热的贡献是主要的,可用溶度参数来估算 B 值.对有些 LCST(下临界共溶温度)体系的推测,该方法会有较大偏差.这是由于 LCST 体系的相行为不但源自色散力对混合热的贡献,还源自包括氢健在内的强极性相互作用和可压缩性的贡献^[8],还往往伴随混合体积的变化,其热力学行为偏离经典的 Flory-Huggins 理论.

REFERENCES

1 Inoue T. Prog Polym Sci,1995,20 :119 ~ 153

2 Girard-Reydet E,Sautereau H,Pascault J P,Keates P,Navard P,Thollet G,Vigier G. Polymer,1998,39(11) :2269 ~ 2280

3 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

4 Yang Hui(杨卉),Xie Xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(2) :90 ~ 93

5 Su Jianing(孙佳宁),Xie Xuming(谢续明). Chem J Chinese U(高等学校化学学报),1998,19(11) :1857 ~ 1860

6 Bonnaud L,Bonnet A, Pascault J P,Sautereau H,Riccardi C C. J Appl Polym Sci,2002,83(6) :1385 ~ 1396

7 Oyanguren P A,Aizpurua B,Galante M J,Riccardi C C,Cortázar O D,Mondragon I. J Polym Sci Phys Ed,1999,37(19) :2711 ~ 2725

8 Paul D R,Bucknall C B. Polymer Blends. New York :John Wiley & Sons Ltd,2000. Vol 2,1 ~ 1217

9 Hildebrand J H,Scott R L. The Solubility of Nonelectrolytes. 3rd ed. New York :Dover,1964. 1 ~ 488

10 Hildebrand J H,Prausnitz J M,Scott R L. Regular and Related Solutions. New York :van Nostrand Reinhold,1970. 1 ~ 225

11 Enns J B,Gillham J K. J Appl Polym Sci,1983,28(8) :2567 ~ 2591

12 Simon S L,Gillham J K. J Appl Polym Sci,1994,53(6) :709 ~ 727

13 Zhang Xiujuan(张秀娟),Yi Xiaosu(益小苏),Xu Yuanze(许元泽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(8) :725 ~ 730

14 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

15 Kissinger H E. Anal Chem,1957,29(11) :1702 ~ 1706

16 Fedors R F. Polym Engin Sci,1974,14(2) :147 ~ 154

17 Van Krevelen D W. Properties of Polymers. 3rd ed. Amsterdam :Elsevier,1990. 1 ~ 898

18 Bicerano J. Prediction of Polymer Properties. 2nd ed. New York :Marcel Dekker Inc,1996. 1 ~ 528

19 Harismendy L,Rio M D,Marieta C,Gavalda J,Gomez C M,Mondragon I. J Appl Polym Sci,2001,80(14) :2759 ~ 2767

20 Yu Yingfeng(余英丰),Cui Jun(崔峻),Chen Wenjun(陈文杰),Li Shanjun(李善君). Chem J Chinese U(高等学校化学学报),1998,19(5) :808 ~ 812

21 Pyun E,Sook C,Sung P. Macromolecules,1991,24(4) :855 ~ 861

22 Riccardi C C,Borrajó J,Williams R J J,Girard-Reydet E,Sautereau H,Pascault J P. J Polym Sci Phys Ed,1996,34(2) :349 ~ 356

THE EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE ON THE PHASE
SEPARATION TIME/TEMPERATURE DEPENDENCIES IN
SOME THERMOPLASTICS MODIFIED THERMOSET 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 analysis of the cure induced phase separation time/temperature dependence of thermoplastics (TP) modified thermosetting (TS) systems is necessary in the cure routine design process so as to optimize the final material mechanical properties. We found the cure induced phase separation time/temperature can well be described with the Arrhenius equation; the phase separation activation energy E_a (ps) generated from Arrhenius equation is not affected by the TP content, TP molecular weight, cure rate or phase separation detection means, and the chemical environments is presumed to play a vital role on E_a (ps). How the chemical environment will affect the miscibility between TP and TS species and further the phase separation activation energy E_a (ps), there is no theoretical or experimental work on such problems. In this paper, we make a detail analysis on the question how the chemical environments changes along the TP or TS chemical structure, and how the E_a (ps) is related to the chemical environments. As part of our serious work, our main focus here is on some TP/TS systems which show upper critical solution temperature (UCST) type phase behavior. The component chemical structures of thermoplastics, thermosets,

crosslink agent and stoichiometric ratio *etc.* were changed in certain way, the corresponding cure induced phase separation activation energy were determined in a wide time-temperature window. The TP and TS species employed here are poly(ether imide), epoxy, cyanate ester, diamine and anhydride. The study is carried out by means of transmission optical microscopy and differential scanning calorimetry. The results indicate that the phase separation activation energy $E_a(\text{ps})$ varied with the structures of thermoplastics, thermosetting monomers and crosslink agent, and also changed with the stoichiometric ratio. $E_a(\text{ps})$ decreases with the increase of EEW (epoxy equivalent weight) of DGEBA monomers. The structure of thermoplastic PEI also shows a remarkable effect on $E_a(\text{ps})$, the systems with PEI bearing large stereo obstacle groups favoring miscibility of the TP and TS present higher $E_a(\text{ps})$. At the same time $E_a(\text{ps})$ increases with the content of crosslink agent of DDM and MTHPA, while decrease with the content of DDS. The change of $E_a(\text{ps})$ with the chemical structure of the component can be explained in view of the interaction energy density theory which based on the Hildebrand-Scatchard regular solution theory. By calculation of the interaction activation energy density with the solubility parameter, it was found that the factors unfavouring miscibility between TP and TS species will decrease the value of $E_a(\text{ps})$, while those factors favoring miscibility of the systems will increase the value of $E_a(\text{ps})$, some systems with very small value of interaction energy density parameter will not show phase separation throughout the cure reaction. The phase separation diagram of thermoplastics with thermosetting oligomers can verify the interaction energy density approach in understanding the change of $E_a(\text{ps})$ with chemical structure of the components.

Keywords Polymerization induced phase separation, Interaction energy density, Time and temperature dependency, Structure factors, Phase separation activation energy