

固化剂对环氧树脂/聚砜共混物层状结构形成的影响*

陈凤华 张 艳 史伟超 杨士勇 赵晓娟 韩志超**

(中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 高分子科学与材料联合实验室
北京分子科学国家实验室 北京 100190)

摘 要 不同含量的聚砜 (PSF) 对环氧树脂 (EP)/PSF 共混物相结构有重要影响, 通过对反应分相后的样品进行断面观察, 发现一定 PSF 含量时, 体系形成了层状结构. 这种层状结构通常为 3 层, 包括上下 2 个外层、由聚砜和环氧树脂的颗粒-基体结构组成, 以及 1 个双连续结构形成的中间层. 研究表明, 这种层状结构由反应诱导相分离开始之初形成的双连续结构发展而来, 由于反应和相分离的进一步发展热塑性树脂富集相的体积分数逐渐减小、以及组分间的动力学不对称而最终形成的. 在一定 PSF 浓度范围内, 不同温度固化样品时均得到了这种层状结构. 改变固化剂类型, 层状结构的形貌受到影响, 当固化剂活性较高时, 外层变薄中间层增厚. 当组分间的相容性较好时, 双连续结构甚至不能演化发展到层状结构.

关键词 环氧树脂, 层状结构, 动力学不对称, 相容性, 固化剂

反应诱导相分离在聚合物共混及改性中得到广泛研究和应用^[1-19], 该方法可以获得多种形貌结构. 由于其对材料的力学性能起到关键作用, 因而形貌结构的研究受到人们普遍关注. 环氧树脂由于具有优异的黏结性能、尺寸稳定性好、耐溶剂、耐化学腐蚀等特点, 在纤维复合材料层间粘接中的应用价值很高. 但环氧树脂本身的脆性却在一定程度上限制了这一应用. 因此, 采用具有高玻璃化转变温度 (T_g) 的热塑性树脂 (TP) 与其共混, 通过 TP 的连续桥梁作用来对其增韧的方法得到人们的广泛研究^[4-17]. 其中, 将 TP 溶解于环氧树脂单体, 之后在环氧树脂反应固化过程中形成相结构来对材料进行改性即是反应诱导相分离的一种应用, 而其分相机理与形貌结构的形成在基础科学方面仍是一个有待探索的课题. 此外, 环氧树脂的固化剂有多种, 可以根据不同的固化速度和应用要求而进行选择, 因此固化剂对材料形貌结构的影响也就成为了人们感兴趣的重要内容^[12].

在系列研究工作的基础上^[20-23], 选择几种常用环氧树脂/聚砜共混体系作为研究对象, 说明了 TP 浓度对形貌结构形成的重要作用; 研究了不同反应活性的固化剂对形貌结构的影响.

1 实验部分

双酚 A 型环氧树脂 DGEBA, 室温下为无色液体, 牌号为 Shell Com. 的 EPON 828, 环氧当量为 189 g/mol. 固化剂分别为 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS)、二氨基二苯基甲烷 (DDM) 以及 2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ), 均为 Sigma-Aldrich 公司的产品. 热塑性树脂聚砜 (PSF) 为由 Solvay 上海公司提供的 Udel P1700, 数均分子量约 38000, 玻璃化转变温度 (T_g) 经 DSC 测定为 183℃.

DGEBA 与 DDS、DDM 和 2E4MZ 的质量比分别为 1:0.27, 1:0.27 和 1:0.08, 与经验值相近. 热塑性树脂在体系中所占的比例以其质量分数 w 来标记. 将 DGEBA 和 PSF 溶于 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶剂中 (9:1, V/V), 室温下搅拌过夜, 加入固化剂后再搅拌 2 h; 完全混合后, 进行溶液滴膜、除溶剂、除气泡等过程制备得到均匀透明的共混物. 将该共混物置于干净的玻璃片间, 以 100 μm 厚的聚四氟乙烯膜作为支撑来控制玻璃片间的厚度, 置于铜块中, 并以螺丝拧紧固定, 之后放入预热恒温的热台中进行等温固化, 24 h 后将样品取出并于液氮中淬断, 喷金后直接用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM 6700F) 观察样品的断面, 得到不同放大倍数下样品全局的形貌结构.

DGEBA/DDS/PSF, DGEBA/DDM/PSF 和

* 2011-11-29 收稿, 2011-12-02 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20904062) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: c. c. han@iccas.ac.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11296

DGEBA/2E4MZ/PSF 体系的固化动力学通过 Mettler 822e 差示扫描量热仪 (DSC) 进行温度扫描 ($-40 \sim 350^\circ\text{C}$) 测得, 加热速率为 10 K/min , 采用 N_2 气氛以尽可能避免样品的热氧化, 气流速率为 20 mL/min .

2 结果与讨论

如图 1 所示, 在 DGEBA/DDS/PSF 体系中, 样品在 130°C 固化 24 h 后得到了 3 种类型的形貌结构^[22, 23], 在聚砜浓度较低 (如 $w = 0.10$) 时, 聚砜富集相以颗粒形态存在于环氧树脂基体中, 即形成了颗粒-基体 (droplet-matrix) 结构, 其中颗粒的尺寸分布在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 及以下. 浓度较高 (如 $w = 0.20$) 时, 聚砜形成连续相, 环氧树脂以不规则的

球状颗粒存在、形成相互连接的节结结构 (interconnected nodules). 在中间浓度 (如 $w = 0.15$) 时, 整个样品呈现为特殊的 3 层结构, 与基板相邻的部分各为一层 (外层), 中间层夹在其中. 外层结构以环氧树脂为基体, 少量 PSF 富集相通常作为分散的颗粒存在, 颗粒尺寸分布在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 及以下. 大部分 PSF 作为连续的网络结构集中在中间层, 与环氧树脂富集相形成双连续结构; 有的环氧树脂富集相连续区域较大, 有的则以相互连接的节结结构存在. 在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的样品中, 各层厚度均在二三十微米左右, 而每层中又有尺寸在几个微米以内的分相结构, 即体系中存在 2 种不同尺度的相分离形貌.

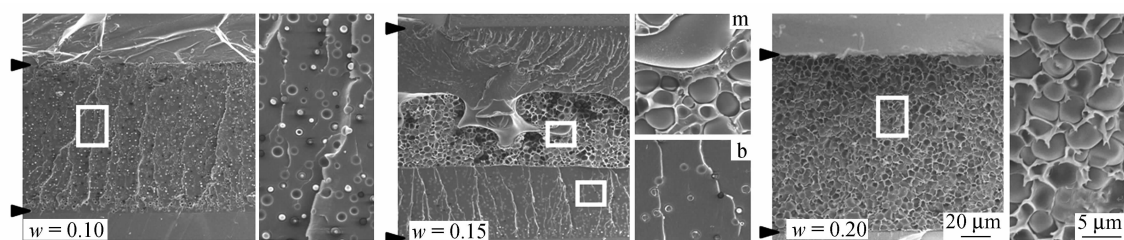


Fig. 1 SEM images of fractured surfaces of the DGEBA/DDS/PSF blends at different PSF compositions w , after curing of samples at 130°C for 1440 min

Location of the glass surfaces were indicated by arrows; Right pictures in each panel are at higher magnifications, m and b corresponding to the middle and bottom part, respectively.

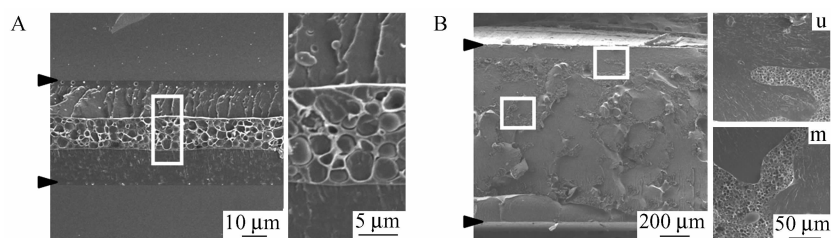


Fig. 2 SEM images of fractured surfaces of the DGEBA/DDS/PSF blends at $w = 0.15$, after curing of samples at 130°C for 1440 min

Different film thickness was used, (A) $50\text{ }\mu\text{m}$ and (B) 2 mm ; Location of the glass surfaces were indicated by arrows. Right pictures in each panel are at higher magnifications; u and m corresponding to the upper and middle part, respectively.

由于样品的厚度为 $100\text{ }\mu\text{m}$, 并且样品是旋紧在一个四周加热的铜块中, 因此, 样品受热均匀, 层状结构的形成应该与传热无关. 为考察层状结构的形成因素, 首先考察各种不同厚度的样品, 如图 2 所示, $w = 0.15$ 样品在膜厚为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以至 2 mm 的样品中均得到了层状结构. 改变样品固化的环境, 如将普通亲水性玻璃基板改性为疏水基板, 或者采用聚四氟乙烯薄膜作为基板, $w = 0.15$ 样品固化后均得到了层状结构^[20]. 这说明

层状结构的形成与样品的传热、基板的性质以及样品的厚度无关.

将该体系在更高的温度下进行固化, 在聚砜浓度较低和较高时得到的结果与 130°C 固化的结果除了在分相尺寸上有差异之外, 形貌结构相似, 但在中间浓度略有不同. 以 $w = 0.15$ 为例, 不同固化温度下反应分相后均得到了层状结构, 如图 3 所示. 不同的是随着温度升高, 中间层的厚度比例减小, 同时中间层的断裂机率增加, 产生这一规

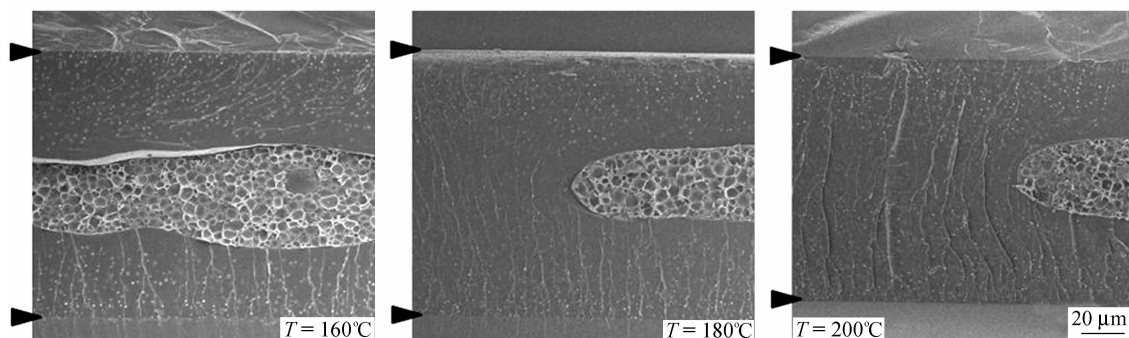


Fig. 3 SEM images of fractured surfaces of the DGEBA/DDS/PSF blends at $w = 0.15$, after curing of samples at different temperatures for 1440 min

Location of the glass surfaces were indicated by arrows.

律的原因需要从层状结构形成的过程来考察. 以该样品在 $T = 180^\circ\text{C}$ 时固化不同时间的结果进行说明, 如图 4 所示. 体系由于环氧树脂的反应、分子量增大而逐渐发生分相, 分相之初形成了双连续结构, 该结构在样品中处处一致, 因此, 环氧固化过程中可能的放热问题在结构演化发展中的作用可以忽略. 此后, 一方面, 随着反应和分相的进行, 相图逐渐向聚砜浓度更高的方向迁移 (相当于体系的淬冷深度逐渐增加), 聚砜富集相的体积分数经过最开始增大后会逐渐减小; 另一方面, 由于组分间的玻璃化转变温度和分子量都相

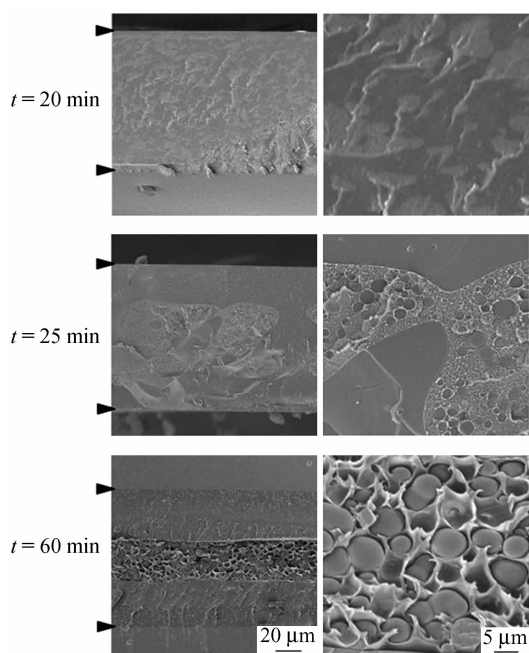


Fig. 4 SEM images of fractured surfaces of the DGEBA/DDS/PSF blends at $w = 0.15$, after curing of samples at 180°C for different time

Location of the glass surfaces were indicated by arrows; Right pictures in each panel are at higher magnifications.

差很大, 分相开始后不久, 相区间的动力学行为差异显著^[20-25]. 因此, 慢动力学组分的聚砜富集网络相会通过向内部收缩来减小其体积分数, 在该过程中, 环氧树脂富集相得以合并、融合并随着富集网络相的排挤流出而汇集到样品的外部区域, 从而导致层状结构的逐渐形成. 当样品在更高温度固化时, 组分间的动力学不对称性、聚砜富集相的慢动力学特性仍然存在, 因此双连续结构形成后聚砜富集相网络的收缩仍会发生, 层状结构仍会形成; 但另一方面, 聚砜富集相的运动能力增加, 网络收缩形变过程中产生的应力不对称、网络的缺陷更容易破坏, 环氧树脂富集相 (运动能力也增大了) 更易流出聚砜富集相的网络. 因此在更高固化温度时, 形成的中间层相对也会较薄, 层状结构有的区域会断裂.

采用反应活性较高的固化剂 2E4MZ 代替其中的 DDS, 相当于提高了反应速率, 即提高了其与相分离竞争的优势. 如图 5 所示, DGEBA/2E4MZ/PSF 体系中, 聚砜浓度较低和较高时得到了与 DGEBA/DDS/PSF 体系相似的结果. 而在中间浓度时, 虽然三层结构仍然形成, 但中间层的厚度相对变薄了. 产生这些不同的原因是由于当反应速率增加后, 一方面相分离初期的分相动力仍然存在, 慢动力学组分的连续网络结构向样品内部收缩, 层状结构形成; 另一方面, 环氧树脂富集相的粘度快速增加, 体系的总体黏度快速增大, 聚砜富集相的网络结构的收缩受到抑制, 大部分环氧树脂富集相来不及流出样品的中间部分而与聚砜富集相共同形成较厚的中间层.

而当选择反应活性适中的 DDM 时, 如图 6 所示, 在 DGEBA/DDM/PSF 体系中, 聚砜浓度较低和较高时得到了与前面两个体系相似的结果, 但

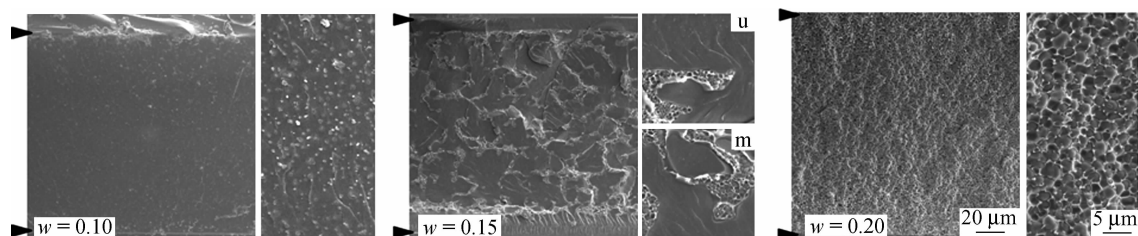


Fig. 5 SEM images of fractured surfaces of the DGEBA/2E4MZ/PSF blends at different PSF compositions w , after curing of samples at 130°C for 1440 min

Location of the glass surfaces were indicated by arrows; Right pictures in each panel are at higher magnifications, u and m corresponding to the upper and middle part, respectively.

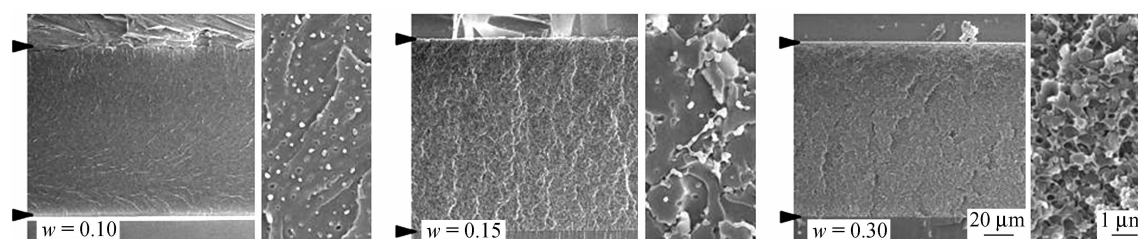


Fig. 6 SEM images of fractured surfaces of the DGEBA/DDM/PSF blends at different PSF compositions w , after curing of samples at 130°C for 1440 min

Location of the glass surfaces were indicated by arrows; Right pictures in each panel are at higher magnifications.

在中间浓度时并未观察到 3 层结构,而是得到了分布相对均匀的双连续结构——聚砜富集相作为细窄的连续相贯穿于环氧树脂富集相中。

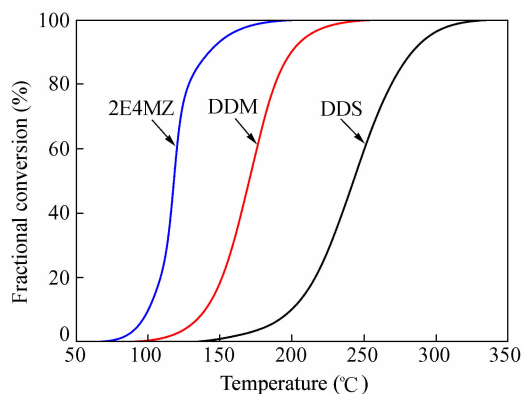


Fig. 7 Fractional conversion of the DGEBA/DDS/PSF, DGEBA/DDM/PSF and DGEBA/2E4MZ/PSF blends at PSF composition $w = 0.15$, obtained from DSC measurement

Curing agent used for each curve is illustrated by an arrow.

在反应相分离体系中,形貌结构的形成由反应、分相以及二者的竞争所决定.从反应的角度而言,如图 7 所示,以 $w = 0.15$ 的样品为例, DGEBA/DDM/PSF 体系中的反应速率较 DGEBA/DDS/PSF 体系的大,而比 DGEBA/2E4MZ/PSF 体系的小,即它们的反应活性与反应速率的对比顺

序为 $\text{DDS} < \text{DDM} < \text{2E4MZ}$. 可见,反应速率的变化不是造成 3 种体系形貌结构差异的必要原因,决定性因素应该是 DGEBA/DDM/PSF 体系中促使相分离的动力减弱了,这可能是由于:(1)淬火深度相对较浅,相分离以类似常规的方式进行^[24],表现为双连续结构的粗化以及局部细化(体积分数减小^[20~25]);(2)组分间的相容性较好^[26,27],相分离出现较晚,相分离出现时环氧树脂富集相的分子量已经较大,组分间的动力学行为差别不大.两种可能性均会使得分相速度变慢,聚砜富集相在连续网络结构中的浓度足够大以前,环氧树脂富集相的黏度已经较高,聚砜富集相的连续网络结构无需收缩且网络结构的整体收缩也无法实现.体系中两相区的黏弹性对比之下,聚砜富集相局部的收缩和细化可以实现并足以减小其体积分数,因而最终形成了相对均匀的双连续结构,其中聚砜富集相由于体积分数较小而呈现细丝壁结构.在反应温度 80 ~ 130°C 时,在 $w = 0.15$ 的 DGEBA/DDM/PSF 固化样品中均观察到了双连续结构,因而第(1)种原因应该较弱,第(2)种原因的可能性较大.即,在初始浓度和温度一定的情况下,组分间的相互作用参数 χ 决定了体系的自由能,并根本性地决定了体系的最终形貌结构.

此外,DDM 与 DGEBA 在高温反应时可能出现爆聚的现象也应作为层状结构无法形成的原因之一进行考虑.即固化反应一旦开始,环氧树脂的分子量骤然增加、黏度突然增大,以至于热塑性树脂的网络结构还未来得及收缩,环氧树脂既已经凝胶化.然而在较低固化温度(如 80℃)时 DGEBA/DDM 不会出现爆聚,但 $w = 0.15$ 的 DGEBA/DDM/PSF 固化样品中也形成了均匀双连续结构的现象.因此爆聚作为影响因素的必要性,在这里应予以排除,组分间的相容性应该是获取体系最终形貌结构的关键因素.对 DGEBA/DDS/PSF 与 DGEBA/DDM/PSF 体系在 130℃ 的分相时间进行显微观察,并采用 DSC 方法对环氧树脂的转化率进行测量,发现 DGEBA/DDS/PSF 体系在 170 min 时分相,所对应的环氧转化率约为 35%;而 DGEBA/DDM/PSF 体系在 18 min 时分相,所对应的环氧转化率约为 55%.这说明前述推测是合理的,即 DGEBA/DDM/PSF 体系在反应进行程度比较多时相分离才发生,此时体系的粘度已经较大,促使相分离的动力相对较弱促使 DGEBA/DDM/PSF 体系的双连续结构得以固定.

3 结论

研究了几种固化剂不同的环氧树脂/聚砜共混体系,发现聚砜浓度普遍存在 3 个范围,对应着 3 种不同类型的形貌结构.较低和较高聚砜浓度时,发现的颗粒-基体结构以及相互连接的节结构具有普遍性;而当聚砜浓度适中时,共混物经过反应分相后形成了层状结构或者双连续结构.不同类型的固化剂与环氧树脂固化时,一方面反应速率差别较大,从而影响到反应与分相的竞争;另一方面,环氧树脂与聚砜之间的相容性被改变,因此得到的形貌结构也就不同.若组分间的动力学不对称性差别不大或者相容性很好,那么分相之初形成的双连续结构开始以常规方式粗化、此后则由于自由能降低的驱动、相图的迁移促使聚砜富集相体积分数的减小而细化.如果分相开始后组分间的动力学差异显著,那么双连续形成后体积分数先稍增大,此后由于慢动力学组分的松弛跟不上相分离速度,慢动力学组分的网络结构会先细化再逐渐收缩,从而导致层状结构的形成.

致谢 感谢上海交通大学俞炜的热心讨论和建议.

REFERENCES

- Wang X, Okada M, Matsushita Y, Furukawa H, Han C C. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 7127 ~ 7133
- Okada M, Sakaguchi T. *Macromolecules*, 2001, 34(12): 4027 ~ 4032
- Tran-Cong Q, Harada A. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(7): 1162 ~ 1165
- Bucknall C B, Partridge I K. *Polym Int*, 1983, 15(1): 71 ~ 75
- Inoue T. *Prog Polym Sci*, 1995, 20: 119 ~ 153
- Williams R J J, Rozenberg B A, Pascault J P. *Adv Polym Sci*, 1997, 128: 95 ~ 156
- Bonnet A, Pascault J P, Sautereau H, Taha M, Camberlin Y. *Macromolecules*, 1999, 32(25): 8517 ~ 8523
- Martinez I, Martin M D, Eceiza A, Oyanguren P, Mondragon I. *Polymer*, 2000, 41: 1027 ~ 1035
- Francis B, Poel G V, Posada F, Groeninckx G, Rao V L, Ramaswamy R, Thomas S. *Polymer*, 2003, 44: 3687 ~ 3699
- Swier S, Mele B V. *Macromolecules*, 2003, 36(12): 4424 ~ 4435
- Park J W, Kim S C. *Polym Adv Technol*, 1996, 7: 209 ~ 220
- Gan W J, Yu Y F, Wang M H, Tao Q S, Li S J. *Macromolecules*, 2003, 36(20): 7746 ~ 7751
- 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
- Yang Hui(杨卉), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (2): 215 ~ 218
- Pan Qinyan(潘勤彦), Yang Guo(杨果), Fu Shaoyun(付绍云). *Insulating Materials(绝缘材料)*, 2007, 42(2): 28 ~ 32
- Zhang Ming(张明), An Xuefeng(安学峰), Tang Bangming(唐邦铭), Yi Xiaosu(益小苏). *Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*, 2007, 24(1): 13 ~ 17
- Chen Chunxia(陈春霞), Huang Jinyu(黄金玉), Zheng Sixun(郑思珣), Guo Qipeng(郭其鹏). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 1999, 16(6): 1 ~ 4
- Xuan Zhaolong(宣兆龙), Yi Jianzheng(易建政). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2006, 34(8): 14 ~ 17
- Chen Ping(陈平), Sun Ming(孙明), Tang Zhongpeng(唐忠鹏), Wang Xiujie(王秀杰), Zuo Fang(左芳). *Fiber Composites(纤维复合材料)*, 2003, (2): 12 ~ 15
- Chen F H, Sun T C, Hong S, Meng K, Han C C. *Macromolecules*, 2008, 41(20): 7469 ~ 7477

- 21 Chen F H, Wang X, Zhao X J, Liu J G, Yang S Y, Han C C. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 74 ~ 79
- 22 Zhang Y, Chen F H, Shi W C, Liang Y R, Han C C. *Polymer*, 2010, 51: 6030 ~ 6036
- 23 Zhang Y, Shi W C, Chen F H, Han C C. *Macromolecules*, 2011, 44: 7465 ~ 7472
- 24 Tanaka H. *J Phys Condens Matter*, 2000, 12: R207 ~ R264
- 25 Taniguchi T, Onuki A. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(24): 4910 ~ 4913
- 26 Zhang X, Yi X, Xu Y. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 2195 ~ 2206
- 27 Huang P, Zheng S, Huang J, Guo Q, Zhu W. *Polymer*, 1997, 38(22): 5565 ~ 5571

CURING AGENT INFLUENCE ON THE LAYERED-STRUCTURE FORMATION IN THE EPOXY/POLYSULFONE BLENDS

Feng-hua Chen, Yan Zhang, Wei-chao Shi, Shi-yong Yang, Xiao-juan Zhao, Charles C. Han

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials,
Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Epoxy/thermoplastic blends have been extensively studied because of the importance in toughening application and the fundamental academic interests. Morphological structure formation through reaction-induced phase separation in the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and polysulfone (PSF) blends are investigated with various amounts of PSF and different kinds of curing agents. The fractured surfaces are studied with the scanning electron microscope, on the cross section or normal to the film surface of the sample film. Several morphological structures are observed at different PSF concentrations. Sea-island and inter-connected nodular structures are respectively obtained at lower and higher PSF concentrations. At appropriately middle PSF compositions, usually around 0.15 weight fractions for the samples, an unusual three-layered structure is formed. The upper and lower layers are similar, with PSF-rich particles sparsely dispersing in the epoxy-rich matrix; most of the PSF-rich domains are located in the middle layer, where bicontinuous structure is formed. It is found that the three-layered structure is developed from an initially bicontinuous structure, which will retract (PSF-rich network shrink) toward the middle region of the sample film with the proceeding of reaction and phase separation. Driving force for this phenomenon is the change of the Gibbs free energy, shift of the coexistence curve, volume fraction decrease of the PSF-rich network and the dynamic asymmetry between the components. At middle PSF compositions, the layered structure can be formed at various curing temperatures. When different curing agents are used, reaction rate will change, however, the reaction rate is not an essential cause for the formation of the layered structure. When the curing agent has a higher reactivity with the epoxy (for the DGEBA, 2-ethyl-4-methylimidazole (2E4MZ) and PSF system), reaction kinetics may be better competitive with the phase separation kinetics, and the thickness ratio of the middle layer will increase, compared with the DGEBA, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS) and PSF system. However, better compatibility on the molecular level is introduced when the medium reactive curing agent, 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM) is used to react with the DGEBA. The consequence is that the components are more dynamically symmetric during the phase separation, and the bicontinuous structure may not (or need not) develop to become a layered structure.

Keywords Epoxy, Layered structure, Dynamic asymmetry, Compatibility, Curing agent