

环氧树脂/聚砜共混体系相结构的调控研究 ——环氧预聚物分子量的影响*

杨 卉 谢续明**

(清华大学化工系高分子所 北京 100084)

摘 要 研究了不同分子量的环氧预聚物对双酚 A 型双官能团环氧树脂/聚砜(PSF)/固化剂(二氨基二苯基砜, DDS)体系相分离结构的影响. 通过红外光谱(FTIR)和动态热机械分析(TMA)对反应转化率、玻璃化温度以及固化温度的关系的研究, 表明环氧预聚物分子量较小时, 凝胶点和玻璃化是影响相结构的关键因素; 环氧分子量较大时, 环氧扩链后粘度的变化则成为抑制相分离的重要因素. 电子显微镜(SEM)结果表明改变环氧预聚物分子量可以达到调控相结构的目的, 随着预聚物分子量的增大, 体系的微区尺寸减小.

关键词 环氧树脂, 共混物, 相结构, 粘度, 分子量

反应诱导相分离是指在单体和聚合物混合体系中, 由于单体的聚合反应导致混合物中组分变化并引发不相容所产生的相分离现象. 用反应来诱导相结构的形成是多组分聚合物领域的新课题^[1,2]. 环氧树脂/热塑性树脂共混体系是典型的反应诱导相分离体系. 在这种体系中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, 环氧低聚物进行扩链反应, 分子量不断增大, 环氧树脂与热塑性树脂的相容性下降, 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, 体系粘度无限增大, 热塑性树脂分子链的扩散运动受到限制, 相分离受到抑制. 因此, 调节固化反应和相分离速度的相对快慢, 可以达到调控相结构的目的. 近年来, 一些学者沿着这一思路研究了含环氧的共混体系的相分离过程, 尝试着进行相结构的控制^[2~8].

Inoue 等通过研究认为^[1], 环氧/热塑性树脂体系的相结构发展通常遵循旋节相分离(Spinodal decomposition, SD)的机理, 相区连续性和相区尺寸均随时间变化. 固化反应初期, 均相混合物发生相分离, 产生双连续结构. 随着相分离的进行, 形成周期间距(Periodic distance)相似的结构. 同时由于界面能的增加, 相连续性被破坏, 形成球粒结构. 由于体系流动性降低, 粒子在原处粗化, 最终形成彼此相连的球粒结构. 如果能将相分离过程在不同的发展阶段固定住, 就可以得到不同的相

结构. 这种观点得到了许多学者的认可^[3~8].

Hsieh 等研究了橡胶改性的环氧树脂体系的相分离结构, 结果表明通过选择固化反应温度和活性不同的固化剂可得到不同的相结构^[5]. 本课题组前一阶段的研究表明^[6~8], 在较低的温度下预固化, 调控预固化时间, 然后升温后固化, 可以达到调控相结构的目的. 由于共混体系的固化反应和相分离速度与环氧树脂的初始分子量有依赖关系, 因此本研究直接选用不同分子量的环氧预聚物, 探讨环氧初始分子量对共混物相结构的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料及固化样品的制备

不同分子量环氧树脂预聚物, E56 ($M_w = 357$), E51 ($M_w = 392$), E42 ($M_w = 476$), E39 ($M_w = 513$), E31 ($M_w = 695$), 巴陵石化公司产品. 聚砜(PSF)(特性粘度 0.35)由吉林大学提供. 固化剂二氨基二苯基砜(DDS), 共溶剂二氯甲烷.

环氧树脂与聚砜的组成比为 100/30 (重量比), 使用与环氧等当量的固化剂, 将加入共溶剂的环氧树脂、聚砜和固化剂的混合物, 在 100℃ 油浴中搅拌均匀. 将样品倒入一开放模具中抽真空, 去除共溶剂, 按一定程序固化.

1.2 样品的观测

将混合均匀的样品涂在 KBr 单晶片上, 在红

外灯下去除溶剂后用岛津 FTIR-8201PC 原位测定固化反应动力学. 以环氧基在 916cm^{-1} 处特征峰的消耗率来表征反应程度, 选 1148cm^{-1} 处 $\text{S}=\text{O}$ 基的特征峰为基准峰. 反应程度按下式计算:

$$X_t = \frac{E_0 - E_t}{E_0} \quad (1)$$

其中 E_0 和 E_t 分别是环氧基特征峰在反应前和反应到 t 时刻与基准峰的吸收强度比, X_t 为 t 时刻的反应程度.

将固化后的样品在液氮温度下脆断, 二氯甲烷刻蚀断面, 干燥后镀金膜, 在日立 S-450 电镜上观测相结构.

将混合后的样品均匀地涂在玻璃丝上, 去除溶剂, 固化后在扭辫式动态力学测试仪 (GDP-II

型 (Torsional braid analysis, TBA) 上测试玻璃化温度 (T_g).

2 结果与讨论

2.1 改变环氧预聚物分子量对环氧/聚砜/二氯基二苯基砜体系相结构的调控

选用五种不同分子量的环氧预聚物 (分别为 E56、E51、E42、E39、E31) 分别与聚砜共混, 在 100°C 预固化 4h 后在 160°C 后固化, 最终的相结构如图 1 所示. 从图中可以看出, 环氧预聚物分子量不同, 按同样的程序固化后, 得到的相结构不同. 随着预聚物分子量的增大, 环氧富集相微区尺寸减小. 我们认为相结构的不同是由于初始分子量的不同, 导致共混体系粘度不同.

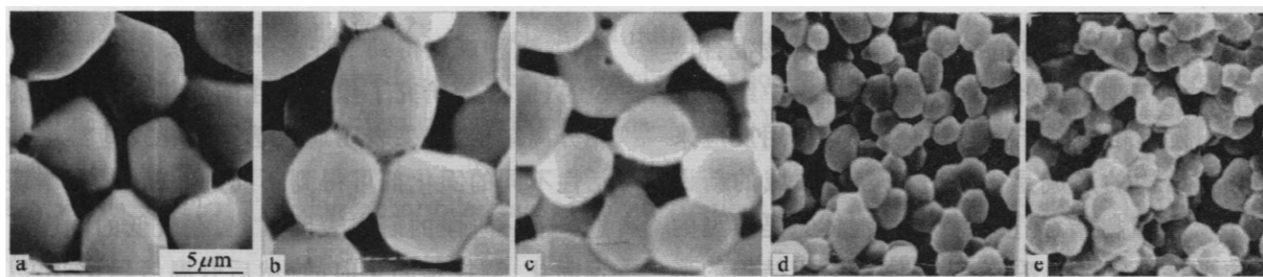


Fig. 1 SEM micrographs of the blends with epoxy of different M_w precured at 100°C for 4h and cured at 160°C for 1h

a) E56/PSF/DDS; b) E51/PSF/DDS; c) E42/PSF/DDS; d) E39/PSF/DDS; e) E31/PSF/DDS

从动力学考虑, 高分子共混物的相分离过程是同种分子聚集成各自相的分子链运动过程. 体系粘度越大, 链段运动需要克服的势垒越高, 分子链越难以运动, 相分离越不易进行. 增大环氧预聚

物分子量, 即增大体系粘度, 在同样条件下固化, 相分离速度降低, 因而环氧相区尺寸减小. 这也表明改变环氧预聚物分子量可以达到调控相结构的目的.

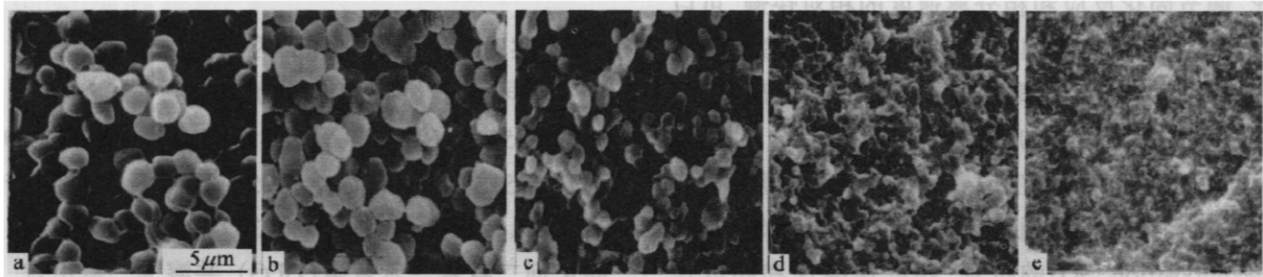


Fig. 2 SEM micrographs of the blends with epoxy of different M_w precured at 100°C for 24h and cured at 160°C for 1h

a) E56/PSF/DDS; b) E51/PSF/DDS; c) E42/PSF/DDS; d) E39/PSF/DDS; e) E31/PSF/DDS

前一阶段的研究表明, 当环氧分子量较低时, 预固化达到凝胶点后, 延长预固化时间, 相区尺寸不再发生变化^[6,7]. 为了研究不同分子量环氧的共混体系相结构与凝胶点的关系, 我们将五种含不同分子量环氧的共混物分别在 100°C 预固化 24h 后在 160°C 后固化, 结果如图 2, 各体系的相

分离均在早期被抑制. 对于含有较低分子量的环氧预聚物的共混体系 (如 E51/PSF/DDS 等), 环氧富集相为紧密相连的球形微区. 而对于含较高分子量环氧预聚物的共混体系 (如 E31/PSF/DDS 等), 预固化时间延长后, 环氧富集相不再是以界面清晰的彼此相连的球形微区分布, 而是形成了

紧密相连,界面不清晰的结构.这是由于在低温下体系粘度太大,旋节相分离^[9] (Spinodal decomposition)形成的双连续结构难以通过形成球形颗粒来减小界面能,不规则界面的相结构得以保持.通过对环氧预聚物分子量不同时的共混体系固化过程的研究,我们发现不同分子量的环氧预聚物对共混体系相分离的影响是不一样的,下面分别加以讨论.

2.2 环氧分子量较低体系的规律

对低分子量环氧与聚砜共混体系(E51/PSF/DDS)的研究表明,预固化达到的反应程度,尤其是是否达到凝胶点,对于共混物最终的相结构有很大影响.当环氧在较低温度预固化达到凝胶点时,体系粘度无限大,相分离被抑制,升温固化后相结构也能得以保持.100℃预固化时,当反应程度达60%左右,固化反应进行的速度变慢,此后随固化时间延长,反应程度几乎不变,如图3所示.造成这种情况的原因是由于环氧相的玻璃化引起的.用动态力学分析法(TBA)对环氧富集相的玻璃化转变温度随环氧转化率变化进行测试,结果示于图4.转化率达到凝胶点时,环氧相的玻璃化温度(T_g)迅速上升并很快达到反应温度.环氧在固化过程中随分子量的增大, T_g 不断升高,反应温度与 T_g 之差不断减小, T_g 未达到反应温度时,分子仍可运动,当 T_g 接近并达到反应温度时,由于在 T_g 下高分子的分子链处于被冻结的状态,这时发生反应和相分离所必需的分子运动和扩散停止了,所以反应和相分离均停止.图4证实了图3的结果.因此,对于低分子量环氧的共混体系,凝胶点和玻璃化是影响体系最终相结构的关键因素.

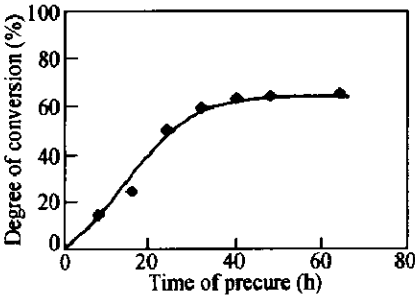


Fig.3 Degree of conversion of epoxy vs time in E51/PSF/DDS pre-cured at 100℃

2.3 环氧分子量较高体系的规律

对于环氧预聚物的分子量较高的体系,情况则有所不同.图5为E31/PSF/DDS体系在100℃

和120℃时反应程度随时间的变化曲线.100℃时反应程度达到37%后基本不再变化,而此时远未达到凝胶点,TMA测得的环氧富集相玻璃化温度为70℃.反应温度为120℃时情况也类似,反应程度达到47%后就基本不再增大,此时玻璃化温度为99℃,均低于反应温度.这表明导致反应急剧减缓的原因与低分子量环氧共混体系不同——不是由于环氧富集相达到凝胶点和发生玻璃化.我们认为在这种情况下,粘度的急剧变化成为影响相结构的主要因素.

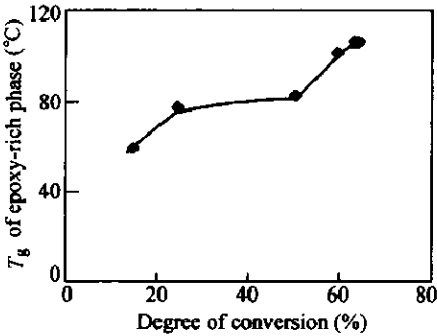


Fig. 4 T_g of epoxy-rich phase vs degree of conversion at 100℃ in E51/PSF/DDS

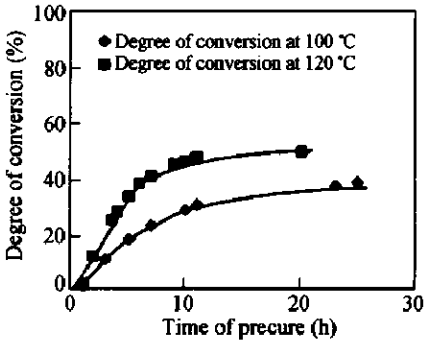


Fig.5 Degree of conversion vs pre-cure time at different temperature in E31/PSF/DDS blends

环氧树脂的固化反应主要有两个过程,扩链和交联.对于分子量较低的环氧与聚砜的共混体系,开始发生扩链时,体系的粘度较小,直到发生交联,体系粘度才迅速增大.而对于分子量较高的环氧预聚物,未固化时粘度就很大(如E31室温下为固态),分子扩链后,粘度迅速增大,此时虽然没有达到凝胶点,亦即没有发生广泛的交联,但分子运动能力已急剧降低.因此,对于初始粘度较低的共混体系,固化过程中扩链与交联都大量存在,达到凝胶点时发生玻璃化,相分离被抑制.而对初

始粘度较大的体系,环氧扩链后分子运动能力很低,交联反应较缓慢,当环氧转化率基本不再变化时,其交联程度并不高,表现为玻璃化温度远低于反应温度.尽管此时环氧尚未达到凝胶点,但由于扩链反应导致体系粘度急剧升高,故也可抑制相

分离的发展.

将图 1,图 2 对比还可以看出,对于同一种环氧,不同的预固化时间会导致不同的相结构,长的预固化时间对应小的微区尺寸.这与我们前一阶段的研究结果是相符的^[6~8].

REFERENCES

- 1 Yamanaka K, Inoue T. *Polymer*, 1989, 30: 662~673
- 2 Yoon T, Kim B S, Lee D S. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66: 2233~2243
- 3 Huang Ping, Zheng Sixun, Huang Jinyu, Guo Qipeng. *Polymer*, 1997, 38(22): 5565~5575
- 4 Harada A, Qui T C. *Macromolecules*, 1997, 30: 1643~1650
- 5 Hsieh H S. *Polym Eng and Sci*, 1990, 30(9): 493~510
- 6 Sun Jianing(孙佳宁), Xie Xuming(谢续明). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, 19(9): 1857~1860
- 7 Sun Jianing(孙佳宁), Xie Xuming(谢续明). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1998, 12(3): 272~276
- 8 Xie Xuming(谢续明), Sun Jianing(孙佳宁). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1998, 12(6): 615~618
- 9 Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. *Polymer-Polymer Miscibility*. New York: Academic Press, 1979. 31~44

PHASE STRUCTURE CONTROL OF EPOXY/POLYSULFONE BLENDS BY MOLECULAR WEIGHT OF EPOXY RESINS

YANG Hui, XIE Xuming

(Laboratory of Advanced Materials Institute of Polymer Science and Engineering,
Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Phase separation during the curing reaction in blends of diglycidyl ether of bisphenol A, polysulfone and diaminodiphenylsulfone (DDS, curing agent) was studied. Effects of epoxy resins with different molecular weight on phase structure of the blends were investigated. The relation between the degree of conversion and reaction time revealed that vitrification and gelation greatly affected the formation of phase structure in the low molecular weight epoxy systems. When T_g of the epoxy-rich phase went up to the reaction temperature, both reaction and phase separation were suppressed. While in the high molecular weight epoxy systems, the viscosity increasing of epoxy resins played an important role. Although the degree of conversion of the epoxy-rich phase did not reach the gel point after 24h precure, phase separation was suppressed due to the high viscosity of the systems. SEM results showed that the desired phase structure could be achieved by using epoxy resins with different molecular weight.

Key words Epoxy resin, PSF, Viscosity, Molecular weight