

粘度调节剂对制备环氧树脂微球的影响^{*}

段景宽 罗 炎 王亚珍 李长元

(桂林电子工业学院材料科学与工程研究中心, 桂林 541004)

摘要 研究粘度调节剂对环氧树脂/二氨基二苯基砒/聚醚酰亚胺(EP/DDS/PEI)共混物相结构及制备 EP 微球的影响。结果表明, 共混物中加入粘度调节剂后, 固化过程中共混体系的粘度明显降低, 随着粘度调节剂用量的增加, EP 分散相尺寸逐渐增大, 制得的 EP 微球粒径及粒径分布指数逐渐增大。EP 微球的红外光谱显示粘度调节剂对 EP 微球的成分和相结构没有明显影响。

关键词 环氧树脂 微球 制备 粘度调节剂

聚合物微球是一种性能优良的新型功能材料, 具有表面效应、体积效应、磁效应、生物相容性等特性, 在生物医学、分析化学、胶体科学及色谱分离等领域得到广泛应用^[1]。近年来, 在单分散聚合物微球中引入各类功能基团后, 使这种功能性微球在生物工程、免疫检验、电子和微电子技术、信息产业、高效液相色谱分析等许多高新技术领域显示出良好的应用前景。以硬质单分散、无孔聚合物微球为基质的填料是高效疏水性相互作用色谱(HPHIC)固定相研究的热点之一。从目前的资料来看, 开发出的 HPHIC 填料主要是聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯等传统的无孔聚合物微球^[2]。虽然最近有文献报道了多孔环氧树脂(EP)微球的制备^[3], 但是制备无孔 EP 微球的研究尚未见报道。微米级单分散无孔 EP 微球具有很好的化学稳定性、很高的力学强度、均匀的颗粒度、较宽的 pH 值适用范围, 不易产生不可逆吸附作用, 特别是其表面含有一 OH 等可反应基团, 通过有目的的表面改性可赋予它不同的功能性。所以探索和制备无孔 EP 微球并使之在色谱技术中应用具有重要的研究价值和广阔的应用前景。

传统制备聚合物微球的方法有乳液聚合法、悬浮聚合法、分散聚合法、种子聚合法。笔者采用了一种新颖的方法, 即“反应诱导相分离”法制备了微米级单分散无孔 EP 微球。其原理是在一定条件下使热塑性树脂/热固性树脂共混物固化, 从而得到“相反转”微观结构聚合物^[4], 即体积分数较小的热塑性树脂成为连续网状结构, 而体积分数较大的热固性树脂以微球形式成为分散相, 再对这种微观结构的样品进行后序处理, 便得到热固性树脂微球。在热塑性树脂/热固性树脂共混物固化时, 共混物的粘度高低会影响其反应诱导相分离程度, 从而影响热固性树脂微球的形貌和尺寸^[5-7]。共混物的粘度可

以通过外加粘度调节剂进行调节。笔者选用酮类化合物(沸点大于 180℃)作为粘度调节剂, 考察了该粘度调节剂用量对共混物固化相分离及 EP 微球的影响, 并用红外光谱(IR)对 EP 微球进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

EP: E828, 无锡树脂厂;

聚醚酰亚胺(PEI): 相对特性粘度 0.37, 重均分子量 45 820, 玻璃化转变温度(T_g) 165℃, 自制;

二氨基二苯基砒(DDS): 汕头化工厂;

粘度调节剂(酮类化合物): 市售;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 化学纯, 广东汕头新宇化工厂;

N-甲基吡咯烷酮: 化学纯, 上海试剂三厂;

三氯甲烷: 化学纯, 汕头市光华化工厂。

1.2 主要仪器、设备

乌氏粘度计: 0.5 ~ 0.6 mm, 中国医药集团上海仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): 5610LV 型, 日本电子公司;

激光粒径分析仪: LS800 型, 珠海欧美克公司;

IR 仪: TENSOR27 型, 德国 Bruker 公司。

1.3 试样和 EP 微球的制备

依次将 EP、DDS、PEI 和助溶剂加入 250 mL 三口烧瓶中, 于 120℃的油浴中回流溶解 30 min, 然后依次经常压、减压蒸馏除去助溶剂, 得到棕色透明的共混物, 分别加入 0、4、6、10 份粘度调节剂, 搅拌均匀后, 浇注于预热至 160℃的模具中, 在 160℃固化 4 h、180℃固化 8 h, 得到共混物试样; 再用 DMF 热

^{*} 广西科学基金资助项目(0339065)

收稿日期: 2005-10-18

溶解试样,多次洗涤得4种EP微球。4种共混物试样的配比见表1。4种共混物试样的编号记为1[#]、2[#]、3[#]、4[#],相应微球的编号记为5[#]、6[#]、7[#]、8[#]。

表1 4种共混物试样的配比

共混物 试样编号	EP/ 份	DDS/ 份	PEI/ 份	粘度调 节剂/份	固化物 外观
1 [#]	70	30	40	0	不透明
2 [#]	70	30	40	4	不透明
3 [#]	70	30	40	6	不透明
4 [#]	70	30	40	10	不透明

1.4 性能测试

PEI特性粘度的测定:用N-甲基吡咯烷酮作溶剂,浓度为0.5 g/dL,在30℃下用乌氏粘度计测定;

共混物试样断面和EP微球的形态分析:将共混物试样断面喷金,用SEM观察并拍照;对EP微球用SEM观察并拍照;

EP微球的粒径及其分布用激光粒径分析仪测试;

EP微球的组成用IR反射法测试。

2 结果与讨论

2.1 粘度调节剂用量对共混物相结构的影响

图1为4种EP/DDS/PEI共混物试样断面的SEM照片。

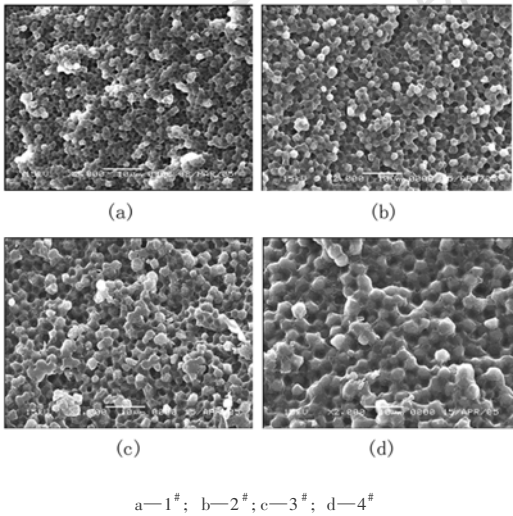


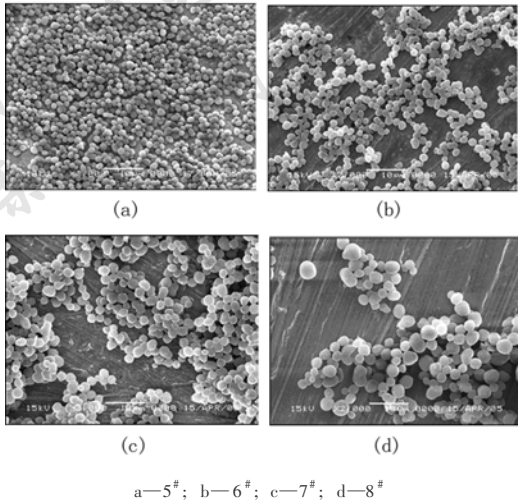
图1 4种EP/DDS/PEI共混物试样断面的SEM照片

由图1可以看出,4种共混物中都显示出PEI完全包覆了微球状EP相的反转相结构,即PEI成为连续相,EP成为分散相;随着粘度调节剂用量的增加,分散相的尺寸逐渐增大,这是因为粘度调节剂的沸点高于180℃,在固化温度下被保留在共混体系中,降低了共混物的粘度,使PEI与EP发生相分离的趋势增大。在共混物固化之前,EP被充分地分

离,致使EP微球的尺寸随着共混物粘度的降低而增大。图1b与图1a相比,分散相的尺寸变化不很明显,说明粘度调节剂用量较少时,对EP/DDS/PEI共混物的相结构影响不大;图1d与图1a、图1b和图1c相比,分散相的尺寸较大,说明粘度调节剂用量较大(10份)时对EP/DDS/PEI共混物的相结构影响比较明显。

2.2 粘度调节剂用量对EP微球形貌的影响

图2给出了用4种共混物制得的4种EP微球的SEM照片。从图2可以看出,EP微球的直径为1~5 μm,呈分散状态。在相同的放大倍数下,随着粘度调节剂用量的增加,EP微球的直径逐渐变大。图2a中的EP微球分散最均匀,其次是图2b,而图2d中的EP微球分散最不均匀,说明随着共混物中粘度调节剂用量的增加,EP微球的分散度降低。



a—5[#]; b—6[#]; c—7[#]; d—8[#]

图2 4种EP微球的SEM照片

2.3 粘度调节剂用量对EP微球粒径及其分布的影响

按文献[8]提供的方法,对测定的EP微球的粒径分布进行计算,见(1)式~(3)式:

$$D_n = \sum n_i D_i / \sum n_i \tag{1}$$

$$D_w = \sum n_i D_i^4 / \sum n_i D_i^3 \tag{2}$$

$$\mu = D_w / D_n \tag{3}$$

式中: D_n ——微球数均粒径, μm;

n_i ——粒径为 D_i 的微球数目;

D_i ——微球统计粒径, μm;

D_w ——微球重均粒径, μm;

μ ——粒径分布指数。

EP微球的粒径及其分布指数见表2。由表2可看出,随粘度调节剂用量的增加,EP微球的粒径

逐渐增大,粒径分布指数在粘度调节剂用量为 4 份时最小,而后随粘度调节剂用量的增加而逐渐增大。

表 2 EP 微球的粒径及粒径分布指数

微球编号	平均粒径 / μm	$D_w / \mu\text{m}$	$D_n / \mu\text{m}$	μ
5 #	1.82	2.63	2.03	1.29
6 #	3.08	4.18	3.41	1.22
7 #	4.57	7.53	5.21	1.42
8 #	5.79	10.45	6.70	1.56

图 3 为 4 种 EP 微球的粒径积分分布曲线。由图 3 可看出,5[#]、6[#]、7[#]、8[#] EP 微球的粒径分别为 0 ~ 5、0 ~7.5、0 ~14、0 ~18 μm 。说明随着粘度调节剂用量的增加,EP 微球的粒径分散度增大,分散性变差。粘度调节剂用量对 EP 微球粒径及其分布的影响非常明显,随着粘度调节剂用量的增加,EP 微球的粒径及其粒径分布指数逐渐变大。这与共混物试样断面 SEM 照片的结果基本一致。

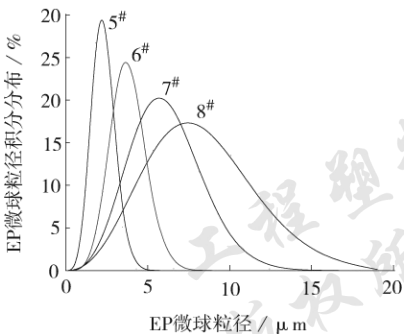


图 3 4 种 EP 微球的粒径积分分布曲线

2.4 EP 微球的 IR 表征

图 4 是添加不同量粘度调节剂的 EP 微球的 IR 谱图。由图 4 可看出,各 EP 微球的特征吸收峰没有明显的差别,说明粘度调节剂对 EP 微球的成分和相结构没有明显的影响。

3 结论

在考察的 4 种 EP/DDS/PEI 共混物试样中都出现了相反转的相结构。随粘度调节剂用量的增加,

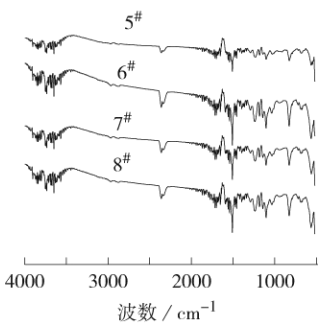


图 4 4 种 EP 微球的 IR 图

EP 分散相的尺寸逐渐增大,EP 微球的粒径和粒径分布指数也都逐渐增大,分散性变差。共混物中加入粘度调节剂后 EP 微球的特征吸收峰没有明显的变化,粘度调节剂对 EP 微球的成分和相结构没有明显的影响。

参考文献

- 1 苏天升,邓强.非多孔高聚物树脂的高效疏水性相互作用色谱填料.化学通报,1993(3):50
- 2 Saito Reiko, Ni Xiaoyu, Ichimura Ayako, et al. Synthesis of core-shell type microsphere with reactive seed microspheres. J Appl Polym Sci,1998,69(2):211
- 3 杨振忠,许元泽.双酚 A 型环氧树脂多孔微球.高分子学报,1997(1):199
- 4 Yamanaka K, Takagi Y, Inoue T. Reaction-induced phase separation in rubber-modified epoxy resins. Polymer,1989,60:1 839
- 5 Hofflin F, Konczol L, Doll W, et al. Toughening of epoxy resins modified with polyetherester block copolymers: The influence of modifier molecular architecture on mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science,2000,76:623
- 6 Merfeld G D, Yeager G W, Chao H S, et al. Phase behavior and morphology of poly(phenylene ether) /epoxy blends. Polymer,2003,44:4981
- 7 Steven Swier, Van Mele B. In situ monitoring of reaction-induced phase separation with modulated temperature DSC: Comparison between high- T_g and low- T_g modifiers. Polymer,2003,44:2 689
- 8 胡杰,刘百玲,汪地强.乙醇-水介质中单分散聚甲基丙烯酸甲酯微球的制备.高分子学报,2003(4):540

EFFECT OF VISCOSITY ADJUSTING AGENT ON PREPARATION OF EPOXY RESIN MICROSPHERES

Duan Jingkuan, Luo Yan, Wang Yazhen, Li Changyuan

(Research Center of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT Effects of viscosity adjusting agents on morphology of epoxy resin(EP) /4,4'-diamino diphenyl sulphone(DDS) /polyetherimide(PEI) blends and preparation of EP microspheres are studied. The results show that the viscosity of blends obviously reduces during their curing procedures when viscosity adjusting agents are added; furthermore, the dimensions of EP disperse phases increase gradually, and the diameters and distribution of EP microspheres prepared also increase gradually with increasing of viscosity adjusting agents contents. The infrared spectral regions show that viscosity adjusting agents have no obvious impacts on the ingredients and structures of EP microspheres.

KEYWORDS epoxy resin, microsphere, preparation, viscosity adjusting agent