

热塑性 PEI 改性 TGDDM 环氧树脂的相分离研究^{*}

甘文君 余英丰 李善君

(复旦大学高分子科学系、聚合物分子工程教育部重点实验室,上海 200433)

摘要 合成了四种不同化学结构的聚醚酰亚胺(PEI),以激光光散射(TRLS)和扫描电镜(SEM)等方法研究了 PEI 改性 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油醚(TGDDM)环氧树脂/4,4'-二氨基二苯砒(DDS)体系,讨论了 PEI 的化学结构、用量、分子量及固化剂用量对固化速率和相结构的影响,解释固化剂用量和 PEI 用量对粘结剪切强度的影响,同时考虑动力学和热力学因素对固化反应诱导相分离过程及相结构演变的作用,对相结构的控制提出了初步的设想。

关键词 聚醚酰亚胺 环氧树脂 相分离 相结构

通用型环氧树脂质地脆硬,耐开裂性和冲击性能差。20 世纪 60 年代中期开始用液体橡胶增韧环氧树脂,但橡胶改性的环氧树脂玻璃化转变温度较低,特别是提高橡胶含量时,这种现象尤为显著。为了不降低力学性能和热性能而实现环氧树脂增韧,近年来又发展了用耐热性高和力学性能良好的热塑性塑料,如聚醚砒^[1~3]、聚碳酸酯^[4]、聚醚醚酮^[5,6]和聚酰亚胺^[7~9]来增韧环氧树脂。

K. Yamanaka 等^[10]研究了热塑性塑料增韧环氧树脂体系,发现改性体系的相分离是通过旋节线相分离机理进行,在一定条件下出现“相反转”现象,有利于体系性能的大幅度提高。C. C. Su 等^[11]研究了聚醚酰亚胺(PEI)改性的四官能团环氧树脂体系,发现随 PEI 用量的增大,固化速率加快并影响体系的最终相结构。李善君等^[12,13]合成了一种与环氧树脂相容性好的新型 PEI,以 15~20 份(质量分数)的 PEI 改性环氧树脂 E-51,获得双连续相结构。材料的性能主要取决于连续相的性能,所以材料相结构的控制是获得高性能材料的关键之一。

笔者主要研究 PEI 的化学结构、分子量、用量及固化剂用量对 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油醚(TGDDM)环氧树脂相分离及粘结剪切强度的影响,并以扫描电镜(SEM)、时间分辨激光光散射(TRLS)等手段跟踪改性体系的相分离过程。

1 实验部分

1.1 试剂

TGDDM: 环氧值 0.66, 上海合成树脂研究所;

4,4'-二氨基二苯砒(DDS): 上海第三试剂厂;

苯基封端聚醚酰亚胺(P-PEI): 自制。

1.2 共混物的制备

准确称量一定配比的 TGDDM 与 PEI, 混合后在

150℃油浴中搅拌成均匀、透明溶液,降温至 100℃,在搅拌下加入计量的固化剂 DDS,完全溶解后迅速冷却,于冰箱中 5℃保存备用。

1.3 分析测试

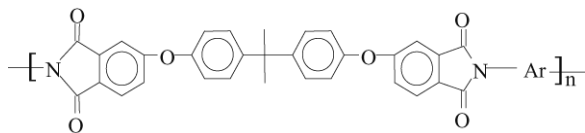
SEM 观察: 用 SEM(HITACHI S-520)观测固化后共混体系的相结构。其步骤为,先将不同配比的试样进行 150℃、6 h 等温固化。固化后的试样在液氮中断裂,部分断裂面用二氯甲烷(CH₂Cl₂)刻蚀。用 SEM 分别观察刻蚀及未刻蚀的断裂面。

TRLS 测试: 使用自制的 TRLS 仪器,它带有一个可控温热台,间隔一定时间记录光强变化,跟踪观测 150℃恒温下的相分离过程^[14]。

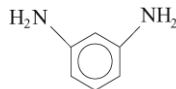
2 结果与讨论

2.1 不同二胺制备的 PEI 试样

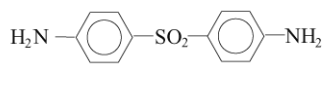
苯基封端的 PEI^[12,13]的分子结构式为:



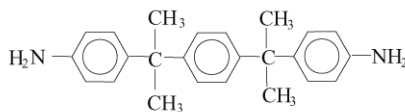
其中 Ar 为不同的二元胺基;各种二胺的化学结构如下:



间苯二胺(MDA)



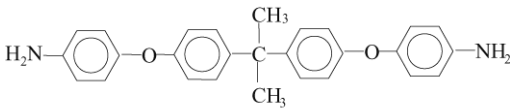
4,4'-二氨基二苯砒(DDS)



4,4'-[1,4-苯撑-双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(BISP)

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50043011)

收稿日期:2002-09-16



2,2'-双-[4-(4'- 氨基氧基)苯基] 丙烷 (BAPP)

不同二胺制备的 PEI 试样的玻璃化转变温度 (T_g) 见表 1。从表 1 可以看出, 不同种类的二胺合成的 PEI 的 T_g 有差别。

表 1 不同二胺制备的 PEI¹⁾ 试样的 T_g

P-PEI 品种	PID	PIM	PIP	PIB
二胺种类	DDS	MDA	BISP	BAPP
T_g /K	515	496	493	473

注: 1) PID 为 DDS 封端的 PEI; PIM 为 MDA 封端的 PEI; PIP 为 BISP 封端的 PEI; PIB 为 BAPP 封端的 PEI。

2.2 PEI 化学结构对共混物相结构的影响

图 1 分别为 4 种 PEI 与 TGDDM 共混物在 150℃ 固化 6 h 后的相结构, 不同结构的 PEI 导致共混物呈现不同的相结构。图 1a TGDDM/PID 共混物的断裂面如有褶皱的丝绸, 经 CH_2Cl_2 刻蚀也未发现两相结构, 表明共混物在固化反应过程中并未发生相分离; 图 1b TGDDM/PIM 共混物显示 PIM 粒子分散在环氧树脂连续相中; 而图 1c PIP 改性的环氧树脂为双连续相结构, 深色的环氧树脂富集相中有 PIP 的粒子分散其中, 浅色的 PIP 富集相是相反转结构; 图 1d TGDDM/PIB 共混物为相反转结构, 环氧树脂形成粒子被 PIB 的连续相所包围。

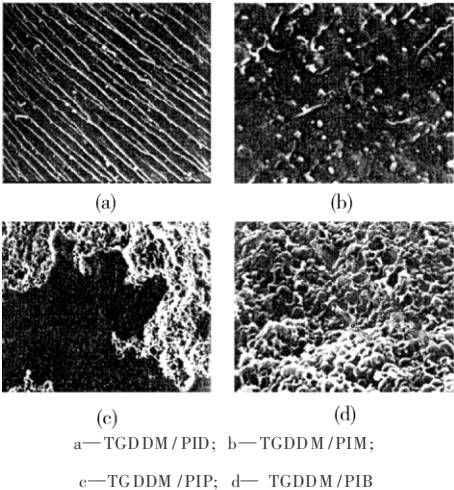


图 1 不同 PEI 与 TGDDM 共混物固化后的相结构 SEM 照片

2.3 PIP 用量及分子量对共混物相结构的影响

PIP 用量对改性 TGDDM/DDS 体系剪切强度的影响如表 2 所示。加入 5 份特性粘度为 0.61 dL/g 的 PIP 后, 改性体系的剪切强度较纯环氧树脂体系有所提高, 加入 20 份或 30 份 PIP 的改性体系剪切

表 2 PIP 用量对改性 TGDDM/DDS 体系剪切强度的影响

样品	纯 TGDDM	TGDDM/ PIP(5 份)	TGDDM/ PIP(20 份)	TGDDM/ PIP(30 份)
剪切强度/ MPa	14.2 ±0.8	15.7 ±0.8	19.2 ±1.0	19.7 ±1.2

强度有大幅度的提高。

对 TGDDM/DDS(40 份)/PIP 改性体系, PIP 含量在 5 份时, 体系的相结构呈 PIP 分散相结构, 即 PIP 以一定尺寸的粒子均匀地分散于环氧树脂连续相中, 如图 2 所示。在 PIP 含量在 20 份时, 体系的相结构为双连续相结构, 如图 3 所示。照片中深色部分对应环氧树脂富集相区的相结构, 它具有与图 2 类似的相态; 图 3c、图 3d 为 PIP 富集相区的相态, 未刻蚀前环氧树脂粒子被 PIP 丝带相包裹, 蚀刻后则以孤立的环氧树脂粒子形式出现。

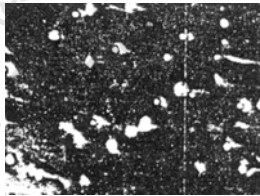
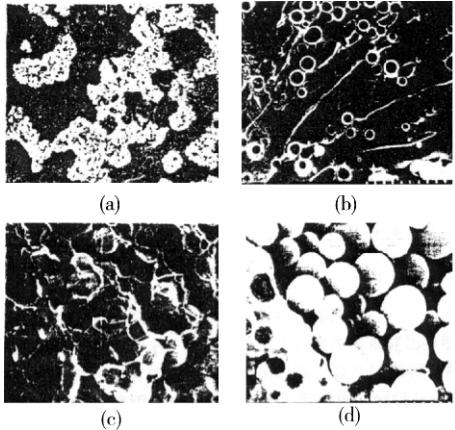


图 2 5 份 PIP 改性的 TGDDM/DDS 体系固化后的 SEM 照片



a—双连续相结构; b—用 CH_2Cl_2 刻蚀后的环氧树脂富集相; c—PIP 富集相; d—用 CH_2Cl_2 刻蚀后的 PIP 富集相

图 3 20 份 PIP 改性的 TGDDM/DDS 体系固化后的 SEM 照片

另由试验可知, 当特性粘度为 0.61 dL/g 的 PIP 用量大于 25 份后, 体系发生相反转, PIP 作为连续相而环氧树脂分散于其中。而对特性粘度为 0.38 dL/g 的 PIP 改性体系, 在含量为 20 份时, 仍为 PIP 分散相结构; 含量大于 35 份后, 体系才发生相反转。以上结果表明, PIP 的特性粘度(分子量)及富集相的体积分数大到一定程度, 共混体系的相结构才可能由 PIP 分散相转变为双连续相, 或者相反转。图 4 为 PIP 的特性粘度-用量-相结构的相互关系示

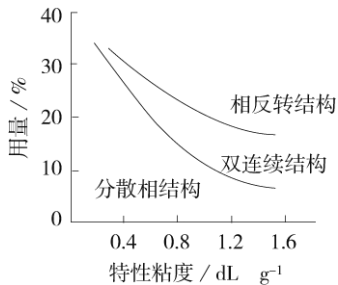


图4 PIP 的特性粘度 - 用量 - 相结构的相互关系示意图,由图4可以清楚地看到相转变的情况。

2.4 固化剂 DDS 用量对共混物力学性能的影响

当特性粘度 0.38 dL/g 的 PIP 用量为 20 份时,固化剂 DDS 用量对 TGDDM/PIP/DDS 体系剪切强度的影响如表 3 所示。

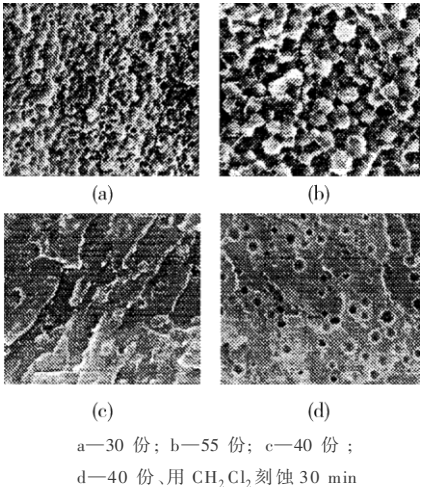
表 3 剪切强度与固化剂用量的关系

样品	TGDDM	TGDDM/PIP /DDS (30 份)	TGDDM/PIP /DDS (40 份)	TGDDM/PIP /DDS (55 份)
剪切强度 /MPa	13.9 ±0.8	19.2 ±0.1	17.1 ±0.8	19.4 ±1.0

由表3可以看出,PIP的加入使环氧树脂剪切强度得到提高,固化剂用量为40份的共混体系的剪切强度低于固化剂用量为30份及55份的体系,为了作出比较合理的解释,笔者做了如下进一步研究。

2.5 固化剂 DDS 用量对共混物相结构的影响

图5a、图5b、图5c分别为DDS用量为30份、55份和40份的TGDDM/PIP共混体系在150℃固化6h后断裂面的SEM照片。图5d是断裂面刻蚀后的SEM照片。照片中深色部分对应环氧树脂富集相,浅色区域为PIP富集相;刻蚀后则相反。三个体系中,DDS用量为30份与55份时形成了相反转结构,即PIP富集相为连续相,而环氧树脂以分散微球在



a—30 份; b—55 份; c—40 份;
d—40 份、用 CH₂Cl₂ 刻蚀 30 min

图5 不同 DDS 用量的 TGDDM/PIP 共混体系的 SEM 照片

PIP 富集相中。长时间刻蚀的此两种共混样品被 CH₂Cl₂ 全部溶解,也说明了 PIP 在体系中为连续相。DDS 用量为 40 份时,PIP 以微球形式分散在环氧树脂连续相中而成为分散相。

TRLS 是一种用于相分离研究的主要手段,通过对 TRLS 数据分析处理,可了解相分离的机理。

由 TRLS 实验可知,对 40 份 DDS 的共混体系散射光强的峰值所对应的矢量 q_m 在前期随时间而缩小,在后期 q_m 略有增加。30 份 DDS 的共混体系的 q_m 则随时间而减小;55 份 DDS 共混体系的 q_m 随时间增大,最终接近 30 份 DDS 的体系,即意味着二者可能具有相似的相结构。 q_m 的物理意义是:

$$q_m = (4 \pi / \lambda) \sin(\theta_m / 2)$$

式中: λ ——通过样品中的散射光的波长;

θ_m ——散射峰所对应的散射角。

相区间的周期长度即相区尺寸 Λ_m 与之成反比:

$$\Lambda_m = 2 \pi / q_m$$

三种体系的 q_m 值如表 4 所示。由表 4 可以看出,40 份 DDS 共混体系的相间距最大,而 30 份 DDS 体系的相间距最小。

表 4 DDS 用量与 q_m (150℃ 固化 5h) 的关系

项 目	DDS 用量 / 份		
	30	40	55
$q_m / \mu m$	1.01	0.66	0.86

固化剂用量引起相结构变化的可能解释是:相分离过程是由 PIP 与环氧树脂的相容性、固化速率和分相过程中链运动能力决定的。根据 Fedors 方法^[15]计算,PIP 的溶解度参数值为 10.8 (J/mL)^{1/2},TGDDM 的为 11.0 (J/mL)^{1/2},DDS 的为 11.4 (J/mL)^{1/2},可见 PIP 与 DDS 的相容性较差,固化剂用量并未改变固化的自催化机理,且对活化能的影响不明显,所以主要影响是由固化速率的变化导致分相驱动力与链扩散速率间比例的变化而引起的。

对于 55 份 DDS 共混体系,高固化速率和低相容性导致体系较早分相,但高固化速率使高分子链的扩散低于分相速度,环氧树脂在 PIP 富集相中的扩散速度相对要小于在环氧富树脂集相中,从而使 PIP 富集相成为连续相。

对于 30 份 DDS 共混体系,链扩散速度与分相速度基本匹配,PIP 与环氧树脂具有良好的相容性,分相时 PIP 富集相可能具有较大体积分数,因而能够成为连续相。

40 份 DDS 共混体系介于前二者之间,PIP 富集

相一方面包含的环氧树脂较少, 另一方面又有较好的运动能力, 从而使 PIP 从环氧树脂相中析出形成 PIP 富集相并不断增大。

可见, SEM 和 TRLS 的结果可以解释前面提到的 PIP 用量增大有利于体系剪切强度的升高, 其原因在于改性体系相结构发生了变化, 即低用量时所得体系为 PIP 分散粒子相结构; 较高用量时形成双连续及相反转结构。PIP 作为连续相, 有利于力学性能的大幅度提高。同样可以解释固化剂用量对体系剪切强度影响的原因, 即 DDS 用量为 30 份和 55 份时体系都以 PIP 连续相存在, 所以使体系剪切强度提高幅度较大。

3 结论

(1) 聚醚酰亚胺的化学结构影响与环氧树脂共混体系的相结构, 采用不同化学结构的 PEI, 可形成 PEI 分散相、双连续相和相反转的微观相结构。

(2) 提高 PIP 的用量和分子量有利于形成双连续和相反转结构。

(3) 不同用量固化剂也对共混体系的相结构产生影响, DDS 用量为 30 份与 55 份时形成了相反转结构; 而 DDS 用量为 40 份时, PIP 以分散相形式分散在环氧树脂连续相中。这是由固化速率的变化导致分相驱动力与链扩散速率的变化而引起的。

参考文献

- 1 Bucknall C B, Partridge I K. Phase separation in epoxy resins containing polyethersulphone. *Polymer*, 1983, 24: 639
- 2 Raghava R S. Development and characterization of thermosetting-thermoplastic polymer blends for applications in damage-tolerant composites, *J Polym Sci, Polym Phys*, 1988, 26: 65
- 3 Kim B S, Chiba T, Inoue T. Phase-separation and apparent phase dissolution during cure process of thermoset thermoplastic blend. *Polymer*, 1995, 36(1): 67

- 4 Okamoto N, Shiomi K, Inoue T. LCST-type phase-behavior and structure development during melt processing in a polycarbonate poly(styrene-co-acrylonitrile) blend. *Polymer*, 1995, 36(1): 87
- 5 Cecere J A, McGrath J E. Morphology and properties of amine terminated poly(aryl ether ketone) and poly(aryl ether sulfone) modified epoxy resin systems. *Polym Prep(Am Chem Soc Div Polym Chem)*, 1986, 27: 299
- 6 Bennett G S, Farris R J, Thompson S A. Amine-terminated poly(aryl ether ketone) epoxy resin systems as tough high-performance materials. *Polymer*, 1991, 32(9): 1633
- 7 Bucknall C B, Gilbert A H. Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide. *Polymer*, 1989, 30: 213
- 8 Hourston D J, Lane J M, Macbeath N A. Toughening of epoxy-resins with thermoplastics: 2. Tetrafunctional epoxy-resin polyetherimide blends. *Polym Int*, 1991, 26(1): 17
- 9 Gilbert A H, Bucknall C B. Epoxy-resin toughened with thermoplastic. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 45: 289
- 10 Yamanaka K, Inoue T. Structure development in epoxy resin modified with poly(ether sulphone). *Polymer*, 1989, 30: 662
- 11 Su C C, Woo E M. Cure kinetics and morphology of amine-cured tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with poly(etherimide). *Polymer*, 1995, 36(15): 2883
- 12 Li S J, Hsu B L, Harris F W, et al. Novel polyetherimide for toughening epoxy-resin, the fourth international symposium on toughened plastic science and engineering. *San Diego Abstra Pap*, 1994, 207: 26
- 13 Cui J, Chen W J, Zhang Z C, et al. Studies on the phase separation of polyetherimide-modified epoxy resin: 1. Effect of curing rate on the phase structure. *Macromol Chem Physic*, 1997, 198(6): 1865
- 14 Hashimoto T, Ebisu S, Inaba N, et al. Supramolecular structure of polypeptides in concentrated solutions and films: II Small-angle light scattering from cholesteric mesophase. *Polymer Journal*, 1981, 13(7): 701
- 15 Fedors R F. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polym Engin Sci*, 1974, 14: 147

STUDY ON THE PHASE SEPARATION OF TGDDM EPOXY RESIN MODIFIED WITH POLY(ETHERIMIDE)

Gan Wenjun, Yu Yingfeng, Li Shanjun

(Department of Macromolecular Science and the Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymer of Education Department, Fudan University, Shanghai 200433, China)

ABSTRACT Different polyetherimides of four chemical structures were synthesized to modify tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenylmethane/4, 4'-diaminodiphenylsulfone (TGDDM/DDS) system. The process of phase separation and morphological evolution during the cure reaction of modified system was investigated by time-resolved light scattering (TRLS) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of the chemical structure and the molecular weight of polyetherimide, polyetherimide content, and the amount of curing agent on the shear strength and morphology have been discussed. Both thermodynamic and kinetic factors were taken into account to control the morphology of modified system and the process of phase separation induced by cure reaction.

KEYWORDS polyetherimide, epoxy resin, phase separation, morphology