

EP-PI 及 BMI-PES 的反应诱导相分离

陈风华¹ 郭颖¹ 孙同臣² 周恒¹ 赵彤¹

(1 中国科学院化学研究所,北京 100190)

(2 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 研究了 EP/PI 和 BMI/PES 两种 TS/TP 共混体系的反应诱导相分离过程及形貌结构。采用相差显微镜原位研究了反应诱导相分离的过程,发现分相初期形成了均匀的相结构;随着相分离的发展,一定浓度区域样品中的双连续结构经过演化发展,分相后期样品内部与边缘的形貌不一致。通过对固化后样品断面的 SEM 观察,发现在 TP 浓度很低时形成海岛结构,当 TP 浓度稍高,样品形成了核壳结构,在样品边缘和与基板接触的上下等外侧形成了 TS 的富集区,只有极少量的 TP 分散颗粒存在;在样品的中间,TS 和 TP 形成双连续结构,其中 TP 富集相具有细丝状的网络特征。分析认为,EP 和 BMI 为热固性树脂,初始样品为小分子,在反应开始时表现为流体,为快组分;PI 和 PES 为典型的热塑性聚合物,它们的黏弹性特征随着相分离的发展越来越显著,即 T_g 以下为玻璃态, T_g 以上表现出弹性、黏弹性特征,为慢组分。在反应分相过程中,由于 TP 富集相缠结网络的松弛慢于相分离的速度,因此 TP 富集相网络的整体收缩不可避免,在 TP 与 TS 动力学极不对称的作用之下,初始均匀的双连续结构最终发展为核壳结构。

关键词 热固性树脂,热塑性树脂,反应,相分离,形貌,层状结构,海岛结构

中图分类号: TQ343

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.008

Reaction-Induced Phase Separation of the Epoxy/Polyimide and Bismaleimide/Polyethersulfone Blends

CHEN Fenghua¹ GUO Ying SUN Tongchen² ZHOU Heng¹ ZHAO Tong¹

(1 Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(2 Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract Two types of thermoset (TS)/thermoplastic (TP) blends were studied in this work, including the EP/PI and BMI/PES systems. In-situ reaction-induced phase separation was studied by the phase contrast microscope. In the initially homogeneous sample, uniform phase separate morphology was formed in all the samples. At certain concentrations, the initial bicontinuous structure gradually changed to be ununiform inside and outside the samples. Scanning electron microscope was used to observe the fractured cross sectional surface, after the samples were isothermally cured. At very low TP concentrations, sea-island structure is formed, with the TP-rich particles dispersed in the TS-rich matrix. At relative higher TP concentrations, a macroscopic core-shell structure is formed in the whole sample. The outer area, including edge of the sample and upper and lower part close to the substrates, mostly consisted of TS-rich domains, with only few of TP-rich particles randomly located. In the inner part, bicontinuous structure formed, where the TP-rich phase is thin and extending like a network. The current two systems have some points in common: TS monomer and oligomers are good fluid at the experimental temperatures, as are the fast component; the TP polymers are macromolecules and have high glass transition temperatures, as are slow component with viscoelastic features; with the phase separation proceeding, viscoelasticity of the TP gradually showed, being glassy below T_g and elastic or viscoelastic under T_g . The entangled TP-rich network need much time to relax, which cannot follow the speed of phase separation. Thus, the whole entangled TP-rich network would inevitably shrink to promote the phase

收稿日期:2015-11-05;修回日期:2016-02-22

作者简介:陈风华,1979年出生,博士,主要从事树脂共混物的相分离研究。E-mail: fhchen@iccas.ac.cn

separation. With the strong dynamic asymmetry in such systems, the initially formed bicontinuous developed to be the macroscopic core-shell structure in the whole sample.

Key words Thermoset, Thermoplastic, Reaction, Phase separation, Morphology, Layered structure, Sea-Island

0 引言

热固性树脂(TS)/热塑性树脂(TP)共混物因增韧应用以及基础科学的需求而得到广泛研究。

反应诱导相分离是指在含有可化学反应组分的起始状态为均相的聚合物混合物(共混物或溶液)中,通过加热或辐照(激光、紫外光或其他射线)的方式使可反应组分发生化学变化(聚合或交联等),从而诱导相分离的方法。反应诱导相分离作为构造多相多组分聚合物材料的方法在互穿网络材料的制备、聚合物分散液晶材料的制备以及热固性树脂的增韧中获得诸多应用^[1-2]。

由于反应诱导的相分离中存在着反应速度和分相速度之间的相互作用,形貌的发展在很大程度上取决于相互作用的结果;实验可以控制的热力学条件对化学反应和相分离的影响均不是孤立的;这使得反应诱导的相分离变得十分复杂,但同时由于可以调控的因素很多,所以有更大的空间来获得想要的结构^[3-4]。

对于聚合物溶液或共混物而言,当相分离浓度增长速率介于两组分运动能力之间,即快组分的松弛速率远快于浓度增长速率、而慢组分的松弛速率跟不上相分离的速率,那么动力学不对称分相则会显著发生。造成动力学不对称的因素主要来自两方面:(1)基本运动单元的运动能力(摩擦因数或松弛时间)差异,这主要是由微观化学组成决定的;(2)尺寸差异,尺寸越大,特征松弛时间越长。动力学不对称是分子运动能力差异的体现,这种差异直接影响相转变行为。不对称相分离和普通相分离在热力学上并无区别,但动力学路径可能更加丰富^[5-6]。

TS/TP共混体系的反应诱导相分离研究始于20世纪80年代,是在橡胶增韧的基础上发展起来的。由于橡胶通常在室温具有良好的弹性特征,改性TS后可获得理想的韧性,但同时降低TS的耐热性。因此,聚醚砜、聚醚酰亚胺等逐渐引入到TS的增韧改性研究中^[7-8]。经过三四十年的发展,不同反应物、固化剂、固化工艺等对固化物的形貌、性能已有较多报道,人们对相分离的机理也进行了相对系统性的探索。

综合此前文献报道,随着TP浓度的增加,基本上形成了海岛结构、双连续结构以及反转的海岛—节结构^[9-12];根据TP的韧性特征,后两类结构有望使TS/TP复合体系获得良好的增韧效果,然而还没

有系统的数据来支持这一论点^[13-14]。本文在系列研究工作的基础上^[15-21],报道一种断面上发现的、宏观上为核壳结构、局部为层状结构的新形貌,并提出相关的疑问和展望。

1 实验

1.1 原料

双酚A二缩水甘油醚(DGEBA),牌号为Shell Com.的EPON 828,环氧当量(epoxide equivalent weight)为189 g/mol,纯度 $\geq 97\%$;4,4'-二氨基二苯砜(DDS),纯度 $\geq 97\%$,为sigma-aldrich的产品;4-4'-二苯甲酰型双马来酰亚胺(BDM),2,4-双马来酰亚胺基甲苯(T-BMI),二烯丙基双酚A(DABPA),均购自河南天益;聚醚酰亚胺(PI),自制,其数均分子量为 1×10^5 , T_g 为270℃;聚醚砜(PES)为Solvay的VW10200产品, T_g 为220℃。

1.2 仪器

相差显微镜(PCOM),Olympus BX51;Linkam350热台,精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$;Phenom Pro电子显微镜(SEM)。

1.3 制备

首先将DGEBA和DDS以环氧官能团与胺基氢的摩尔比为1:0.8在四氢呋喃(THF)中溶解共混;再分别加入质量分数为 $w = 0.04, 0.08$ 和 0.12 的PI;THF中的总固含为10wt%;将该体系室温下搅拌24 h;之后采用真空脱气法将溶剂完全除去,获得均一透明的样品待用。

BMI/PES样品的制备,将BDM、T-BMI及DABPA按照摩尔比1:1:2加入二氯甲烷搅拌溶解3 h,然后加入质量分数为 $w = 0.10$ 的PES,二氯甲烷中的总固含为5wt%;将该体系室温下搅拌24 h,之后采用真空脱气法将溶剂完全除去,获得均一透明的样品待用。

1.4 测试

将待测样品置于普通光学玻璃的盖玻片与载玻片之间,并以聚四氟乙烯垫片进行厚度控制;再置于一中间镂空的铜样品夹中,以更好控制厚度并利于温度均匀。将该制样放于已达预设温度的热台上,通过PCOM原位观察相分离的过程。

将已完成原位观察的样品,在液氮中淬冷,取断面喷金后通过SEM进行形貌观察。

2 结果与讨论

图1为通过相差显微镜原位观察环氧树脂/聚醚酰亚胺材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第3期

亚胺在 180℃ 固化过程中反应相分离的显微镜照片。

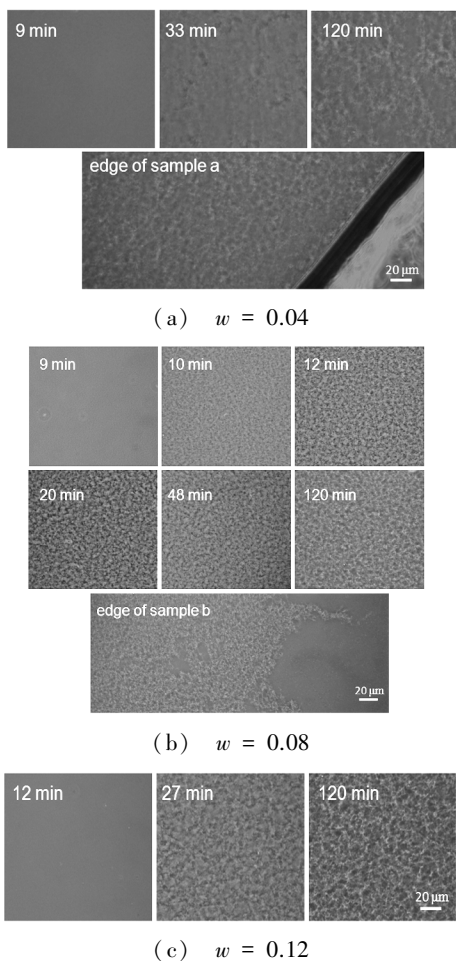


图 1 EP/PI 共混物在 180℃ 进行反应诱导相分离过程的相差显微镜照片

Fig.1 PCOM in-situ observation of EP/PI blend cured at 180℃, with different PI weight fraction

分相之前,样品都是均一透明的。开始分相后,可以观察到均匀的分相结构,相结构逐渐粗化;随着反应的进行,EP 的折射率逐渐增加,两相的对比度逐渐降低并出现由于折射率匹配而使得样品“透明”的过程;样品经过一段透明过程后,原来的暗相转变为明相,结合后面 SEM 数据,此相为 PI 富集相;反之,EP 富集相由明相转变为暗相。在 PI 质量分数 $w = 0.04$ 的低浓度时,聚酰亚胺富集相逐渐形成 $1 \mu\text{m}$ 左右的颗粒,这些颗粒有一定聚集,EP 形成成为基体;经 180℃ 固化 2 h 后,移动样品,发现样品的内部结构是均匀一致的。 $w = 0.08$ 时,可以观察到均匀的双连续结构及粗化过程,固化后在样品的边缘发现环氧树脂有连续的富集区域,而 PI 富集相向样品内部收缩并保持连续相特征。在 $w = 0.12$ 的图 1(c) 的终态形貌中,PI 富集相表现为连续相,EP 富集相的连续性特征不明显。

为了细致了解样品的形貌结构及尺寸,将固化后的样品进行液氮淬断,再采用溶剂蚀刻法去除断面表宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 3 期

层的 PI 富集相,之后进行 SEM 观察(图 2)。 $w = 0.04$ 样品中 PI 富集相形成颗粒,并有一定聚集,形成海岛形貌; $w = 0.08$ 时,断面形貌有两种: I 是海岛结构,与图 2(a)不同的是,PI 附近颗粒的聚集更接近局部的连续性特征; II 是三层结构,其中上下两层为 EP 富集区域,只有很少量的 PI 富集颗粒存在,中间层为双连续结构,EP 富集相和 PI 富集相的连续性特征均很明显;在样品边缘以形貌 I 为主。在更高浓度 $w = 0.12$ 时,样品断面的大部分区域表现为 II 三层结构,只有样品的边缘为 I 海岛结构;结合图 1 对样品 xy 平面的观察,断面形貌则为 z 方向的信息,那么 $w = 0.08, 0.12$ 的样品固化后宏观上形成了一个大的核壳结构,其中壳为 EP 富集的薄层,而核为 EP/PI 双连续结构(图 3)。

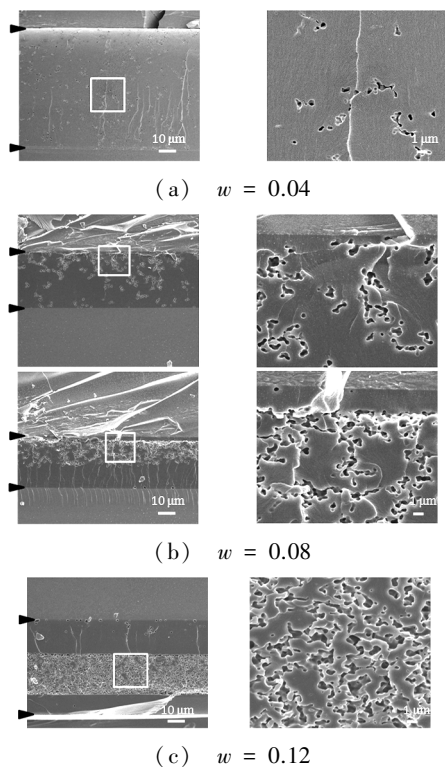


图 2 EP/PI 在 180℃ 固化 120 min 后,经液氮淬断及 THF 蚀刻后的断面形貌图

Fig.2 SEM images of the cryogenically fractured surface after EP/PI blends have been cured at 180℃ for 120 min

图片左侧的黑色三角表示样品与基板边界的位置,右列图片分别为左图中白色方框区域的放大图。

通过图 1 可知,初始均一的样品在分相之初确实得到了均匀的分相结构,图 1(a)~(c) 的初始分相结构都是均匀一致的,在早期双连续结构特征明显的 $w = 0.08$ 和 $w = 0.12$ 样品中,双连续结构演化发展为宏观的核壳结构。结合体系中各组分的物理特性:EP 在初始样品中为小分子,随着反应的进行转变为低聚物,此时的实验温度下 EP 富集相保持良好的流动性;PI 为热塑性大分子,其 T_g 约为 270℃,在实验

温度时其聚合物的黏弹性特征决定了其慢松弛的运动能力。可见此体系为具有显著动力学不对称的反应相分离体系,相分离随着反应的发生和发展被诱导出现,此后反应与相分离的协同与竞争主导作用决定了相形貌的发展和定型。在双连续结构形成之初,在相区清晰之前,PI 富集相的体积分数先略增加;相区明晰后,分相中期随着 PI 富集相中的 EP 要被排挤出来,PI 富集相体积分数快速降低,表现为其体积收缩和连续结构的细化,在此过程中,如果 PI 链的松弛比相分离速度快、局部连续性断开,可能形成典型的双连续结构;然而,对于高刚性、慢松弛的 PI 链而言,断裂只能很局域地发生,大部分区域的连续性特征得以保持,在与基板没有特殊作用力的情况下,PI 富集相因此向样品的内部收缩,从而形成了断面显示三层、宏观为核壳的结构(图 4)。

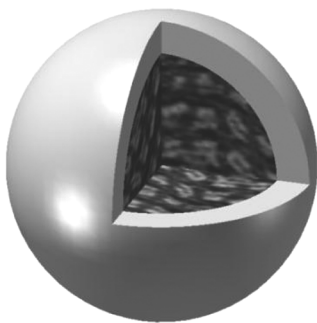


图 3 EP/PI 核壳结构示意图

Fig.3 Schematic core-shell structure of the whole cured EP/PI sample

外层灰色为 EP 富集区,内部为 EP 和 PI 富集相的双连续结构,黑色代表 PI 富集相,灰色代表 EP 富集相。

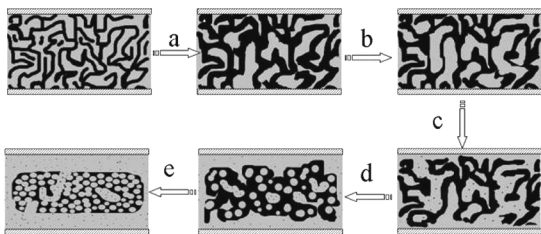


图 4 EP/PI 反应诱导相分离形成核壳结构的过程示意图

Fig.4 Schematic model of the core-shell structure formation in reaction-induced phase separation of EP/PI

灰色代表 EP 富集相,黑色代表 PI 富集相。

整个过程分为 5 个阶段:第一阶段,双连续结构的粗化过程,PI 富集相的体积分数略增加(a);第二阶段,随着各相区的浓缩,PI 富集相的体积分数快速降低,该连续相细化、局部收缩(b);第三阶段,随着反应的发展,共混物的吉布斯自由能进一步降低,两相更趋分离;在 PI 连续相网络弹性以及环氧树脂低聚物的低黏度流动性作用下,PI 富集相脱离基板、向样品内部收缩,PI 连续相局部断裂,整体的连续性特征显著(c);第四阶段,随着 PI 富集连续相的收缩和

局部松弛断裂,越来越多的 EP 富集区流出样品的中间部分、流到样品的外侧,居于 PI 富集相网络中的 EP 富集区则合并形成更大的相区(d);随着体系的黏度越来越大,相分离基本接近尾声,相形貌随着环氧树脂的凝胶化及玻璃化固定下来。假设样品作为一个液滴,在无限的环境中固化,经如上所述反应诱导相分离过程后,宏观上就形成了如图 3 所示的核壳结构。

当 PI 与基板有强相亲作用或者相分离过程受限时,PI 连续相可能无法离开基板,其接近上下基板的两端可以被“俘获”而贯穿样品的 z 方向,在 xy 平面内的四周则可能在松弛作用下实现局部断裂。当基板间距与相分离尺度相当或更小时,相区的发展受到局限,上述情况可能发生(图 5)。采用与图 1 和图 2 一致的玻璃基板,经 180℃ 固化 120 min 后,对样品断面观察可见,在 15 μm 厚的样品中,PI 富集相形成有所聚集的颗粒或者连续性通道,该连续相不像图 2(a)和(c)中的 PI 连续相那样以明显流体边界显著地居于样品的中间层,而是在 z 方向有一定贯通,样品形貌以 PI 富集相的连续相为主。该形貌由双连续结构发展而来,如图 4(a)和(b)两阶段所示,但 PI 富集相网络的收缩受到空间限制,无法实现整体的收缩,在该黏弹性网络的本体模量和剪切模量共同作用下,xy 方向上 PI 连续相的局部断裂实现,从而获得了如图 5 中放大图所示的连续性通道特征。

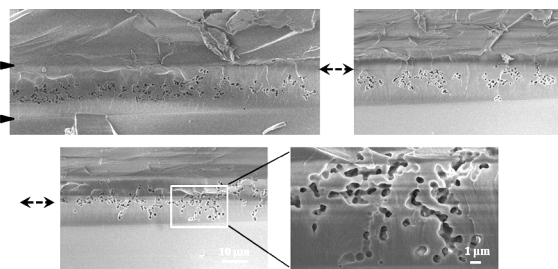


图 5 EP/PI ($w = 0.08$) 样品经 180℃ 固化 120 min 后,经 THF 蚀刻后的断面形貌图

Fig.5 SEM images of the cryogenically fractured surface after EP/PI sample has been cured at 180℃ for 120 min

EP/PI 体系的研究方法可以拓展到 BMI/PES 体系中(图 6)。样品经 180℃ 固化 120 min 后,由于 PCOM 聚焦在样品的中间部分,可以观察到明显的双连续结构,其中 PES 富集相类似细丝状网络,体积分数较小,但在本体模量及黏弹特征作用下保持了其连续性;BMI 富集相的体积分数明显稍大,其相区相对较宽。在样品的边缘绝大部分为连续的 BMI 富集区域,气泡附近的信息与样品边缘一致。将此样品经液氮淬断后用 SEM 观察其断面形貌,如图 7 所示,样品形貌整体上呈现为核壳结构,样品边缘和上下层等外

侧为 BMI 富集相,中间部分为双连续结构,其中 PES 富集相具有几微米宽的细丝状网络特征,BMI 富集相以几微米到百微米大小的球状颗粒及球状连续区域存在。

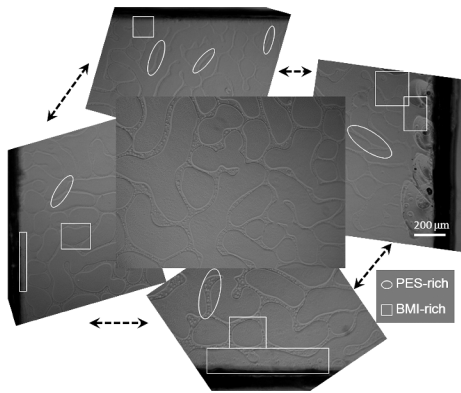


图 6 BMI/PES 共混物经 180°C 固化 120 min 后, PCOM 对样品各个位置观察的形貌

Fig.6 PCOM images after BMI/PES blend has been cured at 180°C for 120 min

其中 PES 质量分数为 $w = 0.10$, 上下左右四幅图外侧的黑色区域表示样品边界, BMI 富集相和 PES 富集相分别以方形和圆形标示。

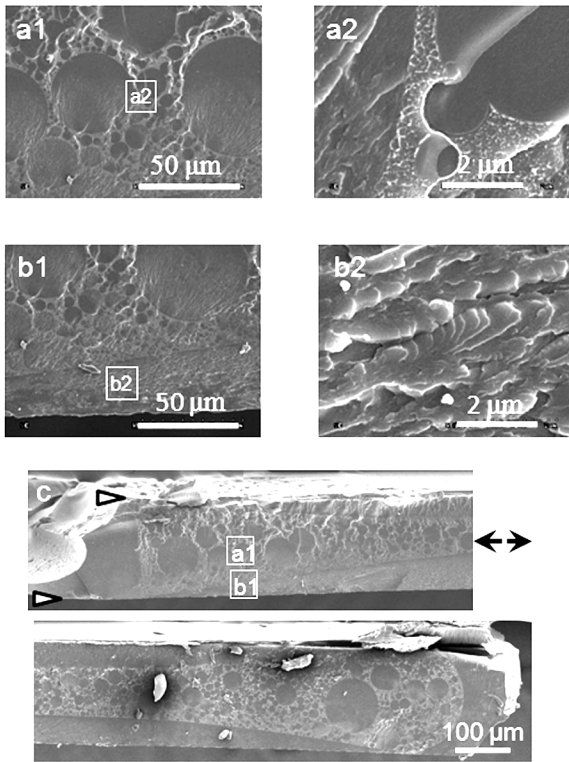


图 7 BMI/PES 共混物经 180°C 固化 120 min 后, 经液氮淬断后断面的 SEM

Fig.7 SEM images of the cryogenically fractured surface after BMI/PES has been cured at 180°C for 120 min

其中 PES 的质量分数为 $w = 0.10$, 样品与基板接触的上下界面以三角形标示。a1、a2 和 b1、b2 分别为 c 中相应位置的逐级放大图, c 为横断面的完整形貌图。

3 结论

原位研究 EP-PI 的反应诱导相分离可见, 初始均一的样品在分相之初形成了均匀的分相结构; 随着相分离的发展, 一定浓度区域样品中的双连续结构逐渐演化为宏观上的核壳结构, 该现象相似地出现在 BMI-PES 体系中, 在样品的中间部分, TS 和 TP 形成双连续结构, 其中 TP 富集相具有细丝状的网络特征, 在样品的外侧则形成了 TS 的富集区、只有很少量的 TP 分散颗粒存在。

在本文所研究的这两类体系中, EP 和 BMI 为热固性树脂, 初始样品为小分子, 在反应温度开始时表现为流体; PI 和 PES 为典型的热塑性高分子聚合物, 它们的黏弹性特征随着相分离的发展越来越显著地表现出来, 即 T_g 以下为玻璃态, T_g 以上表现出弹性、黏弹性特征。

初始样品中的 TS 小分子随着反应的进行转变为低聚物, 但一段时间内仍保持良好的流动性; 实验温度 180°C, 低于 PI 和 PES 的 T_g , 因此分相过程中, TP 富集相很快呈现聚合物的黏弹性特征, 表现为运动能力弱、松弛慢。随着 TS 从 TP 富集相的分离, TP 富集相体积分数快速降低, 表现为其体积收缩和连续结构的细化; 同时, 由于 TP 高分子链的缠结, 慢松弛来不及实现网络结构的破坏, 从而 TP 缠结网络的整体收缩势在必行。因此, 在 TP 与 TS 动力学极不对称的作用之下, 初始均匀的双连续结构最终发展为宏观的核壳结构。

当 TP 用于增韧 TS 时, 所考察的质量分数通常恰在 0.10~0.20 范围, 这与应用环境的性能需求和树脂本征性能的考虑有关。对于这类体系, 应用中首先需要考虑的问题是: 所采用的 TS/TP 体系中组分间的相容性如何; 若反应诱导相分离发生, 特征尺度范围是多少。此外, 对于微米级双连续相区的演化而言, 层状结构的出现是否有益; 对不同增韧体系的应用而言, 层间距是否可控, 如图 2、图 5 和图 7 所示形貌的应用及调控如何进行也是相关体系应用中需要考虑的方面。

参考文献

- [1] SEO M, HILLMYER M A. Reticulated nanoporous polymers by controlled polymerization-induced microphase separation [J]. Science, 2012, 336: 1422-1425.
- [2] GAW K O, KAKIMOTO M. Polyimide-epoxy composites [J]. Adv. Polym. Sci., 1999, 140: 107-136.

- [3] WANG X, OKADA M, MATSUSHITA Y, et al. Crystal-like array formation in phase separation induced by radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 7127–7133.
- [4] OKADA M, FUJIMOTO K, NOSE T. Phase separation induced by polymerization of 2-chlorostyrene in a polystyrene/dibutyl phthalate mixture[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 1795–1800.
- [5] TANAKA H. Viscoelastic phase separation[J]. *J Phys Condens Matter*, 2000, 12: R207–R264.
- [6] SHI W, CHEN F, ZHANG Y, et al. Viscoelastic phase separation and interface assisted crystallization in a highly immiscible IPP/PMMA Blend[J]. *ACS Macro. Lett.*, 2012(1): 1086–1089.
- [7] BUCKNALL C B, PARTRIDGE I K. Phase-separation in epoxy-resins containing polyethersulfone[J]. *Polymer*, 1983, 24: 639–644.
- [8] BUCKNALL C B, GILBERT A H. Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide[J]. *Polymer*, 1989, 30: 213–217.
- [9] PARK J W, KIM S C. Phase separation during synthesis of polyetherimide/epoxy semi-IPNs[J]. *Polym. Adv. Tech.*, 1996, 7: 209–220.
- [10] JIN J, CUI J, TANG X, et al. On polyetherimide modified bismaleimide resins, I Effect of the chemical backbone of polyetherimide[J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200: 1956–1960.
- [11] GAN W J, YU Y F, WANG M H, et al. Viscoelastic effects on the phase separation in thermoplastics-modified epoxy resin[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 7746–7751.
- [12] INOUE T. Reaction-induced phase separation in polymer blends[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 1995, 20: 119–153.
- [13] KIMOTO M, MIZUTANI K. Blends of thermoplastic polyimide with epoxy resin Part II Mechanical studies[J]. *J Mater. Sci.*, 1997, 32: 2479–2483.
- [14] HOURSTON D J, LANE J M. The toughening of epoxy resins with thermoplastics; I. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends[J]. *Polymer*, 1992, 33: 1379–1383.
- [15] ZHANG Y, CHEN F, LIU W, et al. Rheological behavior of the epoxy/thermoplastic blends during the reaction induced phase separation[J]. *Polymer*, 2014, 55: 4983–4989.
- [16] ZHANG Y, CHEN F, LI Z, et al. Ubiquitous nature of the three-layered structure formation in the asymmetric phase separation of the epoxy/thermoplastic blends[J]. *Polymer*, 2012, 53: 588–594.
- [17] ZHANG Y, SHI W, CHEN F, et al. Dynamically asymmetric phase separation and morphological structure formation in the epoxy/polysulfone blends[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 7465–7472.
- [18] ZHANG Y, CHEN F, SHI W, et al. Layered structure formation in the reaction-induced phase separation of epoxy/polysulfone blends[J]. *Polymer*, 2010, 51: 6030–6036.
- [19] CHEN F, WANG X, ZHAO X, et al. Spontaneous three-layer formation in the curing of polyimide/epoxy blends[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 29: 74–79.
- [20] CHEN F, SUN T, HONG S, et al. Layered structure formation in the reaction-induced phase separation of epoxy/polyimide blends[J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 7469–7477.
- [21] 陈风华, 张艳, 史伟超, 等. 固化剂对环氧树脂/聚砜共混物层状结构形成的影响[J]. *高分子学报*, 2012(6): 365–370.