

聚醚酰亚胺对氰酸酯树脂 / 环氧树脂 共混物的增韧作用 *

郭宝春 贾德民 傅伟文 汪磊 邱清华

(华南理工大学)

摘 要 采用聚醚酰亚胺以提高双酚 A 二氰酸酯 / 酚醛环氧树脂共混物的断裂韧性. 实验结果表明, 聚醚酰亚胺是氰酸酯 / 酚醛环氧树脂共混物的有效增韧剂. 加入 15% 的聚醚酰亚胺可使断裂韧性 (K_{IC}) 提高到 $1.45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, 弯曲强度也有所提高. 用扫描电子显微镜和动态粘弹谱研究了改性共混物的微观结构. 具有双连续结构的共混物的耐溶剂性能大大下降. 共混物的韧性和耐溶剂性主要与相行为有关. 固化工艺对含 10% 聚醚酰亚胺的共混物的断裂韧性和形态没有明显的作用.

关键词 双酚 A 二氰酸酯 酚醛环氧树脂 改性 聚醚酰亚胺 断裂韧性

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2002)01-0099-06

TOUGHENING OF POLYETHERIMIDE FOR CYANATE ESTER-EPOXY NOVOLAC RESIN BLENDS

GUO Baochun JIA Demin** FU Weiwen WANG Lei QIU Qinghua

(*Institute of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

* Supported by national natural science foundation of Guangdong province No.000511.

Manuscript received Nov 10, 2000; in revised form Mar 7, 2001.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(020)87113374,

E-mail:guobaochun@21cn.com

ABSTRACT Polyetherimide (PEI) was used to improve the brittleness of bisphenol A dicyanate-epoxy novolac resin blends. Inclusion of 15% PEI led to a 115% (mass fraction) increase of the fracture toughness (K_{IC}) and slight increase in flexural strength with retention in flexural modulus compared to those of the unmodified cured blends. The microstructures of the modified resins were examined by scanning electron microscopy and dynamic viscoelastic analysis. It was observed that the dichloromethane absorption of the modified resin with co-continuous phases structure increased significantly compared to the unmodified cured blends. The toughening improvement and the solvent resistance properties were correlated to the morphology of the modified blends. The cure schedules had no practical influence on the fracture toughness and morphologies of the blend incorporating 10% PEI modifier.

KEY WORDS bisphenol A dicyanate, novolac epoxy resin, modification, polyetherimide(PEI), fracture toughness

氰酸酯树脂是含有两个或多个氰酸酯基 (-OCN) 的双酚或多酚的衍生物. 自从 1968 年应用于线路板复合材料基体^[1] 和 1983 年应用于航空航天复合材料^[2] 以来, 其突出的介电性能和耐湿热性能使其

* 广东省自然科学基金资助项目 000511. 2000 年 11 月 10 日收到初稿; 2001 年 3 月 7 日收到修改稿.

本文联系人: 贾德民, 广州市 510640, 华南理工大学材料科学与工程学院

在先进复合材料中获得了越来越广泛的应用^[3,4]。为了进一步改性和提高性能/价格比, 氰酸酯树脂通常与环氧树脂共混使用。氰酸酯树脂与环氧树脂之间存在着复杂的共聚反应^[5~9]。氰酸酯树脂和氰酸酯树脂/环氧树脂共混固化物的断裂韧性较差, 已有的增韧研究都是针对氰酸酯树脂均聚物进行的^[10~16]。本文研究聚醚酰亚胺 (PEI) 对未催化双酚 A 二氰酸酯/酚醛环氧共混物的增韧和相行为的影响。

1 实 验 方 法

实验用双酚 A 二氰酸酯的牌号为 AroCy B-10, 熔点 79 °C, 纯度大于 99.5%; 线型酚醛环氧树脂的牌号为 F-44, 环氧值 0.47mol 环氧基/100g 树脂; PEI 的牌号为 Ultem 1000, 数均分子量 12000, 重均分子量 30000, 多分散指数为 2.5。将 PEI 和氰酸酯-环氧树脂共混物分别溶于二氯甲烷中, 在搅拌下混合, 在 80 °C 蒸掉大部分溶剂, 在共熔下抽真空脱气 1 h, 将充分脱气的共混物熔体倒入预热至凝胶温度的模具中进行固化和后固化。共混物中的热固性组分中氰酸酯基与环氧基的摩尔比为 2(代号 F5), PEI 的含量为 10%(质量分数), 增韧共混物的固化工艺列于表 1。

表 1 增韧共混物的固化工艺
Table 1 Cure technics of the toughened blends

	G	H	I	J	K
degassing temperature	110~120 °C	110~120 °C	110~120 °C	110~120 °C	130~140 °C
gel temperature	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	180 °C
solidifying	120 °C /16h	140 °C /10h			
temperature/time	+180 °C /1h	+180 °C /1h	160 °C /4h	180 °C /1h	180 °C /1h
Post solidifying					
temperature/time	230 °C /2h	230 °C /2h	230 °C /2h	230 °C /2h	230 °C /2h
Decreasing rate					
fortemperature	1 °C /min	1 °C /min	1 °C /min	1 °C /min	1 °C /min

DMA 测试在 TA DMA2980 仪器上进行, 试样尺寸为 25mm×7mm×1.5mm, 采用双悬臂梁弯曲模式, 频率为 10 Hz, 以 5 °C /min 的升温速率从 30 °C 扫描至 350 °C。样品在常温下折断后, 断面喷金, 用 HITACHI S-550 型扫描电子显微镜观察断面形貌。本工作涉及的样品属于相对较脆的材料, 可以用线弹性力学的方法计算断裂韧性。参照 ASTM E399 标准, 采用缺口三点弯曲试样, 加载速度为 1.3 mm/min, 断裂韧性 K_{IC} 计算参照文献 [10]。弯曲性能测试参照 ASTM D790 标准, 试样尺寸为 60 mm×12 mm×3 mm, 加载速率为 1.28 mm/min, 跨距为 48 mm。力学性能测试均在日本岛津 Shimadzu AG-I 万能材料试验机上进行。尺寸约为 15 mm×25 mm×3 mm 的固化试片于 105 °C 干燥 1h 后在分析天平上称取原质量, 然后将试片置于二氯甲烷中, 试片的浸没深度保持在 25 mm, 间隔一段时间取出迅速用滤纸擦干, 在分析天平上称取吸湿后质量, 操作时间不超过 1 min。

2 结 果 与 讨 论

2.1 玻璃化转变

图 1 中 F5 的力学损耗温度谱为一单峰曲线, 表明共混物中聚氰酸酯和唑烷酮的热力学相容性很好。加入 5% 或 10% 的 PEI 后, 在 220 °C 处出现了一个很弱的小肩峰, 对应于 PEI 的玻璃化转变, 260 °C 附近的峰对应于氰酸酯/环氧树脂共混物的玻璃化转变。这说明此时氰酸酯/环氧树脂共混物相是连续

相, PEI 为分散相. 当 PEI 的含量大于 15% 时, 在 230 °C 左右出现一个较强的力学损耗峰, 该峰仍对应于 PEI 的玻璃化转变, 但比 PEI 的含量小于 15% 样品的玻璃化温度更高. 在 260 °C 左右的峰仍对应于氰酸酯 / 环氧树脂共混物的玻璃化转变. PEI 的玻璃化转变峰高显然与 PEI 的含量不成比例, 说明此时 PEI 已形成连续相结构. 由图 2 可以看出, 两相的玻璃化温度出现了一定程度的内移. 共混物中 PEI 相玻璃化转变温度随 PEI 含量的增加而上升的趋势可以从损耗模量温度谱更明显地看到 (图 3).

2.2 断面形态

未加 PEI 的氰酸酯 / 环氧树脂共混物 (图 4a) 的断面是均一的单相形态, 断面上有典型的脆性断

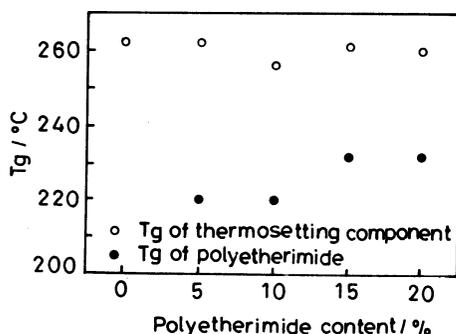


图 2 不同配比的增韧共混物的玻璃化转变温度与增韧剂含量的关系

Fig.2 Relationship between T_g of the blends and polyetherimide content (mass fraction)

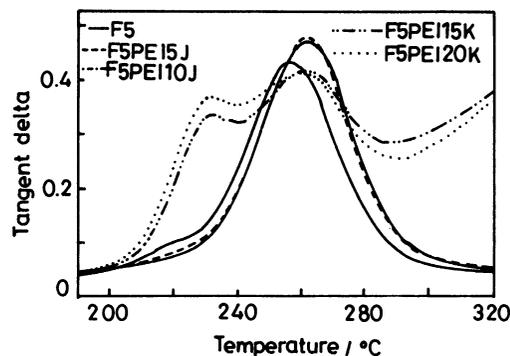


图 1 不同配比的增韧共混物的力学损耗谱图

Fig.1 Tangent delta spectra of the toughened blends

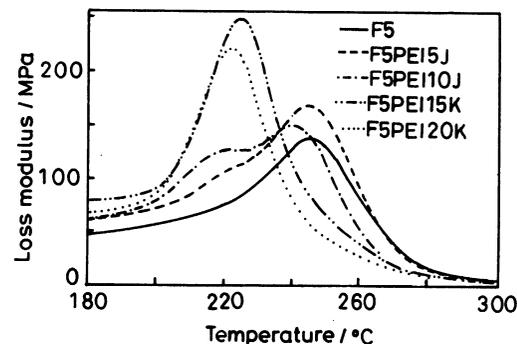


图 3 不同配比的增韧共混物的损耗模量

Fig.3 Tangent delta spectra of the toughened blends

裂条纹. 加入 5% 或 10% PEI 后, 断面呈两相结构 (图 4b 和 4c), 其中的球形分散相是 PEI 组分, 连续相是热固性的氰酸酯 - 环氧树脂共混物. 但这种分散相不是单纯由 PEI 组成, 其中含有热固性树脂成分. 这是因为从放大倍数更高的图中可以看出 (图 4f 和 4g), 颗粒的面积占总面积的分数大于 PEI 的实际含量, 所以分散相中有一部分热固性聚合物 (假定两类聚合物的密度相同). F5PEI5J 中的颗粒直径约为 0.5~1.5 μm , 而 F5PEI10J 中的分散相尺寸增加至 1.5~5 μm . 分散相中心有明显的塑性变形区, 但颗粒未被拔出, 说明在连续相和分散相的界面处存在相当程度的粘接, 这种粘接可能来自于 PEI 中的酰基与环氧树脂羟基和氰酸酯基的反应形成的化学键以及界面的缠结^[17,18]. 当 PEI 的含量进一步增加至 15%, 形态结构发生急剧变化, 变为典型的双连续结构 (图 4d 和 4h) 所示. 图 4d 中的大颗粒是 PEI 包覆热固性树脂形成的, 这些颗粒粒径大于 50 μm 且相互连接, 周边是少量 PEI 形成的连续相. 大颗粒中的热固性树脂是 8~10 μm 的颗粒 (图 4h). 当 PEI 的含量为 20% 时, 开始出现相反转, 热固性树脂相开始以球形粒子析出成为分散相 (图 4e), 而热塑性的 PEI 为连续相. 但 F5PEI20K 中的热固性相仍具有一定的连续性 (图 4i). 图 5 表明, 凝胶工艺的影响不大, 分散相的直径为 1.5~5 μm , 但 F5PEI10J 中

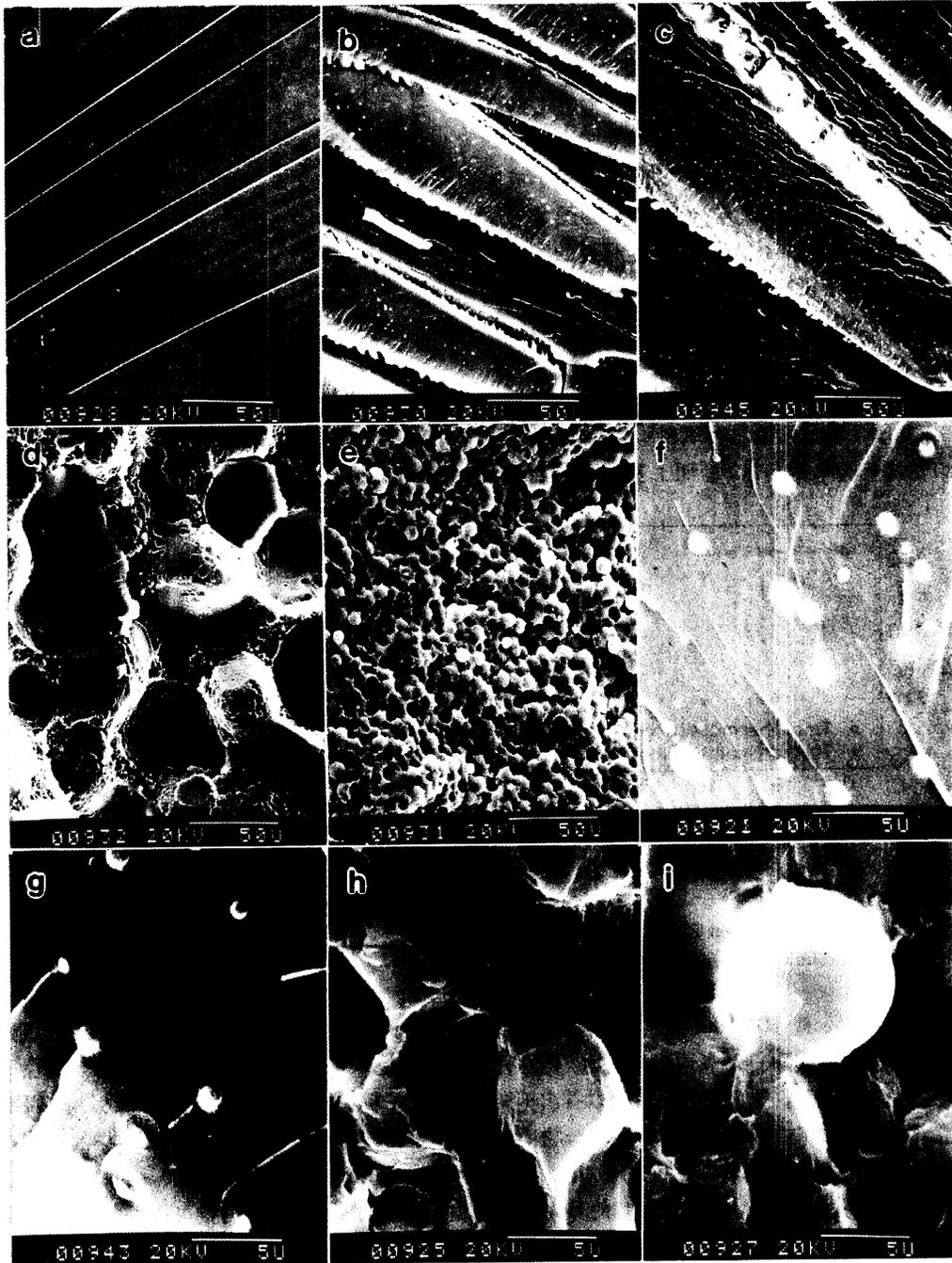


图 4 PEI 含量对氰酸酯 / 环氧树脂 / 聚醚酰亚胺三元共混物形态的影响

Fig.4 Effects of concentration of PEI on morphologies of dicyanate/epoxy novolac blends (a) 0; (b) 15%, J; (c) 10%, J; (d)15%, K; (e) 20%,K; (f) 5, J; (g)10%, J; (h)15%, K; (i) 20%, K “ J, K ” expresses the type of technics (in table 1)

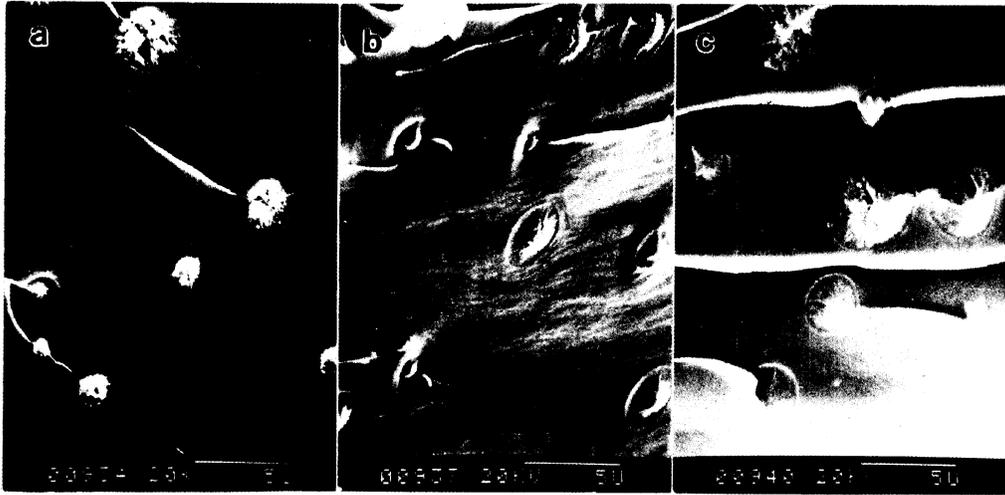


图 5 固化工艺对氰酸酯 / 环氧树脂 / 聚醚酰亚胺三元共混物形态的影响

Fig.5 Effects of cure schedules on morphologies of dicyanate/epoxy/polyetherimide ternary blends (concentration of PEI10%), (a) G; (b) H; (c) I “G, H, I, J” expresses the type of technics (in table 1)

小粒径的分散相多一些.

2.3 增韧效果

从图 6 可以看出, 当 PEI 含量小于 10% 时韧性仅有轻微增加, 但当 PEI 达到 15% 时, 断裂韧性增加至原来的 2.16 倍, 达 $1.45\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. 这一韧性突变反映了上述形态结构的变化, 即 PEI 的含量为 15% 时形成了具有双相连续形态特征的半互穿聚合物网络 (semi-IPN) 结构, 使韧性大大增加. PEI 含量小于 15% 时韧性变化不明显说明, 形成 semi-IPN 结构是获得高韧性的条件. 当 PEI 含量进一步增加到 20% 时, 韧性进一步增加. 聚醚酰亚胺增韧共混物的增韧效果与其增韧纯聚氰酸酯^[19]的效果相

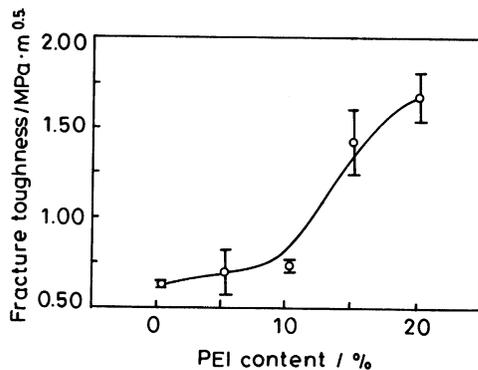


图 6 PEI 含量对氰酸酯 / 环氧树脂 / 聚醚酰亚胺三元共混物断裂韧性的影响

Fig.6 Fracture toughness of dicyanate / epoxy / polyetherimide ternary blends

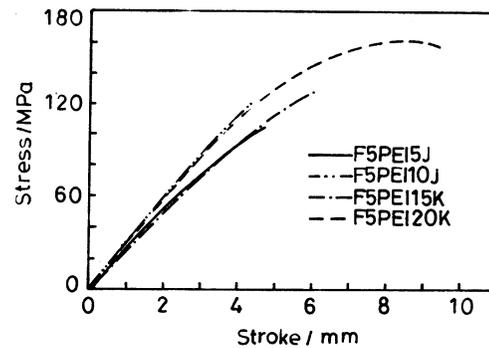


图 7 氰酸酯 / 环氧树脂 / 聚醚酰亚胺三元共混物的应力 - 应变曲线

Fig.7 Stress-stroke curves of dicyanate / epoxy / polyetherimide ternary blends

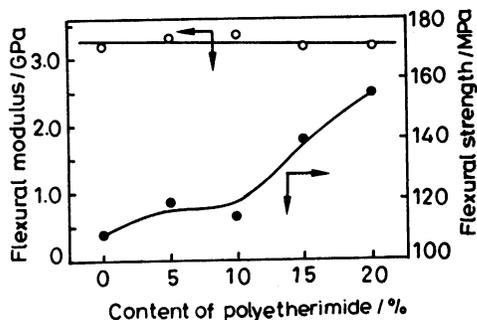


图 8 氰酸酯 / 环氧树脂 / 聚醚酰亚胺三元共混物的弯曲性能

Fig.8 Flexural properties of dicyanate / epoxy / polyetherimide ternary blends

似。材料的韧性随 PEI 含量的增加而增加, F5PEI20K 的曲线出现屈服现象, 说明在样品中已形成 PEI 的主连续相结构 (图 7)。图 8 表明, 弯曲模量基本不随 PEI 的加入而变化, 而弯曲强度则有一定程度的提高, 特别是在 PEI 含量大于 15% 时, 这可能也是双连续结构的贡献。

3 结 论

PEI 是氰酸酯 / 酚醛环氧共混物的有效增韧剂, 含 PEI 含量为 15% 的共混物的断裂韧性大大提高, K_{IC} 达 $1.45\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, 弯曲强度也有所提高, 但耐溶剂性下降。断裂韧性的显著改善主要是因为形成了热固性树脂 / 热塑性塑料的双连续结构。

当共混物中 PEI 含量小于 15% 时, 形态为海岛结构, 分散相以 PEI 为主; 当 PEI 含量达到 15% 时, 形成双连续结构; 当 PEI 含量达到 20% 时, 出现相反转。

参 考 文 献

- 1 E.Grigat, *Kunstst.Plast.*, **58**(12), 827(1968)
- 2 D.A.Scola, J.Vontell, *Polymer Composites*, **8**(4), 244(1987)
- 3 T.Fang, D.A.Shimp, *Prog.Polym.Sci.*, **20**, 61(1995)
- 4 I.Hamerton, *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins* (Glasgow, Chapman and Hall, 1994) p.1
- 5 M.Bauer, W.Tanzer, H.Much, R.Ruhaman, *Acta Polym.*, **40**(5), 335(1989)
- 6 M.Bauer, J.Bauer, R.Ruhaman, G.Kuhn, *Acta Polym.*, **40**(6), 395(1989)
- 7 M.Bauer, J.Bauer, *Makromol.Chem, Macromol.Symp.*, **30**, 1(1989)
- 8 D.A.Shimp, J.H.Wentworth, 37th Int.SAMPE Symp., **37**, 293(1992)
- 9 R.H.Lin, *J.Polym.Sci, Chem.Ed.*, **38**, 2934(2000)
- 10 J.W.Hwang, S.D.Park, K.Cho, J.K.Kim, C.E.Park, T.S.Oh, *Polymer*, **38**(8), 1835(1997)
- 11 J.W.Hwang, K.Cho, C.E.Park, W.Huh, *J.Appl.Polym.Sci.*, **74**(1), 33(1999)
- 12 J.W.Hwang, K.Cho, T.H.Yoon, C.E.Park, *J.Appl.Polym.Sci.*, **77**(4), 921(2000)
- 13 J.Y.Chang, J.L.Hong, *Polymer*, **41**(12), 4513(2000)
- 14 S.A.Srinivasan, J.E.McGrath, *Polymer*, **39**(12), 2415(1998)
- 15 T.Iijima, S.Katsurayama, W.Fukuda, M.Tomoi, *J.Appl.Polym.Sci.*, **76**(2), 208(2000)
- 16 I.Harismendy, M.del Rio, A.Eceiza, Gavaldà, *J.Appl.Polym.Sci.*, **76**(7), 1037(2000)
- 17 C.B.Bucknall, A.H.Gilbert, *Polymer*, **30**, 213(1989)
- 18 V.A.Pankratov, V.V.Maiorova, V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, *Vysokomol.Soed.*, **A17**, 2189(1975)
- 19 D.A.Shimp, J.R.Christenson, S.J.Ising, 34th Int.SAMPE Symp.Exhib., **34**(1), 222(1989)