

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果發表

聚己內酯-環氧樹脂摻合系統相分離程序之研究

Temperature-Dependent Phase Behavior in Poly(ϵ -caprolactone)/Epoxy Blends

計畫編號：NSC89-2216-E-009-004

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：張豐志 教授 交通大學應用化學研究所

中文摘要

本研究以掃描式電子顯微鏡 SEM 研究聚己內酯/環氧樹脂系統的相形態學。本系統的相分離機構隨著反應組成及反應溫度的不同而有所變化，而展現出 LCST 的行爲。相圖上的臨界點位置也隨著反應溫度的變化而改變，並導致相分離機構的變化。本系統所呈現出的顆粒尺度相當大，不適合以環氧樹脂的擴散運動行爲來解釋。高溫會導致長距離擴散行爲，而與 LCST 模型所預期的巨觀形態學相反。

關鍵詞：環氧樹脂、聚己內酯、相分離

Abstract

The cured morphologies of Poly(ϵ -caprolactone)/epoxy blends (PCL/epoxy) are examined by the SEM microscopy. Phase separation mechanisms of the blends can be deduced by cured morphologies which are influenced by the blend compositions and curing conditions. Phase diagram is constructed by the LCST behavior and the shift of critical points obtained by the variation of phase separation mechanism at several curing temperatures. The kinetic effect of the epoxy can not work on the domain size in micrometers diameter. The long-distance diffusion can be influenced by the curing rate promoted by higher temperature, and the opposite evolution of the macrophase morphology to the LCST

behavior is resulted.

Keywords : epoxy; poly(ϵ -caprolactone); phase separation

簡介

在異相的環氧樹脂/熱塑性塑膠的摻混系統中，二者的相容性會隨著環氧樹脂分子量的增大而逐漸變差，進而產生相分離。此過程可區分為相分離起點、膠化點、異相形態尺度的固定點、相分離終點和玻璃化點。[1]在相轉移過程中，系統的形態學取決於反應速率和相分離速率的競爭。[2,3]當系統反應速率很快而膠化時，相分離行爲被終止並導致不完整甚至於無法觀測的相分離形態。我們先前 Phenoxy/環氧樹脂系統中藉由控制觸媒的含量而得到一系列不同程度相分離的形態。[3]

聚己內酯可相容於一些胺類硬化劑/環氧樹脂的系統中。[4-6]但異相結構則在酸酐類硬化劑/環氧樹脂的系統中被觀察到。[5]二者的差異可以歸因於胺類硬化劑在反應時會產生羥基，而與聚己內酯產生氫鍵。在本實驗中以掃描式電子顯微鏡觀察不同反應溫度聚己內酯/環氧樹脂系統的相形態學。

實驗方法

一、實驗材料

1. 環氧樹脂：DER332，Dow Chemical Company。
2. 聚己內酯：Tone P-787，Union

Carbide Corporation。

3. 胺類硬化劑：DDS，Merck Company。

二、加工方法

將環氧樹脂加熱至 150°C，然後把 30% 的聚己內酯顆粒加入，在氮氣狀態下攪拌至完全溶入為止。然後在將硬化劑和剩餘的樹脂加入混合，然後注入 130°C 到 170°C 的模具中 5 小時使其硬化。硬化物的破壞表面以 Hitachi S-570 掃描式電子顯微鏡觀察。

結果與討論

相分離過程

先前的研究顯示[7]，聚己內酯/環氧樹脂系統在 150°C 的相分離過程可以用圖一和圖二來表示。在 PCL9 系統中(PCL/DER 332/DDS=9/67.5/22.5)，聚己內酯將由基材析出而呈現出 NG 分相機構(圖一)。在 PCL12 和 PCL15 系統中，則呈現出 SD 機構而產生環氧樹脂的分散顆粒(圖二(A)到(C))。這些樹脂顆粒進一步的成長而相互連接而呈現出不規則的連續相(圖二(C)到(E))。同時在聚己內酯相內的殘留環氧樹脂會聚集成小顆粒，而環氧樹脂相內的聚己內酯也會形成小顆粒(圖二(E))。樹脂小顆粒持續的成長為較大顆粒而與先前結構相連(圖二(F))。以下的相分離機構將依據此二種模型加以推論。

動力學效應

表一列出所有組成及不同硬化溫度的相分離機構。遵循 NG 模式的系統其聚己內酯顆粒大小，及 SD 模式二次析出的環氧樹脂顆粒大小也標示在表中。在 PCL9 系統中，由 NG 模式所得到的聚己內酯顆粒大小會隨著硬化溫度的上升而變大(表

中 A₁₃₀ 到 A₁₇₀)。由樹脂的 SD 模式(表中 B₁₅₀ 到 B₁₇₀ 和 C₁₄₀ 到 C₁₇₀)則可推出 PCL12 和 PCL15 系統中富聚己內酯相的比例隨著反應溫度的上升而增加。從圖二中樹脂的 SD 模型可知，較低比例的聚己內酯相顯示出相分離在初期即被終止。而較高的反應溫度呈現出系統較初期的樹脂 SD 機構，則是歸因於高溫提高了反應速率。另一方面，在富聚己內酯相中的樹脂顆粒大小隨著反應溫度上升而呈現出較大的尺度。此現象與 LCST 模型相符，而與遠距離的環氧樹脂擴散動力學效應無關[7]。從聚己內酯的 NG 機構來看聚己內酯的顆粒大小趨勢可推知其並不受反應速率影響(表中 A₁₃₀ 到 A₁₇₀)，這顯示出短距離的擴散行為很容易進行，而反應速率快慢無法影響短距離擴散的顆粒尺度大小。

相圖

表一也展現出臨界點隨著硬化溫度改變而產生的偏移。在 130°C 時，PCL9 和 PCL15 系統呈現出 PCL 的 NG 機構。這顯示臨界點是位於更高的 PCL 含量處。而在 140°C 時，相分離機構由 PCL 的 NG 機構(表中 B₁₄₀)變為樹脂的 SD 機構(表中 C₁₄₀)。這顯示出系統的臨界點位於 PCL 含量 12% 到 15% 之間。相似的相分離機構同樣出現在 150°C 到 170°C 之間。在 150°C 時相分離機構的變化出現在 PCL11 組成[7]。因此系統的相圖如圖三所示。三組不同的曲線代表系統在 130°C、140°C 和 150°C 的情形。根據 LCST 模型，高溫的相分離現象應會出現在系統反應率較低時，因此隨著反應溫度的上升相分離起始點會提早(圖三)。當起始相分離的反應率高於系統的 binodal 曲線，相分離現象就會發生而直到系統玻璃化時($p \geq p_{vitr}$)才會停止。在此我們假設當 130°C 時 binodal 曲線會和玻璃化曲線($p = p_{vitr}$)在組成 $W_1 = W_a$ 和 W_1

= W_b 相交會，然後在摻混物組成低於 W_a ($W_1 < W_a$) 或高於 W_b ($W_1 > W_b$) 時得到均一相的形態。這種均一相的結構可以歸因於玻璃化後系統的極高黏度限制了擴散的進行。較低的硬化溫度則會導致高轉化率的 binodal 曲線和較寬區域的均一相範圍 ($W_1 < W_a$ 和 $W_1 > W_b$)。

結論

本系統的相形態取決於摻混的組成和硬化溫度。形態學的描述可以用 binodal 曲線和 spinodal 區線所構成的相圖來敘述。根據 LCST 行爲，當硬化溫度升高時相分離發生的轉化率應該下降。此外，臨界點的位置也會隨著硬化溫度的上升而向低摻混組成的方向偏移。藉由硬化溫度的改變可以在同一組成觀察到不同的相形態，包括從臨界點的一邊偏一到另一邊。同時，第二相的尺度也受到硬化溫度的影響。當硬化溫度上升時，第二相依據 LCST 模式由數微米隨之增大。相對的，由 SD 機構所產生富含環氧樹脂的結構，在較低的硬化溫度時會有比較大的尺度。此現象說明了動力學的擴散現象僅適用於長距離

的擴散行爲。

參考文獻

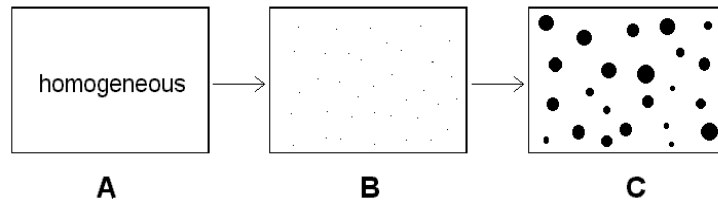
1. Kim, B. S., Chiba, T., and Inoue, T. *Polymer* 1993, **34**, 2809.
2. Verchere, D., Sautereau, H., Pascault, J. P., Moschiar, S. M., Riccardi, C. C., and Williams, R. J. J. in "Toughened Plastics I" (Eds Riew, C. K. and Gillham, J. K.), Adv. Chem. Ser. 233, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, pp. 335-363.
3. Teng, K. C., and Chang, F. C. *Polymer* 1993, **34**, 4291.
4. Chen, J. L., Huang, H. M., Li, M. S., and Chang, F. C. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 75.
5. Clark, J. N., Daly, J. H., and Garton, A. *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, **29**, 3381.
6. Garton, A. *Polym. Eng. Sci.* 1983, **23**, 663.
7. Chen, J. L., and Chang, F. C. *Macromolecules* 1999, **32**, 5348.

表一 本研究所有組成及硬化溫度之巨觀相分離機構和分散相的尺度大小

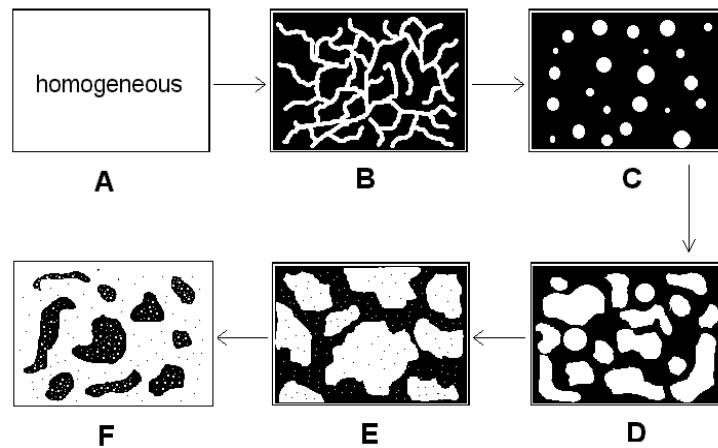
組成	硬化溫度 (°C)							
	130	140	150		160		170	
PCL9 均一相 at 2000X	A ₁₃₀ :	A ₁₄₀ : NG of PCL ^a .	A ₁₅₀ : NG of PCL		A ₁₆₀ : NG of PCL		A ₁₇₀ : NG of PCL	
		PCL phase ^b .	PCL phase		PCL phase		PCL phase	
		0.26 ^c .	0.34		0.48		0.52	
PCL12 NG of PCL PCL phase	B ₁₃₀ :	B ₁₄₀ : NG of PCL	B ₁₅₀ : SD of epoxy (30/70) ^d .		B ₁₆₀ : SD of epoxy (42/58)		B ₁₇₀ : SD of epoxy (48/52)	
		PCL phase	epoxy microphase	PCL microphase	epoxy microphase	PCL microphase	epoxy microphase	PCL microphase
		0.26	0.51	4.46	0.78	5.83	0.80	7.20
PCL15	C ₁₃₀ : NG of PCL	C ₁₄₀ : SD of epoxy (34/66)	C ₁₅₀ : SD of epoxy (40/60)		C ₁₆₀ : SD of epoxy (50/50)		C ₁₇₀ : SD of epoxy (60/40)	

	PCL phase	epoxy	PCL	epoxy	PCL	epoxy	PCL	epoxy	PCL
		microphase	microphase	microphase	microphase	microphase	microphase	microphase	microphase
	0.36	2.74	0.50	4.11	0.50	5.83	0.62	11.86	0.59

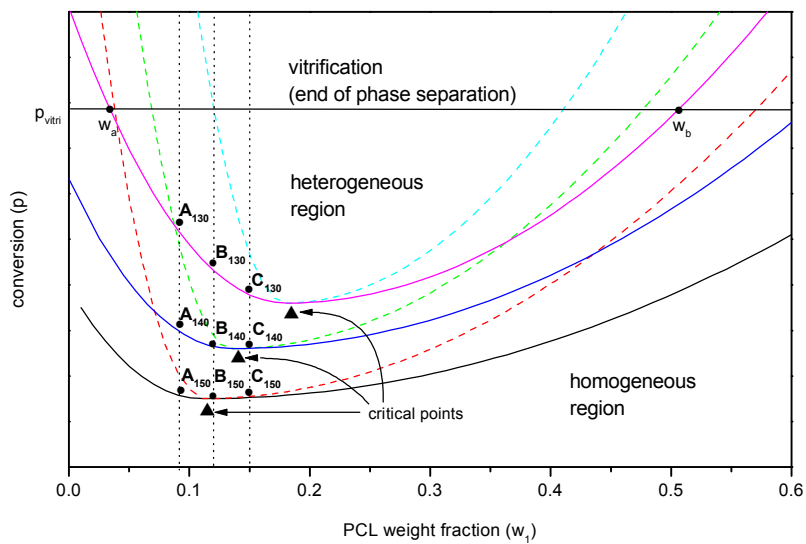
- 巨觀相分離機構。
- 分散相。
- 分散相的尺度大小（微米）。
- 以電子顯微鏡（SEM）觀察計算所得之富聚己內酯相和富環氧樹脂相比例。



圖一 聚己內酯經由 NG 機構的相分離過程。黑色顆粒表示富聚己內酯相。



圖二 環氧樹脂經由 SD 機構的相分離過程。



圖三 本系統之相圖