

引用格式:张津怡,白小陶,刘敏,等.含硅氧烷链段和聚苯醚结构的芳香族聚酰胺的制备及其对环氧树脂的增韧改性[J].北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(3):30-39.

ZHANG JinYi, BAI XiaoTao, LIU Min, et al. Preparation of an aromatic polyamide with a poly (phenylene oxide) structure containing siloxane segments and its use in toughening epoxy resin[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022,49(3):30-39.

# 含硅氧烷链段和聚苯醚结构的芳香族聚酰胺的制备及其对环氧树脂的增韧改性

张津怡 白小陶 刘敏 王芳 周权\*

(华东理工大学 材料科学与工程学院 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

**摘要:**以端氨基聚二甲基硅氧烷(ATPDMS)和聚苯醚(PPO)为原料,采用一锅缩聚法合成了一种含硅氧烷链段和聚苯醚结构的芳香族聚酰胺(PAPM),并通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振(NMR)对其进行了结构表征。将 PAPM 作为增韧改性剂,与固化剂甲基六氢苯酐(MHHPA)一起加入环氧树脂(E51)中制备了 E51/MHHPA/PAPM 固化物。测试了 PAPM 和 E51 的相容性,结果表明,当添加量为 5%~15% (质量分数)时,PAPM 与 E51 在固化后的相容性良好,没有发生宏观可见光尺度上的相分离。力学性能测试结果表明:当 PAPM 添加量为 15% 时,环氧固化物的临界应力强度因子( $K_{IC}$ )相比不添加 PAPM 的环氧体系增加了 112.2%;当 PAPM 添加量为 5% 时,环氧固化物的储能模量相比不添加 PAPM 的环氧体系增加了 56.6%。采用扫描电子显微镜(SEM)对增韧改性材料的断面形貌进行了分析,结果表明其断裂面呈现漩涡状裂纹结构,断裂表现为韧性断裂。差示扫描量热法(DSC)测试结果表明,当 PAPM 添加量为 15% 时,环氧固化物的玻璃化转变温度( $T_g$ )相对于不含 PAPM 的环氧体系提高了 28.2℃。

**关键词:**环氧树脂;芳香族聚酰胺;增韧改性;玻璃化转变温度

**中图分类号:** TQ323.5 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.03.005

## 引言

环氧树脂(ER)是一类重要的热固性材料,其内部的三维网状结构赋予了它出色的黏接性能、良好的机械性能、优异的化学稳定性和较低的收缩率,因此其广泛用于高性能材料领域,如黏合剂、复合材料的基体和电子封装材料。但是高度交联的网络结构使未经改性的环氧树脂系统变得很脆,导致其对裂纹发生和传播的抵抗力很差,限制了其在高性能材料领域中的应用<sup>[1-3]</sup>。

改善环氧树脂韧性的方法之一是加入功能化的液体橡胶<sup>[4]</sup>,如羧基封端的丁二烯-丙烯腈橡胶(CTBN)、胺基封端的丁二烯-丙烯腈橡胶(ATBN)和环氧基团封端的丁二烯-丙烯腈橡胶(ETBN)<sup>[5-8]</sup>。然而,液体橡胶中不饱和结构的存在使得环氧树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )和模量大大降低<sup>[9-10]</sup>。有研究报道将热塑性塑料添加到环氧树脂中,可以作为橡胶增韧的替代方法<sup>[11]</sup>。将热塑性塑料如聚醚酰亚胺(PEI)<sup>[12]</sup>、聚醚醚酮(PEEK)<sup>[13]</sup>和聚醚砜(PES)<sup>[14]</sup>添加到环氧树脂中,可以调整整个环氧体系的断裂性能而不降低其玻璃化转变温度<sup>[15]</sup>。但是在某些情况下,热塑性增韧剂并没有带来环氧断裂韧性的明显改善,甚至由于其与基体的黏附性差而可能导致断裂韧性下降<sup>[16]</sup>。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种很有优势的改性剂,其具有高柔性的 Si—O—Si 链段、优良的热氧

收稿日期:2022-01-12

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(50321042017001)

第一作者:女,1995年生,硕士生

\*通信联系人

E-mail: qzhou@ecust.edu.cn

化稳定性、较低的表面张力和良好的耐候性<sup>[17]</sup>。然而,纯 PDMS 与环氧树脂前驱体的相容性差,很少单独用作环氧增韧剂<sup>[18-19]</sup>。利用 PDMS 与另一环氧可溶链段合成嵌段共聚物可以改善 PDMS 和环氧树脂的相容性,提升环氧树脂的力学性能。Heng 等<sup>[20]</sup>通过开环聚合和原子转移自由基聚合相结合的方法,利用 PDMS 合成了一种两亲性多嵌段共聚物,该共聚物在环氧树脂热固性材料中自组装成核壳(core-shell)纳米结构,可以提高环氧树脂的拉伸强度和韧性。Hu 等<sup>[21]</sup>合成了一种新型的聚砜-b-聚二甲基硅氧烷(PSF-b-PDMS)嵌段共聚物,然后将其加入环氧树脂中,通过在环氧基体中形成纳米结构来增韧热固性材料,实验结果表明,PSF-b-PDMS 嵌段共聚物改善了环氧热固性树脂的表面疏水性,改性后环氧树脂的韧性与改性前相比几乎提高了3倍。尽管这些研究改善了 PDMS 与环氧基体的相容性,并且增强了环氧树脂的力学性能,但是同时也导致环氧树脂耐热性能的下降<sup>[22-23]</sup>。

综合热塑性塑料和 PDMS 增韧环氧的特点来看,如果能够找到一种环氧相容性好且具备一定耐热性能的热塑性塑料,使其与 PDMS 反应得到一种增韧剂,就有可能同时发挥热塑性塑料和 PDMS 的增韧作用,并克服二者各自存在的缺陷。聚苯醚(PPO)是一种工程热塑性塑料,具有低介电常数、低吸水率、优良的热学和力学性能等显著特性,已被广泛应用于环氧网络结构的增韧研究<sup>[24-25]</sup>。此外,PPO 在固化前后均能与环氧基体保持良好的相容性,因此使其与 PDMS 进行反应,有可能帮助 PDMS 链段均匀地分散在环氧前驱体中,从而改善两者的相容性。本文以端氨基聚二甲基硅氧烷(ATPDMS)和 PPO 为原料合成了芳香族聚酰胺(PAPM)增韧剂,并将其引入 ER 中制备了改性的环氧固化物,研究了 PAPM 含量对改性环氧固化物的力学性能和热性能的影响,以期在 ER 在相关领域的应用研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

ATPDMS,阿拉丁试剂有限公司,相对分子质量为600;PPO,相对分子质量为1800,沙伯基础创新塑料有限公司;对苯二甲酰氯(TPC),上海麦克

林生化科技有限公司;三乙胺(TEA),上海泰坦科技股份有限公司;双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂(E51)、甲基六氢苯酐(MHHPA),上海众何化工技术有限公司;三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ ),国药集团化学试剂有限公司。所用原料的纯度均在99%以上。

### 1.2 含硅氧烷链段和聚苯醚结构的芳香族聚酰胺的合成

PAPM 是由一锅法分两步合成得到的。首先 PPO 与过量的 TPC 通过缩聚反应生成由酰氯基团封端的聚酯(PEE),然后 PEE 与 ATPDMS 反应得到同时含有硅氧烷链段和聚苯醚结构的 PAPM,其合成路线如图1所示。在500 mL 四口烧瓶中加入30.0 g PPO(—OH 当量为37.5 mmol)和300 mL  $\text{CHCl}_3$ ,在常温下机械搅拌30 min 使 PPO 完全溶解,在氮气氛围下加入5.21 mL TEA(37.5 mmol),在冰浴条件下逐滴加入溶有5.71 g TPC(28.13 mmol)的  $\text{CHCl}_3$  溶液,滴加完毕后反应2 h。补加2.61 mL TEA(18.75 mmol),继续滴加溶有2.02 g ATPDMS(— $\text{NH}_2$  当量为18.75 mmol)的  $\text{CHCl}_3$  溶液,滴加完毕后反应2 h。将反应液倒入1000 mL 分液漏斗中,用去离子水萃取3次,将下层有机相倒入表面皿中,在80 °C 真空干燥箱中干燥1 h,得到淡黄色固体即为 PAPM 产物,经凝胶渗透色谱(GPC)测试,其数均相对分子质量为9 169。

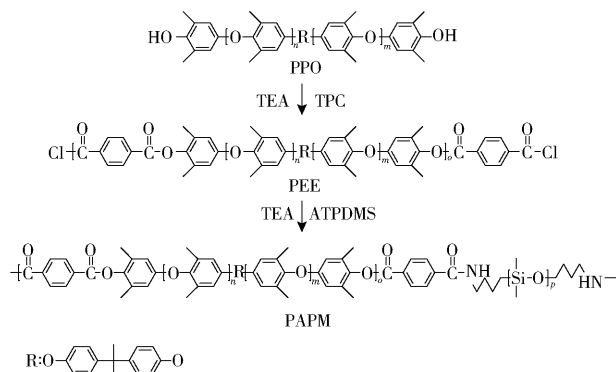


图1 PAPM 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of PAPM

### 1.3 E51/MHHPA/PAPM 固化物的制备

E51/MHHPA/PAPM 共混物的配方如表1所示。准确称量不同质量比的粉状 PAPM 产物与 E51,加入透明小烧杯中。在150 °C 油浴中搅拌至粉末溶解,然后降温至80 °C,加入一定比例的 MHHPA

PA,搅拌均匀以除去气泡。将混合溶液倒入洁净且涂有脱模剂的模具中,按照以下升温程序固化成型:100 ℃/1 h→130 ℃/1 h→150 ℃/1 h→180 ℃/3 h→220 ℃/2 h。

表1 E51/MHHPA/PAPM 共混物的配方  
Table 1 Formulation of E51/MHHPA/PAPM blends

PAPM 含量 <sup>a)</sup> /%	m(E51)/g	m(MHHPA)/g	m(PAPM)/g
0	20.0	14.0	0.0
5	20.0	14.0	1.0
10	20.0	14.0	2.0
15	20.0	14.0	3.0

a——PAPM 占 E51 的质量分数。

#### 1.4 表征与测试

使用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(美国 Thermo Electron 公司)测试样品的红外光谱。测试范围为 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>,光栅设置为 2 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 0.09 cm<sup>-1</sup>。

使用超导傅里叶变换 AVANCE500 型核磁共振波谱仪(NMR)(德国 BRUKER 公司)测试样品的 NMR 氢谱及碳谱。所用溶剂为氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>),内标为四甲基硅烷(TMS)。

使用 Waters1515 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司)测试样品的相对分子质量。所用溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),标样为聚苯乙烯(PS),流速为 1.000 mL/min。

使用 NETZSCH DSC200F3 型差示扫描量热仪(DSC)(德国 NETZSCH 公司)在高纯氮气保护下测试样品的 DSC 曲线。温度范围为室温至 250 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

使用 NETZSCH TG209F1 型热失重分析仪(TGA)(德国 NETZSCH 公司)测试样品的热失重曲线。分别在空气和氮气氛围下测试,温度范围为室温至 800 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

使用 2 kW CMT 2203 型万能拉伸试验机(美国 MTS 公司)测试样品的弯曲强度。在室温下采用三点弯曲法测试所有固化后的样条,样条尺寸为(120 ± 0.2) mm × (12 ± 0.2) mm × (6 ± 0.2) mm。通过式(1)计算弯曲强度  $\sigma_f$ ,至少测试 5 个样品,结果取平均值。

$$\sigma_f = \frac{3P_b \times L}{2b \times h^2} \quad (1)$$

式中: $P_b$ 为最大破坏载荷,N; $L$ 为测试跨距,mm; $b$ 为样条宽度,mm; $h$ 为样条厚度,mm。

使用 2 kW CMT 2203 型万能拉伸试验机(美国 MTS 公司)测试样品的断裂韧性。样品尺寸为 60 mm × 12 mm × 6 mm。使用树脂切割机切出深度为 0.25 $b$  的 V 形切口,然后用液氮萃取过的刀片敲击出裂纹,裂纹和缺口的总长度是 0.55 $b$  至 0.65 $b$ 。利用所测的最大破坏载荷  $P_b$ ,通过式(2)计算临界应力强度因子  $K_{IC}$ ,至少测试 5 个样品,结果取平均值。

$$K_{IC} = f \frac{LP_b}{hb^{3/2}} \quad (2)$$

式中, $f$ 为尺寸系数。

使用 DHR-1 型动态机械热分析仪(DMA)(美国 TA 公司)测试样品的储能模量。样品尺寸为 60 mm × 12 mm × 3 mm,温度范围为 25 ~ 180 ℃,加热速率为 5 ℃/min,频率为 3.0 Hz。

使用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)(日本 Hitachi 公司)观察固化后样条的表面形貌。样条喷金时间为 60 s,测试电压为 15 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAPM 的表征结果

PPO、ATPDMS 与 PAPM 的红外谱图如图 2 所示。与原料对比可以发现,产物 PAPM 中 1 017 cm<sup>-1</sup>和 1 072 cm<sup>-1</sup>处的峰归属为 ATPDMS 中 Si—O—Si 的伸缩振动,1 268 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于—SiCH<sub>3</sub>中甲基的变形振动,796 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于 Si—C 的伸缩振动;1 187 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于 PPO 中 C—O—C 的伸缩振动,1 601 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于苯环的骨架振动。此外,产物中羟基峰消失,并在 1 737 cm<sup>-1</sup>处出现了明显的酯羰基吸收峰,3 316 cm<sup>-1</sup>处的峰为酰胺基团上 N—H 的伸缩振动峰,1 655 cm<sup>-1</sup>和 1 544 cm<sup>-1</sup>处的峰分别为酰胺 I 带和酰胺 II 带吸收峰,表明 TPC 上的酰氯基团成功地与 PPO 中的羟基和 ATPDMS 上的伯胺反应,成功合成了产物 PAPM。

图 3 是 PAPM 的<sup>13</sup>C NMR 谱图。75.97 处的信号峰是 CDCl<sub>3</sub>的化学位移。ATPDMS 上甲基与亚甲基的化学位移分别为:(a) 0.09, (b) 7.54, (c) 60.57, (d) 13.20, (e) 29.92 和 (f, g) 44.43。PEE 中不同苯环上碳原子的化学位移分别位于(i) ~ (y)

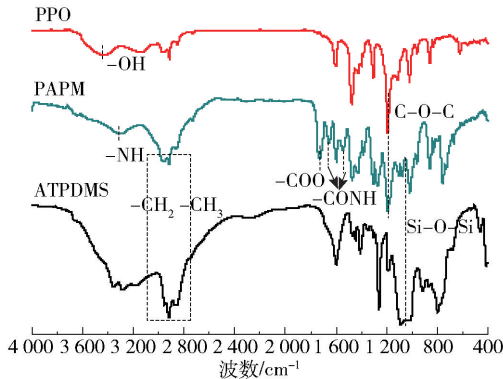


图 2 PPO、ATPDMS 与 PAPM 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PPO, ATPDMS and PAPM (113.31 ~ 153.56)。值得注意的是, (l) 162.91 处出现了酯基碳原子的信号峰, (h) 164.92 处出现了酰胺基团碳原子的信号峰, 说明 PPO 两端的羟基成功地与 TPC 反应, 生成了含有酯基的 PEE, 而 PEE 又进一步与 ATPDMS 反应, 生成了聚酰胺。

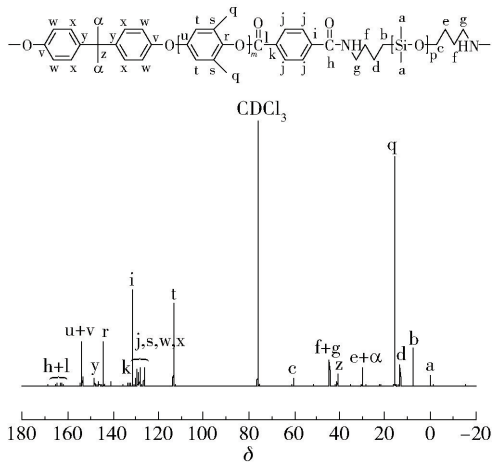


图 3 PAPM 的 <sup>13</sup>C NMR 谱图

Fig. 3 <sup>13</sup>C NMR spectrum of PAPM

图 4 是 PAPM 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图。7.19 处出现的峰是 CDCl<sub>3</sub> 的化学位移峰, (a) 0.01 是 ATPDMS 中与 Si 相连的甲基上的质子峰, (b) 1.18、(c) 3.07、(d) 1.32、(e) 2.91、(f) 2.99 和 (g) 4.33 分别是 ATPDMS 主链上不同亚甲基的质子峰, (i) 8.03、(j) 8.19、(l) 6.40、(q, r) 6.91 是 PEE 苯环上的质子峰。可以看出, PAPM 产物中不仅包含几种原料的质子峰, 而且还在 (h) 8.30 处出现了酰胺基团上仲胺的质子峰, 进一步说明了 PEE 两端的酰氯基团成功地与 ATPDMS 反应, 生成了产物聚酰胺。

2.2 PAPM 对 E51 的共固化作用

图 5 是不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM

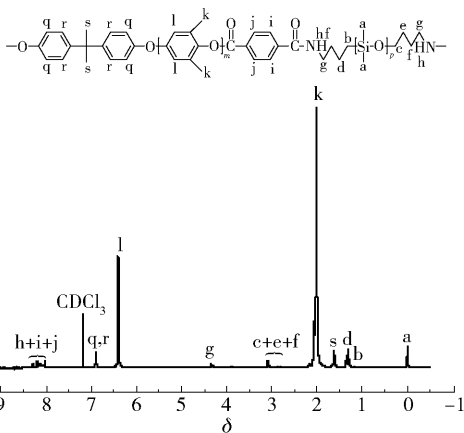


图 4 PAPM 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 4 <sup>1</sup>H NMR spectrum of PAPM

体系在固化前的 DSC 曲线。不含 PAPM 的 E51/MHHPA 体系的最大固化放热温度 ( $T_{max}$ ) 为 178.7 °C, 含有 5%、10%、15% PAPM 的环氧混合体系的  $T_{max}$  分别为 183.4 °C、179.2 °C、173.4 °C, 与不含 PAPM 的体系相比变化不大。不含 PAPM 时, E51/MHHPA 体系的放热量仅为 60.5 J/g; 加入 PAPM 后, E51/MHHPA/PAPM 体系的放热量增大, 且固化峰变宽。含有 5%、10%、15% PAPM 的环氧混合体系的放热量分别为 88.69、179.6、203.9 J/g, 放热量的明显变化说明 PAPM 的加入可能使得整个环氧体系的固化机理发生了改变, 从而起到共固化的作用。不含 PAPM 时, E51 树脂仅由 MHHPA 固化, E51 中的羟基引发 MHHPA 开环生成羧酸, 其与环氧基反应生成羟基, 羟基继续与酸酐反应, 进而一步步地形成交联的网状结构<sup>[26]</sup>。加入 PAPM 改性后, PAPM 中的酰胺基团首先与 E51 发生开环反应生成叔胺, 此时叔胺可以起到环氧促进剂的作用, 因此其在环氧网络中的反应遵循叔胺类促进剂的固化机理<sup>[27]</sup>, 即叔胺进攻 MHHPA 形成羧酸盐阴离子对, 该阴离子对与环氧基进行加成, 生成一个新的含有酯基的羧酸盐离子对, 这个羧酸盐离子对又可以与 MHHPA 生成一个新的离子对, 然后按照阴离子机理继续交替反应而逐步固化。

2.3 PAPM 与 E51 的相容性

在 E51 中分别添加质量分数为 5% 的 ATPDMS、PEE 和 PAPM, 测试其相容性, 结果如图 6 所示。由图 6(a) 可见, 固化前 ATPDMS 在 E51 中呈现出白色浑浊的不透明状态, 表明二者不相容。图 6(b) 中, 固化前 PEE 与 E51 共混时呈现出均一透明



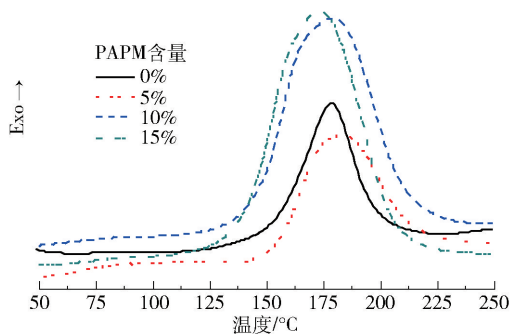


图5 不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 体系在固化前的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of E51/MHHPA/PAPM systems with different PAPM contents before curing

的状态,表明二者的相容性良好。由图 6(c) 可见, PAPM 可以溶解于 E51 中,其混合溶液呈淡黄色,介于 E51/ATPDMS 与 E51/PEE 之间,说明 E51/PAPM 体系在可见光尺度上没有发生相分离,这是由于环氧可溶链段 PEE 对环氧不溶链段 PDMS 的拉扯作用使得 PAPM 可以很好地溶解在 E51 中。图 7 为不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物照片。不含 PAPM 的 E51/MHHPA 固化物在固化后是透明的。随着 PAPM 含量的增加,环氧固化物的颜色逐渐加深,当 PAPM 含量为 15% 时,环氧固化物始终保持透明的状态,说明 PAPM 与 E51 在固化后仍然是相容的,没有发生宏观可见光尺度上的相分离。

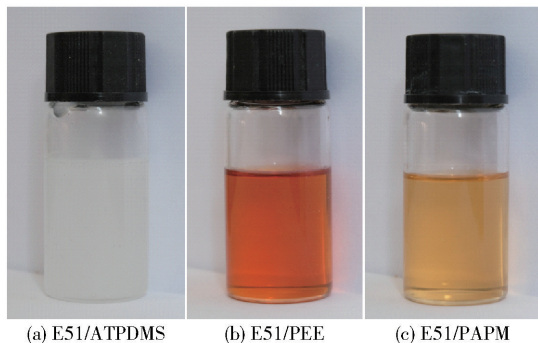


图6 ATPDMS、PEE、PAPM 与 E51 在固化前的相容性

Fig. 6 Compatibility of ATPDMS, PEE, PAPM and E51 before curing

## 2.4 E51/MHHPA/PAPM 固化物的力学性能

图 8 是不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物的临界应力强度因子  $K_{IC}$ 。从图中可以看出,不含 PAPM 的 E51/MHHPA 体系固化后的  $K_{IC}$  值仅为  $0.90 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,随着 PAPM 含量从 5% 增加到 15%,环氧固化物的  $K_{IC}$  值由  $1.44 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  增加到

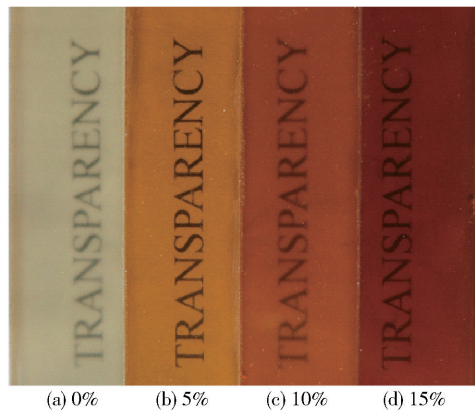


图7 不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物照片

Fig. 7 Photos of E51/MHHPA/PAPM thermosets with different PAPM contents

$1.91 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , PAPM 含量为 15% 的环氧固化物的  $K_{IC}$  比不含 PAPM 的环氧体系提高了 112.2%。这是因为 PAPM 同时含有聚苯醚结构和聚二甲基硅氧烷链段,聚苯醚作为一种热塑性塑料,其本身就具有增韧环氧树脂的作用,而聚二甲基硅氧烷也是一种有效的环氧增韧剂,二者的协同增韧作用使得 E51/MHHPA/PAPM 固化物的断裂韧性得到大幅度的提高。

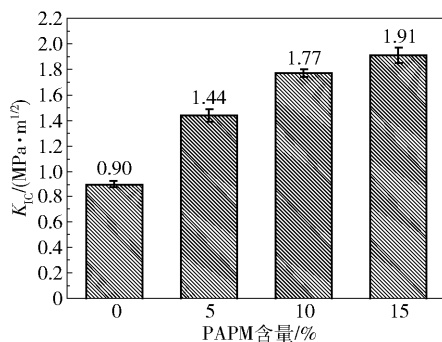


图8 不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物的  $K_{IC}$

Fig. 8  $K_{IC}$  of E51/MHHPA/PAPM thermosets with different PAPM contents

图 9 是不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物的弯曲强度。由图可知,未加 PAPM 时,环氧树脂固化物的弯曲强度为  $114.6 \text{ MPa}$ ;加入 PAPM 后,弯曲强度变化的幅度不大。当 PAPM 含量为 5% 时,环氧固化物的弯曲强度降到最低值 ( $106.6 \text{ MPa}$ ),这可能是由于 PAPM 的引入在环氧基体内部形成应力集中点,导致材料在受到外力时其内部应力分布不均匀,从而引起材料的脆性断裂。当 PAPM 含量高于 5% 时,环氧固化物的弯曲强度略有

提高,可能是因为 PAMP 中的仲胺基团与环氧基体反应,使得 PAMP 与基体缠结得更加紧密,集中的应力被部分分散到环氧基体内部,从而稀释了 PAMP 作为应力集中点产生的应力,使得环氧固化物的弯曲强度的下降趋势有所回升。

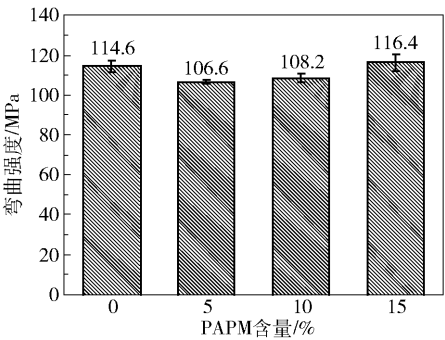


图 9 不同 PAMP 含量的 E51/MHHPA/PAMP 固化物的弯曲强度

Fig. 9 Bending strengths of E51/MHHPA/PAMP thermosets with different PAMP contents

为了进一步探究 PAMP 对环氧树脂的增韧机理,本文对环氧固化物弯曲断面的形貌进行了表征。图 10 是不同 PAMP 含量的 E51/MHHPA/PAMP 固化物弯曲样条断裂面的 SEM 图。从图 10(a)中可以看出,在未经改性的环氧树脂的断裂面表面分布着长而深的直条状裂纹,经局部放大可见相邻裂纹之间的沟壑较深,裂纹走势基本一致,且彼此之间互不影响,表明受到外力时,不添加 PAMP 的环氧树脂

的表面裂纹发展迅速,几乎横贯整个断裂面,并且有向环氧树脂内部发展的趋势,整体表现为脆性断裂。如图 10(b)所示,当 PAMP 含量为 5% 时,环氧固化物的裂纹浅浅地分布在其断裂面表面,其中一些长裂纹不再笔直,在发展过程中出现明显的波纹状转折,同时伴随着从主裂纹上分叉产生的微裂纹,而另一些裂纹发展到中途直接停止,说明 PAMP 的加入在环氧基体内部引入了应力集中点,可以有效地吸收外部能量,改变甚至阻止裂纹的发展,从而对环氧树脂起到增韧的作用。由图 10(c)可以看出,当 PAMP 含量增加到 10% 时,条形的主裂纹逐渐封闭,转变为环形状态,此时的微裂纹细而短小,并且绝大多数被环形的主裂纹包围在内部,断裂面整体呈现出一种“漩涡”结构。如图 10(d)所示,当 PAMP 含量为 15% 时,改性后的环氧树脂断裂面的漩涡状裂纹结构更加丰富,几乎所有的微裂纹都被包裹在其中,这种漩涡状裂纹在外力作用下可以有效地吸收能量,从而进一步阻止微裂纹向外部扩散。后两种情况下环氧固化物的断裂均为韧性断裂,尤其在 15% PAMP 含量下环氧固化物的断裂面普遍可见颗粒状的环氧树脂碎屑,说明此时经改性的环氧树脂已具有相当的韧性。PAMP 的仲胺与环氧基团反应所生成的叔胺结构在一定程度上起到锚钉的作用,可以将部分外力过渡给环氧基体,使得改性材料

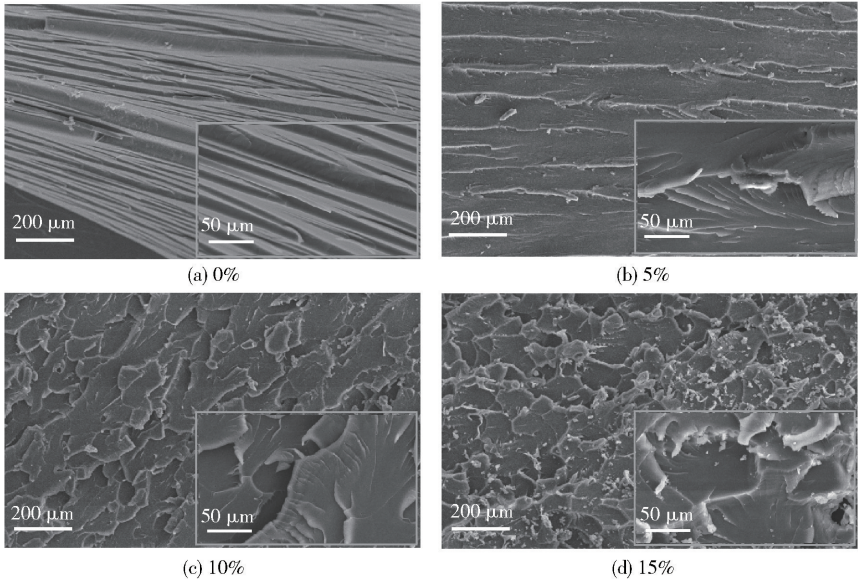


图 10 不同 PAMP 含量的 E51/MHHPA/PAMP 固化物弯曲断面的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of bending fracture surfaces of E51/MHHPA/PAMP thermosets with different PAMP contents

整体对应力起到均匀分散的作用,因此需要施加更大的外力才能使其断裂。

图 11 是不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物的储能模量曲线。未添加 PAPM 时,25 ℃ 下 E51/MHHPA 固化后的储能模量为 2 299.2 MPa;随着 PAPM 添加量的增加,环氧固化物的储能模量先增大后减小;当 PAPM 添加量为 5% 时,25 ℃ 下储能模量达到最大值(3 600.9 MPa),相比不含 PAPM 的 E51/MHHPA 体系提高了 56.6%。这是因为当环氧树脂中 PAPM 含量较低时,PEE 链段中的刚性苯环结构对材料力学性能的影响起主要作用,因此改性材料的储能模量得到提高。当 PAPM 含量增加到 10% 和 15% 时,25 ℃ 下环氧固化物的储能模量分别降至 3 297.3 MPa 和 3 228.9 MPa。这是因为 PAPM 含量增加后,体系中的柔性链段如醚键、酯基和酰胺键的比例提升,导致改性材料的储能模量下降,但仍高于不含 PAPM 的 E51/MHHPA 体系,说明芳香族聚酰胺的加入对提高环氧树脂的刚性有一定的作用。

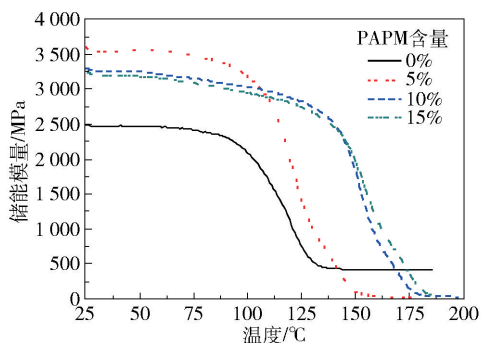


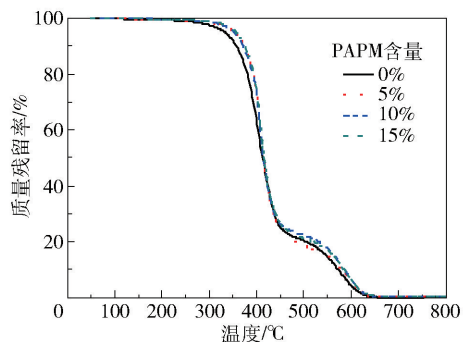
图 11 不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物的储能模量曲线

Fig. 11 DMA curves of storage modulus of E51/MHHPA/PAPM thermosets with different PAPM contents

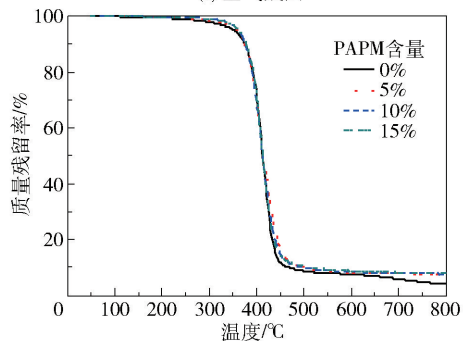
## 2.5 E51/MHHPA/PAPM 固化物的热性能

图 12 是不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物在空气氛围和氮气氛围下的 TGA 曲线。从图 12(a)中可以看出,在空气氛围下,环氧固化物的热降解过程分为两个阶段:300 ~ 450 ℃ 阶段发生的降解反应主要是环氧树脂主链的碳化和侧链的氧化,450 ~ 650 ℃ 阶段发生的降解反应是芳环的氧化或碳化。PAPM 含量为 0%、5%、10%、15% 的环氧固化物失重 5% 的温度 ( $T_{d5}$ ) 分别为 332.8、352.9、353.1、355.9 ℃,表明改性后的环氧固化物

的  $T_{d5}$  高于改性之前,这是因为 PAPM 中的苯环结构在第一个降解阶段起着耐高温的作用。从图 12(b)中可以看出,在氮气氛围下,PAPM 含量为 0%、5%、10%、15% 的环氧固化体系在 800 ℃ 时的质量残留率分别为 3.95%、7.50%、7.72%、7.94%。添加 PAPM 的环氧固化物的质量残留率高于未改性的环氧固化物,这是因为 PAPM 中存在大量的 Si—O 键, Si—O 键的键能较高,能够赋予环氧固化物一定的耐热氧化性能。此外,有机硅在高温区可以生成一层稳定的保护膜,覆盖在环氧树脂表面,使得其残余质量率增加。



(a) 空气氛围



(b) 氮气氛围

图 12 不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物在空气和氮气氛围下的 TGA 曲线

Fig. 12 TGA curves of E51/MHHPA/PAPM thermosets with different PAPM contents in air and nitrogen atmospheres

图 13 是不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物的 DSC 曲线。可以看出:添加 PAPM 的环氧固化物的  $T_g$  高于未改性的环氧固化物;当 PAPM 含量为 5% 时,环氧体系的  $T_g$  的提升速度最大,随后逐渐变缓;当 PAPM 含量为 15% 时,  $T_g$  达到最大值(126.7 ℃),比不含 PAPM 的环氧固化物提高了 28.2 ℃。PAPM 的加入大幅度提高 E51 树脂的  $T_g$  的原因主要有:1)虽然 PAPM 中含有低  $T_g$  的硅



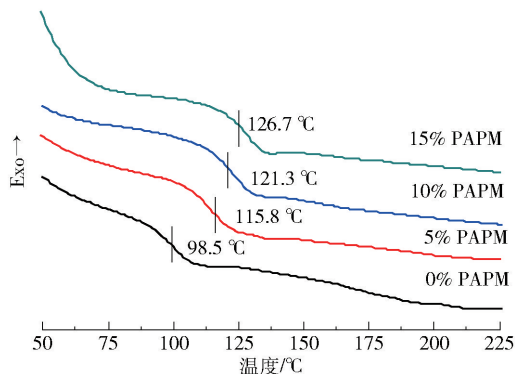


图 13 不同 PAPM 含量的 E51/MHHPA/PAPM 固化物的 DSC 曲线

Fig. 13 DSC curves of E51/MHHPA/PAPM thermosets with different PAPM contents

氧烷链段,以及反应时生成的柔性酯基和酰胺基团,但是 PPO 中含有耐热的苯环结构,对环氧树脂  $T_g$  的提高可能抵消甚至大于柔性链段和基团对环氧树脂  $T_g$  的降低作用;2) PAPM 与环氧基团的开环反应使得环氧固化体系的交联密度提高,从而形成了更加致密的三维网络结构。因此,加入 5% PAPM 的环氧固化物的  $T_g$  提升幅度较大。当 PAPM 含量超过 5% 时,  $T_g$  的这一升高趋势有所变缓,这是因为随着固化反应进行到一定程度,分子链变得僵硬,环氧分子很难穿过层层网络与羧基阴离子接触,只能作为大分子被包裹在网络中,体系的交联密度难以进一步提高。

### 3 结论

采用一锅缩聚法成功制备了一种含硅氧烷链段和聚苯醚结构的芳香族聚酰胺 PAPM,使得具有增韧效果和耐高温性能的链段共存于大分子中,并将其作为改性剂,通过仲胺与 E51 的基团反应以及 MHHPA 的固化作用固定在环氧基体中,改善了 E51 的力学性能和耐热性能。测试结果表明,当 PAPM 添加量为 15% 时,环氧固化物的  $K_{IC}$  相比不添加 PAPM 的环氧体系增加了 112.2%;当 PAPM 添加量为 5% 时,环氧固化物的储能模量相比不添加 PAPM 的环氧体系增加了 56.6%;当 PAPM 添加量为 15% 时,环氧固化物的  $T_g$  相对于不含 PAPM 的环氧体系提高了 28.2℃。

### 参考文献:

[1] XIANG Y X, XU S, ZHENG S X. Epoxy toughening via formation of polyisoprene nanophases with amphiphilic

diblock copolymer[J]. European Polymer Journal, 2018, 98: 321 – 329.

- [2] CHU W C, LIN W S, KUO S W. Flexible epoxy resin formed upon blending with a triblock copolymer through reaction-induced microphase separation [J]. Materials, 2016, 9(6): 449.
- [3] PARAMESWARANPILLAI J, SIDHARDHAN S K, JOSE S, et al. Reaction-induced phase separation and resulting thermomechanical and surface properties of epoxy resin/poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) blends cured with 4,4'-diaminodiphenylsulfone[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(4): 44406.
- [4] PARAMESWARANPILLAI J, SIDHARDHAN S K, JOSE S, et al. Miscibility, phase morphology, thermomechanical, viscoelastic and surface properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone) modified epoxy systems: effect of curing agents [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(38): 10055 – 10064.
- [5] RATNA D, BANTHIA A K. Rubber toughened epoxy [J]. Macromolecular Research, 2004, 12(1): 11 – 21.
- [6] EBRAHIMABADI Y, MEHRSHAD M, MOKHTARY M, et al. Studies of thermal, mechanical properties, and kinetic cure reaction of carboxyl-terminated polybutadiene acrylonitrile liquid rubber with diepoxy octane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(9): 49932.
- [7] ZHOU W Y, LI X, CAO D, et al. Simultaneously enhanced impact strength and dielectric properties of an epoxy resin modified with EHTPB liquid rubber[J]. Polymer Engineering and Science, 2020, 60(8): 1984 – 1997.
- [8] UHLIG C, KAHLE O, SCHÄFER O, et al. Blends of tri-block copolymers and addition curing resins: influence of block copolymer-resin compatibility on toughness and matrix properties on toughenability [J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 142: 159 – 182.
- [9] TAO L, SUN Z Y, MIN W, et al. Improving the toughness of thermosetting epoxy resins via blending triblock copolymers [J]. RSC Advances, 2020, 10: 1603 – 1612.
- [10] PARAMESWARANPILLAI J, SIDHARDHAN S K, HARIKRISHNAN P, et al. Morphology, thermo-mechanical properties and surface hydrophobicity of nanostructured epoxy thermosets modified with PEO – PPO – PEO triblock copolymer [J]. Polymer Testing, 2017, 59:



- 168 – 176.
- [11] DING H, ZHAO B J, MEI H G, et al. Toughening of epoxy thermosets with polystyrene-block-polybutadiene-block- polystyrene triblock copolymer via formation of nanostructures [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2019, 59(11): 2387 – 2396.
- [12] VIJAYAN P P, PUGLIA D, AL-MADEED M A S A, et al. Elastomer/thermoplastic modified epoxy nanocomposites: the hybrid effect of ‘micro’ and ‘nano’ scale [J]. *Materials Science & Engineering R*, 2017, 116: 1 – 29.
- [13] KARTHIKEYAN L, ROBERT T M, DESAKUMARAN D, et al. Epoxy terminated, urethane-bridged poly (ether ether ketone) as a reactive toughening agent for epoxy resins [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2022, 112: 102983.
- [14] ROSETTI Y, ALCOUFFE P, PASCAULT J P, et al. Polyether sulfone-based epoxy toughening: from micro- to nano-phase separation via PES end-chain modification and process engineering [J]. *Materials*, 2018, 11 (10): 1960.
- [15] BAJPAI A, WETZEL B, FRIEDRICH K. High strength epoxy system modified with soft block copolymer and stiff core-shell rubber nanoparticles: morphology, mechanical properties, and fracture mechanisms [J]. *Express Polymer Letters*, 2020, 14(4): 384 – 399.
- [16] GEORGE S M, PUGLIA D, KENNY J M, et al. Morphological and mechanical characterization of nanostructured thermosets from epoxy and styrene-block-butadiene-block-styrene triblock copolymer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (26): 9121 – 9129.
- [17] VILČÁKOVÁ J, KUTĚJOVÁ L, JURČA M, et al. Enhanced charpy impact strength of epoxy resin modified with vinyl-terminated polydimethylsiloxane [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(4): 45720.
- [18] XU Z G, ZHENG S X. Morphology and thermomechanical properties of nanostructured thermosetting blends of epoxy resin and poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-block-polydimethylsiloxane-block-poly ( $\epsilon$ -caprolactone) triblock copolymer [J]. *Polymer*, 2007, 48(20): 6134 – 6144.
- [19] MA S Q, LIU W Q, HU C H, et al. Toughening of epoxy resin system using a novel dendritic polysiloxane [J]. *Macromolecular Research*, 2010, 18(4): 392 – 398.
- [20] HENG Z G, ZENG Z, ZHANG B, et al. Enhancing mechanical performance of epoxy thermosets via designing a block copolymer to self-organize into “core-shell” nanostructure [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (80): 77030 – 77036.
- [21] HU D, ZHENG S X. Morphology and thermomechanical properties of epoxy thermosets modified with polysulfone-block-polydimethylsiloxane multiblock copolymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119 (5): 2933 – 2944.
- [22] PARAMESWARANPILLAI J, SIDHARDHAN S K, JOSE S, et al. Micro phase separated epoxy/poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-block-poly (dimethyl siloxane)-block-poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/4, 4'-diaminodiphenylsulfone systems: morphology, viscoelasticity, thermo-mechanical properties and surface hydrophobicity [J]. *Polymer Testing*, 2016, 55: 115 – 122.
- [23] HENG Z G, ZENG Z, CHEN Y, et al. Silicone modified epoxy resins with good toughness, damping properties and high thermal residual weight [J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22(11): 203.
- [24] NGUYEN T K L, LIVI S, SOARES B G, et al. Toughening of epoxy/ionic liquid networks with thermoplastics based on poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether) (PPE) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 1153 – 1164.
- [25] WEN X F, WANG W, CAI Z Q, et al. Studies on cure kinetics of poly (phenylene ether)/epoxy resin system using an advanced iso-conversional method [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, 50 (15): 1515 – 1518.
- [26] 刘彦方, 杜中杰, 张晨, 等. 双酚 A 甲酚酚醛环氧树脂与甲基六氢邻苯二甲酸酐的固化反应及热性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(2): 73 – 76.
- LIU Y F, DU Z J, ZHANG C, et al. Curing reaction and thermal properties of bisphenol-A-type novolac epoxy resins with methylhexahydrophthalic anhydride [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2007, 23(2): 73 – 76. (in Chinese)
- [27] 钟辉, 黄红军, 王晓梅, 等. 环氧固化剂及其应用与发展 [J]. *装备环境工程*, 2016, 13(4): 136 – 142.
- ZHONG H, HUANG H J, WANG X M, et al. Application and development of epoxy curing agent [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2016, 13 (4): 136 – 142. (in Chinese)

# Preparation of an aromatic polyamide with a poly (phenylene oxide) structure containing siloxane segments and its use in toughening epoxy resin

ZHANG JinYi   BAI XiaoTao   LIU Min   WANG Fang   ZHOU Quan\*

(Key Laboratory of Specially Functional Polymer Materials and Related Technology of Ministry of Education,  
School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** An aromatic polyamide (PAPM) with a poly(phenylene oxide) (PPO) structure containing siloxane segments has been synthesized by a one-pot polycondensation method using amino-terminated polydimethylsiloxane (ATPDMS) and poly(phenylene oxide) as raw materials. Its structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. An E51/MHHPA/PAPM cured product was prepared by adding PAPM as a toughening modifier and a curing agent (methyl hexahydrophthalic anhydride, MHHPA) to epoxy resin (E51). The compatibility of PAPM and E51 was tested, and the results showed that when the addition amount was 5% – 15% (mass fraction), the compatibility of PAPM and E51 after curing was good, with no visible phase separation on the macroscopic light scale. Tests of mechanical properties showed that when the addition amount of PAPM was 15%, the critical stress intensity factor ( $K_{IC}$ ) of the cured epoxy resin increased by 112.2% compared with that of the epoxy system without PAPM. When the addition amount of PAPM was 5%, the storage modulus of the cured epoxy resin increased by 56.6% compared with that of the epoxy system without PAPM. The cross-section morphology of the toughened modified material was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the fracture surface presented a whirlpool crack structure, and the fracture was ductile fracture. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that when the addition amount of PAPM was 15%, the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the cured epoxy resin increased by 28.2 °C compared with that of the epoxy system without PAPM.

**Key words:** epoxy resin; aromatic polyamide; toughening modification; glass transition temperature

(责任编辑: 于少云)