

文章编号: 1008-9357(2026)03-0253-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260311001

聚合诱导相分离制备多孔环氧树脂固化物膜

张卓达, 黄河源, 张晨龙, 熊 峰, 程 浩, 李 冰

(华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237)

摘 要: 将高反应性脂肪族胺类 593 型固化剂、易挥发溶剂丙二醇甲醚与环氧树脂单体双酚 A-二缩水甘油醚组合成新型体系(Ink), 该体系可在室温下快速固化、相分离并去除溶剂。基于聚合诱导相分离技术, 25 °C 下的 Ink 经预固化、薄膜固化及最终的高温固化, 制得盲孔型环氧树脂固化物膜。使用衰减全反射傅里叶变换红外光谱、相差显微镜及光学显微镜等技术探究固化反应、相分离过程及形貌演变。研究表明: 当薄膜固化时间为 120 min 时, Ink 预固化 60、120 min 所得盲孔平均孔径分别为 0.50、0.87 μm , 延长预固化时间可增大孔径与孔深。此外, 以去离子水为反溶剂促进相分离, 得到通孔型环氧树脂固化物膜, 该流程显著简化了多孔环氧树脂膜的制备。
关键词: 多孔环氧树脂固化物; 聚合诱导相分离; 脂肪族胺类固化剂; 相分离动力学; 固化反应动力学

中图分类号: TQ433

文献标志码: A

Preparation of Cured Porous Epoxy Resin Films via Polymerization Induced Phase Separation

ZHANG Zhuoda, HUANG Heyuan, ZHANG Chenlong, XIONG Feng, CHENG Hao, LI Bing

(School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A high-reactivity aliphatic amine curing agent (type 593), a volatile solvent (propylene glycol methyl ether), and an epoxy monomer (bisphenol A diglycidyl ether) were combined into a novel system (denoted as Ink), which enables rapid curing, phase separation, and solvent removal at room temperature. Using the polymerization induced phase separation technique, blind-pore type epoxy cured films were fabricated through precuring and film curing at 25 °C, followed by a final high-temperature curing step. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), phase contrast microscopy, and optical microscopy were employed to investigate the curing reaction, phase separation process, and morphological evolution. When the film curing time was fixed at 120 min, the average pore diameters of the blind-pore type epoxy films obtained with precuring time of 60 min and 120 min were 0.50 μm and 0.87 μm , respectively, indicating that extending the precuring time increased both pore diameter and depth. Moreover, a through-pore type epoxy cured film was obtained by using deionized water as an antisolvent to promote phase separation. This process significantly simplifies the preparation of porous epoxy cured films.

收稿日期: 2026-03-11

作者简介: 张卓达(2001—), 男, 河南郑州人, 硕士生, 主要研究方向为多孔环氧树脂固化物膜。E-mail: 240933708@qq.com

通信联系人: 李 冰, E-mail: bingli@ecust.edu.cn

引用格式: 张卓达, 黄河源, 张晨龙, 熊 峰, 程 浩, 李 冰. 聚合诱导相分离制备多孔环氧树脂固化物膜 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(3): 253-262.

Citation: ZHANG Zhuoda, HUANG Heyuan, ZHANG Chenlong, XIONG Feng, CHENG Hao, LI Bing. Preparation of Cured Porous Epoxy Resin Films via Polymerization Induced Phase Separation [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(3): 253-262.

Key words: cured porous epoxy resin; polymerization induced phase separation; aliphatic amine curing agent; phase separation kinetics; curing reaction kinetics

多孔环氧树脂固化物具有优异的热、化学稳定性以及良好的介电性能、力学性能,同时具有密度低、比表面积大等特点,在凝胶电解质^[1,2]、质子交换膜^[3]、液相色谱柱吸附剂^[4]及胶黏剂^[5-7]等领域具有良好的应用前景。聚合诱导相分离(PIPS)在制备多孔环氧树脂固化物过程中具有易于调控产物形貌的优势。PIPS体系由前驱体(环氧树脂单体和固化剂)以及溶剂(即致孔剂)组成。在固化反应前,PIPS体系为单相的均一溶液。随着环氧树脂固化反应的进行,环氧树脂的分子量不断增大,体系中逐渐产生相分离,最终体系转变为由富聚合物相和富溶剂相的两相结构;当环氧树脂转变为三维网络结构时,体系的结构被冻结,最终通过去除溶剂相获得多孔环氧树脂固化物。所使用的致孔剂为前驱体的良溶剂,且为交联后环氧树脂网络的劣溶剂^[8]。相分离开始的时间(称为浊点)与体系冻结相分离结束的时间(称为凝胶点)之间的时长代表了相分离的程度^[9,10]。相分离的程度会影响溶剂相的尺寸,进而影响多孔环氧树脂固化物的孔径。Tsujioka等^[11,12]研究表明,随着相分离程度的提高,溶剂相的粒径会增大,孔隙的连通性逐渐提高,能够获得包括蜂窝结构、骨架结构、微球结构及这些结构的复合形态的多孔环氧树脂固化物。

目前,PIPS制备多孔环氧树脂固化物主要采用芳香族胺类(如4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM))和脂肪族胺类(如4,4'-二氨基二环己基甲烷(DDCM))固化剂,这些固化剂中氨基的活性分别受到苯环共轭效应和烷基诱导效应的影响,至少在70℃才能与环氧基团反应^[13]。Zhang等^[1]使用双酚A-二缩水甘油醚(BADGE, $C_{21}H_{24}O_4$)、DDCM、聚乙二醇(PEG)体系制备了具有通孔结构的环氧树脂固化物膜,该反应需要先在80℃下预固化2h,然后在120℃下固化2h,紧接着浸泡在水中2d去除溶剂,最终通过冷冻干燥得到最终产物。当仅在80℃下进行固化时,使用DDCM固化剂的体系需要8h完全固化^[9];当固化温度降低至70℃时,甚至需要24h才能完全固化^[14]。Sun等^[2]用芳香族2-氨基苯基二硫(2-AFD)作为固化剂,当预固化和固化温度分别提高至130、150℃时,固化时间均为2h。

脂肪族胺类固化剂中的氨基具有极强的亲核性,且线性的分子结构具有最低的空间位阻,这些结构特性赋予该类固化剂在室温下固化的特性^[15,16]。脂肪族改性胺类593型固化剂可以在室温下与环氧树脂单体发生交联反应^[17,18]。同时,丙二醇甲醚(PM)为BADGE和593型固化剂的良溶剂,且为环氧树脂的劣溶剂。与常用的PEG溶剂相比,PM作为一种小分子溶剂,具有更低的黏度,有利于相分离的进行^[14]。此外,PM可以通过加热或水萃取的方式较快去除,而PEG仅能通过溶剂萃取的方式去除,且通常需要几天才能去除。

本文采用由593型固化剂、环氧树脂前驱体BADGE和溶剂PM组成的一种新型体系(命名为Ink),该体系通过室温下固化及相分离,能够获得盲孔型环氧树脂固化物膜;进一步采用去离子水诱导相分离,得到通孔型环氧树脂固化物膜。本文通过创新性地引入脂肪族胺类固化剂及小分子溶剂,借助PIPS技术在室温下制备了多孔环氧树脂固化物膜。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

BADGE、PM: 分析纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;593型固化剂($C_{11}H_{27}N_3O_2$,胺值为550 mg KOH/g): 分析纯,无锡墨瑞电子科技有限公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET): 100 μm薄膜,东莞市鑫旺塑料材料有限公司;去离子水: 上海华震科技有限公司。

1.2 测试与表征

光学显微镜(OM,日本基恩士公司VHX-7000型);相差显微镜(日本尼康公司TE-2000U型);旋转黏度计(德国艾卡公司ROTAVISC型);转子转速设定为50 r/min,测试温度为25℃;扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司S-3400型);动态剪切流变仪(德国NETZSCH公司Kinexus DSR型);测试样品的储能模量(G')、损耗模量(G'')、损耗因子($\tan \delta$)及复合黏度,其中圆形平行板夹具直径为8 mm、间距为0.3 mm、角频率为1 Hz、应变为40%、温度为25℃。衰减全反射式傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR,美国安捷伦公司Cary 630型):

扫描波段为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 2 cm^{-1} ; 孔径: 使用 Nano Measurer 1.2.5 软件, 至少测量 100 个孔隙或液滴进行统计分析。

1.3 多孔环氧树脂固化物膜的制备

(1) 预固化过程(ID): 如图 1 所示, 首先, 在室温下将 PM 与 BADGE 置于 20 mL 玻璃瓶中混合均匀并持续搅拌, 直到 BADGE 完全溶解。然后, 加入固化剂, 再次搅拌均匀即制得 Ink, 其中 $m(\text{PM}):m(\text{BADGE}):m(\text{Curing agent})=14:4:3$, 总质量为 10.5 g。最后, 将玻璃瓶盖子拧紧, 使 Ink 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 密闭状态下静置以进行预固化。根据 Ink 预固化时间(x, min)的不同, 样品被命名为 ID x 。

(2) 旋涂涂膜: 使用异丙醇清洗 PET 基材, 擦干后将 PET 基材放入 O_2 等离子体清洗机中清洗 2 min, 通过美国凯美特公司 KW-4A 型旋涂匀胶机在 $4\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ 的 PET 基材上涂覆 1 g 的 Ink, 先 500 r/min 旋涂 5 s, 然后 2500 r/min 旋涂 45 s。所制备的薄膜厚度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

(3) 薄膜固化过程(FD): 旋涂完成后将样品在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下静置, 根据薄膜固化时间(y, min)的不同, 样品被命名为 ID x FD y 。

(4) 高温固化: 当薄膜固化结束后, 将环氧树脂膜放入 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘烤 1 h, 使环氧树脂完全固化, PM 溶剂充分挥发, 样品被命名为 ID x FD y -B1。

(5) 将 ID120FD60 膜浸泡于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的去离子水中 1 h, 然后将样品表面吹干, 并将该膜放入 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘烤 1 h, 样品被命名为 ID120FD60-B2。

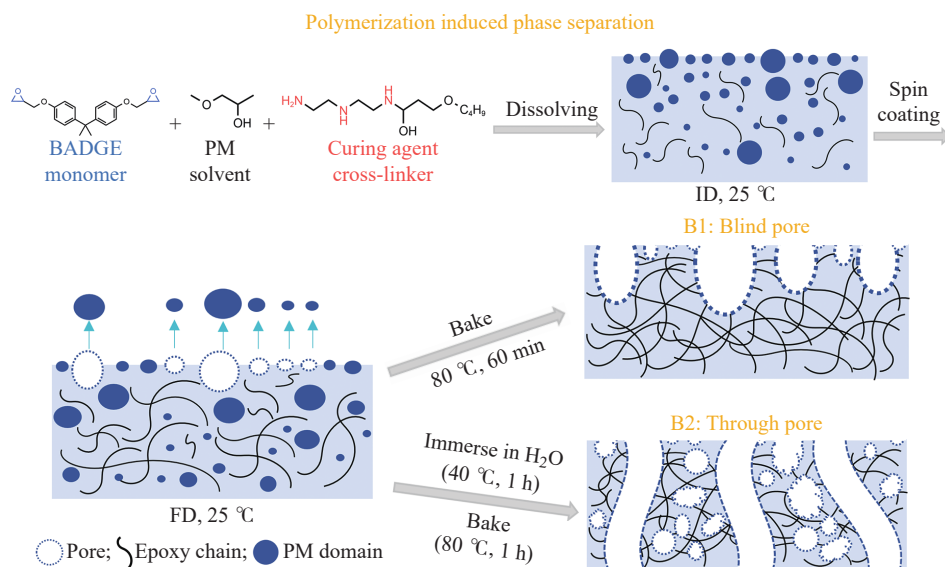


图 1 多孔环氧树脂固化物膜的 formation 过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the formation process of cured porous epoxy resin films

2 结果与讨论

2.1 预固化过程

将 Ink 置于密闭容器中, 在不同的预固化时间, Ink 的 ATR-FTIR 结果如图 2(a、b)所示。 $1100、965\text{ cm}^{-1}$ 处归属于 PM 溶剂中的醚键吸收峰^[19], 该峰强几乎不变, 说明在密闭容器内进行预固化, PM 的挥发可以忽略不计。 915 cm^{-1} 处的吸收峰为 BADGE 中环氧基团的特征峰, 该峰的峰强随预固化时间延长而减小, 表明在密闭容器内, 环氧树脂的交联反应仍在缓慢进行, 同时相分离也在缓慢进行^[20]。图 2(c)的黏度测试也证明了这一点, 当 $x=0$ 时, Ink 的黏度为 $5.82\text{ mPa}\cdot\text{s}$; 当 $x=180\text{ min}$ 时, 黏度为 $34.50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。由于黏度测试是在密闭罐体内进行的, PM 溶剂难以挥发, 所以黏度的增大归因于环氧树脂分子量的变大。当 x 为 $240\sim 480\text{ min}$ 时, 环氧键的吸收峰强度快速下降(图 2(b)); 当 x 超过 180 min 后, 黏度增大幅度变快。综上, 在预固化过程中, 环氧树脂的交联反应在缓慢进行。

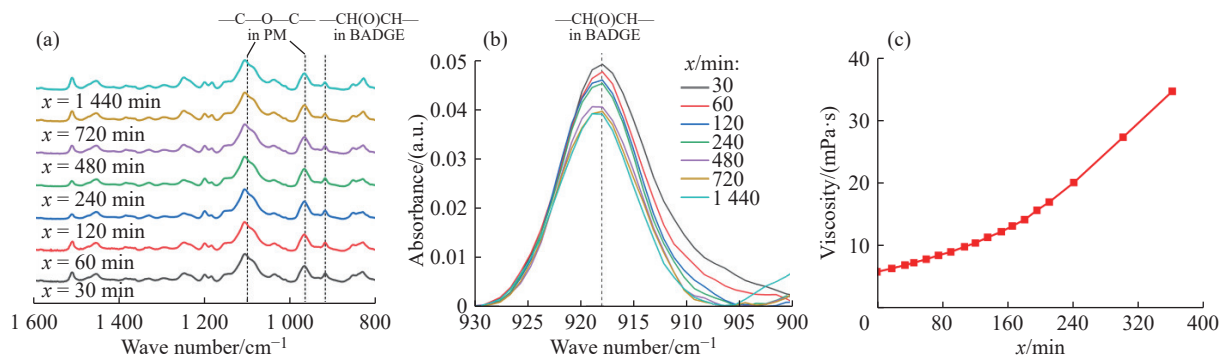
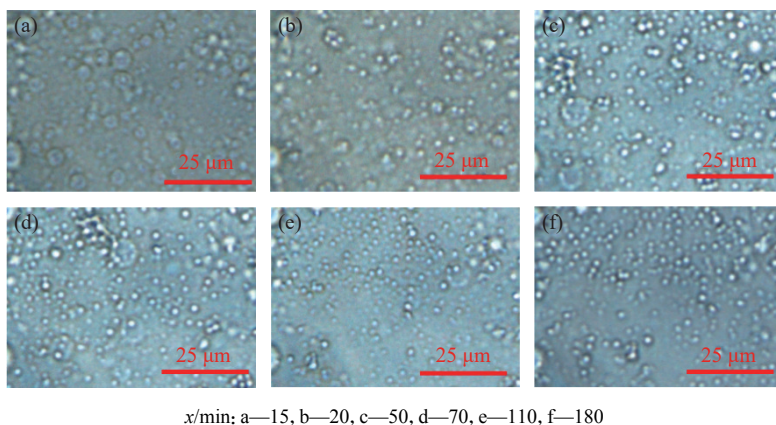


图 2 Ink 预固化过程分析: (a, b) ATR-FTIR 谱图; (c) 黏度

Fig. 2 Analysis of ID process of Ink: (a, b) ATR-FTIR spectra; (c) viscosity

将 Ink 滴加到载玻片上, 上层覆盖另一层载玻片, 通过相差显微镜观察 Ink 的相分离行为, 结果如图 3 所示。当 $x=15$ min 时, 观察到少量分散相从 Ink 中析出, 通过与高温固化产物的形貌比对, 这些分散相被确定为富 PM 相液滴, 这标志着相分离的开始, 即 $x=15$ min 为 Ink 体系的浊点。当 $x=20$ min 时出现更多的 PM 分散相液滴, 相分离快速进行; 当 $x=70$ min 时, PM 液滴的粒径增大, 这是由于 PM 通过奥斯瓦尔德熟化机制逆浓度梯度扩散导致的^[21]; 当 $x=110$ min 时, PM 液滴的粒径逐渐均一化; 当 $x=180$ min 时, PM 液滴的粒径较均一, 表面的相结构保持稳定。我们推测在无法观察到的膜内部和底部也存在着 PM 液滴。图 3 表明, 所采用的 Ink 可以在室温下进行相分离。此外, PM 分散相液滴的数量随着预固化时间的延长而增多, 且粒径逐渐均一化。



x/min: a—15, b—20, c—50, d—70, e—110, f—180

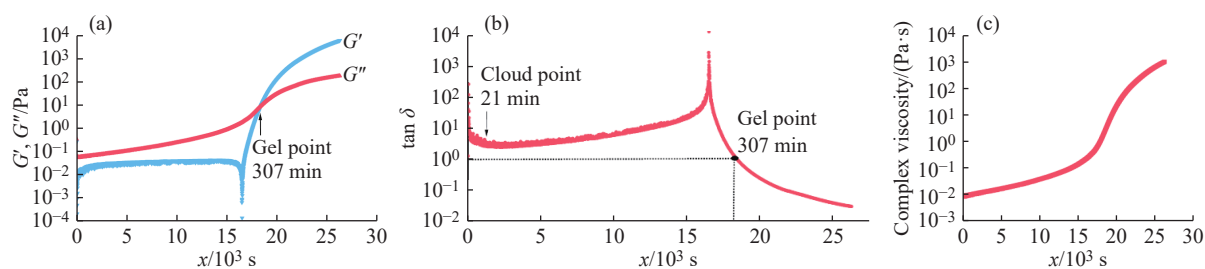
图 3 Ink 的相差显微镜图像

Fig. 3 Phase-contrast micrographs of Ink

2.2 Ink 的流变性能

为了研究 Ink 的相分离动力学与交联反应动力学之间的竞争关系, 本文测试了 Ink 在恒定频率条件下的剪切流变性能, 结果如图 4 所示。 G' 和 G'' 随预固化时间的变化曲线如图 4(a) 所示, 当 $x=0$ 时, $G''>G'$, Ink 具有典型的液体特征。在 $0\sim25$ min 内, G' 的上升速率较快, 这是由于 BADGE 与固化剂快速发生固化反应, 生成了短链低聚物。在 $25\sim264$ min 内, 由于相分离出现了大量高比表面积的 PM 分散相液滴, 阻碍了环氧树脂连续相的继续固化, 导致 G' 进入缓慢增大的平台期^[9]。在该过程中, PM 分散相与环氧树脂相两相界面的不断形变、破碎与重建消耗大量能量, 造成 G'' 持续增大。在 $264\sim277$ min 内, G' 快速下降, 这是由于相分离对 G' 产生扰动。在 $277\sim307$ min 内, G' 以远超 G'' 的增大速率快速上升, 表明环氧树脂发生快速固化反应, 产生大量的环氧树脂交联网络, 宏观上导致 Ink 在快速向凝胶态转变, 最终在 307 min 时 G' 与 G'' 曲线相交, 表明 Ink 变为凝胶态, 贯穿体系的三维网络冻结相分离, 这一时间点称为凝胶点^[22]。之后由于体系变为凝胶态, 环氧树脂的固化反应速率降低, 因此 G' 与 G'' 的增大变缓, 最终由于环氧树脂的固化反应完全而趋于稳定^[23]。

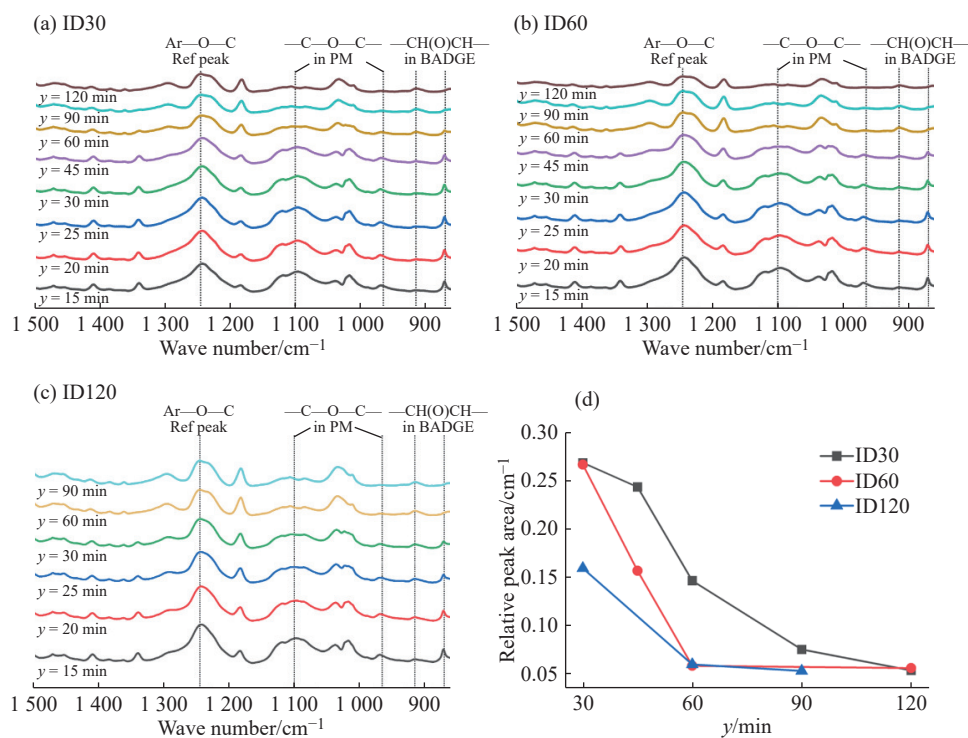
Ink 损耗因子随预固化时间的变化曲线如图 4(b) 所示, 固化开始时, 损耗因子快速下降, 在 21 min 时达到最低值, 此后损耗因子快速上升, 该点即为浊点, 表明 Ink 开始相分离, 这与前文相差显微镜实验中观察到的浊点是相近的。在 $21\sim264$ min 内, 由于相分离动力学占主导, 损耗因子急剧上升^[24]。264 min 后, 由于环

图4 Ink的流变性能: (a) G' 和 G'' , (b)损耗因子, (c)复数黏度Fig. 4 Rheological performance for Ink: (a) G' and G'' , (b) loss factor, (c) complex viscosity

氧树脂固化动力学占主导, 损耗因子下降, 直到 307 min 时到达凝胶点。Ink 复数黏度随预固化时间的变化曲线如图 4(c) 所示, 在 264 min 之前由于受到相分离影响固化速率增长较慢; 264~333 min 固化反应速率最快; 在 333 min 以后增长放缓并逐渐趋于平稳, 代表着该阶段固化反应进入扩散控制阶段^[25,26]。结合图 3, 本文确定 Ink 在预固化的早期便开始相分离; $x = 180$ min 后, 膜表面的相结构保持稳定; 直到 $x = 307$ min 时体系达到凝胶点。

2.3 薄膜固化过程

分别采用 $x = 30$ 、60、120 min 的 Ink 制备环氧树脂膜, 其不同薄膜固化时间的 ATR-FTIR 谱图如图 5(a~c) 所示。其中, 915 cm^{-1} 和 865 cm^{-1} 处的吸收峰归属于环氧键, 由于 PM 和环氧树脂的羟基对环氧基团的强氢键作用, 915 cm^{-1} 处的吸收峰受到干扰, 但 865 cm^{-1} 处吸收峰的峰面积呈现随薄膜固化时间的延长而减小的现象, 表明固化反应在持续进行^[16]。当 $y > 60$ min 时, 865 cm^{-1} 处的吸收峰几乎消失, 表明在薄膜状态下环氧树脂的固化速率相较于在玻璃瓶中更快。 1100 cm^{-1} 和 965 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PM 溶剂中的醚键, 它们的峰强度随薄膜固化时间的延长而逐渐减小。 1245 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 BADGE 中与苯环相连的 $\text{C}-\text{O}-$ 键, 该基团不参与固化反应。将 1245 cm^{-1} 处吸收峰的峰面积作为参比, 1100 cm^{-1} 处吸收峰的峰面积与 1245 cm^{-1} 处参比峰的峰面积比即为 1100 cm^{-1} 处的相对峰强度。 1100 cm^{-1} 处吸收峰的相对峰面积

图5 (a)ID30, (b)ID60 和(c)ID120 在不同薄膜固化时间的 ATR-FTIR 谱图; (d) 1100 cm^{-1} 处吸收峰的相对峰面积与薄膜固化时间的关系Fig. 5 ATR-FTIR spectra of (a)ID30, (b)ID60 and (c)ID120 at different film curing time; (d) Relationship between the relative peak area of the absorption peak at 1100 cm^{-1} and film curing time

随薄膜固化时间变化如图 5(d)所示,随着薄膜固化时间的增加,样品 ID30、ID60 及 ID120 的相对峰面积分别从 0.274、0.273 和 0.159 降至 0.05 左右,表明 PM 溶剂会在 FD 期间快速挥发。其中, ID60 及 ID120 在 $y = 60 \text{ min}$ 时相对峰强降至最低值,且保持恒定,而 ID30 直到 $y = 120 \text{ min}$ 时相对峰强才降至最低值。这是因为随着预固化时间的延长,相分离程度和环氧树脂的固化程度均增加,导致更多的 PM 存在于 PM 分散相而非溶液中。根据稀溶液的依数性,纯溶剂的挥发速率比它在溶液中的挥发速率更快,所以预固化时间越长的样品在薄膜固化阶段溶剂挥发越快。

2.4 薄膜固化过程中多孔环氧树脂膜形貌的变化

将样品 ID120 旋涂在 PET 基材上形成多孔环氧树脂膜,随后通过光学显微镜观察薄膜固化过程对多孔环氧树脂膜形貌的影响(图 6)。图 6(a)为旋涂前 ID120 的表面形貌,图 6(b~f)为旋涂后薄膜的表面形貌,均观察到平均孔径为 $1.40 \mu\text{m}$ 、处于液态的 PM 分散相液滴,且这些分散相的数目和粒径无明显变化,说明旋涂过程对 Ink 的相结构无明显影响。当薄膜固化时间从 0 增加到 30 min 时,表面形貌仍无明显变化;当薄膜固化时间为 45 min 时,由于 PM 液滴一部分处于膜表面、一部分处于膜内部,这些 PM 液滴所占据的位置变成了孔隙,由 2.3 节的 ATR-FTIR 分析可知,这是 PM 液滴挥发后留下的孔隙。当 $y \geq 60 \text{ min}$ 时,PM 液滴几乎完全挥发,它们留下的孔隙并未被回填,这是因为 ID120 样品已经具有松散的环氧树脂三维网络,且由于分散相 PM 在表面的挥发更容易,使得环氧树脂膜表面的固化度高于膜内部,分散相 PM 挥发后膜表面的孔隙更容易保留。在薄膜固化过程中,PM 的快速挥发和环氧树脂的不断固化导致出现孔隙结构,并使得环氧树脂固化度升高较为快速。

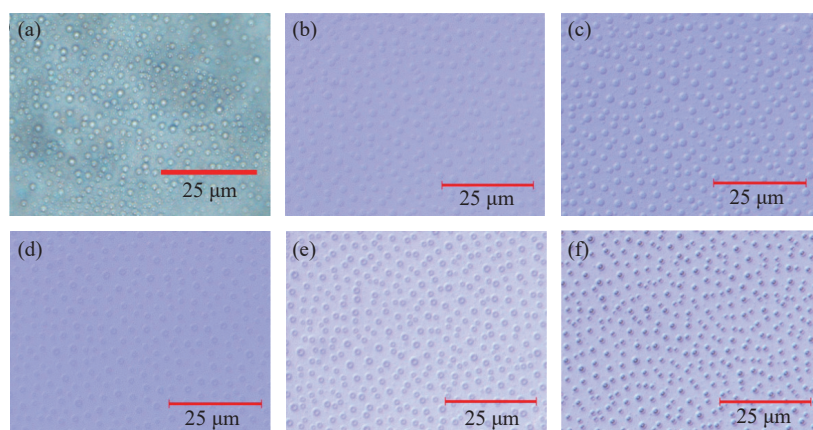


图 6 (a) ID120 的相差显微镜照片; (b) ID120FD0、(c) ID120FD30、(d) ID120FD45、(e) ID120FD60 和 (f) ID120FD120 的光学显微镜照片

Fig. 6 (a) Phase-contrast micrograph of ID120; Optical micrographs of (b) ID120FD0, (c) ID120FD30, (d) ID120FD45, (e) ID120FD60, and (f) ID120FD120, respectively

2.5 预固化过程对多孔环氧树脂膜表面形貌的影响

从前文的实验中确定 Ink 在预固化的早期便开始相分离, Ink 预固化 180 min 后膜表面的相结构保持稳定。此外,薄膜固化过程中只会发生 PM 的挥发及孔隙形成,难以产生新的分散相。基于此,将样品 ID0、ID30、ID60、ID120 涂覆成膜,观察它们在 $y = 120 \text{ min}$ 时的表面形貌,由此反推预固化过程对盲孔型环氧树脂膜形貌的影响。如图 7 所示, ID0FD120 样品呈现平整的表面,因为它没有 ID 阶段这个相分离的“黄金时间”,

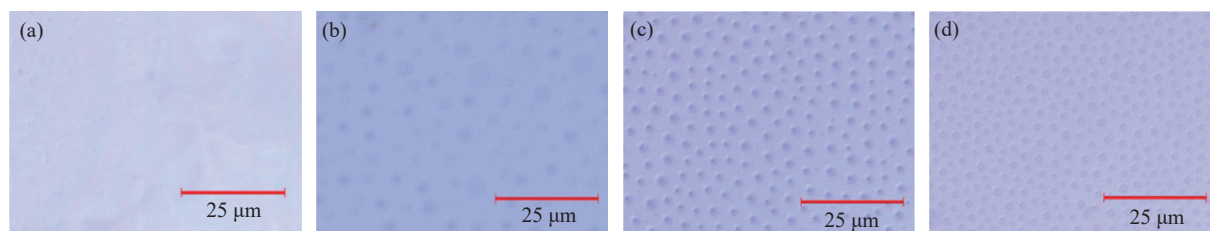


图 7 (a) ID0FD120、(b) ID30FD120、(c) ID60FD120 及 (d) ID120FD120 的光学显微镜照片

Fig. 7 Optical micrographs of (a) ID0FD120, (b) ID30FD120, (c) ID60FD120, and (d) ID120FD120

且由于涂覆后黏度低,在FD阶段即使出现孔隙也会被快速回填。ID30FD120样品呈现平均孔径(d_{avg})为 $0.84\text{ }\mu\text{m}$ 的少量孔隙和少量PM液滴,而在ID60FD120和ID120FD120样品中,PM液滴均转变为孔隙,平均孔径分别为 1.09 、 $1.22\text{ }\mu\text{m}$,表明随着预固化时间的增加,PM液滴挥发量明显增多,相分离更充分,导致孔隙的孔径(d)增大,且孔隙的数目明显增加。

2.6 高温固化对环氧树脂膜表面形貌的影响

在薄膜固化过程中,由于环氧树脂膜并未完全固化,溶剂也没有完全挥发,因此,进一步在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下将环氧树脂膜进行固化。当 $y=120\text{ min}$ 时,不同预固化时间的多孔环氧树脂固化物膜在高温固化后表面的SEM图像如图8所示。ID0FD120-B1表现为平整的表面,这与高温固化前的ID0FD120的表面形貌是一致的,说明在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下环氧树脂膜的固化速率远大于相分离速率,这导致体系结构的快速冻结及凝胶点的出现。ID30FD120-B1、ID60FD120-B1、ID120FD120-B1均呈现与高温固化前相近的盲孔形貌,孔径与孔隙的数目随着预固化时间的延长而增加,说明这些样品的多孔结构在高温固化前已基本固定,高温固化只会使环氧树脂交联网络变得更密集,而非引起宏观形貌的变化。此外,PM从膜内部逐渐扩散到膜表面,从已经形成的孔隙处向膜表面扩散,导致孔隙的深度增加。

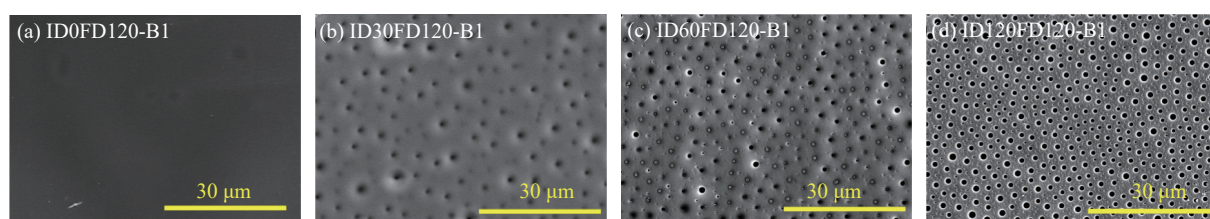


图8 不同预固化时间的多孔环氧树脂固化物膜在高温固化后的SEM图像

Fig. 8 SEM images of cured porous epoxy resin films with different precuring time after high temperature curing

ID60FD120-B1和ID120FD120-B1的孔径分布如图9所示。两组样品的孔径分布均呈现双峰分布特征,分别为 $0\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ 的较小孔径和大于 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 的孔径。同时,ID120FD120-B1的平均孔径大于ID60FD120-B1的相应值,两者分别为 0.87 、 $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 。延长预固化时间导致PM液滴聚集程度增加,最终导致较小孔径($0\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$)的分布减少。相较于ID60FD60-B1,ID120FD120-B1中大于 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 的孔径分布收窄,这归因于充足的预固化时间使得PM液滴的孔径均一化。

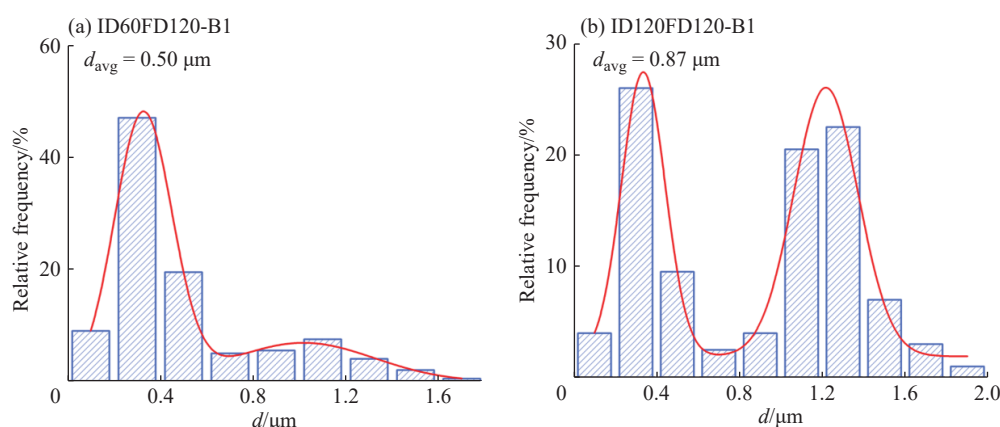


图9 不同预固化时间的多孔环氧树脂固化物膜高温固化后的孔径分布图

Fig. 9 Pore size distribution diagram of cured porous epoxy resin films with different precuring time after high temperature curing

高温固化过程除了提高固化度外,当PM从膜内部向表面扩散时,PM从已经形成的孔隙处向膜表面扩散更容易,从而增加了孔隙的深度。ID60FD120和ID120FD120在高温固化前的平均孔径分别为 1.09 、 $1.22\text{ }\mu\text{m}$,高温固化后有所减小。高温固化过程中,膜内部的部分PM相核扩散至表面,并挥发留下孔隙。由于这部分PM相核未经历熟化阶段,所以形成的孔径较小,最终导致高温固化后平均孔径有所减小。

ID120FDy-B1多孔环氧树脂固化物膜表面的SEM图如图10所示。对比图6与图10,高温固化前,ID120FD0表面能观察到大量PM分散相;而高温固化后,ID120FD0-B1表面较平整。这是由于ID20FD0的起

始固化度较低,这些 PM 分散相在高温固化阶段快速挥发,留下的区域被新固化的环氧树脂快速回填,进而导致 ID120FD0-B1 呈现平整的表面。ID120FD30-B1、ID120FD45-B1、ID120FD60-B1 及 ID120FD120-B1 均保留着多孔状态,且孔径与高温固化前无明显变化,在高温固化阶段,PM 倾向于从已经形成的孔隙处向膜表面扩散,导致 ID120FD120-B1 孔隙的深度增加。这说明当 $x=120\text{ min}$, $y\geq 30\text{ min}$ 时,高温固化不仅使环氧树脂分子量增大,而且增加了孔隙的深度,但是对表面孔隙的数量没有影响。相较于 Zhang 等^[1]报道的在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预固化 2 h,随后在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固化 2 h,之后浸泡在水中 2 d 去除溶剂,通过冷冻干燥得到最终产物的工艺条件,本文只需在室温下固化 4 h,之后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固化 1 h 便可完全去除溶剂并得到最终产物,这得益于固化剂的高活性及 PM 溶剂的挥发性。

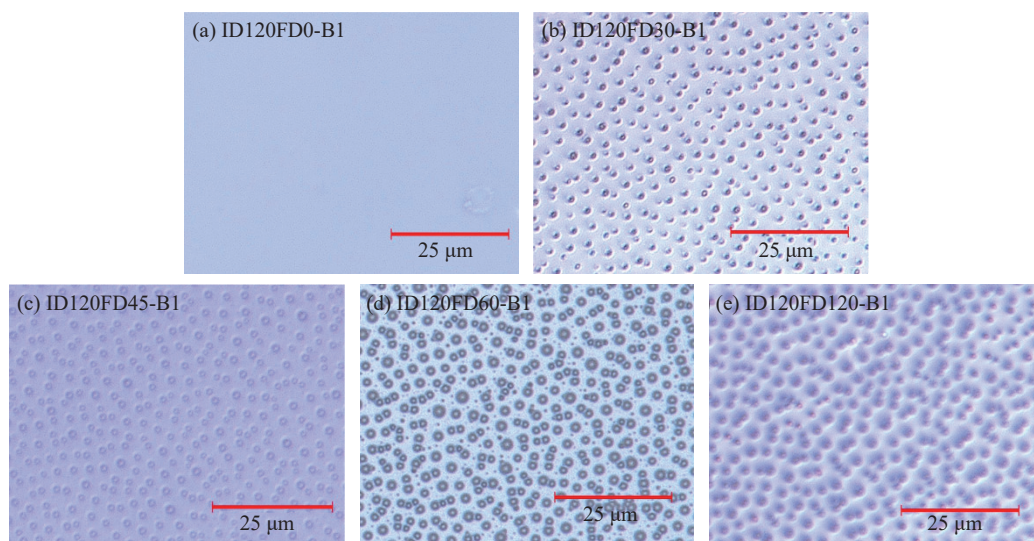


图 10 不同薄膜固化时间的多孔环氧树脂固化物膜在高温固化后的光学显微镜照片

Fig. 10 Optical micrographs of cured porous epoxy resin films with different film curing time after high temperature curing

2.7 去离子水促进相分离制备多孔环氧树脂固化物膜

ID120FD120-B1 和 ID120FD60-B2 的外观及微观形貌对比如图 11 所示。ID120FD60-B2 环氧树脂膜表面的平均孔径增大到 $2.61\text{ }\mu\text{m}$,膜也变得不透明。这是由于固化后的 ID120FD60-B2 环氧树脂膜浸泡在水中,PM 溶剂及部分未反应的固化剂会被快速萃取至水中,这显著促进了相分离,导致环氧树脂膜孔径以及孔隙数目的增加。

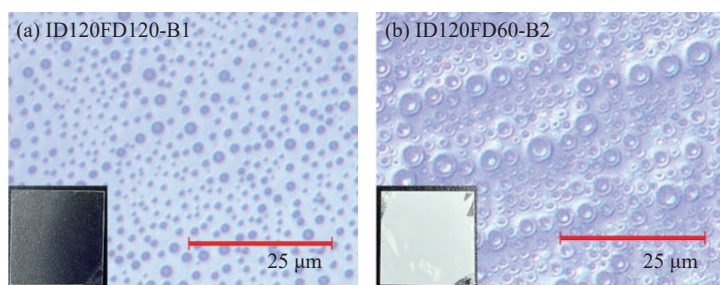


图 11 (a) ID120FD120-B1 和 (b) ID120FD60-B2 的光学显微镜照片

Fig. 11 Optical micrographs of (a) ID120FD120-B1 and (b) ID120FD60-B2

ID120FD60-B2 的 SEM 图像如图 12 所示(正面为制备过程中与空气及水接触的一面,背面为制备过程中与 PET 基材结合的一面)。正面与背面均呈现多孔态,其中正面的孔径与孔隙数目大于背面,正面与背面的平均孔径分别为 $2.09\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.96\text{ }\mu\text{m}$ 。在制备过程中,正面与空气和水接触,PM 液滴便于聚集、挥发或溶解在水中。另一方面,由于 PM 相的密度较低,也会倾向于向膜正面扩散。这些因素导致了膜的正面与背面的结构差异。此外,横截面形貌为蜂窝状多孔结构,其中存在大量的通孔,这些结构特点为多孔环氧树脂固化物膜带来高比表面积的性能特点,有望在锂金属电池的凝胶电解质等领域得到应用。

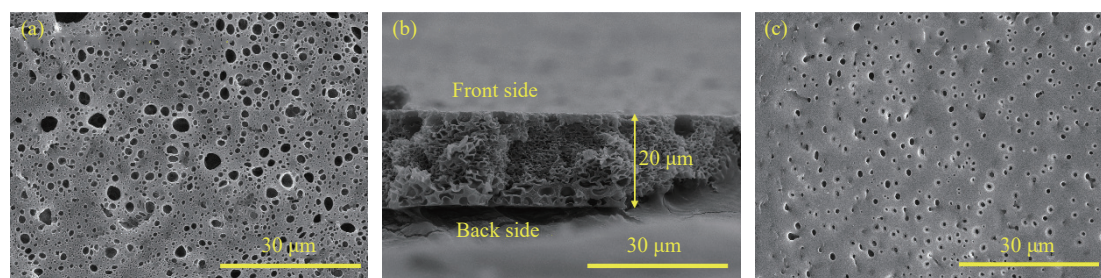


图 12 ID120FD60-B2 样品的 SEM 图像: (a) 正面、(b) 截面及 (c) 背面

Fig. 12 SEM images of ID120FD60-B2: (a) front side, (b) cross-section and (c) back side

3 结 论

(1) 将双酚 A-二缩水甘油醚、高活性脂肪族胺固化剂及可挥发溶剂丙二醇甲醚组成新型体系 Ink, 实现了在 25 °C 条件下同步进行固化反应与聚合诱导相分离。与需要较高温度的传统体系相比, 该体系能够在室温下完成反应过程, 显著降低了能耗并缩短了制备周期。

(2) Ink 在预固化时间 15~21 min 出现浊点、约 307 min 达到凝胶点。在此过程中, 前 180 min 内可直接观察到分散相液滴的生成、长大与均一化过程, 而随后交联反应主导体系演化并最终冻结相结构。

(3) 随着预固化时间延长, 相分离程度持续提高, 分散相由非均一分布向尺寸均一化转变, 从而在宏观上实现平均孔径(0.50~0.87 μm)的增大及分布收窄。

(4) 薄膜固化与后续高温固化共同决定了孔结构的定型过程。在薄膜阶段, PM 的挥发将分散相转化为稳定孔隙, 而当 $y \geq 30$ min 时, 孔隙结构可以在高温固化后保留。高温固化主要增强交联网络并驱动残余溶剂沿既有孔道扩散, 从而增加孔隙深度。

(5) 通过引入去离子水促进相分离, 进一步拓展了结构调控维度。该过程通过增强组分迁移与溶剂萃取, 显著提高相分离程度, 使体系由盲孔结构转变为通孔结构, 平均孔径提升至 2.61 μm。

参考文献:

- [1] ZHANG W J, WANG H J, TANG Z Y, LAN J L, YU Y H, ZHU Y D, YANG X P. Mechanically robust epoxy resin-based gel polymer electrolyte stabilizing ion deposition for high-performance lithium metal batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 287: 126324.
- [2] SUN Z, WU J, YUAN H, LAN J, YU Y, ZHU Y, YANG X. Self-healing polymer electrolyte for long-life and recyclable lithium-metal batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2022, 24: 100939.
- [3] WANG S, ZHAO C, MA W, ZHANG G, LIU Z, NI J, LI M, ZHANG N, NA H. Preparation and properties of epoxy-cross-linked porous polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 411: 54-63.
- [4] MA S, ZHANG L, WANG S, ZHANG H, YOU X, OU J, YE M, WEI Y. Preparation of epoxy-functionalized hierarchically porous hybrid monoliths via free radical polymerization and application in hilic enrichment of glycopeptides [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1058: 97-106.
- [5] SIM K B, BACK J H, HAN G Y, KIM H J. High-performance automotive adhesives with urethane-modified and nanophase-separated epoxy systems [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025, 190: 108652.
- [6] SUGIMOTO Y, NISHIMURA Y, UEHARA F, MATSUMOTO A. Dissimilar materials bonding using epoxy monolith [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(7): 7532-7541.
- [7] SAKATA N, TAKEDA Y, KOTERA M, SUZUKI Y, MATSUMOTO A. Interfacial structure control and three-dimensional X-ray imaging of an epoxy monolith bonding system with surface modification [J]. *Langmuir*, 2020, 36(37): 10923-10932.
- [8] LEE K, CORRIGAN N, BOYER C. Polymerization induced microphase separation for the fabrication of nanostructured materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(44): e202307329.
- [9] ZHAO J, WANG J, LIU Z, ZHANG Y, MI Y. Preparation of porous epoxy resin materials by reaction-induced phase separation

- regulated using fumed silica [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(4): 2859-2866.
- [10] LEGUIZAMON S C, POWERS J, AHN J, DICKENS S, LEE S, JONES B H. Polymerization-induced phase separation in rubber-toughened amine-cured epoxy resins: Tuning morphology from the nano- to macro-scale [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(17): 7796-7807.
- [11] TSUJIOKA N, HIRA N, AOKI S, TANAKA N, HOSOYA K. A new preparation method for well-controlled 3D skeletal epoxy resin-based polymer monoliths [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(24): 9901-9903.
- [12] TSUJIOKA N, ISHIZUKA N, TANAKA N, KUBO T, HOSOYA K. Well-controlled 3D skeletal epoxy-based monoliths obtained by polymerization induced phase separation [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(10): 3272-3281.
- [13] AZIZ T, HAQ F, FARID A, CHENG L, CHUAH L F, BOKHARI A, MUBASHIR M, TANG D Y Y, SHOW P L. The epoxy resin system: Function and role of curing agents [J]. *Carbon Letters*, 2024, 34(1): 477-494.
- [14] MI Y, ZHOU W, LI Q, ZHANG D, ZHANG R, MA G, SU Z. Detailed exploration of structure formation of an epoxy-based monolith with three-dimensional bicontinuous structure [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(68): 55419-55427.
- [15] TUCKER S J, FU B, KAR S, HEINZ S, WIGGINS J S. Ambient cure POSS-epoxy matrices for marine composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(10): 1441-1446.
- [16] MORA A S, TAYOUO R, BOUTEVIN B, DAVID G, CAILLOL S. A perspective approach on the amine reactivity and the hydrogen bonds effect on epoxy-amine systems [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 123: 109460.
- [17] LIU T, CHEN Z, MA Y, REN Y, TAN J, CHENG Z, ZHU X. Preparation and properties of epoxy adhesives with fast curing at room temperature and low-temperature resistance [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(20): 22186-22195.
- [18] KEZHEN Y, JUNYI S, KAIXIN S, MIN W, GOUKAI L, ZHE H. Effects of the chemical structure of curing agents on rheological properties and microstructure of wet emulsified asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 347: 128531.
- [19] ZHANG J, ZHOU T, WEN L, ZHANG A. Fabricating metallic circuit patterns on polymer substrates through laser and selective metallization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(49): 33999-34007.
- [20] WANG Y, HONG Y, ZHOU G, HE W, GAO Z, WANG S, WANG C, CHEN Y, WENG Z, WANG Y. Compatible Ag⁺ complex-assisted ultrafine copper pattern deposition on poly(ethylene terephthalate) film with micro inkjet printing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(47): 44811-44819.
- [21] WANG F, ALTSCUH P, RATKE L, ZHANG H, SELZER M, NESTLER B. Progress report on phase separation in polymer solutions [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(26): 1806733.
- [22] HANNA E G, YOUNES K, AMINE S, ROUFAYEL R. Exploring gel-point identification in epoxy resin using rheology and unsupervised learning [J]. *Gels*, 2023, 9(10): 828.
- [23] SURENDRAN A, JOY J, PARAMESWARANPILLAI J, ANAS S, THOMAS S. An overview of viscoelastic phase separation in epoxy based blends [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(14): 3363-3377.
- [24] 王子币, 刘子璐, 韩祥, 王天雨, 刘栋, 陈飞. 双连续相增韧离子凝胶的制备及水下黏附性能 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(4): 322-331.
- WANG Z B, LIU Z L, HAN X, WANG T Y, LIU D, CHEN F. Preparation and underwater adhesion properties of bi-continuous phases-toughened Ionogel [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(4): 322-331.
- [25] VIDIL T, TOURNILHAC F, MUSSO S, ROBISSON A, LEIBLER L. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 62: 126-179.
- [26] SHUNDO A, YAMAMOTO S, TANAKA K. Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications [J]. *JACS Au*, 2022, 2(7): 1522-1542.

(责任编辑: 王吉晶)