

多壁碳纳米管对环氧树脂/聚醚酰亚胺体系相分离的影响*

张 晶 谢续明**

(清华大学化工系高分子研究所 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 通过溶液混合的方法制备了环氧树脂/聚醚酰亚胺(PEI)/多壁碳纳米管(MWCNTs)三元复合物,并使用扫描电镜(SEM)、原位红外分析(FTIR)、流变测试和非等温 DSC 等手段研究了 MWCNTs 的存在对体系相分离形貌和固化反应的影响. 扫描电镜的结果显示,在固化后的样品中 MWCNTs 较均匀地分散在两相中. 150℃下固化,不含 MWCNTs 和 MWCNTs 含量为 0.75 pbw 的体系相分离形貌呈海岛状结构,而进一步增大 MWCNTs 含量后相分离形貌呈双连续结构,且相区尺寸随 MWCNTs 含量的增加而减小. 120℃下固化,不含 MWCNTs 和 MWCNTs 含量为 0.75 pbw 的体系相分离形貌呈双连续结构,而进一步增大 MWCNTs 含量后,体系相分离形貌呈相反转结构. FTIR 和 DSC 的测试结果表明,MWCNTs 表面的羟基对环氧树脂的固化反应起到催化作用,使得固化反应速度加快,反应活化能降低. 而流变测试的结果表明,随着 MWCNTs 含量增加,一方面交叉跨越多个相区的碳纳米管使得体系黏度增大,对相分离起到了一定的抑制作用;另一方面使得体系凝胶化时间提前,导致体系相分离形貌被固定在相分离的较早阶段,起到有效调控相分离形貌的作用.

关键词 MWCNTs, 聚醚酰亚胺, 环氧树脂, 相分离

环氧树脂是一类具有广泛应用的热固性树脂^[1]. 由于具有良好的加工成型性,且固化物具有优异的粘结性、耐磨性和化学稳定性,环氧树脂作为胶黏剂、涂料、电子封装材料等已在机械、电子、建筑、航空航天等领域发挥重要作用. 但由于环氧树脂在固化过程中会产生高度交联,导致体系脆性大,冲击强度低,会在很大程度上限制其应用,因此对环氧树脂进行增韧改性十分必要^[2~4].

将橡胶作为改性组分添加到环氧树脂中通常可以明显提高材料的韧性,但由于橡胶本身玻璃化转变温度低,用它增韧的同时会大幅降低材料的热稳定性,无法达到理想的改性效果^[5,6]. 因此近年来研究者将更多的注意力转向了用具有高热稳定性和机械性能的热塑性工程塑料来增韧环氧树脂的工作上,以期达到在不牺牲其他性能的前提下增韧环氧树脂的效果^[7]. 常用的该类树脂包括聚醚砜(PES)^[8~10]、聚醚酰亚胺(PEI)^[11~14]、聚酰亚胺(PI)^[15~17]、聚醚酮(PEK)^[18]或它们的混合物^[19,20].

在改性环氧树脂体系中,随着固化反应进行,环氧树脂进行扩链反应,分子量不断增大,与改性组分的相容性下降,将引起反应诱导相分离的发

生^[21,22]. 由于材料的最终使用性能是与其相分离形貌密切相关的,因此如何调控改性环氧树脂体系中相分离的过程和形貌发展,一直是研究的热点^[9,11,14,23~27]. 很多研究都表明,在热塑性树脂改性环氧树脂体系中通过调控固化反应和相分离速度间的竞争可以有效调控相分离的形貌,因此在该类体系中引入可以影响二者竞争关系的第三组分是形貌调控的一种新尝试^[28~30].

另一方面,碳纳米管由于具有优异的力学、化学及热学性能,而被认为是极好的增强纤维^[31~35]. 将碳纳米管与环氧树脂复合,可使机体的强度得到明显提高^[36~39]. 而经过氧化处理的碳纳米管表面带有大量官能团,这些官能团若能影响环氧树脂的固化反应,那么向热塑性树脂改性环氧树脂体系中引入碳纳米管就能同时实现强度提高和形貌调控的效果.

因此,本文使用表面带有羟基的羧化多壁碳纳米管(MWCNTs),通过溶液混合的方式制备了环氧树脂/聚醚酰亚胺(PEI)/MWCNTs 复合物,并研究了碳纳米管的引入对体系相分离形貌和固化反应的影响.

* 2011-05-16 收稿,2011-05-27 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11084

1 实验部分

1.1 原料

环氧树脂 E-51 为无锡树脂厂产品,环氧当量为 196;固化剂 4,4'-二氨基二苯基砒 (DDS) 为上海三爱思试剂有限公司产品,分子量 248.3,纯度高于 99%;聚醚酰亚胺 (PEI) 由 GE 公司提供,产品牌号为 Ultem 1010;多壁碳纳米管 (MWCNTs) 由中科院成都有机化学有限公司提供,外径 20 ~ 30 nm,长度 10 ~ 30 μm ,表面羟基含量 1.76

wt%.

1.2 样品制备

将聚醚酰亚胺 (PEI) 溶解于氯仿中,配成 PEI 溶液待用.称取一定量的多壁碳纳米管放入 100 mL 圆底烧瓶中,加入 50 mL 氯仿,超声分散 4 h 后,与 PEI 溶液混合,继续超声分散 4 h.再向该溶液中加入一定量的环氧树脂和等当量的固化剂 DDS,搅拌均匀后减压蒸馏除去溶剂,转入普通烘箱中进行升温固化.实验中样品的配比如表 1 所示.

Table 1 Formulation of samples

Sample	ER (pbw [*])	PEI (pbw [*])	MWCNTs (pbw)	DDS (pbw)
ER/PEI/MWCNTs (100:30:0)	100	30	0	31.6
ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75)	100	30	0.75	31.6
ER/PEI/MWCNTs (100:30:1.5)	100	30	1.5	31.6
ER/PEI/MWCNTs (100:30:2.25)	100	30	2.25	31.6

* pbw: parts by weight

1.3 测试方法

1.3.1 SEM

将 MWCNTs 的氯仿分散液滴于硅基板表面,干燥后直接用 JSM 7401F 扫描电镜观察 MWCNTs 的分散情况.

固化后的环氧树脂/PEI/MWCNTs 样品在液氮中冷冻 30 min 后进行脆断,将断面样品干燥后真空喷金,用 JSM 7401F 扫描电镜观察断面形貌.

需要刻蚀的环氧树脂/PEI/MWCNTs 样品,先在液氮中冷冻 30 min 后进行脆断,然后将断面浸没于三氯甲烷中刻蚀掉其中的 PEI 富集相,再将其干燥后真空喷金,用 FEI QUANTA 200 扫描电镜观察断面形貌.

1.3.2 FTIR

将未固化的样品均匀涂抹在 KBr 单晶片上,在 Spectrum GX (Perkin Elmer, USA) 红外仪上进行原位等温谱图测试.测试温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,谱图范围在 4000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16 次.

1.3.3 DSC

实验所用的差示扫描量热仪为日本 Shimadzu 公司的 DSC-60,以钢为标准样品对仪器温度和热量进行校正.用铝坩埚称取 3 ~ 5 mg 样品,在氮气保护下 (30 mL/min),分别以 5, 10, 20, 30 K/min 的升温速率进行测试.

1.3.4 流变测试

等温固化过程中环氧树脂改性体系的黏度变

化用 Anton Paar Physica MCR301 流变仪测量.将未固化的样品置于两块直径为 25 mm 的平行铝板间,然后调整上下板距离为 0.5 mm.在设定温度下开始测试,形变为 0.2%.

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 的分散

为制备环氧树脂 (ER)/聚醚酰亚胺 (PEI)/MWCNTs 复合物,首先将多壁碳纳米管置于氯仿中进行超声分散,分散效果如图 1 所示.碳纳米管严重的团聚现象已经不存在,碳管显示良好的分散.但由于所使用的碳纳米管较长,分散后的碳管间仍有少量缠结存在.经过溶液混合,可将 ER 及固化剂、PEI 和 MWCNTs 均匀复合.图 2 为 120 $^{\circ}\text{C}$ 下固化后的 ER/PEI/MWCNTs (100:30:2.25) 混合物的断面形貌,图中箭头所指处即为多壁碳纳米管.由于碳管的长度远超过相分离的相区尺寸,

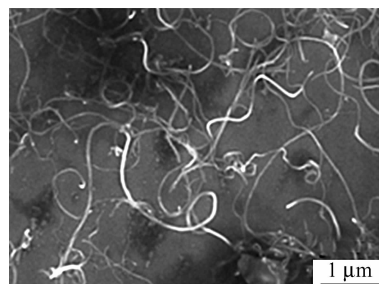


Fig. 1 SEM image of the MWCNTs dispersed by ultrasonic in chloroform

因此不会集中于某一个富集相中,而是交叉跨越多个相分离区域,均匀分散于体系的两个富集相中。

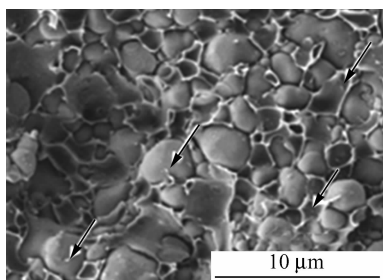


Fig. 2 Dispersion of the MWCNTs in ER/PEI/MWCNTs(100:30:2.25) composite

2.2 MWCNTs 对体系相分离形貌的影响

为了研究 MWCNTs 的存在对 PEI 改性环氧树脂体系相分离形貌的影响,我们选取了不同 MWCNTs 含量的样品分别在 120℃ 和 150℃ 下进行固化,并通过电镜观察了断面形貌,其中 PEI 富集相已被三氯甲烷刻蚀掉。图 3 为不同碳纳米管含量的样品在 150℃ 下固化后的形貌。当体系中含碳纳米管时,断面相结构如图 3(a)所示,环氧树脂富集相以连续相的形式存在,而 PEI 富集相以形状不规则的分散相的形式存在于其中。当少量 MWCNTs 被引入该复合体系,相形貌如图 3(b)所示,PEI 富集相仍然以分散相的形式存在于环氧树脂富集相中,且体系中存在二次相分离现象^[40],即环氧树脂富集相中有球粒状的 PEI 二

次富集相析出,而 PEI 富集相中有球粒状的环氧二次富集相析出。对于这种二次相分离现象,Tang 等^[41]研究认为,这是由于相分离时界面流动引起环氧富集相的相间尺寸快速增长,而同时热塑性树脂的黏弹性效应阻碍环氧树脂组分的扩散,造成区域浓度偏离平衡状态而引起的。进一步加大体系中 MWCNTs 的含量(图 3(c)),相形貌呈现出双连续形貌,即环氧树脂富集相和 PEI 富集相均成为连续相,且两相中仍然存在二次相分离现象。如果继续增加 MWCNTs 的含量,相结构如图 3(d)所示为双连续结构,且与图 3(c)相比,随着体系中 MWCNTs 含量的进一步增加,可以观察到双连续相区尺寸逐渐减小的现象。

图 4 为不同碳纳米管含量的样品在 120℃ 下固化后的形貌。在该固化温度下,当体系中含碳纳米管时(图 4(a)),断面形貌即为双连续形貌。当加入少量 MWCNTs 后(图 4(b)),相形貌仍然为双连续,但与不含 MWCNTs 的体系相比,相区尺寸略有减小。而当 MWCNTs 含量继续增加,可以观察到相形貌呈现出相反转形貌(图 4(c)),即 PEI 富集相成为连续相(已被三氯甲烷刻蚀掉)而环氧树脂富集相成为球状的分散相。此时,环氧树脂分散相的粒径约为 4 μm。进一步提高碳纳米管含量至 2.25 pbw,相反转结构中环氧分散相的粒径将减小至 2 μm 左右,如图 4(d)所示。

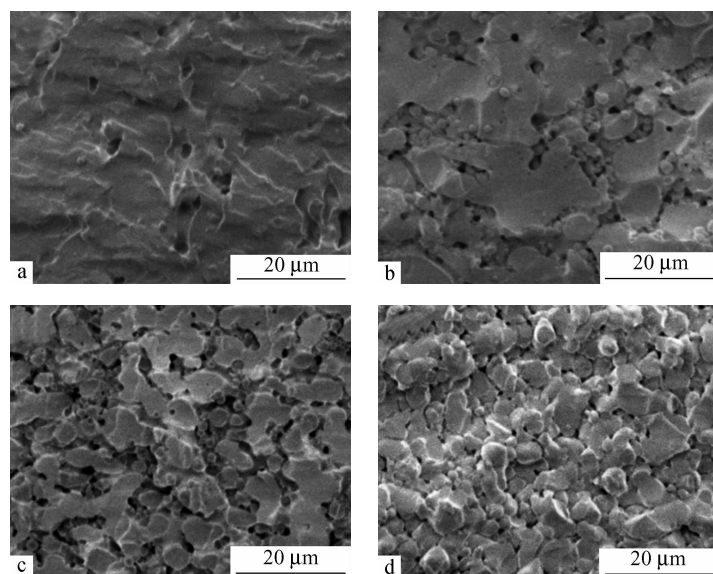


Fig. 3 SEM images of the fractured surface of composites cured at 150℃: (a) ER/PEI/MWCNTs (100:30:0), (b) ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75), (c) ER/PEI/MWCNTs (100:30:1.5) and (d) ER/PEI/MWCNTs (100:30:2.25)

The PEI rich phase was etched by chloroform.

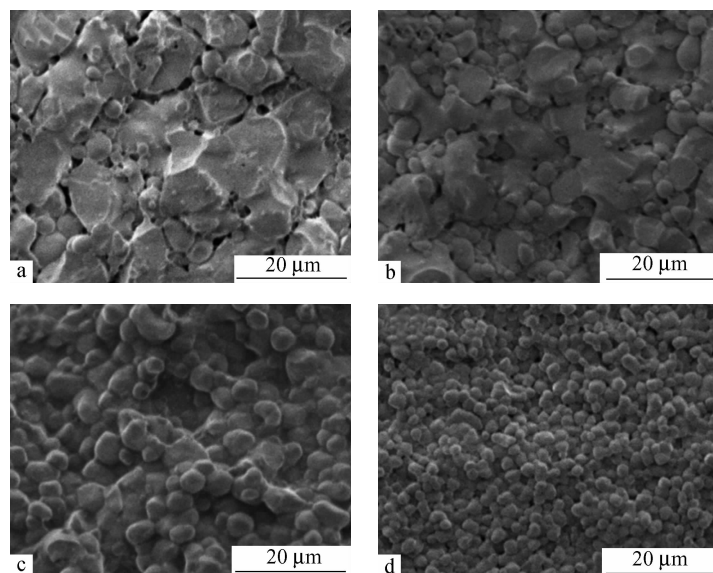


Fig. 4 SEM images of the fractured surface of composites cured at 120°C: (a) ER/PEI/MWCNTs (100:30:0), (b) ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75), (c) ER/PEI/MWCNTs (100:30:1.5) and (d) ER/PEI/MWCNTs (100:30:2.25)

The PEI rich phase was etched by chloroform.

图3和图4的结果表明,随着环氧树脂/PEI体系中MWCNTs含量的增加,150°C下固化的样品相形貌从海岛状相结构向双连续相结构转变,而120°C下固化的样品由双连续相结构向相反转结构转变.至此,我们通过控制环氧树脂/PEI体系中MWCNTs的含量在较窄的固化温度范围内实现了在海岛状、双连续和相反转3种形貌间的转化.因此,在该体系中引入MWCNTs是一种有效的调控相形貌的手段.

2.3 MWCNTs对体系固化反应速率的影响

图5为ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75)复合物在150°C下固化不同时间后的红外谱图.通过这样的原位红外谱图可观察并计算不同MWCNTs含量体系的固化反应速率.其中1148 cm^{-1} 处为固化剂DDS中硫氧键的吸收峰,作为内标峰;916 cm^{-1} 处为环氧基团的吸收峰,通过该峰的峰面积间的比值可以计算环氧基团的转化率.不同MWCNTs含量的样品在150°C下固化的转化率如图6所示,随着MWCNTs含量的增加,体系固化反应的速率逐渐提高.考虑到在环氧树脂固化反应中羟基是起催化作用的,而实验中所使用的MWCNTs表面含有大量的羟基,我们推测可能正是由于MWCNTs上的羟基对固化反应起到了催化作用从而加快了反应速率.而固化反应速度加快将使体系的凝胶化提前发生,相分离发展的过程受到抑制,相分离的形貌将被固定在相分离

的较早阶段.因此MWCNTs的引入将引起如图3、图4所示的形貌改变.

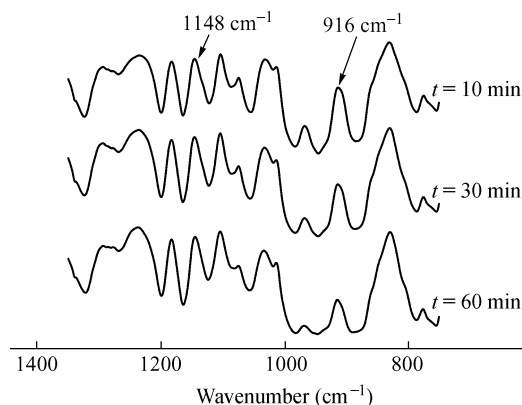


Fig. 5 FTIR spectra of ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75) composite cured at 150°C for 10, 30 and 60 min

2.4 MWCNTs对体系固化反应动力学的影响

为了验证MWCNTs表面羟基对固化反应起到催化作用的猜测,我们通过DSC测试了不同MWCNTs含量的复合物体系在不同升温速率下放热峰的峰值温度,如图7所示.用Kissinger方程、Crane公式以及Arrhenius方程,对上述固化过程进行动力学分析,可以拟合计算出的不同MWCNTs含量的复合物体系的固化反应活化能 E_a 、反应级数 n 和在150°C下固化的反应速率常数 k ,结果见表2.由此可见,随着体系中MWCNTs

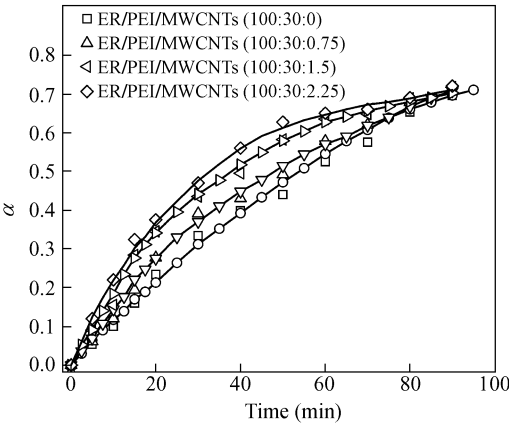


Fig. 6 Degree of conversion versus cure time of ER/PEI/MWCNTs (100:30:0), ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75), ER/PEI/MWCNTs (100:30:1.5) and ER/PEI/MWCNTs (100:30:2.25) composites cured at 150℃

含量提高,固化反应活化能降低,反应速率常数略有增大,体系的固化反应级数相差不大.由于树脂体系固化反应活化能的大小直接反映了固化反应的难易程度,因此反应活化能随 MWCNTs 含量升

高而降低的现象以及反应速率常数随 MWCNTs 含量升高而略有上升的现象也辅证了之前关于 MWCNTs 表面羟基起到催化作用的推测.而固化反应级数几乎没有变化表明碳纳米管的加入没有改变环氧树脂的固化反应机理,而只是加快了环氧树脂的固化过程.

Table 2 Kinetic parameters of the curing reaction for the composites obtained from the DSC measurement

Sample	E_a (kJ/mol)	n	k (s ⁻¹)
ER/PEI/MWCNTs (100:30:)	64.9	0.882	1.33×10^{-2}
ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75)	61.2	0.875	1.41×10^{-2}
ER/PEI/MWCNTs (100:30:1.5)	59.6	0.874	1.43×10^{-2}
ER/PEI/MWCNTs (100:30:2.25)	59.0	0.872	1.47×10^{-2}

* k is the rate constant of curing reaction.

2.5 MWCNTs 对体系流变行为的影响

图 8 为不同 MWCNTs 含量的复合物在 120℃ 下固化时流变仪所测得的黏度变化曲线.当时间为 0 时,可以观察到随着复合物中跨越多个相区的 MWCNTs 含量的增加,体系初始黏度也逐渐增

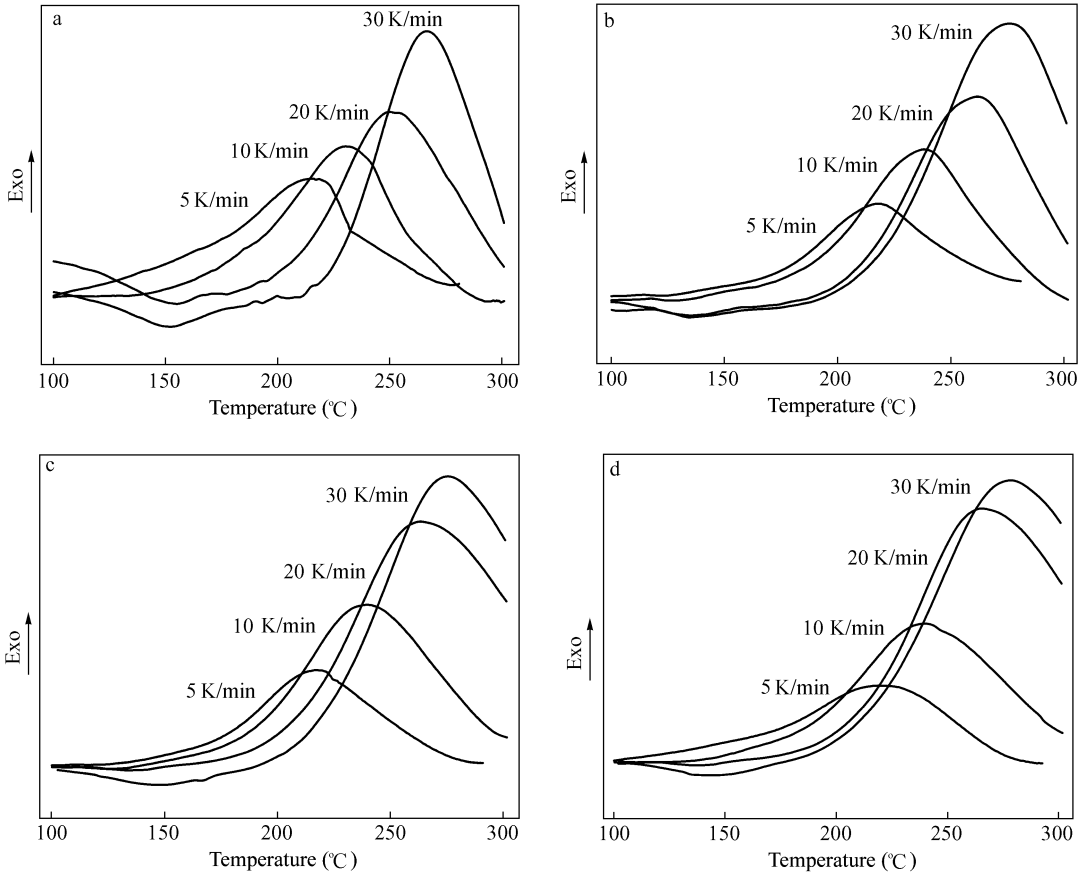


Fig. 7 Dynamic DSC curves of (a) ER/PEI/MWCNTs (100:30:0), (b) ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75), (c) ER/PEI/MWCNTs (100:30:1.5) and (d) ER/PEI/MWCNTs (100:30:2.25) composites at a heating rate of 5, 10, 20 and 30 K/min

大;这将对体系的相分离产生一定的抑制作用.而随着固化反应的进行,以图中 ER/PEI/MWCNTs (100:30:0) 体系的黏度曲线为例:开始固化后,体系黏度随环氧树脂分子量的增加而增大;但在固化开始约 120 min, PEI 富集相会先形成连续相包裹在环氧树脂富集相周围,此时由于黏度较高的 PEI 富集相成为了连续相,体系黏度将发生急剧的上升;再继续固化,环氧树脂分子将不断从 PEI 富集相中向外扩散,使黏度继续增大;直到 210 min 左右凝胶化发生时,体系黏度急剧升高至无限大,环氧树脂分子的扩散受到抑制,相分离结构被固定下来.因此从流变曲线上的拐点可以判断出相分离开始的时间 t_{ps} 和凝胶化发生的时间 t_{gel} . 不同 MWCNTs 含量的体系在不同温度下的 t_{ps} 和 t_{gel} 结果如图 9 所示. 随着 MWCNTs 含量的逐步提高, t_{ps} 和 t_{gel} 都呈缩短的趋势,证明 MWCNTs 的加入加快了反应的速度,使得体系的凝胶化提前发生,这与红外测试的结果一致.

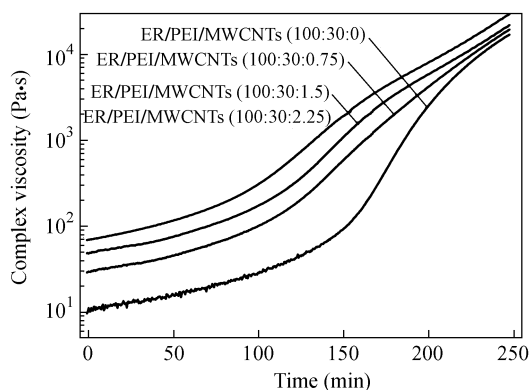


Fig. 8 Complex viscosity of the ER/PEI/MWCNTs (100:30:0), ER/PEI/MWCNTs (100:30:0.75), ER/PEI/MWCNTs (100:30:1.5) and ER/PEI/MWCNTs (100:30:2.25) composites cured at 120°C

2.6 MWCNTs 对体系固化热力学的影响

图 10 为复合物体系在固化过程中相图变化的示意图,其中实线表示不含多壁碳纳米管的复合物体系,虚线表示含有碳纳米管的复合物体系, O 点表示初始 PEI 含量. 当固化反应开始后,环氧树脂发生扩链反应,分子量增大,体系中两相间相容性下降,开始出现相分离. 对于不含 MWCNTs 的体系,经过时间 t_1 , 体系临界共溶温度为 T_{crit} , PEI 富集相中 PEI 含量为 Φ_A . 对于含有 MWCNTs 的体系,由于碳纳米管对固化反应的催化作用,反应速率比不含 MWCNTs 的体系快,经过相同时间 t_1 后,体系临界共溶温度 $T'_{crit} > T_{crit}$, 如图 10 中所

示;且由于较快的反应速率导致体系黏度增大速度较快,抑制了环氧树脂分子的扩散运动,使得此时 PEI 富集相中 PEI 的含量 $\Phi'_A < \Phi_A$. 反应继续进行至 t_2 , 含有 MWCNTs 的体系继续以较快的速度进行固化反应, T'_{crit} 仍然高于 T_{crit} , 且 $\Phi'_B < \Phi_B$.

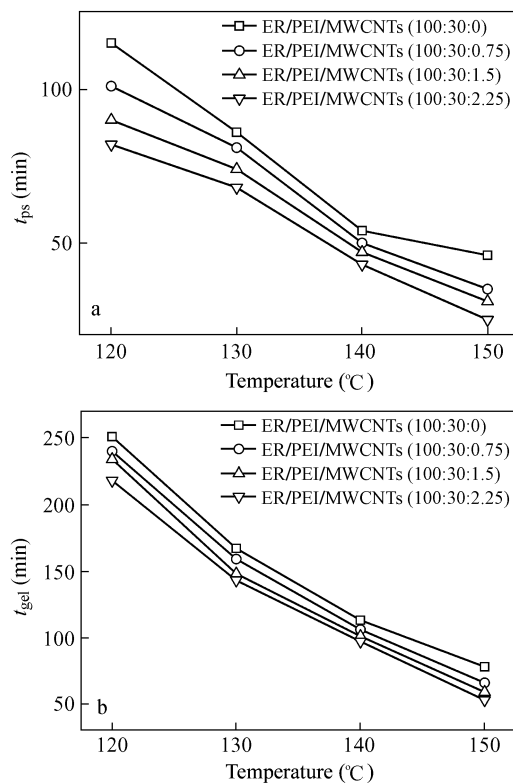


Fig. 9 t_{ps} and t_{gel} obtained by rheological test for ER/PEI/MWCNTs composites cured at 120°C, 130°C, 140°C and 150°C

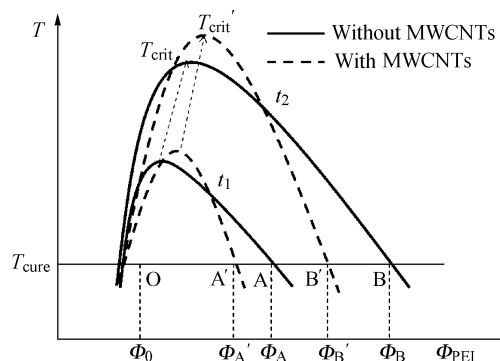


Fig. 10 Schematic description of the shift of phase diagram in the systems with and without MWCNTs during curing reaction

当固化反应进行至体系凝胶化转变点时,含有 MWCNTs 的体系由于受到较快增长的体系黏度的影响,环氧树脂分子扩散的阻力较大,相分离

被抑制,这在形貌方面将表现为相分离结构在凝胶化时被固定在相分离的较早阶段.这与通过电镜观察到的体系形貌随 MWCNTs 含量的增加而变化的规律是一致的.

3 结论

通过溶液混合的方法制备了环氧树脂/PEI/MWCNTs 三元复合物. 150℃ 下固化,不含 MWCNTs 和 MWCNTs 含量为 0.75 pbw 的环氧树脂/PEI(100/30)体系相分离形貌呈海岛状结构,而进一步增大 MWCNTs 含量后相分离形貌呈双连续结构,且相区尺寸随 MWCNTs 含量的增加而

减小. 120℃ 下固化,不含 MWCNTs 和 MWCNTs 含量为 0.75 pbw 的体系相分离形貌呈双连续结构,而进一步增大 MWCNTs 含量后,体系相分离形貌呈相反转结构. 红外、DSC 和流变的结果证实,表面含有羟基的 MWCNTs 对环氧树脂的固化反应起到催化作用,使得固化反应速度加快,反应活化能降低,体系凝胶化时间提前,导致体系相分离形貌被固定在相分离的较早阶段;另一方面,交叉跨越多个相区的碳纳米管使得体系黏度增大,对相分离的抑制起到了一定作用;上述两方面共同起到有效调控相分离形貌的作用.

REFERENCES

- 1 Ellis B, ed. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. London: Blackie Academic and Professional, 1993. 1 ~ 4
- 2 Frigione M E, Mascia L, Acierno D. Eur Polym J, 1995, 31(11): 1021 ~ 1029
- 3 Lijima T, Suzuki N, Fukuda W, Tomoi M. Eur Polym J, 1995, 31(8): 775 ~ 783
- 4 Xue Shukai(薛书凯), Zhang Wei(张炜), Hou Weiguo(侯卫国). Thermosetting Resin(热固性树脂), 2005, 20(5): 36 ~ 40
- 5 Yamanaka K, Inoue T. J Mater Sci, 1990, 25(1): 241 ~ 245
- 6 Kim S C, Ko M B, Jo W H. Polymer, 1995, 36(11): 2189 ~ 2195
- 7 Liu Xiaoyun(刘小云), Yu Yingfeng(余英丰), Gan Wenjun(甘文君), Tang Xiaolin(唐晓林), Li Shanjun(李善君). Materials Reviews(材料导报), 2007, 21(4): 34 ~ 41
- 8 MacKinnon A J, Jenkins S D, McGrail P T, Pethrick R A. Macromolecules, 1992, 25(13): 3492 ~ 3499
- 9 Kim B S, Chiba T, Inoue T. Polymer, 1995, 36(1): 43 ~ 47
- 10 Kim B S, Chiba T, Inoue T. Polymer, 1995, 36(1): 67 ~ 71
- 11 Girard-Reydet E, Vicard V, Pascault J P, Sautereau H. J Appl Polym Sci, 1997, 65(12): 2433 ~ 2445
- 12 Bonnet A, Pascault J P, Sautereau H, Camberlin Y. Macromolecules, 1999, 32(25): 8524 ~ 8530
- 13 Bonnet A, Pascault J P, Sautereau H, Taha M, Camberlin Y. Macromolecules, 1999, 32(25): 8517 ~ 8523
- 14 Gan W J, Yu Y F, Wang M H, Tao Q S, Li S J. Macromol Rapid Commun, 2003, 24(16): 952 ~ 956
- 15 Kimoto M, Mizutani K. J Mater Sci, 1997, 32(9): 2479 ~ 2483
- 16 Chen F H, Sun T C, Hong S, Meng K, Han C C. Macromolecules, 2008, 41(20): 7469 ~ 7477
- 17 Chen F H, Wang X, Zhao X J, Liu J G, Yang S Y, Han C C. Macromol Rapid Commun, 2008, 29(1): 74 ~ 79
- 18 Zhang X, Yi X, Xu Y. J Appl Polym Sci, 2008, 109(4): 2195 ~ 2206
- 19 Giannotti M I, Foresti M L, Mondragon I, Galante M J, Oyanguren P A. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42(21): 3953 ~ 3963
- 20 Giannotti M I, Mondragon I, Galante M J, Oyanguren P A. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42(21): 3964 ~ 3975
- 21 Inoue T. Prog Polym Sci, 1995, 20(1): 119 ~ 153
- 22 Williams R, Rozenberg B, Pascault J P. Polym Anal Polym Phys, 1997, 128: 95 ~ 156
- 23 Sun Jianing(孙佳宁), Xie Xuming(谢续明). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1998, 19(11): 1857 ~ 1860
- 24 Sun jianing(孙佳宁), Xie xuming(谢续明), Huang Pengcheng(黄鹏程). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1998, 12(3): 272 ~ 276
- 25 Xie xuming(谢续明), Sun jianing(孙佳宁). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1998, 12(6): 615 ~ 618
- 26 Yang hui(杨卉), Xie xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (2): 215 ~ 218
- 27 Xie X, Yang H. Materials & Design, 2001, 22(1): 7 ~ 9
- 28 Peng M, Li H B, Wu L J, Chen Y, Zheng Q, Gu W F. Polymer, 2005, 46(18): 7612 ~ 7623
- 29 Peng M, Li D S, Cheng Y, Zheng Q. J Appl Polym Sci, 2007, 104(2): 1205 ~ 1214
- 30 Duan J K, Kim C, Jiang P K, Wang G L. J Appl Polym Sci, 2010, 115(5): 2734 ~ 2746
- 31 Lu J P. Physical Review Letters, 1997, 79(7): 1297
- 32 Sinnott S B, Shenderova O A, White C T, Brenner D W. Carbon, 1998, 36(1-2): 1 ~ 9

- 33 Thostenson E T, Ren Z, Chou T W. *Compos Sci Technol*, 2001, 61(13):1899 ~ 1912
- 34 Breuer O, Sundararaj U. *Polymer Composites*, 2004, 25(6):630 ~ 645
- 35 Yin Hebin(尹贺滨), Bao Hada(鲍哈达), Li Jie(李杰), Guo Zhaoxia(郭朝霞), Yu Jian(于建). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (9):1152 ~ 1156
- 36 Ajayan P M, Schadler L S, Giannaris C, Rubio A. *Adv Mater*, 2000, 12(10):750 ~ 753
- 37 Kuang T H, Justin A, Suresh G A. *Nanotechnology*, 2003, 14(7):791 ~ 793
- 38 Penumadu D, Dutta A, Pharr G M, Files B. *J Mater Research*, 2003, 18(8):1849 ~ 1853
- 39 Guan Aizhi(管爱枝), Song Yihu(宋义虎), Tan Yejiang(谭业强), Zheng Qiang(郑强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (2):224 ~ 229
- 40 Oyanguren P A, Galante M J, Andromaque K, Frontini P M, Williams R. *Polymer*, 1999, 40(19):5249 ~ 5255
- 41 Tang X L, Zhang L X, Wang T, Yu Y F, Gan W J, Li S J. *Macro Rapid Commu*, 2004, 25(15):1419 ~ 1424

EFFECTS OF MWCNTs ON PHASE SEPARATION IN EPOXY RESIN/PEI BLENDED SYSTEMS

ZHANG Jing, XIE Xuming

(*Advanced Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Epoxy resin/PEI/MWCNTs composites were prepared by solution blending, and the effects of MWCNTs with hydroxyl group on the phase separation of the systems were investigated by scanning electron microscope (SEM), infra-red spectrum (IR), rheological measurements and differential scanning calorimetry (DSC). The SEM results showed that the MWCNTs were uniformly dispersed in both phases of the composite after curing. The phase separation morphology of epoxy resin/PEI blends without MWCNTs or containing 0.75 pbw MWCNTs showed an island-sea structure, and the blend containing more MWCNTs presented a bicontinuous structure when the blends were cured at 150°C. And when the blends were cured at 120°C, the phase separation morphology of the blends without MWCNTs or containing 0.75 pbw MWCNTs showed a bicontinuous structure and the blend containing more MWCNTs presented a phase inversion structure. The IR and DSC data showed that the rate of curing reaction was accelerated and the activity energy of the curing reaction was decreased by introducing MWCNTs into the system due to the existence of the hydroxyl group on their surface. In addition, the results of rheological measurements revealed the fact that, for one hand, the MWCNTs which crossed both phases increased the viscosity of the system, causing an inhibiting effect on phase separation; for another hand, the gelation time of the composites decreased as the MWCNTs content increased, which indicated that the addition of MWCNTs to the blend restricted the phase separation and morphology evolution in the earlier stage of phase separation, implying that the introduction of MWCNTs with hydroxyl groups into the system was a feasible method to achieve the goal of phase morphology control.

Keywords MWCNTs, PEI, Epoxy resin, Phase separation