

环氧树脂/氧化石墨纳米复合物的等温固化行为研究*

仇士龙¹ 王玉婷¹ 王成双¹ 袁钻如² 黄玉安³ 谢鸿峰^{1**} 程镭时^{1,4}

(¹南京大学化学化工学院 教育部介观化学重点实验室 高分子科学与工程系 南京 210093)

(²南京大学现代分析中心 南京 210093) (³南京工程学院材料工程系 南京 211167)

(⁴华南理工大学材料学院 广州 510640)

摘 要 用示差扫描分析仪(DSC)研究了氧化石墨(GO)对 *N,N,N',N'*-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷环氧树脂(TGDDM)/4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)体系的等温固化反应的影响,用 X 射线光电子能谱仪(XPS)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)研究了 GO 上存在的官能团及其对 TGDDM/DDS 体系固化行为的影响,用热失重分析仪(TGA)研究了天然石墨和 GO 的热力学稳定性. XPS、FTIR 和 TGA 结果表明,GO 上存在的大量羟基、羧基、环氧基等官能团能够影响环氧树脂的固化行为. DSC 研究发现,环氧树脂/氧化石墨纳米复合物的固化反应属于自催化类型,随着 GO 含量的增加,达到最大反应速率的时间不断减小,初始反应速率不断增大,这说明 GO 对环氧树脂的固化反应有促进作用. Kamal 模型计算得到的结果表明,随着 GO 含量的增加自催化反应初期阶段表观活化能 E_1 先减小再增大,而自催化反应结束后表观活化能 E_2 略微减小. 经 Kamal 模型扩散控制函数修正后,整个固化过程中拟合得到的结果与实验数据相当吻合. 以上结果说明,少量的 GO 对 TGDDM/DDS 体系的固化反应起着催化作用.

关键词 氧化石墨, 环氧树脂, 纳米复合物, 固化动力学

环氧树脂具有良好的热力学稳定性、力学性能、电学性能、耐腐蚀性等特点,因此被广泛用于黏合剂、涂料、合成材料等领域. 近年来,由于对材料性能的更高要求,通常用填料比如炭黑、玻璃纤维等填充到环氧树脂中来增强其性能^[1,2]. 目前,纳米填料在聚合物中的应用得到广泛的关注,有研究表明用碳纳米管(CNTs)和纳米碳纤维(CNFs)增强的环氧树脂复合材料能够提高其力学、电学性能和热力学稳定性,但是高昂的价格和在环氧树脂中分散性差的特点,限制了它们的应用前景^[3,4]. 氧化石墨(graphite oxide, GO)是制备氧化石墨烯(graphene oxide)和石墨烯(graphene)的主要原料,因此日益成为国内外新型纳米材料研究的新热点^[5]. 与碳纳米管和纳米碳纤维相比,氧化石墨能够在水中或有机溶剂中形成胶状悬浮液,并且价格更加便宜,有研究表明,在氧化石墨上含有大量羟基、羧基、环氧基等极性基团,其中环氧基团可以使氧化石墨很好地分散在环氧树脂中,因此氧化石墨是理想的环氧树脂填料,有着广阔的应用前景^[6,7]. Yang^[8]等发

现在环氧树脂中填充 0.0375 wt% 氧化石墨时,其压缩断裂强度和韧性分别提高了 48.3% 和 1185.2%. 示差扫描分析仪(DSC)是研究环氧树脂固化反应动力学的重要手段^[9-11],目前,已经有多篇文献研究了碳纳米管、碳纳米纤维、膨胀石墨等填料对环氧树脂固化反应的影响^[12-15],但氧化石墨对环氧树脂固化反应的影响还鲜有报道^[16]. 本文利用 DSC 研究了氧化石墨对 *N,N,N',N'*-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷环氧树脂(TGDDM)/4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)体系固化行为的影响,并且用修正的 Kamal 模型研究了环氧树脂/氧化石墨纳米复合物的等温固化动力学.

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂 TGDDM, AG80, 由上海合成树脂研究所提供,环氧值为 119.8; 固化剂 DDS 由复旦大学石油化工厂提供,分子量 248.31,纯度高于 99%; 天然鳞片石墨由青岛古宇石墨有限公司提

* 2011-01-30 收稿,2011-03-18 修稿;中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 1106020514)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

hfxie@nju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11028

供,粒径为 80 目(250 μm).

1.2 样品制备

实验中所用的氧化石墨采用 Hummers^[17]法制备,得到的氧化石墨过滤后将其在 60℃ 的真空烘箱中烘干 1 周.将得到的产品溶于乙醇,并超声使之完全分散,然后将其倒入环氧树脂中搅拌后超声 2 h,使氧化石墨充分分散.将乙醇室温挥发后,在 60℃ 的真空烘箱中烘干 12 h,以确保乙醇完全挥发.最后在 120℃ 的油浴中,加入环氧基团和活性氢摩尔比为 1:1 的 DDS,搅拌均匀,将约 10 mg 的样品置于 DSC 铝坩埚后,存放于冰箱中冷冻备用.氧化石墨在 TGDDM/DDS 体系中的含量分别为 0 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 5 wt%.

1.3 差示扫描分析仪(DSC)

样品等温固化反应测试用的是美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 型 DSC,所有样品在实验过程中都在氩气保护下(20 mL/min)进行,以钢作仪器校正.氧化石墨的非等温实验以 20 K/min 的升温速率从 50℃ 升温到 300℃,等温固化实验分别在 180℃, 190℃, 200℃, 210℃, 220℃ 下进行,直到基线平稳时,认为固化反应结束,等温固化反应完成后,迅速降温到 50℃,然后以 10 K/min 的升温速率升到 300℃,来计算剩余的反应固化热.

1.4 热失重分析仪(TGA)

石墨和氧化石墨的热失重实验是在 Perkin Elmer Pyris 1 型热失重分析仪上进行的,所有样品测试过程中均在氮气(40 mL/min)保护中进行.测试温度范围从 20℃ 到 700℃,升温速率为 20 K/min.

1.5 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)

氧化石墨、未固化的环氧树脂、固化剂、环氧树脂及其氧化石墨纳米复合物固化后的红外光谱实验用 Nicolet Avartar 360 型红外光谱仪进行测试,扫描范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率是 4 cm^{-1} .

1.6 X 射线光电子能谱仪(XPS)

氧化石墨的 X 射线光电子能谱实验使用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪测试,试验中使用 AlK α 光源(1486.6 eV),能量分辨率 20 eV.

2 结果与讨论

2.1 X 射线光电子能谱

氧化石墨的氧化程度使用 XPS 进行了测试,结果表明氧化石墨中氧含量达到 29.89%, C/O

原子的含量比为 2.3,图 1 为氧化石墨的 C1s 光电子能谱图,从图上可以看出由于氧化石墨上含有大量的氧化基团,其谱带比较复杂,经拟合后可以分为 3 个峰,其峰尖的位置分别位于 284.5, 286.6 和 288.5 eV 处,分别代表 $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}-\text{O}$ 和 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (来自于 $-\text{C}-\text{OH}$ 和 O) 和 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 基^[18].

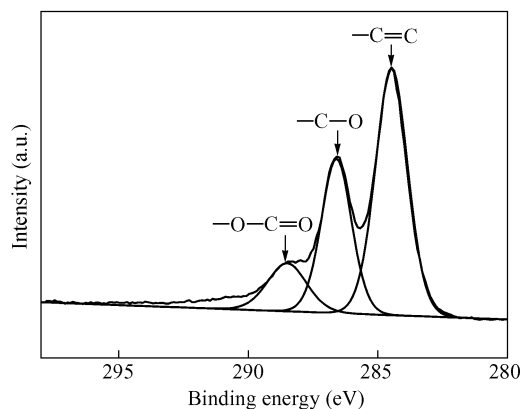


Fig. 1 C1s XPS spectrum for GO

2.2 红外光谱

图 2 为氧化石墨、未固化的环氧树脂、固化剂、环氧树脂及其氧化石墨纳米复合物固化后的红外光谱图.结合 XPS 和 FTIR 结果可知,在氧化石墨上含有大量的 $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{O}$ (来自于 $\text{C}-\text{OH}$ 和 O) 等氧化基团,其它文献也报道了类似的结果^[7, 19];随着环氧树脂的固化,其特征性的环氧基团峰(1258、905、834 cm^{-1})消失,而 $-\text{OH}$ 峰显著增强,并且出现了 SO_2 峰和 $\text{Ar}-\text{S}$ 峰,这来自于固化剂 DDS.至于未固化的环氧树脂上带有微弱 $-\text{OH}$ 峰是由于其在存放过程中的自固化作用引起的(如表 1 所示).

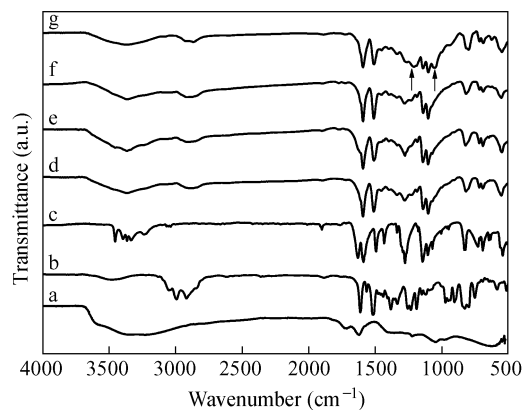


Fig. 2 FTIR spectra for (a) GO; (b) pure TGDDM; (c) DDS; (d) cured neat epoxy; (e) cured 1 wt% epoxy/GO; (f) cured 2 wt% epoxy/GO; (g) cured 5 wt% epoxy/GO

从图 2 还可以看出, GO 在 1053 cm^{-1} 处有一 C—O (来自于 C—OH 和 Δ) 伸缩振动峰, 对于环氧树脂/氧化石墨纳米复合物的固化物体系, GO 含量为 0 wt%、1 wt%、2 wt% 的样品在此位置附近的特征峰不明显, 而 GO 含量为 5 wt% 的样品在此位置附近的特征峰则比较强, 这是加入的 GO 所引起的. 此外, GO 在 1226 cm^{-1} 处有一 C—O (来自于 C—OH) 伸缩振动峰, 纯环氧树脂固化物在 1280 、 1225 、 1182 cm^{-1} 处有特征峰, 在环氧树脂中加入 GO 参与固化后, 3 个特征峰的相对强度有所变化. 从图上可以看出, 随着 GO 含量的不断增加, 1225 、 1182 cm^{-1} 附近的两峰的相对强度不断增强, 当 GO 含量达到 5 wt% 时, 两个峰合二

为一, 其强度也开始超过 1280 cm^{-1} 附近的特征峰. 这是因为 GO 上的 C—OH 基团参与了固化反应, 生成了 C—O—C 基团, 其吸收峰的位置在 1200 cm^{-1} 左右, 和原来的两个峰叠加, 使峰的强度增强.

以上结果说明, 在环氧树脂中加入 GO 参与固化反应, GO 含量较低时, 其固化物的红外光谱图变化不明显, 当 GO 含量达到 5 wt% 时, 谱图产生了显著变化. 结果表明, 由于—OH, —C=O, —C—O 等氧化基团的作用, GO 很好地参与了 TGDDM/DDS 体系的固化反应, 对固化反应产生了影响.

Table 1 Main peak frequencies and tentative assignments for FTIR spectra of GO, TGDDM before curing and TGDDM/DDS system after curing

GO		TGDDM		TGDDM/DDS system	
Peak position (cm^{-1})	Tentative assignment	Peak position (cm^{-1})	Tentative assignment	Peak position (cm^{-1})	Tentative assignment
3428	$\nu^s(\text{OH})$	3048	$\nu(\text{OH})$	3364	$\nu(\text{OH})$
1733	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1258 } 905 } 834 }	$\nu(\Delta)$	1280	$\nu(\text{SO}_2)$
1226 } 1053 }	$\nu(\text{C}-\text{O})$			1225 } 1182 }	$\nu(\text{Ar}-\text{C}-\text{Ar})$
				1102	$\nu(\text{Ar}-\text{S})$

2.3 热稳定性

图 3 是石墨和氧化石墨的 TGA 曲线以及氧化石墨的非等温 DSC 曲线, 从图 3(b) 可以看出, 氧化石墨在 100°C 左右开始放热, 直至 250°C 左右放热结束, 结合之前的讨论, 该放热峰可归结为氧化石墨上的氧化基团分解. 从图 3(a) 可以看出, 加热到 700°C 时, 天然石墨的重量几乎没有变化, 而氧化石墨的失重率达到 51.2%. 对比图 3(a) 和

图 3(b) 的结果可知, 氧化石墨的失重过程分为 3 个阶段: 在 100°C 以下的失重 (约 12%) 来自于氧化石墨表面吸附的水分子; 在 168°C 左右氧化石墨上易分解的氧化基团迅速脱离, 表现为较为陡峭的失重曲线 (约 25%); 在 250°C 之后失重曲线 (约 15%) 逐渐平缓, 氧化石墨上较稳定的氧化基团渐渐脱离.

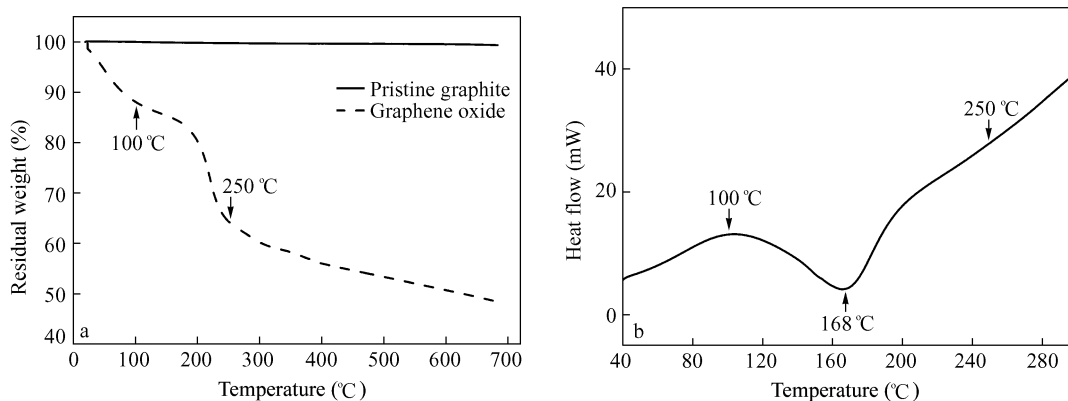


Fig. 3 (a) TGA curves of pristine graphite and graphite oxide and (b) dynamic DSC curve of graphite oxide

综上所述,氧化石墨上含有的一OH, —C=O, —C—O 等氧化基团使得氧化石墨的热稳定性降低^[20]. 填料表面的活性官能团会对环氧树脂的固化行为产生影响,我们以前的研究表明碳纳米管表面带有的参与固化反应的官能团(如羟基),使得固化剂参与反应的官能团多于环氧基团,从而对固化反应产生影响^[3, 13]. 而不含有活性官能团的纳米碳纤维对环氧树脂的固化行为影响却很小^[14]. 与碳纳米管相比,氧化石墨上含有大量的一OH, —C=O, —C—O 等氧化基团,能够参加环氧树脂的固化反应,并且这些活性官能团会在固化的条件下发生分解,放出热量,从而对环氧树脂的固化行为产生影响.

2.4 等温固化动力学

在 DSC 研究固化反应动力学过程中,最基本的假设就是 DSC 所测得的热流(dH/dt)与固化反应速率($d\alpha/dt$)成正比,即:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_i + \Delta H_r} \frac{dH}{dt} \quad (1)$$

式中, α 为固化反应转化率; ΔH_i 和 ΔH_r 分别为等温固化热和二次升温后得到的剩余固化热. 固化反应转化率 α 定义为:

$$\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_i + \Delta H_r} \quad (2)$$

上式中 ΔH_i 为时间 t 时产生的热量,可从 DSC 曲线积分面积得到.

理论上讲,环氧树脂的固化反应动力学可以分为 n 次级和自催化两种类型^[21]. 图 4 为 200℃ 时纯环氧树脂及不同含量的环氧树脂/氧化石墨纳米复合物的固化反应速率和转化率随时间的变化曲线,从图中可以看出纯的环氧树脂以及 GO

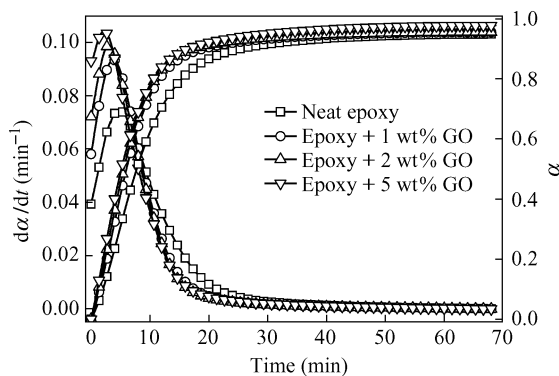


Fig. 4 Curves of reaction rate ($d\alpha/dt$) and conversion of reaction (α) versus time for neat epoxy and epoxy/GO nanocomposites at 200℃

纳米复合物的最大反应速率($d\alpha/dt$)_p 都出现在 $t > 0$ 的位置,由此可知此固化反应为自催化反应类型. 另外,氧化石墨填充到环氧树脂后,相同固化温度下,环氧树脂体系达到最大反应速率的时间(t_p)随着填料含量增加而不断减小(如表 2 所示),初始反应速率和最大反应速率随 GO 含量的增加而不断增大,这说明氧化石墨填充后,对于固化反应初期的反应有一定的促进作用,这和碳纳米管对环氧树脂等温固化反应的影响一致^[3, 13],两者的共同点是所加填料都含有一定量的极性基团,能够参与环氧树脂的固化反应.

Table 2 Values of maximum reaction peak time (t_p) for neat epoxy and epoxy/GO nanocomposites at different temperatures

GO (wt%)	t_p (min)				
	180℃	190℃	200℃	210℃	220℃
0	10.84	6.89	4.83	3.45	2.00
1	8.82	6.13	3.77	2.92	1.92
2	6.98	4.12	3.05	2.11	1.53
5	5.75	3.15	2.21	0.47	0.15

由于 TGDDM/DDS/GO 体系的固化反应属于自催化反应类型,因此采用 Kamal^[22] 模型进行计算,其动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

上式中 m 和 n 为反应级数, $m + n$ 即总反应级数; k_1 和 k_2 是速率常数,它们与温度有关并遵循阿累尼乌斯方程. 公式(3)中常数 k_1 , k_2 , m , n 的计算方法有几种,本实验采用最小平方拟合法^[23, 24]. 拟合所得的结果如表 3 所示. 从表中可以看出,对于纯环氧树脂和不同比例的环氧树脂/氧化石墨纳米复合物,其速率常数 k_1 和 k_2 都随着温度的升高而增大,并且 $k_2 > k_1$; 在相同温度下,随着填料含量的增大,其 k_1 值也不断增大,从公式(3)可知,当 $\alpha = 0$ 时, $d\alpha/dt = k_1$,因此,固化反应的起始反应速率也不断增大.

在环氧树脂自催化反应动力学中,反应常数与表观活化能有关. 根据阿累尼乌斯方程,在不同固化温度下,分别将 $\ln k_1$ 和 $\ln k_2$ 对固化温度的倒数 $1/T$ 作图,就可以得到一条直线,由截距可以求得前置因子 $\ln A$,由斜率求得表观活化能 E_1 和 E_2 ,如图 5 所示.

从图 5 可以看出,纯的环氧树脂及其氧化石墨纳米复合物的 $\ln k_1$ 和 $\ln k_2$ 与 $1/T$ 之间都有着很好的线性关系. 不同固化温度下,表观活化能

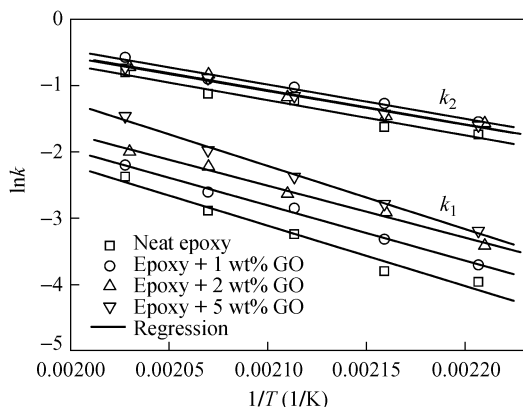
Table 3 Values of k_1 , k_2 , m , n and $m + n$ for neat epoxy and epoxy/GO nanocomposites

GO (wt%)	T (°C)	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	m	n	$m + n$
0	180	0.0191	0.176	1.01	1.92	2.93
	190	0.0225	0.197	1.11	1.72	2.83
	200	0.0393	0.294	0.96	1.61	2.57
	210	0.0558	0.325	0.97	1.65	2.62
	220	0.0931	0.449	0.96	1.68	2.64
1	180	0.0247	0.213	1.19	1.93	3.12
	190	0.0363	0.281	1.12	1.72	2.84
	200	0.0580	0.359	1.04	1.52	2.56
	210	0.0740	0.405	0.94	1.39	2.33
	220	0.1112	0.562	0.96	1.38	2.34
2	180	0.0330	0.208	1.17	1.83	3.00
	190	0.0545	0.232	1.03	1.51	2.54
	200	0.0721	0.308	1.00	1.45	2.45
	210	0.1085	0.435	1.00	1.42	2.42
	220	0.1359	0.485	0.97	1.44	2.41
5	180	0.0413	0.202	1.23	1.72	2.95
	190	0.0618	0.240	1.13	1.70	2.83
	200	0.0930	0.314	1.11	1.53	2.64
	210	0.1386	0.411	1.15	1.36	2.51
	220	0.2319	0.482	1.17	1.35	2.52

Table 4 Activation energies and pre-exponential factors for neat epoxy and epoxy/GO nanocomposites

GO (wt%)	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)	$\ln A_1$	$\ln A_2$
0	75.5	44.0	16.0	9.90
1	69.1	42.8	14.7	9.84
2	65.0	42.7	13.9	9.71
5	79.0	42.3	17.8	9.60

图 6 是不同固化温度下 1 wt% 环氧树脂/氧化石墨纳米复合物的反应速率与反应程度之间的关系曲线以及利用公式 (3) 拟合得到的结果, 从图中可以看出, 实验数据与 Kamal 模型拟合后得到的结果相当吻合, 只是在反应后期理论数据不同于实验数据. 这是因为在环氧树脂固化过程中存在两个明显的阶段: 化学控制阶段和扩散控制阶段. 在起始阶段, 固化反应是化学控制的, 随着反应的继续进行, 在固化反应后期体系出现玻璃化现象, 所形成的交联结构限制了反应物种的移动, 随后反应进入扩散控制阶段. 由于 Kamal 模型只适合于化学控制阶段, 因此必须对其进行修正.

Fig. 5 Curves of $\ln k_1$ and $\ln k_2$ versus $1/T$ for neat epoxy and epoxy/GO nanocomposites

E_1 和 E_2 以及置前因子 $\ln A_1$ 和 $\ln A_2$ 如表 4 所示. Hsieh 等研究发现 E_1 和 E_2 分别对应环氧树脂自催化反应初期和自催化反应结束后的表观活化能^[25]. 从表 4 可以看出, 随着 GO 含量的增加, k_1 所对应的表观活化能 E_1 先不断减小, 当 GO 含量达到 5 wt% 时 E_1 增大并超过纯环氧树脂的 E_1 , 而 k_2 所对应的表观活化能 E_2 随着 GO 含量的增加稍稍减小, 这说明在自催化反应的初期低含量的氧化石墨对固化反应起到促进作用, 而在自催化反应的后期氧化石墨对固化反应的促进作用则随氧化石墨含量的增加而稍稍增大.

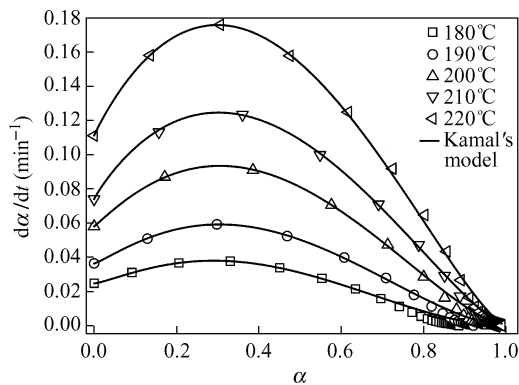


Fig. 6 Curves of reaction rate versus conversion with model predictions for 1 wt% epoxy/GO nanocomposites

为了解决扩散控制对环氧树脂固化动力学的影响, Fournier 等^[26] 在 Kamal 模型中引入一个“扩散控制函数” $f_d(\alpha)$, 进而得到一个经验函数:

$$f_d(\alpha) = 2 \left(1 + \exp \left(\frac{\alpha - \alpha_f}{b} \right) \right)^{-1} - 1 \quad (4)$$

式中 α_f 是固化反应最终转化率, b 是经验系数. 将上式带入 Kamal 模型就能得到总的固化反应速率方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n f_d(\alpha) \quad (5)$$

$f_d(\alpha)$ 的值等于实验测得的反应速率和根据公式 (3) 拟合得到的反应速率的比值, 将其对转

化率 α 根据公式(4)拟合,即可得到扩散控制函数曲线.图7是不同固化温度下含量为1 wt%的环氧树脂/氧化石墨纳米复合物的扩散控制函数拟合曲线.从图上可以看出,当固化温度低于200℃时,实验数据与经验公式吻合得很好,但当温度高于200℃时,高转化率时实验数据和经验公式存在较大的差异.这一结果与其它 TGDDM/DDS 体系得到的研究结果相类似^[13, 23].对于这一现象, Morgan 等^[27]认为当温度高于200℃时,2个羟基很容易会结合到一起,失去1个水形成醚基,由于公式(4)中并不包括醚化反应,因此,在反应末期就出现了实验数据和经验公式之间的差异.

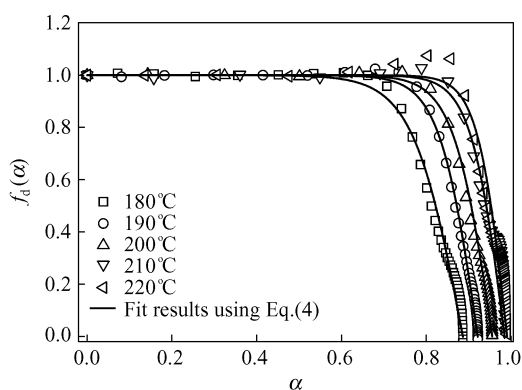


Fig. 7 Curves of diffusion control function against extent of reaction for 1 wt% epoxy/GO nanocomposites

图8是含量为2 wt%的环氧树脂/氧化石墨纳米复合物在实验中得到的反应速率-时间和转化率-时间曲线,以及利用 Kamal 自催化模型和利用扩散控制函数修正过的 Kamal 自催化模型中反应速率-时间和转化率-时间曲线.从图中可以看出, Kamal 自催化模型在固化反应的初期对实验数据拟合得很好,但是到了反应后期,则相差很大.但是,考虑到扩散控制对整个固化反应过程的影响,引入扩散控制函数后,实验数据和动力学模型得到的结果拟合得相当好.其它 GO 含量和温度的数据也得到了类似的结果.

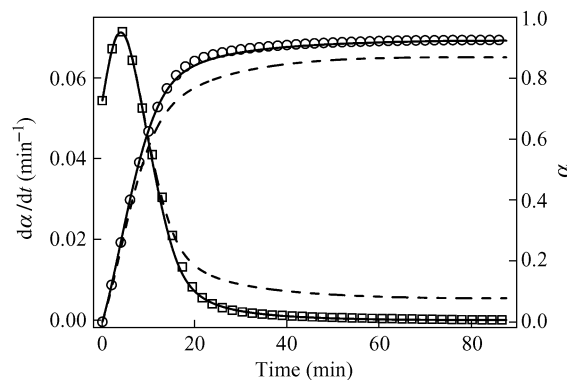


Fig. 8 Comparison of experimental data with model predictions: reaction rate, $d\alpha/dt$ (\square) and extent of reaction, α (\circ) against time for 2 wt% epoxy/GO nanocomposites at 190°C; autocatalytic model (dashed line), autocatalytic model with diffusion control function (solid line)

3 结论

X 射线光电子能谱、红外和热失重数据表明,氧化石墨上含有大量的 $-OH$, $-C=O$, $-C-O$ 等氧化基团.对于 TGDDM/DDS 体系,随着氧化石墨填料含量的增加,达到最大反应速率的时间不断减小,初始反应速率、最大反应速率和转化率不断增大,这说明氧化石墨对初期的固化反应有促进作用.但是,通过 Kamal 模型计算得到的表观活化能 E_1 数据表明,当填料含量小于 2 wt% 时,表观活化能 E_1 不断减小,但 GO 含量达到 5 wt% 时,表观活化能 E_1 大于纯的环氧树脂体系,因此,加入少量的氧化石墨,能够促进 TGDDM/DDS 体系的固化反应.

GO 与 TGDDM/DDS 体系的固化反应符合环氧树脂自催化反应类型,用 Kamal 模型进行拟合,总反应级数在 2.33 ~ 3.12 之间, Kamal 模型在固化反应的初期对实验数据拟合得很好,但是到了反应后期,则二者之间相差很大.不过考虑到扩散控制对整个固化反应过程的影响,引入扩散控制函数后,在整个固化温度范围内实验数据和动力学模型得到的结果吻合得很好.

REFERENCES

- 1 Byrne M T, Gun'ko Y K. *Adv Mater*, 2010, 22: 1672 ~ 1688
- 2 Zhou Y X, Pervin F, Rangari V K, Jeelani S. *Mater Sci Eng A*, 2006, 426: 221 ~ 228
- 3 Xie Hongfeng(谢鸿峰), Liu Chengguo(刘承果), Yuan Zuanru(袁钻如), Yang Hu(杨琥), Wang Zhiliu(王治流), Cheng Rongshi(程榕时). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (4): 332 ~ 336
- 4 Xie H F, Liu B H, Yang H, Wang Z L, Shen J Y, Cheng R S. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 295 ~ 298
- 5 Dreyer D R, Park S J, Bielawski C W, Ruoff R S. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 228 ~ 240
- 6 Zhu Y W, Murali S, Cai W W, Li X S, Suk J W, Potts J R, Ruoff R S. *Adv Mater*, 2010, 22: 3906 ~ 3924
- 7 Cai W W, Piner R D, Stadermann F J, Park S, Shai M A, Ishii Y, Yang D X, Velamakanni A, An S J, Stoller M, An J, Chen D M, Ruoff R S. *Science*, 2008, 321: 1815 ~ 1817
- 8 Yang H F, Shan C S, Li F H, Zhang Q X, Han D X, Niu L. *J Mater Chem*, 2009, 19: 8856 ~ 8860
- 9 Zhao Weijuan(赵卫娟), Zhang Zuoxian(张佐先), Sun Zhijie(孙志杰), Zhang Daxin(张大兴). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (4): 564 ~ 568
- 10 Pan Pengju(潘鹏举), Shan Guorong(单国荣), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (1): 21 ~ 25
- 11 Gan Li(甘丽), Sun Zhijie(孙志杰), Gu Yizhuo(顾轶卓), Li Min(李敏), Zhang Zuoguang(张佐光). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (8): 1016 ~ 1022
- 12 Xie Hongfeng(谢鸿峰), Liu Binghua(刘炳华), Sun Qing(孙清), Yuan Zuanru(袁钻如), Shen Jianyi(沈俭一), Cheng Rongshi(程榕时). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (6): 891 ~ 895
- 13 Xie H F, Liu B H, Yuan Z R, Shen J Y, Cheng R S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2004, 42: 3701 ~ 3712
- 14 Xie H F, Liu B H, Sun Q, Yuan Z R, Shen J Y, Cheng R S. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96: 329 ~ 335
- 15 Jana S, Zhong W H. *J Mater Sci*, 2009, 44: 1987 ~ 1997
- 16 Hummers W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339 ~ 1339
- 17 Qiu S L, Wang C S, Wang Y T, Liu C G, Chen X Y, Xie H F, Huang Y A, Cheng R S. *Express Polym Lett*, 2011, 5: 809 ~ 818
- 18 Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S. *Carbon*, 2007, 45: 1558 ~ 1565
- 19 Wang H L, Hao Q L, Yang X J, Lu L D, Wang X. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1158 ~ 1161
- 20 Becerril H A, Mao J, Liu Z F, Stoltenberg R M, Bao Z N, Chen Y S. *ACS Nano*, 2008, 2(3): 463 ~ 470
- 21 Prime R B. *Thermosets*. In: Turi E A, ed. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. New York: Academic Press, 1997. 1376 ~ 1379
- 22 Sourour S, Kamal M R. *Thermochim Acta*, 1976, 14: 41 ~ 59
- 23 Lopez J, Lopez-Bueno I, Nogueira P, Ramirez C, Abad M J, Barral L, Cano J. *Polymer*, 2001, 42: 1669 ~ 1677
- 24 Seyhan A T, Sun Z, Deitzel J, Tanoglu M, Heider D. *Mater Chem Phys*, 2009, 118: 234 ~ 242
- 25 Hseih H K, Su C C, Woo E M. *Polymer*, 1998, 39: 2175 ~ 2183
- 26 Fournier J, Williams G, Duch C, Addridge G A. *Macromolecules*, 1996, 29: 7097 ~ 7107
- 27 Morgan R J. *Adv Polym Sci*, 1985, 72: 1 ~ 43

ISOTHERMAL CURING BEHAVIORS OF EPOXY/GRAPHITE OXIDES NANOCOMPOSITES

QIU Shilong¹, WANG Yuting¹, WANG Chengshuang¹, YUAN Zuanru², HUANG Yu'an³,
XIE Hongfeng¹, CHENG Rongshi^{1,4}

(¹ Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Department of Polymer Science and Engineering,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Modern Analysis Center, Nanjing University, Nanjing 210093)

(³ School of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167)

(⁴ College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The cure kinetics of *N,N,N',N'*-tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM) and 4,4'-diaminodiphenylsulphone (DDS) nanocomposites filled with graphite oxide (GO) was studied by isothermal differential scanning calorimetry (DSC). Furthermore, the functional groups on the surface of GO and their influence on the cure behaviors of TGDDM/DDS/GO nanocomposites were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and the thermal stabilities of the neat graphite and GO were compared by thermalgravitimetric analysis (TGA). The XPS, FT-IR and TGA results showed that there were large numbers of polar functional groups such as hydroxyl, carboxyl and cyclic epoxide groups on the surface of GO, which effected the cure behaviors of TGDDM/DDS/GO nanocomposites. The experimental data of the isothermal DSC for both the neat TGDDM/DDS system and its GO nanocomposites showed an autocatalytic behavior. Furthermore, with the increase of GO contents, the time to the maximum cure rate decreased whereas the initial cure rate increased with the increase of GO contents, which indicated that GO catalyzed the cure reaction of epoxy. The apparent activation energy for the initial stage of the reaction (E_1) of TGDDM/DDS/GO nanocomposites obtained by Kamal's model decreased first and then increased with the increase of GO contents, while the apparent activation energy for the reaction after the initial autocatalytic stage (E_2) slight decreased with the increase of GO contents. Good agreement between the experimental data and the autocatalytic model with the modified diffusion factor in the later stage of cure was found over the whole curing temperature range for all of the neat epoxy resin and its nanocomposites with GO. The results showed that the incorporation of GO accelerated the cure reaction of the TGDDM/DDS system at lower GO content due to the interaction between the functional groups on the surface of GO and the epoxy resin.

Keywords Graphite oxides (GO), Epoxy resin, Nanocomposites, Cure kinetics