聚醚砜改性环氧体系的聚合诱导相分离行为: 固化机理的影响 *

王明海 余英丰 李善君**

(聚合物分子工程教育部重点实验室 复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

摘要 对聚醚砜(PES)改性环氧体系在两种不同固化机理(逐步聚合和链增长聚合)的情况下的聚合诱导相分离行为进行了对比研究. 采用光学显微镜、时间分辨激光光散射、流变仪等手段对相分离的全过程进行了跟踪. 结果表明, 小分子的扩散行为是控制相分离的主要因素, 对于逐步聚合体系扩散主体为环氧低聚物, 而链增长聚合体系扩散主体为环氧单体. 在高含量 PES(SPES-20%)体系中, 光散射结果显示了黏弹相分离的过程且相分离的特征松弛时间可以用 WLF 方程描述; 而在低含量 PES(SPES-14%)体系中可以通过光学显微镜观测到二次相分离的现象, 并由流变学研究进一步证明.

关键词 反应机理 相分离 黏弹效应

1 引言

由于热固性树脂固有的脆性, 对其进行增韧研究引起很多研究者的兴趣. 用橡胶进行增韧改性总是会使体系的耐热性显著降低, 因此更多的增韧工作是采用高模量高玻璃化转变温度的工程塑料对高交联的热固性树脂进行改性, 比如聚醚砜(PES)[1,2]、聚砜(PSF)[3]、聚醚醚酮(PEEK)[4]、聚醚酰亚胺(PEI)[5,6]. 同时, 材料的机械性能是与体系最终的相结构密切相关的, 因而人们对体系的相分离机理及形貌控制进行了大量研究 [7~13]. 研究发现, 只有当改性的工程塑料在体系中占有较高的百分数, 才能使体系形成工程塑料为连续相的相反转结构或双连续相结构, 此时体系的韧性将大幅提高 [14,15]. 因此, 在材料设计及性能控制时使体系获得相反转结构或双连续相结构是要考虑的首要因素.

早期的研究表明 [16,17], 在热塑性改性热固性体系的固化过程中, 旋节线分相机理(SD)比成核生长机理(NG)更容易发生, 归因于较慢的成核速度. 然而, 近期在聚合物共混体系中关于黏弹性相分离的研究对这一观点提出了置疑. Tanaka等 [18~21]发现如果体系的两个组分间存在较大的动力学不对称性, 相分离

收稿日期: 2005-12-29; 接受日期: 2006-06-22
* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50273007)
** 联系人, E-mail: sjli@fudan.edu.cn

过程将受到黏弹性的显著影响，也就是说，黏弹效应在动力学不对称的共混体系中起到至关重要的作用.

然而，对于动力学对称的体系，Tanaka等[22~24]发现由于毛细管作用使体系流动粗化过程中会发生二次相分离的现象. 我们知道，相区尺寸的增长主要是由于流动及扩散引起的[25]. 如果由于流动合并引起的几何尺寸增长过快以至于扩散速度跟不上尺寸增长速度，这将使体系偏离平衡态并有可能引发二次相分离. 通过模拟实验，Yang等[26,27]指出在可逆化学反应的二元体系中，二次相分离现象是流动与化学反应耦合的结果，并提出当体系具有低黏度低反应速率时，二次相分离现象将自然发生.

环氧/酸酐体系在有或无链引发剂(促进剂)叔胺情况下的反应机理已经被深入细致地研究[28~30]. 在纯的环氧/酸酐体系中，首先环氧树脂中的羟基与酸酐反应，打开酸酐，然后羧酸对环氧基加成，生成羟基，生成的羟基与其他酸酐基继续反应. 这个反应过程反复进行，最终生成体型聚合物. 因此，固化反应是逐步聚合反应. 然而，当有叔胺存在时，促进剂能打开环氧或酸酐环，形成阴离子诱发固化反应，因而是链增长聚合反应，叔胺的引入能够显著增加固化速率及最终的固化转化率. 因此，这两种不同的固化机理将导致固化速率以及分子量分布的差异，可以预见，在有无促进剂的热塑性改性环氧/酸酐体系中，相分离的过程将受到这一差别的影响.

在我们以前的研究工作中已经发现[31,32]，黏弹效应在改性的链增长聚合环氧体系中起到重要作用，相分离的松弛时间可以用WLF方程描述. 本文的目的是研究固化机理对PES改性环氧树脂体系的相分离影响，通过光学显微镜(OM)、时间分辨激光光散射(TRLS)、差示量热扫描仪(DSC)、流变仪等对逐步聚合的PES改性环氧/酸酐体系的相分离过程进行了详细研究，并与有叔胺促进剂下的链增长聚合机理的结果进行对比分析.

2 实验部分

2.1 原料及样品制备

环氧树脂(DGDBA)，Dow Chemical Co.的 DER 331，环氧当量为 182~192 g/eq. 聚醚砜(PES)，吉林大学，T_g 为 188℃，重均分子量 3.4×10^4 g/mol，分散性 3.6. 固化剂为甲基四氢苯酐(MTHPA)，Ciba-Geigy 的 HY 918. 促进剂为 *N*,*N*-二甲基苄胺(BDMA)，上海试剂三厂.

本文试验样品的制备都采用下面的方法：在带支管的试管中，机械搅拌氮气保护下，环氧体系在150℃油浴中加热成为液态，加入一定量的热塑性树脂，搅拌使热塑性树脂完全溶解于环氧体系. 真空脱气后，降温至 80℃加入固化剂(及促进剂)，剧烈搅拌 2 min使混合均匀，再真空脱气，将制好的样品置于冰箱 0℃下储存. 本文研究了没有促进剂的两种PES含量的混合物(逐步聚合: SPES-14%, SPES-20%)及纯环氧体系，如表 1 所示. 同时，作为对比，以前的含有促进剂的研究体系[32](链增长聚合：PES-14%, PES-20%)也列在表 1 中.

表 1 研究体系的组成

共混物代号	PES/g	DGEBA/g	MTHPA/g	BDMA/g
SPES-14%	30	100	80	0
SPES-20%	45	100	80	0
PES-14%	30	100	80	0.2
PES-20%	45	100	80	0.2
纯环氧体系	0	100	80	0

2.2 测量方法

固化反应热以及玻璃化转变温度的测量在法国产SETARAM DSC92 上进行. 共混物固化一定时间的样品在液氮中淬冷夹断，断面喷金后在Philip XL30 扫描电子显微镜上观察相结构. 流变实验在Ares-9A流变仪上进行，实验采用平板黏度仪模式. 将约 1 g共混样品放于流变仪下模具上，60℃软化 1~2 min. 调节上下模具的间距约 1.5 mm，共混体系以100℃/min的升温速率迅速跳至预设固化温度，开始记录共混物在固化过程的熔体黏度变化. 测量中控制应变在 1%左右，测量频率 1 Hz. 时间分辨光散射跟踪采用自制的时间分辨光散射仪器作光散射观测. 光散射仪带有一可控温热台并带有摄像头，能每隔一段时间自动记录样品散射光强的变化，可以跟踪记录整个相分离过程，在我们以前的研究中有详细描述[31]. 观测样品的制备采用熔压法：将共混好的

样品夹于两片洁净载玻片(约 1 cm×1 cm)之间, TRLS 热台调节至预设温度并控温稳定后将样品放上, 轻轻挤压玻片使共混样品成膜并尽可能赶出气泡, 在样品放上控温热台后即开始启动数据采集系统, 每隔一定时间记录体系在固化聚合诱导相分离过程中的光强变化. 将样品置于OLYMPUS (PMG3)显微镜控温热台上, 每隔一定时间可以用摄像仪记录体系在恒温固化诱导相分离过程中的相结构变化.

3　结果与讨论

3.1　相结构的演化

图 1 显示了 SPES-14%和 SPES-20%的固化后断面的电子显微镜图片. SPES-20%呈现出双连续相结构(图 1(a)), 不规则的球形环氧粒子直径约 2 μm 分散在膜状的 PES 富集相基体中; 而 SPES-14%呈现出 PES 分散相结构(图 1(b)), 在 PES 富集的分散颗粒中同样存在分散的环氧粒子.

图 2 为光学显微镜观测 SPES-14%体系在 150℃固化时相结构的演化过程. 当体系固化 600 s 后, 相分离发生, 双连续的相结构出现(图 2(a)), 随后 PES 富集相颗粒由于流动而彼此联结迅速粗化(图 2(b)), 约在 750 s(图 2(c))二次相分离现象在 PES 富集相颗粒中出现, 较小的球形环氧粒子出现在 PES 富集相中. 随后, PES 富集相由于环氧低聚物的扩散而逐渐收缩, 最终形成不规则的 PES 富集的分散颗粒(图 2(d)和图 1(b)).

然而, 这一逐步聚合的相结构演化过程(SPES-14%)与链增长聚合有很大的不同(PES-14%). 在 PES-14%体系中(以前的工作中有详细描述[32]), 在相分离早期最先出现的是相反转结构, 随后, 随着反应的进行环氧粒子逐渐粗化并彼此联结, 最终形成双连续相结构. 因此, 这两个体系相分离过程中流动相是不同的, 在SPES-14%中是PES富集相颗粒, 而在PES-14%中是环氧颗粒. 下文中我们会讨论这一原因.

3.2　固化反应行为和流变行为

图 3 为环氧/酸酐体系在不同聚醚砜含量时及有无促进剂时纯环氧体系, 150℃恒温固化的转化率随时间变化图, 该结果由DSC数据计算得到. 由图可见, 羟端基聚醚砜的加入使SPES-14%和SPES-20%体系的反应速度及固化后转化率都大于相应的纯环氧/酸酐体系. 然而, 在同一时间尺度上, 没有促进剂的改性体系固化速度总是显著低于有促进剂的体系. 由Kissinger方程计算得到的体系表观反应活化能 为[32]: SPES-14%体系 67.4 kJ/mol, PES-14%体系 92.3 kJ/mol. 这是由于两者不同的反应机理造成的, 前者是逐步聚合体系而后者是链增长聚合体系, 叔胺被用作促进剂.

图 4 显示了 SPES-20%和 SPES-14%体系在 150℃固化时两相玻璃化转变温度的演化规律. SPES-14%体系由光学显微镜观测相分离发生在 600 s, 而由 DSC 检测出两个分离的 T_g 却在 720 s 以后. 这意味着在相分离早期两相的组成非常接近以至于 T_g 的差别不能够被 DSC 检测出来.

流变行为与相结构的关系在以前的研究中已经

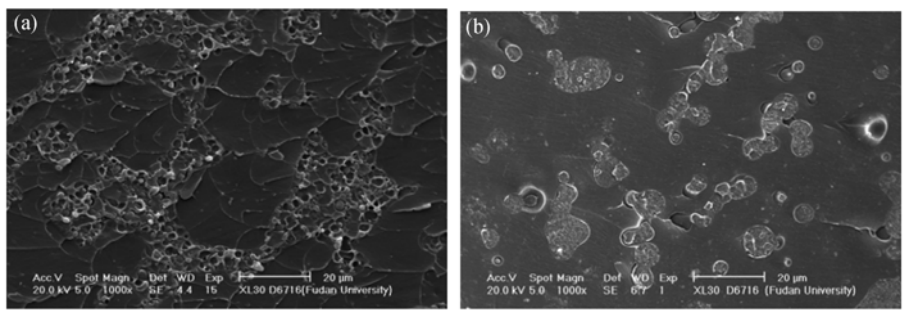

图 1　改性体系在 150℃固化 4 h 后断面的 SEM 形貌
(a) SPES-20%; (b) SPES-14%

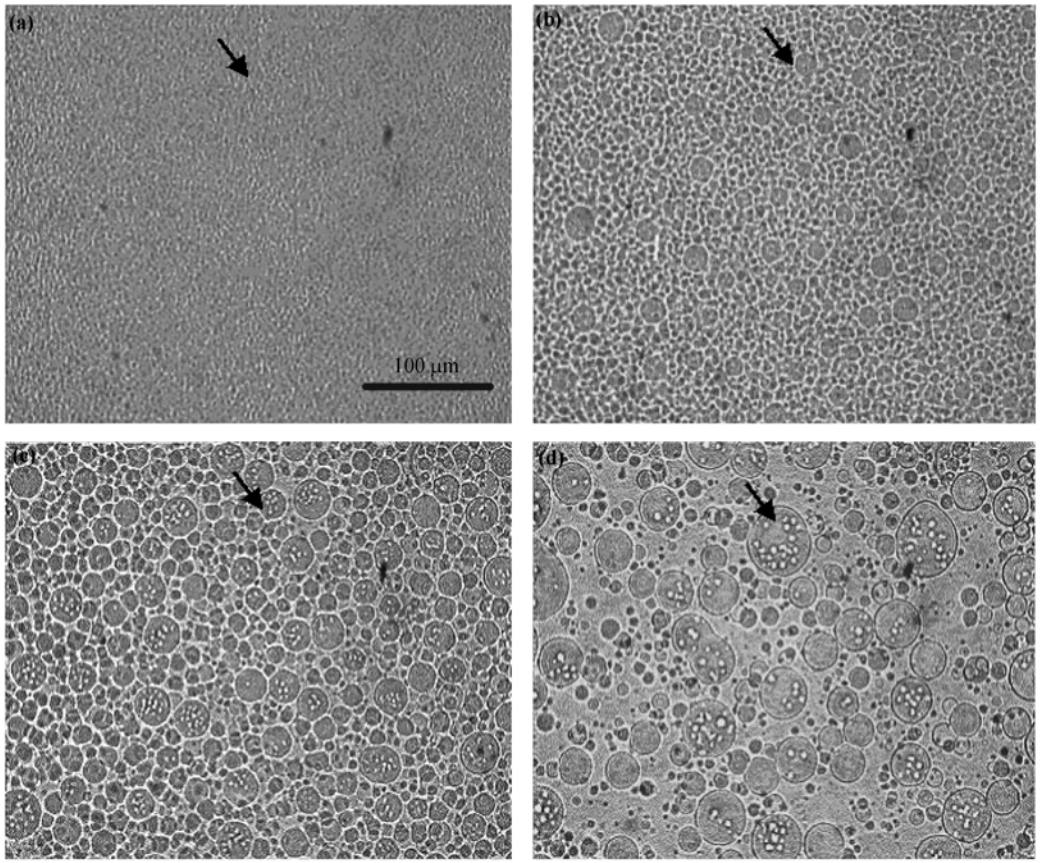

图 2 SPES-14%体系在 150℃固化时由光学显微镜跟踪的相结构演化
(a) 600 s; (b) 660 s; (c) 750 s; (d) 1200 s

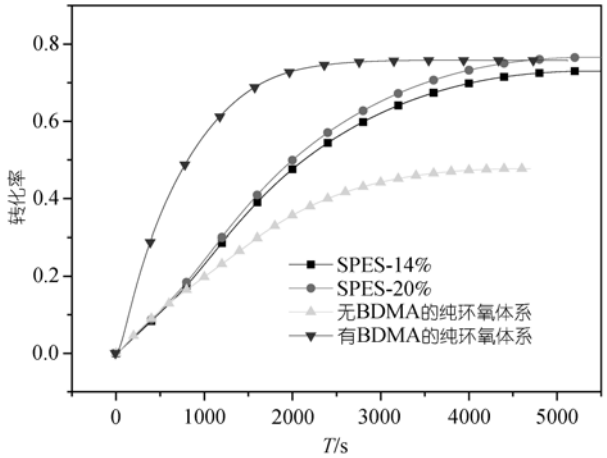

图 3 有和无促进剂的纯环氧体系以及 PES 改性体系(SPES-14%和 SPES-20%)在 150℃固化时的固化转化率随时间变化图

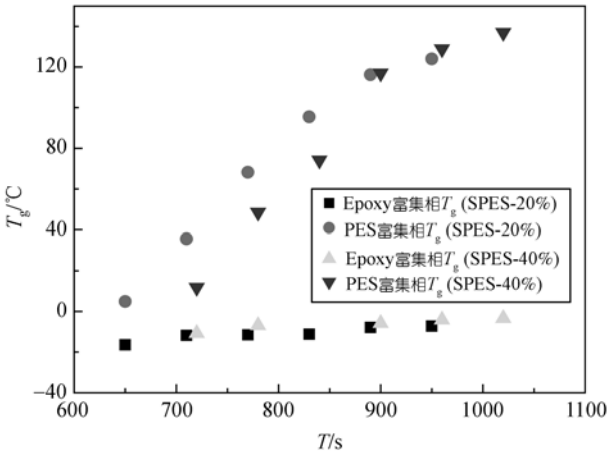

图 4 SPES-14%和 SPES-20%体系在 150℃固化时两相玻璃化转变温度随时间的演化图

详细介绍过 [32~34]. 图 5 所示为改性体系和纯环氧体系在 150℃恒温固化时的复合黏度随固化时间的变化对比. 对于纯环氧体系, 在整个恒温固化过程, 体系黏度基本保持不变. 对于改性体系, 在最初固化的 400 s, 混合物具有较低的黏度(<2 Pa·s), 可以认为是聚醚砜的聚合物溶液体系, PES的加入可以提高体系的初始黏度. 对于SPES-20%体系, 相分离发生后, 复合黏度迅速增加, 与PES-20%体系相似. 而对于SPES-14%体系, 当相分离发生时, 由于形成PES富集分散相颗粒(显微镜观测), 体系复合黏度降低, 流变行为与PES-14%体系完全不同. 这些流变现象与形貌演化很好的吻合.

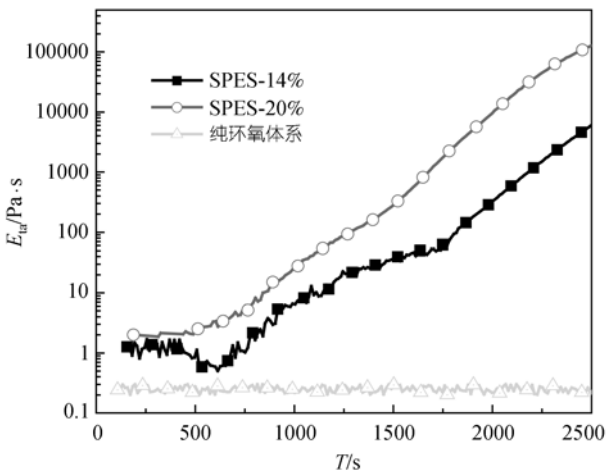

图 5　SPES-14%, SPES-20%及纯环氧体系在 150℃固化时复合黏度的演化

3.3　相分离行为的时温叠加原理

我们采用时间分辨激光光散射对改性体系的相分离过程进行原位跟踪. 在等温固化过程中, 每隔一段时间自动记录样品散射性质的变化, 观测的固化反应温度从 120 到 170℃, 间隔为 10℃. 图 6 显示SPES-20%体系光散射性质, 即在不同固化温度下散射矢量峰值 $\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}}$ 对时间的变化. 由图可见, $\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}}$ 随时间逐渐降低. 而对于 SPES-14%体系, 观测不到散射环现象. 这是由于 SPES-20%体系的相分离过程符合 SD 机理, 而 SPES-14%体系的相分离过程符合 NG 机理, SD 分相过程将使体系形成规则的相结构, 能被光散射检测到.

SPES-20%体系相分离发生后, 散射矢量峰值 $\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}}$ 出现, 随时间逐渐降低, 而相应的散射光强增加. 我们以前发现 [31,32], $\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}}$ 的变化过程符合指数衰减规律, 对于SPES-20%体系我们仍然采用公式(1)对光散射的结果进行拟合(图 6):

$$\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}}(t) = \boldsymbol{q}_0 + A_0 \exp(-t/\tau). \tag{1}$$

$\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}}$ 的松弛行为受慢动态相 PES 富集相的黏弹性松弛行为控制, 同时它也反应了环氧低聚物从 PES 富集相中扩散出来的速率. 当 $t = \infty$, $\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}} = \boldsymbol{q}_0$. 这里, A_0 是前置因子; τ 是相分离的松弛时间, 能反应环氧粒子的粗化能力, 也就是环氧低聚物通过松弛运动从 PES 富集相的笼子里逃逸出来的能力.

对比图 4 中相分离过程两相的 T_{g} 演化, 可以发现 $\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}}$ 的演化与 PES 富集相 T_{g} 的变化密切相关, 当 PES 富集相达到玻璃化温度时(PES 富集相 T_{g} 达到固化温度), 扩散将停止, 与 $\boldsymbol{q}_{\mathrm{m}}$ 变为常数的时间相对应.

如图 6 示, 由公式(1)获得的参数 τ 被列在表 2 中. 由于相关系数 R^2 的变化范围在 0.991~0.999, 所以结果是值得信任的. 很明显, 松弛时间随固化温度提高而降低. 与列在表 3 中的 PES-20%体系的结果对比可见, 同一温度下 SPES-20%的松弛时间 τ 要大于 PES-20%的松弛时间. 比如, 在 120℃时, SPES-20%的松弛时间约为 499 s 而 PES-20%的松弛时间约为 135 s. 这是由于两个体系不同固化机理造成的: 对于 SPES-20%体系是逐步聚合, 粗化过程受环氧低聚物的扩散控制, 而 PES-20%体系是链增长聚合, 粗化过程受环氧单体的扩散控制. 很显然, 在同一温度下环氧低聚物的扩散速度要低于环氧单体的扩散速度, 也就是说, 逐步聚合体系的松弛时间要大于链增长聚合体系.

为了进一步确认改性体系的黏弹性行为, 我们把表 2 中的松弛时间跟温度的关系用 WLF 方程 $\log\dfrac{\tau}{\tau_{\mathrm{s}}} = \dfrac{-C_1(T-T_{\mathrm{s}})}{C_2+(T-T_{\mathrm{s}})}$ 拟合. 如图 7 所示, 模拟曲线与实验数据很好的吻合. 这意味着松弛时间遵循时温叠加原理, 可以用 WLF 方程描述. 我们同样选择对于所有的高聚物都可以适用的一组普适参数: C_1 = 8.86 和 C_2 = 101.6, 由模拟结果可得 T_{s} = 341 K, $\tau_{\mathrm{s}} = 4.7\times10^5$.

表 2 SPES-20%体系光散射结果

T/℃	τ/s	R^2 a)	t-CP/s b)	x-CP b)	t-End c)	x-End c)
170	30	0.999	380	0.19	510	0.26
160	43	0.996	570	0.22	830	0.30
150	58	0.995	740	0.19	980	0.28
140	101	0.996	1070	0.12	1500	0.17
130	206	0.996	1630	0.11	2720	0.17
120	499	0.991	3400	0.11	4620	0.15

a) 相关系数; b) t-CP, x-CP: 由光散射确定的相分离起始时间以及相应的固化转化率; c) t-End, x-End: 由光散射确定的相分离终止时间($\boldsymbol{q}_m$ 变为常数)以及相应的固化转化率

表 3 PES-20%体系光散射结果 [32] a)

T/℃	τ/s	R^2	t-CP/s	x-CP	t-End	x-End
150	39.6	0.998	280	0.21	460	0.35
140	60	0.998	320	0.12	660	0.28
130	102	0.998	390	0.09	810	0.21
120	135	0.996	750	0.10	1250	0.19
110	208	0.998	920	0.09	2930	0.21
100	611	0.993	2550	0.11	4320	0.20
90	1330	0.985	7280	0.12	11160	0.19
80	3240	0.974	10450	0.13	28740	0.19

a) 符号含义同表 2

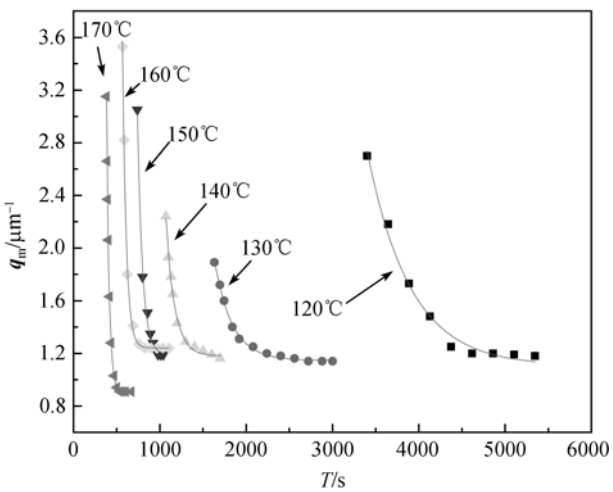

图 6 SPES-20%体系在不同固化温度下的散射矢量 $\boldsymbol{q}_m$ 对时间演化的光散射图谱

点对应实验数据, 线对应由下式进行拟合的结果

$$\boldsymbol{q}_m(t) = \boldsymbol{q}_0 + A_0\exp(-t/\tau)$$

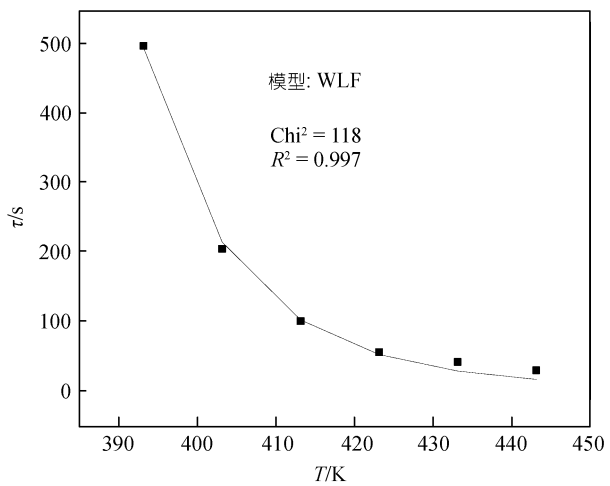

图 7 松弛时间 τ 对温度的关系图

点对应实验数据, 线对应由 WLF 方程进行拟合的结果

根据以上对 WLF 方程的拟合, T_s 是参考温度, 而 τ_s 是该温度下的松弛时间. 由于采用了参数: C_1 = 8.86 和 C_2 = 101.6, T_s 通常落在 T_g 以上约 50℃. 相对于 PES-20%体系(T_s = 308 K), SPES-20%体系所得到的 T_s 明显偏大. 这进一步确认了, 在 SPES-20%体系中, 粗化过程应该是由环氧低聚物黏弹性扩散运动而导致, 而不像在 PES-20%中是环氧单体.

3.4 反应机理对相分离的影响

对于链增长聚合和逐步聚合体系, 固化速率具

有显著差异, 这也将导致固化过程中体系淬冷度增长速率的不同. 对于淬冷度的影响, Inoue等 [35]模拟了淬冷度连续增加的体系. 模拟结果表明, 两相结构的间距在相分离的后期基本不变, 这是由于在高固化速率的体系中, 较高的淬冷度使体系很难产生新的波动. 在本研究中, 在逐步聚合SPES-14%体系中较慢的淬冷度增长使体系发生新的波动, 发生二次相分离; 而链增长PES-14%体系较快的淬冷度增长使体系抑止了新波动的产生, 因为在链增长体系中固化速度要远高于扩散速度.

另一个差异是相分离过程中扩散分子的不同: 链增长聚合是环氧单体, 而逐步聚合是环氧低聚物. 这将导致扩散系数的巨大差别. 在聚合物溶液中扩散系数是浓度和分子量的函数 [36]. 在本研究中为了简化起见我们用Rouse定律来描述自扩散系数, $D_i = k_B T/(\xi_i n_i)$ $(i = 1, 2)$, 这里ξ_i是溶剂或聚合物分子的每个链节的摩擦系数. 对于描述具有两单体的聚合物链的动力学, Rouse模型是可以适用的, 但是聚合物的临界聚合度要小于 200[37]. 聚合度(n_i)的增大而不改变摩擦系数(ξ_i)将导致扩散系数(D_i)显著降低. 这就是为什么在同一温度下SPES-20%体系的松弛时间要大于PES-20%体系的松弛时间. 同时较低的扩散速度也会降低体系相分离过程中的动力学不对称性, 由于界面能或链解缠结的需要使得体系更趋向于流动.

基于以上对固化和流变行为的讨论, 在SPES-14%体系中, 环氧低聚物较低的扩散速度使得两相在相分离初期接近动力学对称, PES 富集相由于界面张力的作用快速流动, 使得相区几何尺寸的增长过快而扩散不能跟上, 同时, PES 富集相随着固化的进行淬冷度逐渐加深, 因此这将使体系脱离平衡态, 诱使二次相分离发生.

4　结论

聚合机理对相分离产生重要的影响. 逐步聚合体系的固化速度要慢于链增长聚合体系. 对于逐步聚合体系, 相分离过程主要受环氧低聚物的扩散控制; 而链增长聚合体系, 相分离过程主要受环氧单体的扩散控制. 这一差别是影响相分离过程和最终相结构的重要因素. 环氧低聚物的扩散速度要慢于环氧单体, 因此在同一温度下 SPES-20%体系的松弛时间大于 PES-20%. 而对于 14%含量 PES 的体系, 相分离过程中的流动相是不同的: 在 SPES-14%体系中是 PES 富集颗粒, 而在 PES-14%体系中是环氧颗粒. 在 SPES-14%体系中, PES 富集相的高流动性使得扩散跟不上相区几何尺寸的增长, 诱使二次相分离发生.

参　考　文　献

1 Bucknall C B, Gomez C M, Quintard I. Phase-separation from solutions of poly (ether sulfone) in epoxy-resins. Polymer, 1994, 35(2): 353—359[DOI]

2 Chen Y S, Lee J S, Yu T L, Chen J C, Chen W Y, Cheng M C. The curing reaction of poly (ether-sulfone)-modified epoxy-resin. Macromol Chem Phys, 1995, 196(11): 3447—3458[DOI]

3 Min B G, Hodgkin J H, Stachurski Z H. Reaction-mechanisms, microstructure, and fracture properties of thermoplastic polysulfone-modified epoxy-resin. J Appl Polym Sci, 1993, 50(6): 1065—1073[DOI]

4 Bennett G S, Farris R J, Thompson S A. Amine-terminated poly(aryl ether ketone)-epoxy amine resin systems as tough high-performance materials. Polymer, 1991, 32(9): 1633—1641[DOI]

5 Riccardi C C, Borrajo J, Williams R J J, GirardReydet E, Sautereau H, Pascault J P. Thermodynamic analysis of the phase separation in polyetherimide-modified epoxies. J Polym Sci Part B-Polym Phys, 1996, 34(2): 349—356[DOI]

6 Bonnet A, Pascault J P, Sautereau H, Taha M, Camberlin Y. Epoxy-diamine thermoset/thermoplastic blends. 1. Rates of reactions before and after phase separation. Macromolecules, 1999, 32(25): 8517—8523[DOI]

7 Yu Y F, Cui J, Chen W J, Li S J. Studies on the phase separation of polyetherimide modified tetrafunctional epoxy resin. II. Effects of the molecular weight. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 1998, A35(1): 121—135

8 Cui J, Yu Y F, Li S J. Studies on the phase separation of polyetherimide modified tetrafunctional epoxy resin. Ⅲ. Morphology development of the blend during curing. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 1998, A35(4): 649—656

9 Cui J, Yu Y F, Chen W J, Li S J. Studies on the phase separation of polyetherimide-modified epoxy resin 2. Effect of molecular weight of PEI on the structure formation. Macromol Chem Phys, 1997, 198(10): 3267—3276 [DOI]

10 Cui J, Yu Y F, Li S J. Studies on the phase separation of polyetherimide-modified epoxy resin 3. Part 1. Morphology development of the blend during curing. Macromol Chem Phys, 1998, 199(8): 1645—1649 [DOI]

11 Zhang Z C, Cui J, Li S J, Sun K, Fan W Z. Effect of hydroxyl-terminated polyethersulfone on the phase separation of poly-

etherimide-modified epoxy resin. Macromol Chem Phys, 2001, 202(1): 126—132[DOI]

12 Yu Y F, Zhang Z C, Gan W J, Wang M H, Li S J. Effect of polyethersulfone on the mechanical and rheological properties of polyetherimide-modified epoxy systems. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(14): 3250—3256[DOI]

13 Wu X G, Cui J, Ding Y F, Li S J, Dong B Z, Wang J. Studies on the phase separation of poly (ether imide)-modified epoxy resin. 5. Phase separation behavior of a quasi-binary system. Macromol Rapid Comm, 2001, 22(6): 409—413[DOI]

14 Girard-Reydet E, Vicard V, Pascault J P, Sautereau H. Polyetherimide-modified epoxy networks: Influence of cure conditions on morphology and mechanical properties. J Appl Polym Sci, 1997, 65(12): 2433—2445[DOI]

15 Cho J B, Hwang J W, Cho K, An J H, Park C E. Effects of morphology on toughening of tetrafunctional epoxy-resins with poly(ether imide). Polymer, 1993, 34(23): 4832—4836[DOI]

16 Yamanaka K, Inoue T. Structure development in epoxy resin modified with poly(ether sulphone). Polymer, 1989, 30(4): 662—667[DOI]

17 Inoue T. Reaction-induced phase-decomposition in polymer blends. Prog Polym Sci, 1995, 20(1): 119—153[DOI]

18 Araki T, Tanaka H. Three-dimensional numerical simulations of viscoelastic phase separation: Morphological characteristics. Macromolecules, 2001, 34(6): 1953—1963[DOI]

19 Tanaka H, Miura T. Critical anomaly of complex shear modulus in polymer-solutions-viscoelastic suppression of order-parameter fluctuation due to dynamic asymmetry. Phys Rev Lett, 1993, 71(14): 2244—2247[DOI]

20 Tanaka H, Araki T. Phase inversion during viscoelastic phase separation: Roles of bulk and shear relaxation moduli. Phys Rev Lett, 1997, 78(26): 4966—4969[DOI]

21 Tanaka H. Viscoelastic phase separation. J Phys-Condens Mat, 2000, 12(15): R207—R264[DOI]

22 Tanaka H. Hydrodynamic interface quench effects on spinodal decomposition for symmetrical binary-fluid mixtures. Phys Rev E, 1995, 51(2): 1313—1329[DOI]

23 Tanaka H. Double-phase separation in a confined, symmetrical binary mixture-interface quench effect unique to bicontinuous phase-separation. Phys Rev Lett, 1994, 72(23): 3690—3693[DOI]

24 Tanaka H, Araki T. Spontaneous double phase separation induced by rapid hydrodynamic coarsening in two-dimensional fluid mixtures. Phys Rev Lett, 1998, 81(2): 389—392[DOI]

25 Siggia E D. Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. Phys Rev A, 1979, 20(2): 595—605

26 Tang X L, Zhang L, Wang T, Yu Y F, Gan W J, Li S J. Hydrodynamic effect on secondary phase separation in an epoxy resin modified with polyethersulfone. Macromol Rapid Comm, 2004, 25(15): 1419—1424[DOI]

27 Huo Y L, Jiang X L, Zhang H D, Yang Y L. Hydrodynamic effects on phase separation of binary mixtures with reversible chemical reaction. J Chem Phys, 2003, 118(21): 9830—9837[DOI]

28 Antoon M K, Koenig J L. Crosslinking mechanism of an anhydride-cured epoxy resin as studied by fourier transform infrared spectroscopy. J Polym Sci: Polym Chem, 1981, 19(2): 549—570

29 Woo E M, Seferis J C. Cure kinetics of epoxy anhydride thermosetting matrix systems. J Appl Polym Sci, 1990, 40(7-8): 1237—1256[DOI]

30 Montserrat S, Flaque C, Calafell M, Andreu G, Malek J. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. Thermochim Acta, 1995, 269: 213—229 [DOI]

31 Gan W J, Yu Y F, Wang M H, Tao Q S, Li S J. Viscoelastic effects on the phase separation in thermoplastics-modified epoxy resin. Macromolecules, 2003, 36(20): 7746—7751[DOI]

32 Yu Y F, Wang M H, Gan W J, Tao Q S, Li S J. Polymerization-induced viscoelastic phase separation in polyethersulfone-modified epoxy systems. J Phys Chem B, 2004, 108(20): 6208—6215[DOI]

33 Bonnet A, Pascault J P, Sautereau H, Camberlin Y. Epoxy-diamine thermoset/thermoplastic blends. 2. Rheological behavior before and after phase separation. Macromolecules, 1999, 32(25): 8524—8530[DOI]

34 Paul D R, Bucknall C C. Polymer Blends: Formulation, Vol 1. New York: John Weiley & Sons, 2000

35 Ohnaga T, Chen W J, Inoue T. Structure development by reaction-induced phase-separation in polymer mixtures-computer-simulation of the spinodal decomposition under the non-isoquench depth. Polymer, 1994, 35(17): 3774—3781[DOI]

36 Masaro L, Zhu X X. Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. Prog Polym Sci, 1999, 24(5): 731—775 [DOI]

37 DeGennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979