

文章编号: 1000-3851(2013)02-0010-08

含碳纳米管的 PEI 纤维膜对环氧树脂力学性能的影响

薛利文¹, 隋刚^{*1}, 李瑞杰², 王磊², 杨小平¹

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: 采用高压静电纺丝法制备了含多壁碳纳米管(MWCNTs)的聚醚酰亚胺(PEI)纳米纤维取向薄膜, 用 SEM 和 TEM 观察其微观形貌。将 PEI 纳米纤维薄膜铺放于环氧树脂中, 通过实验测试其冲击和拉伸性能。结果表明, 含 MWCNTs 的 PEI 纳米纤维膜对环氧树脂具有良好的增韧效果。I 型层间断裂韧性(G_{IC})测试表明, 用含质量分数 3% 活性碳纳米管(a-MWCNTs)的 PEI 纤维膜对 T700 碳纤维/环氧树脂复合材料进行层间增韧能够明显改善其层间断裂韧性。

关键词: 静电纺丝; 聚醚酰亚胺; 多壁碳纳米管; 环氧树脂; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Effect of PEI nano-fibrous membranes containing MWCNTs on the mechanical properties of epoxy resin

XUE Liwen¹, SUI Gang^{*1}, LI Ruijie², WANG Lei², YANG Xiaoping¹

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Aerospace Materials and Technology Research Institute, Beijing 100076, China)

Abstract: Polyetherimide (PEI) nano-fibrous membranes with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared by electrospinning. The morphology of nano-fibrous membranes was studied by SEM and TEM. The impact and tensile properties of epoxy toughened by nano-fibrous membranes were investigated. The result shows that the toughness of epoxy is improved with the loading of PEI nano-fibrous membranes with MWCNTs. The result of G_{IC} test shows that interlaminar fracture toughness of the carbon fiber/epoxy composites toughened by PEI nano-fibrous membranes containing 3% mass fraction active MWCNTs (a-MWCNTs) can be highly enhanced.

Keywords: electrospinning; polyetherimide (PEI); multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); epoxy; mechanical property

环氧树脂分子结构中含有两个或两个以上的环氧基团, 具有优异的力学性能、耐热性及化学稳定性。但是由于其固化后交联密度较高, 表现出内应力大、耐冲击性差的缺点, 难以满足在先进复合材料等领域的应用要求。因此, 针对环氧树脂的增韧改性是先进复合材料研究发展的重要方向, 其历程已经从第一代橡胶颗粒增韧、二代热塑性塑料增韧发展到了三代纳米纤维膜增韧技术。离位增韧技术是当前比较通用的一种热固性树脂复合材料增韧方法, 它是针对叠层复合材料层间易损伤的缺点, 将增韧相定位并限制在铺层间, 通过这种选择性增韧方法使增韧相在层间最薄弱的环节充分发挥作用,

从而提高复合材料的韧性^[1-2]。但它也会导致树脂基体的耐热性下降, 影响固化剂的迁移, 并且使气泡等挥发物质难以排除^[3]。高压静电纺丝技术是近些年国内外开始采用的一种制备纳米纤维的方法^[4-6], 采用这种方法制备的纳米纤维膜具有比表面积大、孔隙率高利于小分子透过等特点。聚醚酰亚胺(PEI)是一种新型的具有耐高温、力学性能好、耐腐蚀等优异性能的热塑性树脂, 已被广泛应用于复合材料增强、增韧等领域^[7], 但以静电纺丝制备 PEI 纳米纤维用于环氧树脂及其复合材料的增强和增韧研究还鲜有报道。为此, 本文中提出了以掺杂多壁碳纳米管(MWCNTs)的 PEI 纳米纤维膜增韧

收到初稿日期: 2012-02-24; 收到修改稿日期: 2012-05-12; 网络出版时间: 2012-12-19 09:11:32

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20121219.0911.011.html

基金项目: 国家自然科学基金(51073019, 51142004)

通讯作者: 隋刚, 教授, 博导, 研究方向: 树脂基复合材料 E-mail: suigang@mail.buct.edu.cn

环氧树脂及其复合材料的方法,在纤维膜中引入 MWCNTs,使 MWCNTs 在纳米纤维膜中得到良好的分散和取向,从而发挥其优异的力学性能,以较低热塑性树脂含量实现其增韧效果。

1 实验部分

1.1 原材料

2-环氧环己-4,5-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85 环氧树脂),环氧当量 118,黏度 $1.6\sim 2.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$),由天津津东化工厂生产。4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺(AG-80),环氧当量 120,由上海合成树脂研究所生产。PEI 由美国 GE 公司提供,牌号 ULTEM 1000,使用前在真空烘箱中 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h。MWCNTs 由深圳纳米港有限公司提供,管长 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$,管径 $20\sim 50\text{ nm}$ 。固化剂二乙基-甲苯二胺(DETDA)为 3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺和 3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺两种同分异构体的混合物,由瑞士 LONZA 公司提供。单向 T700 碳纤维/AG-80 环氧树脂预浸料由航天工艺研究所提供,固化剂为 DETDA。

1.2 样品制备

1.2.1 MWCNTs 的预处理

根据已有的研究工作^[8-9],首先将纯化的原始碳纳米管(r-MWCNTs)溶于体积比为 3:1 的浓硫酸(98%)-浓硝酸(68%)混合溶液中,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h。然后将酸化的 MWCNTs 抽滤并用去离子水洗至中性,并在烘箱中烘干。将酸化后的 MWCNTs 溶于体积比为 20:1 的二氯亚砷-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,温度升至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 24 h,然后抽滤并用无水四氢呋喃(THF)洗涤,常温下于真空烘箱中干燥,得到酰氯化的 MWCNTs。再将酰氯化的 MWCNTs 与乙二胺混合,在氮气保护下于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 48 h,对产物进行抽滤,并用 THF 洗涤,干燥后得到表面氨基接枝的 MWCNTs。

将氨基接枝的 MWCNTs 溶于过量的正丁基缩水甘油醚(BGE)中,用超声细胞粉碎机进行 4 h 的超声处理,超声功率为 600 W,同时采用冰浴冷却。当接枝氨基基团的碳管与 BGE 充分反应后,将混合液置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中,蒸除过量 BGE 后得到活性碳纳米管(a-MWCNTs)。MWCNTs 在处理过程中长径比有所下降,有利于在聚合物基体中的分散,表面接枝的官能团可以改善其与环氧树脂的界面结合,提高其增强、增韧效果。

1.2.2 MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的制备

使用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,将 PEI 分散于 14 mL 的 NMP 中配制 PEI 质量分数为 22% 的纺丝溶液。同时将处理之后的 a-MWCNTs 分散于 14 mL 的 NMP 中,超声振荡 3 h,静置 24 h 后搅拌配制成分散液。然后将一定量 PEI 溶于 a-MWCNTs 的分散液中,配制成 PEI 质量分数为 22% 的 MWCNTs/PEI 纺丝溶液。本实验采用辊筒接收的方法,在纺丝电压为 12 kV、纺丝液流速为 0.8 mL/h 、接收距离为 18 cm、转速为 9.8 m/s 、辊筒直径为 10 cm 的条件下进行静电纺丝^[10],制备 MWCNTs 质量分数分别为 1%、3% 和 5% 的 MWCNTs/PEI 复合纳米纤维膜。

1.2.3 MWCNTs/PEI 纳米纤维膜增韧环氧树脂的制备

将 DETDA 置于三口烧瓶中,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中强力搅拌 $15\sim 20\text{ min}$,冷却到室温,与 TDE-85 环氧树脂混合后继续搅拌 30 min,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中抽除气泡,浇注到模具中,按照 $80\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}+120\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}+150\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}+180\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 工艺进行固化,作为纯环氧树脂样品。分别将 MWCNTs 质量分数为 1%、3% 和 5% 的 PEI 纳米纤维膜均匀铺入模具中,再将环氧树脂基体浇注到模具中,控制 PEI 质量分数分别为环氧树脂的 0.7%、1.7% 和 2.7%,按照与纯环氧树脂相同的工艺对其进行固化,制备得到 PEI 纳米纤维膜增韧的环氧树脂浇注体样品。

为了进行比较,同时制备了 PEI 质量分数为树脂 1.7% 的 PEI/TDE-85 共混体系,先将 PEI 溶于丙酮中,加入环氧树脂体系中,待丙酮完全挥发,采用相同的工艺进行固化,得到 PEI 共混增韧的环氧树脂浇注体样品。

1.2.4 PEI 薄膜层间增韧 T700 碳纤维/环氧树脂复合材料样品的制备

将 20 层单向 T700 碳纤维/AG-80 环氧树脂预浸料层合板的 10 层与 11 层中间均匀地铺放一层含有质量分数为 3% 的 a-MWCNTs 的 PEI 纤维膜,保证纤维膜与预浸料中碳纤维的方向分别为 0° , 45° 和 90° ,得到纳米纤维夹芯结构的复合材料,按照 $180\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ 的工艺在热压罐中进行固化,与未加纤维膜增韧的样品进行 I 型层间断裂韧性(G_{IC})的比较。

1.3 性能测试

通过场发射型扫描电子显微镜(SEM)观察 PEI

纤维膜的微观形貌、PEI 纤维膜增韧环氧树脂及其复合材料的断面形貌，以及 MWCNTs 在复合材料基体中的分布情况。

利用透射电子显微镜 (TEM) 观察 MWCNTs 在 PEI 纤维中的分布和取向。用电镜铜网在静电纺丝装置前接收适量的纤维，然后放置于透射电子显微镜中，观察 MWCNTs 在纤维中的取向以及分散状况。

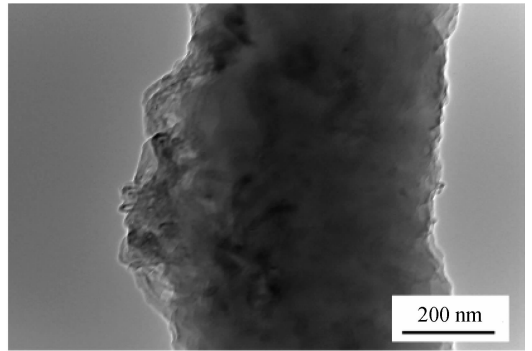
环氧树脂浇注体的冲击性能、拉伸性能以及 T700 碳纤维/环氧树脂复合材料的 G_{IC} 分别按照 GB/T 2571-1995、GB 2568-1981 以及 HB 7718.1-2002 进行测试。

2 结果与讨论

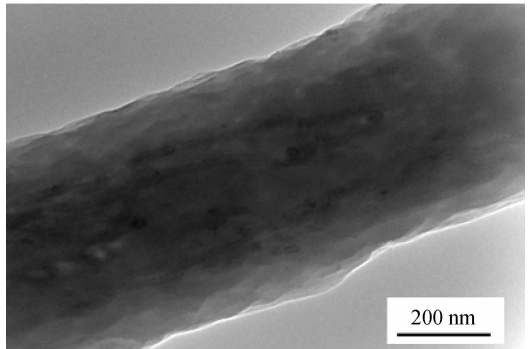
2.1 MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的微观形貌

图 1 为 MWCNTs/PEI 纳米纤维的 TEM 照片。可以看出，r-MWCNTs 在纤维中的团聚比较明显，大部分聚集在纤维的表面，没有充分的分散和取向。而 a-MWCNTs 在纤维中分散良好，未出现明显的团聚现象，而且碳纳米管基本上沿纤维方向取向排列。这也与前期研究工作的结果^[11]相符。

图 2 为 a-MWCNTs 质量分数分别为 0%、1%、3% 和 5% 的 MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的



(a) 3% raw MWCNTs(r-MWCNTs)



(b) 3% active MWCNTs(a-MWCNTs)

图 1 含质量分数为 3% 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 的聚醚酰亚胺 (PEI) 纳米纤维 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of polyetherimide (PEI) nano-fiber with 3% mass fraction of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

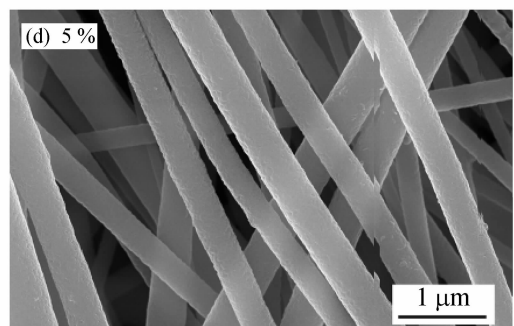
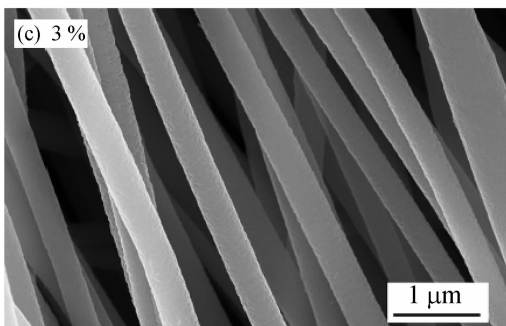
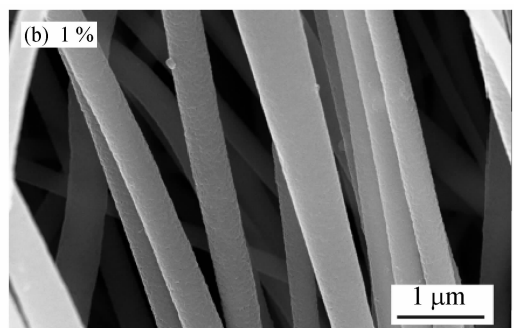
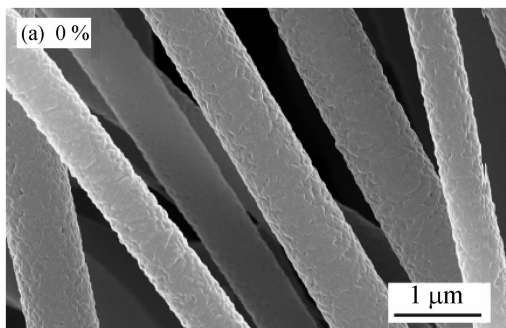


图 2 不同活性 a-MWCNTs 含量的 a-MWCNTs/PEI 纳米纤维膜 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of a-MWCNTs/PEI nano-fibrous membranes with different mass fractions of active MWCNTs(a-MWCNTs)

SEM 照片, 可以发现 PEI 纤维大致呈现取向排列。应用 Image J 软件对纤维直径进行统计, 如图 3 所示。未添加 MWCNTs 的 PEI 纳米纤维的直径分布在 500~1000 nm 之间, 平均纤维直径为 737 nm; 含 1% a-MWCNTs 的 PEI 纳米纤维的直径分布在 400~900 nm 之间, 平均纤维直径为 649 nm; 含 3% a-MWCNTs 的 PEI 纳米纤维的直径分布在 400~800 nm 之间, 平均纤维直径为 595 nm; 含 5% a-MWCNTs 的 PEI 纳米纤维的直径分布在 400~800 nm 之间, 平均纤维直径为 569 nm。可见, 随着 MWCNTs 含量的增加, MWCNTs/PEI 纳米纤维的直径呈逐渐减小的趋势, 这是由于 MWCNTs 含量提高导致纺丝溶液电导率有所增加。

2.2 MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的力学性能

图 4 为不同 a-MWCNTs 含量的 PEI 纳米纤维膜测试所得的典型应力-应变曲线。图 5 为相对应

的 MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的拉伸强度和拉伸模量。从图 5 中可以发现, 纯的 PEI 纳米纤维膜的拉伸强度和拉伸模量分别为 5.89 MPa 和 176 MPa。当 MWCNTs 的质量分数为 1% 时, MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的拉伸强度和拉伸模量分别为 8.68 MPa 和 193 MPa。而当 MWCNTs 的质量分数为 3% 时, MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的拉伸强度和拉伸模量提高幅度最大, 分别为 19.7 MPa 和 489.5 MPa, 说明 a-MWCNTs 对 PEI 纳米纤维膜起到了明显的增强作用, 这可归因于 MWCNTs 在 PEI 中的均匀分布以及 PEI 和 MWCNTs 之间有效的界面结合。当 PEI 膜中的 a-MWCNTs 的质量分数为 5% 时, 纤维膜的拉伸强度和拉伸模量有所下降, 这可能是由于随 MWCNTs 含量的逐渐增加, MWCNTs 在纤维中分散和取向程度变差, 使其增强效率下降。

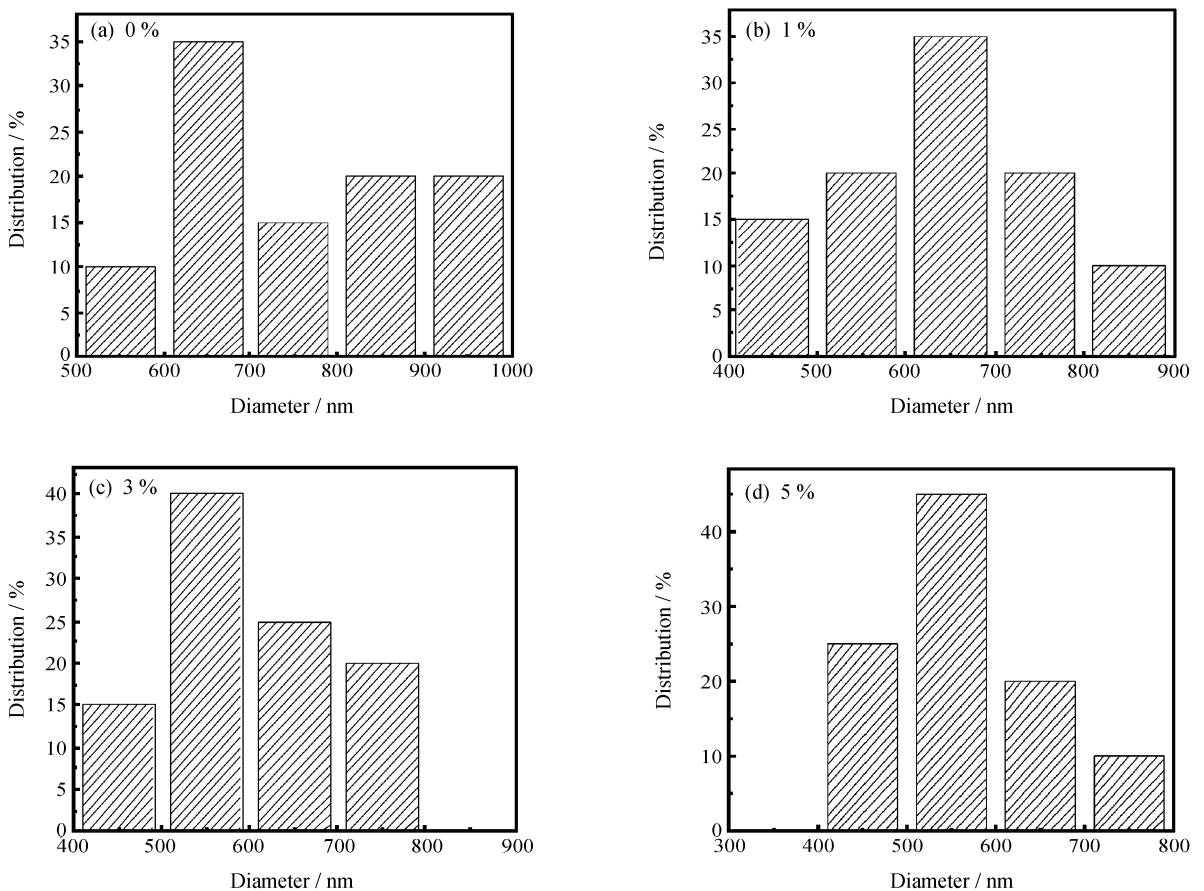


图 3 不同 a-MWCNTs 含量的 PEI 纳米纤维的直径分布

Fig. 3 Diameter distribution of PEI nano-fiber with different mass fractions of a-MWCNTs

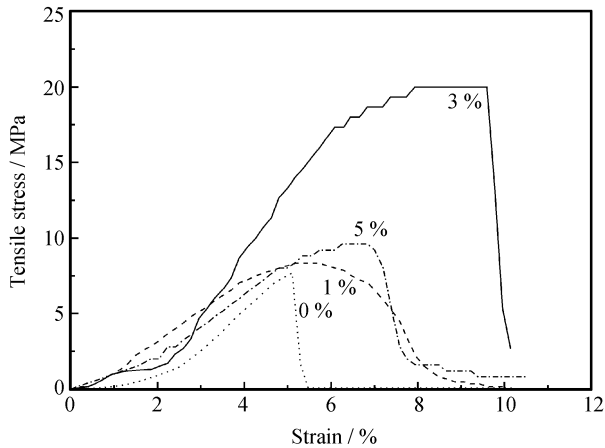


图4 不同 a-MWCNTs 含量的 a-MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的典型应力-应变曲线

Fig.4 Representative stress - strain curves of a-MWCNTs/PEI nano-fibrous membranes with different mass fractions of a-MWCNTs

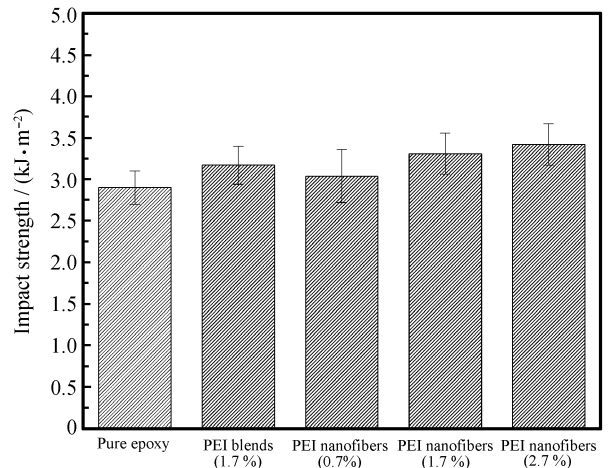


图6 PEI 纳米纤维膜增韧环氧树脂的冲击性能

Fig.6 Impact strength of PEI nano-fibrous membranes toughened epoxy resin

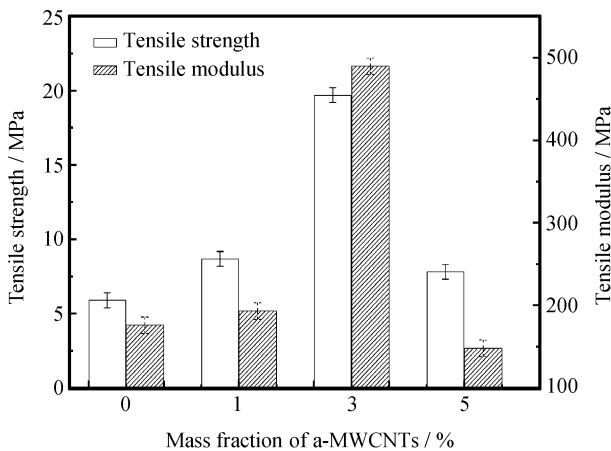


图5 不同 a-MWCNTs 含量的 a-MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的拉伸强度和模量

Fig.5 Tensile strength and modulus of a-MWCNTs/PEI nano-fibrous membranes with different mass fractions of a-MWCNTs

2.3 PEI 纳米纤维膜增韧环氧树脂的力学性能

图6为PEI纳米纤维膜增韧环氧树脂的冲击性能。可以发现,加入PEI后改善了环氧树脂的抗冲击性能。1.7%PEI与环氧树脂共混后,其冲击强度由 $2.90 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $3.17 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,而相同含量PEI纳米纤维膜增韧样品相比共混体系的冲击强度又提高了4.4%,这说明虽然PEI含量相同,PEI纤维膜能够更有效地提高体系的冲击性能。当PEI纳米纤维膜含量为2.7%时,环氧体系的冲击强度进一步提高到 $3.42 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

加入PEI后环氧树脂的拉伸性能见表1。当PEI纳米纤维的含量为1.7%时,环氧树脂体系的拉伸性能改善最佳,与共混体系相比,拉伸强度提高8.7%,拉伸模量提高5.4%,表现出了良好的增强、增韧效果。其他两组含量(0.7%和2.7%)的PEI纳米纤维膜/环氧树脂体系的拉伸强度有所降低,拉伸模量与共混体系相比没有明显的改善。

图7为不同a-MWCNTs含量的MWCNTs/PEI纤维膜增韧环氧树脂体系的冲击强度。可以看出,加入a-MWCNTs后,由于对基体中裂纹的扩展可以起到有效的阻碍作用,并可引起局部基体的屈服,有效改善树脂基体的韧性,MWCNTs/PEI纤维膜增韧树脂体系的抗冲击性能均有明显的提高。与共混体系相比,a-MWCNTs质量分数为1%、3%、5%时,其树脂体系的冲击强度分别提高9.8%、5.0%、18.6%,表现出了良好的增韧效果。

表1 PEI/环氧树脂共混及不同PEI纳米纤维膜增韧环氧树脂体系的拉伸性能

Table 1 Tensile properties of PEI/epoxy blend and different PEI nano-fibrous membrane toughened epoxy systems

	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa	Break elongation/%
PEI/epoxy blend(1.7%)	76.3 ± 3.0	2518 ± 52	3.8 ± 0.2
PEI nano-fibrous membrane(0.7%)	66.8 ± 2.7	2479 ± 51	3.4 ± 0.1
PEI nano-fibrous membrane(1.7%)	82.9 ± 3.2	2655 ± 54	3.7 ± 0.2
PEI nano-fibrous membrane (2.7%)	72.2 ± 3.0	2507 ± 52	3.5 ± 0.1

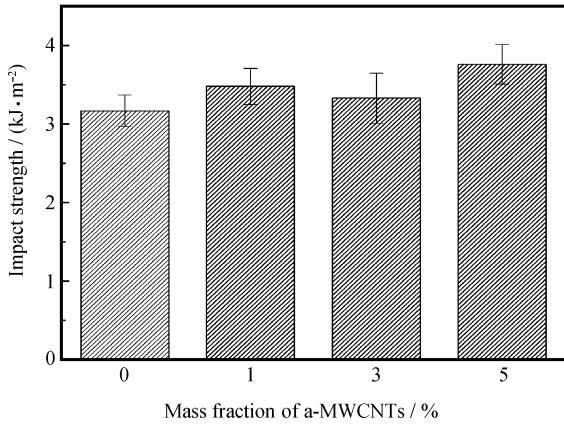


图 7 PEI 纳米纤维膜增韧环氧树脂的冲击强度

Fig. 7 Impact strength of PEI nano-fibrous membranes toughened epoxy resin

图 8 为不同 a-MWCNTs 含量的 MWCNTs/PEI 纤维膜增韧环氧树脂体系的拉伸强度。可以看出, 质量分数为 3% 的 a-MWCNTs 对样品拉伸强度的提高是较明显的, 比纯 PEI 纤维膜增韧体系提高了 6.4%。MWCNTs 含量低时对树脂基体的增强作用较小, 当 MWCNTs 含量提高到 5%, 如前所述, 由于 MWCNTs 分散性和取向度下降, 纤维膜本身的拉伸性能低, 因此, 添加后的环氧树脂样品拉伸强度也较低。

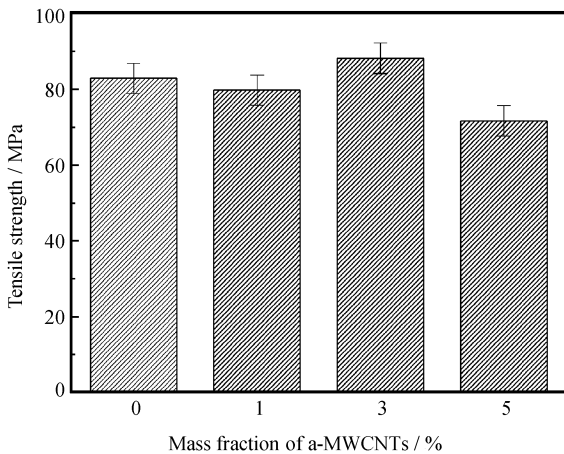
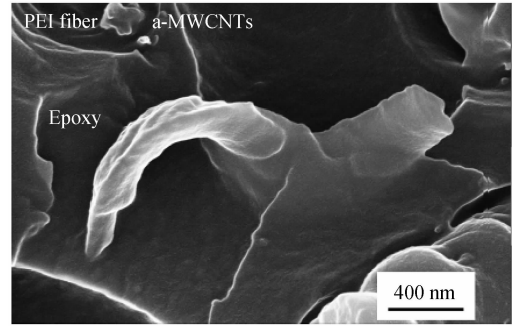


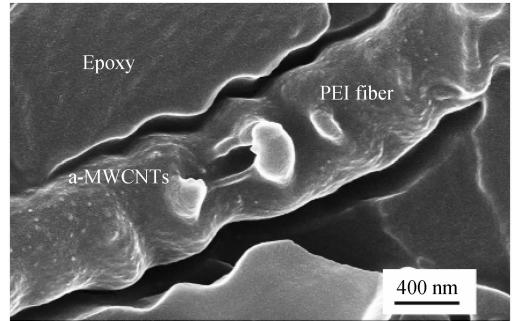
图 8 PEI 纳米纤维膜增强环氧树脂基体的拉伸性能

Fig. 8 Tensile strength of PEI nano-fibrous membranes toughened epoxy resin

图 9 为 a-MWCNTs/PEI 纳米纤维膜增韧环氧树脂断面的扫描电镜照片。可以看到, PEI 纤维与环氧树脂之间存在明显界面, 热塑性纤维可以有效阻止树脂受外力破坏时裂纹的传递, 起到增韧作用。在断面处发现的 MWCNTs, 其直径在 50~100 nm 之间, 明显比纯 MWCNTs 的直径粗, 这是由于 MWCNTs 表面接枝的化学基团与环氧树脂发生反应, 表面包覆了树脂。同时可以发现, MWC-



(a) 1% a-MWCNTs



(b) 3% a-MWCNTs

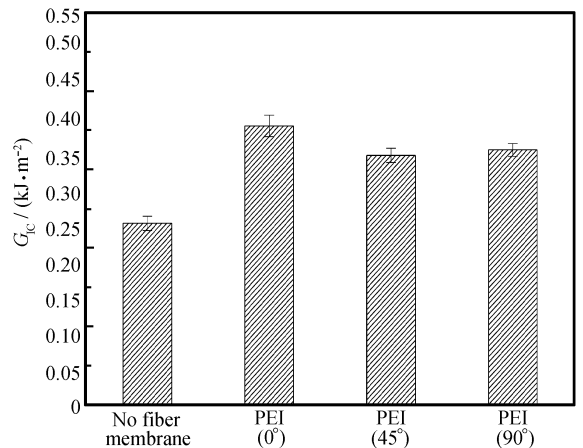
图 9 含 a-MWCNTs 的 PEI 纳米纤维膜增韧环氧树脂断面的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of PEI nano-fibrous membranes with a-MWCNTs toughened epoxy resin

NTs 存在于 PEI 纤维与树脂的界面处, 是其在树脂固化过程中的迁移所致, 有利于两相之间的应力传递, 从而充分发挥其增强、增韧效果。

2.4 MWCNTs/PEI 纳米纤维膜对 T700 碳纤维/环氧树脂复合材料的层间增韧

图 10 为 a-MWCNTs/PEI 纳米纤维膜增韧环

图 10 含质量分数为 3% a-MWCNTs 的 PEI 纳米纤维膜增韧 T700 碳纤维/环氧树脂复合材料的 G_{IC}Fig. 10 G_{IC} of T700 carbon fiber/epoxy composite toughened by PEI nano-fibrous membranes with 3% mass fraction of a-MWCNTs

氧树脂的 G_{IC} 测试结果。可以看出, 经 a-MWCNTs/PEI 纳米纤维膜增韧的复合材料样品 G_{IC} 值均明显的提高, 而且纤维膜与碳纤维成 0° 时的变化幅度最明显, 提高了 56%。这是由于 a-MWCNTs/PEI 纳米纤维膜的加入有效地改善了碳纤维复合材料的界面抗冲性能, 从而体现出优异的增韧效果。

图 11 为 T700 碳纤维/环氧树脂单向复合材料层合板增韧层劈裂面的 SEM 照片。从放大图中都

能看到明显的 PEI 微球, 是碳纤维复合材料固化过程中 PEI 纤维发生相分离产生的^[12]。在 PEI 纤维膜取向方向与碳纤维预浸料铺层方向相同的样品中, PEI 微球分布均匀, 可以充分地发挥增韧作用, 而根据在复合材料层合板中沿碳纤维方向预制裂纹的 G_{IC} 测试程序, PEI 纤维中的 a-MWCNTs 大体上沿碳纤维方向的取向排列, 可有效阻止样品中裂纹的扩展, 其层间增韧效果最佳。

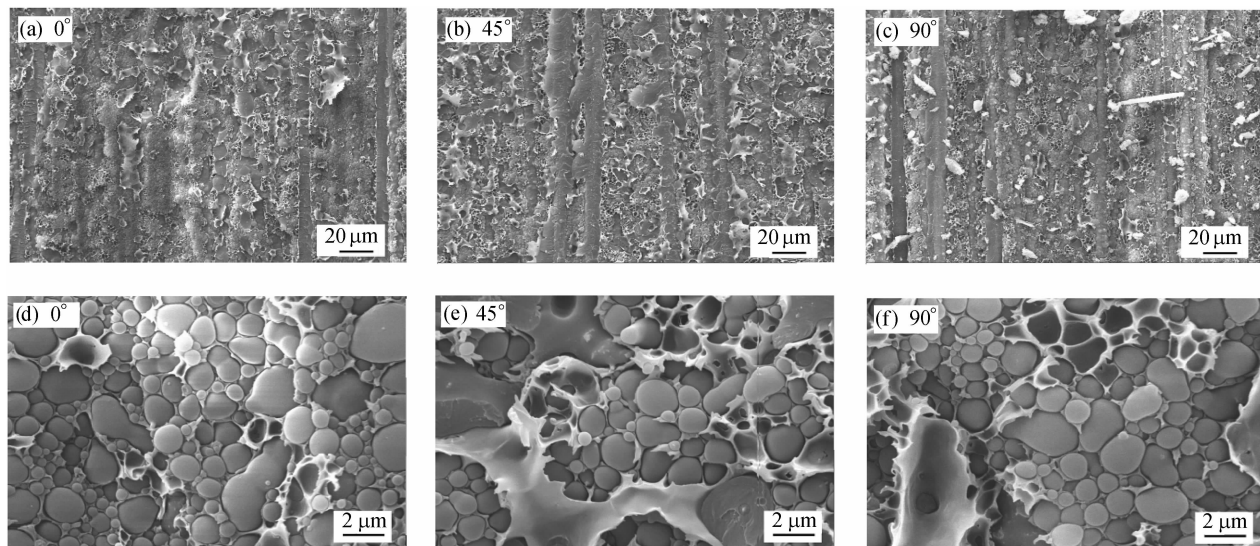


图 11 含质量分数为 3% a-MWCNTs 的 PEI 纳米纤维膜增韧 T700 碳纤维/环氧树脂复合材料的劈裂面 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of split surface of T700 carbon fiber/epoxy composite toughened by PEI nano-fibrous membrane with 3% mass fraction of a-MWCNTs

3 结论

(1) 采用静电纺丝法制备出直径分布均匀的多壁碳纳米管/聚醚酰亚胺(MWCNTs/PEI)杂化纳米纤维膜, MWCNTs 的分散和取向性良好。质量分数为 1.7% 的纳米纤维膜增韧环氧树脂体系的冲击强度和拉伸强度高于共混增韧体系。微观结构分析表明热塑性纤维可以有效阻止树脂受外力破坏时裂纹的传递, MWCNTs 可存在于 PEI 纤维与树脂的界面处, 有利于发挥其增强、增韧效果。

(2) 利用质量分数为 3% 的活性 MWCNTs 的 PEI 纳米纤维膜对碳纤维/环氧树脂复合材料进行层间增韧, 复合材料的 I 型层间断裂韧性得到明显的提高。当纤维膜与预浸料的铺层方向成 0° 、 45° 和 90° 时, 相比未增韧的复合材料, I 型层间断裂韧性 G_{IC} 分别提高了 56%、40% 和 44%。

参考文献:

- [1] 刘志真, 郭恩玉, 邢 军, 等. 离位增韧技术在碳纤维/RTM 聚酰亚胺复合材料中的应用[J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 2-3.
Liu Zhizhen, Guo Enyu, Xing Jun, et al. Application of carbon fiber/RTMable polyimide composites by ex-situ toughening method [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 2-3.
- [2] 张 朋, 刘 刚, 胡晓兰, 等. 结构化增韧层增韧 RTM 复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(2): 1-6.
Zhang Peng, Liu Gang, Hu Xiaolan, et al. Properties of toughened RTM composites by structural toughening layer [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2): 1-6.
- [3] Li Gang, Li Peng, Yu Yunhua, et al. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofiber [J]. Material Letters, 2008, 62(3): 511-514.
- [4] Thouless M D, Du J, Yee A F. Mechanics of toughening brittle polymers [J]. ACS Symposium Series, 2000, 759(5):

71-85.

- [5] Rikio Y, Syougo Y, Shoichiro Y, et al. Molecular design of heat resistant polyimides having excellent processability and glass transition temperature [J]. *High Performance Polymers*, 2001, 13(2): 61-72.
- [6] An Xuefeng, Tang Bangming, Yi Xiaosu, et al. Toughness improvement of carbon laminates by periodic interleaving thin films [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(22): 1763-1765.
- [7] Ruvolo-Filho A, Barros A F. Correlation between thermal properties and conformational changes in poly(ethyleneterephthalate)/poly(ether imide) blends [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73(3): 467-470.
- [8] 李卓, 隋刚, 杨小平. 反应性碳纳米管及其复合材料的制备与性能[J]. *材料工程*, 2009(S2): 323-327.
Li Zhuo, Sui Gang, Yang Xiaoping. Preparation and properties of reactive multi-walled carbon nanobubes/epoxy composites [J]. *Materials Engineering*, 2009(S2): 323-327.
- [9] Li Xiaochao, Sui Gang, Yang Xiaoping, et al. The improvement of wettability, mechanical and thermo-mechanical performances of PBO fiber/epoxy composites by adding reactive carbon nanotubes [J]. *Polymers and Polymer Composite*, 2011, 19(14): 391-396.
- [10] Moon S C, Choi J K, Farris R J. Preparation of aligned polyetherimide fiber by electrospinning [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(2): 691-694.
- [11] Ji Jianying, Sui Gang, Yu Yunhua, et al. Significant improvement of mechanical properties observed in highly aligned carbon-nanotube-reinforced nanofibers [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(12): 4779-4785.
- [12] Li Gang, Huang Zhibin, Xin Chunling. Morphology evolution of polysulfone nanofibrous membranes toughened epoxy resin during reaction-induced phase separation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 118(2/3): 400-404.