

## 摘要

本文采用插层法制备环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料，经 XRD 衍射，扫描电镜等手段表征了复合材料的结构，证实环氧树脂分子链进入蒙脱土的硅酸盐片层间，形成部分无序型和剥离型纳米复合材料。同时，对影响聚合物插层行为的诸多因数进行考察。

研究表明环氧树脂与有机土的相容性好，二者混合时环氧树脂很容易插入到粘土层间，从而获得剥离型复合材料。力学性能结果表明：制备的环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的整体力学性能优于纯树脂材料的力学性能，并找出蒙脱土的最佳含量，通过实验数据得出这个最佳含量在 3% 左右。利用分离式 Hopkinson 压杆研究了环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料在  $10^2$ ~ $10^4$ /s 高应变率范围下的动态力学性能。用三点弯曲试样的动态响应，得到动态强度因子曲线，由曲线及裂纹起裂时间求出了不同蒙脱土含量试样动态断裂韧度。

**关键词：**环氧树脂；蒙脱土；纳米复合材料；动态力学性能

## Abstract

In this paper, epoxy/clay nanocomposites were prepared by simple melt compounding, their structures were demonstrated with X-ray diffraction and DTA. It was proved that the molecular chain of epoxy would be intercalated in layered silicate of organobentonite, disordered intercalation nanocomposites were obtained. Meanwhile, the factors that affect the intercalation behavior of polymer were investigated.

The experimental result showed that the compatibility between epoxy resin and organic soil is fine, It is found that the affinity between the organoclay and epoxy resin is very good and the organoclay is easy to be intercalated by epoxy resin With or without solvent . By direct mixing, exfoliated epoxy/clay nanocomposites are achieved . Mechanical properties test results show that the exfoliated nanocomposite performs better than the intercalated nanocomposite of the same compound . The dynamic mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites are investigated at average strain rates of  $10^2\sim 10^4/S$  by the apparatus of SHPB in this paper. Dynamic stress intensity factor  $K_{id}$  is obtained by the dynamic responses of three-point bending specimen under the impact loads

**Key words:** epoxy resin; nanocomposite; clay; dynamic mechanical properties

# 哈尔滨工程大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：本论文的所有工作，是在导师的指导下，由作者本人独立完成的。有关观点、方法、数据和文献的引用已在文中指出。除文中已注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者（签字）: 陈晓革

日期: 05年 3月 1 日

# 第1章 绪 论

## 1.1 引言

80年代以来,随着纳米材料的出现和纳米复合材料的研究热潮的兴起,聚合物基纳米复合材料以其卓越的综合性能引起了人们的广泛关注,利用层状无机物插层制备聚合物纳米复合材料成为高分子领域的一大研究热点<sup>[1]</sup>。纳米材料是指分散相尺度至少有一维小于 $10\times10\text{nm}$ 的材料,由于纳米分散相大的表面和强的界面相互作用,纳米复合材料表现出不同于一般宏观复合材料的力学、热学、电学、磁学和光学性能。聚合物基有机/无机纳米复合材料作为纳米复合材料的一支新秀,已经引起人们的广泛关注。其中,聚合物/层状硅酸盐(Polymer/Layered Silicate, PLS)纳米复合材料已成为日、美、法等国近年来在新材料和功能材料领域中研究的热点之一<sup>[2]</sup>。

在聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料中,作为基体的聚合物有热塑性和热固性之分,在热固性树脂中当属环氧树脂应用历史最长、应用范围最广<sup>[3]</sup>。环氧树脂具有良好的力学性能、介电性能和粘结能力,优异的耐化学腐蚀性,广泛应用于胶粘剂、电绝缘材料、涂料、复合材料等方面。但纯环氧树脂固化物的脆性大,韧性差。随着现代化工业的发展,对材料的性能提出了越来越高的要求,为了克服环氧树脂的性能缺陷,加入无机纳米材料进行增韧是实现该树脂高性能化的有效手段之一。在诸多无机纳米填充材料中,最有应用价值的是一种叫做蒙脱土(Montmorillonite, MMT)的层状硅酸盐,蒙脱土是天然的纳米材料,它具有独特的层间结构,片层厚度通常在 $1\text{nm}$ 左右<sup>[4]</sup>,对其进行适当的改性和复合,制备出环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料,能够使环氧树脂的力学性能、热性能及耐热性能同时得到不同程度的提高。

## 1.2 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料

### 1.2.1 PEO-环氧树脂

环氧树脂(PEOXY)是最常用的热固性聚合物之一，其链结构是由氧与亚甲基的重复单元构成，这种通用的聚合物材料如今已在聚电解质固态电池、涂料、电子电气、土木建筑传感器、集成电路与塑封密封等材料中广泛应用。这类聚合物材料的最大特点是制备极为简单，而性能却变化多端，一个重要原因在于迄今尚无证据解释固化历程。

环氧树脂的分子链结构中含有环氧基团。环氧树脂是由具有环氧基团的化合物与多元羟基化合物(多元醇或者多元酚)进行缩聚反应生成的热固性高聚物。工业上多用双酚A与环氧氯丙烷单体在强碱催化剂的作用下制备而成。为了得到环氧高聚物，最简单的一种方法是将其中的一种单体过量，一般应使环氧氯丙烷过量，因为环氧氯丙烷易于蒸馏或者被抽取回收，可以循环使用，降低成本<sup>[5]</sup>。环氧氯丙烷与双酚A的摩尔比甚至可以达到10/1，随着环氧树脂分子量的加大，分子链中的环氧基团数相对于环氧分子链数迅速下降。这一点在确定固化剂含量时必须考虑的因素。

环氧树脂具有粘接力强，电绝缘性好，稳定性强和收缩率小等优良特性，但其固化物脆性大，冲击强度低，易开裂，难以满足日益发展的工程技术的要求，因而限制了其进一步应用。近几十年来，国内外许多学者对环氧树脂的改性做了大量卓有成效的工作，并逐步建立和形成了橡胶类弹性体改性、热塑性树脂改性、互穿网络(UN)改性、液晶聚合物(TLCP)改性等体系和方法。前三种方法在获得韧性改善的同时，是以材料的耐热性和其他力学性能下降作为代价的，而(TLCP)改性因成本昂贵而难以实现工业化。20世纪80年代以来，随着纳米复合材料的出现和纳米复合技术的形成，环氧树脂的改性研究工作进入一个全新的时期，环氧树脂基纳米复合材料的各种性能都得到了提高。

### 1.2.2 蒙脱土

层状硅酸盐粘土由于具有独特的、天然的纳米结构片层结构尺度为纳米级，因此，在制备环氧树脂-粘土纳米复合材料中，起到了非常重要的作用。这类硅酸盐主要包括<sup>[6]</sup>：天然的铝硅酸盐，如高岭土、蒙脱土、伊利石、海泡石、凹凸棒石、绿泥石等等，以及人工合成的层状硅酸盐等等。其结构的共同特点是存在层状结构。其中蒙脱土又称膨润土，也称斑脱岩、膨土岩等，是以蒙脱生石为主要成份的粘土岩——蒙脱石粘土岩。膨润土层状硅酸盐材料目前已在石油化工、工程、环保、建筑、能源、涂料、药物、饲料等领域广泛的应用。由于蒙脱土本身天然的纳米结构使其在制备蒙脱土纳米复合材料方面得到了更为广泛的应用。

### 1.2.3 蒙脱土的矿物组成及结构

蒙脱土是膨润土的有效成分，其理论结构式为 $(1/2\text{Ca, Na})(\text{Al}_{2-x}, \text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，商品化的膨润土中蒙脱土含量一般在 85% 以上。蒙脱土属于 2:1 型三层结构的黏土矿物，其单位晶胞有二层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成，四面体与八面体之间通过共用氧原子相连，形成了厚 0.96nm，宽度与厚度比约 100~1000，高度有序的准二维晶片，其晶胞平行叠置。<sup>[7]</sup>多个这样的晶片自发层叠堆积，形成了蒙脱土颗粒。如图 1.2 所示是典型的蒙脱土结构示意图。

蒙脱土铝氧八面体上部分三价铝被二价镁同晶置换，层间表面具有负电荷，过剩的负电荷通过层间吸附的阳离子来补偿，如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  等，它们很容易与有机或无机阳离子进行交换得到离子交换型粘土，因此许多单核或多核有机阳离子、有机金属络合物及生物阳离子均可通过离子交换作用引入到粘土层间，导致层间距增大，有利于单体的插入并通过交联固化反应，使粘土剥离成 1 nm 厚的片层分散在聚合物基体中，形成纳米级混杂材料，同时由于粘土片层的高纵横比，与一维纤维相比具有更好的增强效果。

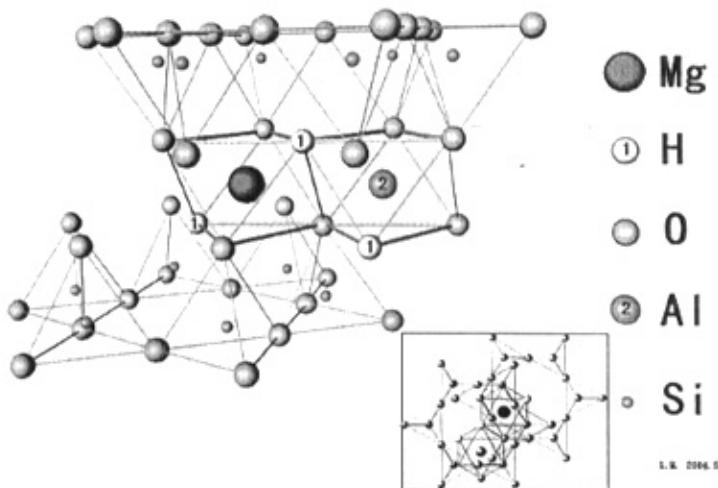


图 1.2 蒙脱土结构示意图 (3DS MAX 建模)

我国是世界上三大蒙脱土生产国之一,不仅有大量的蒙脱土资源,而且品位高,开发与产业化前景十分诱人。我国的膨润土中含70%的蒙脱土,是天然的纳米材料,目前主要用于塑料、涂料等填料,产品档次高,附加值高。其中以浙江、河北、内蒙古、广东等地为代表的天然粘土矿质量优良。蒙脱土具有独特的层间结构,对其进行适当的改性和复合,制备出纳米蒙脱土,能大幅度提高塑料制品的阻隔等性能。如果能够在PLS纳米复合材料的制备中充分利用这些矿产资源,将会产生重要的经济效益和社会效益。

#### 1.2.4 环氧树脂/粘土纳米复合材料制备方法

聚合物-无机纳米复合材料与常规聚合物基复合材料相比<sup>[8]</sup>,具有以下特点:

(1)只需很少的填料(<5wt%)即可使复合材料具有相当高的强度、弹性模量、韧性及阻隔性能。而常规纤维、矿物填充的复合材料则需要比PLS多3~5倍的填充量,并且各项性能指标还不能兼顾。

所以，PLS 纳米复合材料比传统的聚合添充体系质量轻，成本也有所下降。

(2) 具有优良的热稳定性及尺寸稳定性。

(3) 其力学性能有望优于纤维增强聚合物体系，因为层状硅酸盐可以在二维方向上起增强作用。

(4) 由于硅酸盐呈片层平面取向，因此膜材有很高的阻隔性。

通常，根据聚合物层状硅酸盐复合材料中无机相的形态，可对其进行分类。根据复合物的微观结构，特别是硅酸盐片层间是否插层有聚合物分子链，把这类复合物分成下面 4 类：相容性差的粒子填充复合物、普通的微粒填充复合物、插层型纳米复合材料和剥离型纳米复合材料。这些分类表示在图 1.3 中。(a 插层状态； b 共混状态； c 被插层状态 d 被剥离状态)

在第一类复合物中，蒙脱土颗粒分散在聚合物基体中，但聚合物与蒙脱土的接触仅局限于蒙脱土的颗粒表面，聚合物没有进入蒙脱土颗粒中。第二类复合物中，聚合物进入蒙脱土颗粒，但没有插层进入硅酸盐片层中，它比第一类复合物分散更均匀，相容性较好，但还不是插层复合物。在插层型复合物中，聚合物不仅进入蒙脱土颗粒，而且插层进入硅酸盐片层间，使蒙脱土的片层间距明显扩大，但还保留原来的方向，片层仍然具有一定的有序性。在剥离型复合物中，蒙脱土的硅酸盐片层完全被聚合物打乱，无规分散在聚合物基体的是一片一片的硅酸盐片层，此时蒙脱土片层与聚合物可以混合均匀。只有第三、第四类复合物才算插层复合物，而且通常第四类复合物即剥离型复合物，比第三类复合物具有更理想的性能，是当前研究的主要方向<sup>[9]</sup>。

环氧树脂-粘土纳米复合材料是一种在环氧树脂体系中加入有机插层剂处理过的有机粘土进行充分混合，然后固化反应得到的粘土相以纳米级尺度分散的复合材料。这类材料早在 20 世纪 80 年代就由制备和应用，只是当时人们还未认识到在使用粘土填充时，粘土相会进一步剥离成纳米尺度的过程。由于环氧树脂是热固性树脂，其反应具有不可逆性，必须在固化阶段就完成填充、分散、固化等

所有的过程。低分子量的环氧树脂常呈液态，因此容易与有机粘土

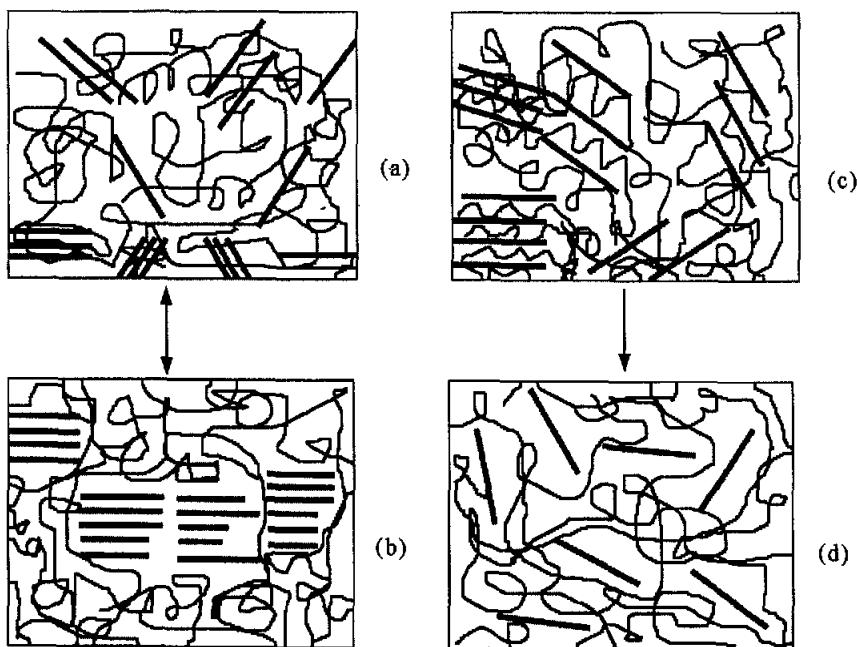


图 1.3 PLS 纳米复合材料的分类

混合，使用时需要进行固化；当环氧树脂的分子量很高时（如  $10000\text{g/mol}$  以上），常呈粉末状存在，此时，可以采用先溶于溶剂，再与有机粘土混合复合的方法，除去溶剂后进行固化就得到纳米复合材料；利用插层聚合法也可以制备环氧树脂-粘土纳米复合材料，将环氧树脂单体（双酚 A）与粘土先期混合，然后再引发聚合，将片层厚度  $1\text{nm}$ ，宽为  $100\sim1000\text{nm}$  的硅酸盐薄片均匀分散于环氧树脂中，可望使环氧树脂的力学性能、热性能及耐热性能同时得到不同程度的提高。

### 1.3 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的表征方法

#### 1.3.1 X 射线衍射方法

### 1.3.1.1 广角 X 散射衍射

广角 X 散射衍射 (wide angle X-ray diffraction, WAXD) 在对 PLS 纳米复合材料的研究中，并不是一种十分灵敏的微观结构测定技术。对于 WAXD 谱图一般只是简单的将 PLS 纳米复合材料归纳为插层和剥离两种结构，而对实际的微观结构的观察则显示实际的材料中具有更复杂的结构形式。但是对微观结构的直接观察是一种非常昂贵和费时的技术，一般无法在制备 PLS 纳米复合材料的过程中经常性的使用。对于常规的监测 PLS 纳米复合材料的微观结构而言，WAXD 是一种非常实用和快速的实验手段<sup>[10]</sup>。

在不相容 (immiscible) 的微米级聚合物/蒙脱土复合材料中，由于蒙脱土未被聚合物插层进入其层间，仍然以大团聚体的形式存在于聚合物基体中，因此其 WAXD 谱图中仍然存在明显的蒙脱土 (001) 面的特征衍射峰，并且衍射峰出现的位置与无机蒙脱土的 WAXD 谱图完全一致。在插层型的 PLS 纳米复合材料中，假如体系为有序插层型结构，那么在其 WAXD 谱图上一般会出现多个对应于蒙脱土 (001) 晶面的特征衍射峰，不同的衍射峰分别对应与聚合物分子进入蒙脱土片层间后导致的层间距不同程度的扩大；假如体系为无序插层型结构，那么其 WAXD 谱图上一般只会出现一个特征衍射峰，峰值出现的位置由于蒙脱土层间距的扩大会向小角方向偏移一定的距离，并且由于复合体系内部蒙脱土片层间距的不均匀性将导致这一衍射峰的强度减弱，半峰宽较宽，表现为较为宽泛的衍射峰。最后，对于剥离型的 PLS 纳米复合材料而言，在 WAXD 谱图上的表现比较简单，无论对于何种剥离型的微观结构，在 WAXD 谱图上都不会表现出蒙脱土的特征衍射峰，在相应的衍射角度范围内复合材料衍射曲线为一条平坦的曲线。

### 1.3.1.2 X 射线法测试蒙脱土片层间距

在 PLS 纳米复合材料中，蒙脱土的片层间距是判断有机蒙脱土的处理效果以及 PLS 纳米复合材料所属类型的重要参数，因此在实际的处理和制备过程中必须能够方便快速地获得这一数据<sup>[11]</sup>。目前一般

是利用 X 射线衍射的方法来获取这一参数, 其原理如图 1.4 所示。

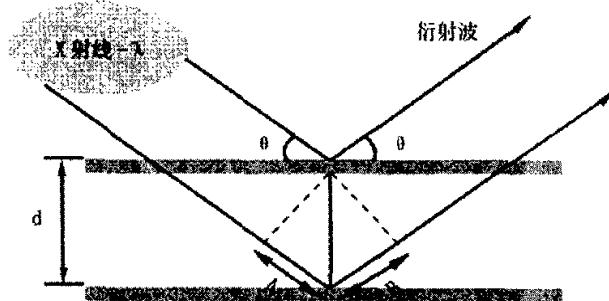


图 1.4 X 射线衍射法测蒙脱土片层间距原理图

在图中, 波长为  $\lambda$  的 X 射线以角度  $\theta$  入射到蒙脱土片层表面, 在相邻的两个表面上分别形成了两组衍射波, 衍射波行进方向与蒙脱土片层表面的夹角也均为  $\theta$ 。如图中所示, 从 X 射线在片层表面的反射点分别绘制出两组射线的波面法线。由于波面法线分别与入射和反射的 X 射线垂直, 而中心代表蒙脱土片层间距的  $d$  与片层表面垂直, 根据简单的几何定理可知: 波面法线与中心垂线之间的夹角均为  $\theta$ , 两条波面法线之间的夹角为  $2\theta$ 。假如图中所示的两组 X 射线发生了干涉, 在 X 射线的衍射结果上出现了衍射峰, 那么根据 X 射线衍射的原理, 此时图中标出的 A、B 两段距离之和必为入射波长  $\lambda$  的整数倍, 即有如下的关系:

$$A + B = n\lambda \quad (1-1)$$

式中  $n$  为自然数。

在图 1.4 中, 包含 A、B 两条线段的三角形是两个全等的直角三角形, 因此:

$$\sin \theta = \frac{A}{d} = \frac{B}{d} \quad (1-2)$$

对其进行简单的变换即可以得到:

$$A + B = 2d \sin \theta \quad (1-3)$$

亦即：

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-4)$$

这就是著名的布拉格定律 (Bragg Law)。利用这一公式，我们就可以根据 X 射线衍射谱图中 (001) 面的衍射峰出现的位置，方便的计算出蒙脱土片层之间的平均间距来。

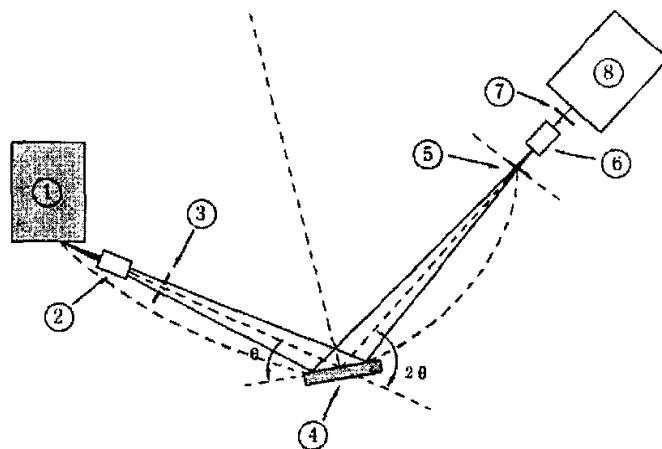


图 1.5 粉末 X 射线原理图

图 1.5 是一个常见的粉末 X 射线的原理图<sup>[12]</sup>。图中①为 X 射线源，如 Cu 靶辐射源等；②为平行板准直器，用以保证入射光的方向性，减小轴向散射；③为一组狭缝，作用是减小侧向散射；④为被测式样，在实测中要力求保证被 X 射线入射的表面平整光滑；⑤为接受狭缝；⑥为第二组平行板准直器，他们所起的作用与 ②、③类似，用以减小轴线和侧向散射；此后被反射的 X 射线经过衍射狭缝⑦并最终进入探测器⑧，就可以最终得到不同的材料的 X 射线的衍射谱图。

### 1.3.2 扫描电子显微镜方法

#### 1.3.2.1 原理及试样制备

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 利用电子与物质的相互作用进行成像<sup>[13]</sup>。当高能入射电子束轰击样品表面, 由于入射电子束与样品间的相互作用, 将有 99%以上的入射电子能量转变成样品热能。约 1%的入射电子能量, 将从样品中激发出各种有用的信息。由扫描电镜所利用的电子束不同, 诸如二次电子、透射电子、俄歇电子、X 射线等, 可得到样品本身不同的物理、化学性能。扫描电镜的功能就是根据不同信息产生的机理, 采用不同的信息检测器, 以实现选择检测扫描电镜的图像。

扫描电镜分辨率小于 60Å, 成像立体感强、视场大。主要用于观察纳米粒子的形貌, 在基体中的分散情况, 粒径的测量等方面。用 SEM 观察到一定程度团聚的、近似于立方体的粒子, 团聚体的大小在 1nm 左右。另外, 扫描电镜的图像, 不仅仅是样品的形貌像, 还有反映元素分布的 X 射线像以及反映 p-n 结性能的感应电动势像等等。测试中, 电子从样品表面掠射, 得到分布于样品表面中的纳米粒子的投影分布。扫描电镜是通过接收从样品中“激发”出来的信号而成像的, 它不要求电子透过样品, 可以使用块状样品。SEM 主要用于看块状材料的表面形貌, 不同材料有不同的性质, 这些性质会反应在断口的形貌上, 根据断裂面的形貌, 可观察材料的晶界 (小角或大角)<sup>[14]</sup>, 有无范性形变, 塑性如何。

SEM 的制样方式非常重要, 由于树脂为非金属, 用电镜观察时, 电子束打在试样上, 多余的电荷不能流走, 形成局部充电现象, 干扰了电镜观察。为此要在非导体材料表面喷涂一层导电物质 (如碳、金), 涂层厚 0.01-0.1 μm, 并使喷涂层与试样保持良好的接触, 使累积的电荷能流走 (我们在实验中, 由于试样没有喷碳, 扫描电镜电压只有 1.2~1.5kV, 放大倍数较低)。为了减少充电现象, 还可以采用降低工作电压的方法, 一般用 1.5kV 可消除充电现象。另外, 树脂熔点低, 在强电子束照射下, 试样极易熔化并蒸发成气体, 对电镜

的灯丝有害。所以，观察时电压不可过高，并且要迅速。常用的方法为：

其一，液氮中脆断的方法，将样品在液氮中冷冻，使变脆而得到新鲜的断口，然后将断口喷镀金，得到长远待测样品。其二，将样品进行切片，通常用金刚石刀片切片，切片厚度在  $100\sim500\text{nm}$  为最佳。切片要置于铜片上镀金<sup>[15]</sup>。最后，重要的是薄膜样品端面粒子分布的表征，其样品制备时先要选择包埋的树脂。这种包埋树脂一定不能与待测样品的形态有关联。例如，聚丙烯树脂可用 EPO 环氧树脂进行包埋，然后进行切片镀金。

### 1.3.2.2 形貌观察

观察断口的形貌，只要将样品折断（不可将断口磨平，否则破坏了断面），将断面放到扫描电镜下观察即可。扫描电镜样品的尺寸不像 TEM 样品那样要求小和薄，扫描电镜样品可以是粉末状的，也可以是块状的，只要能放到扫描电镜样品台上即可（扫描电镜样品可大到  $10\text{cm}$ ）。

现在的 SEM 都附带有非常有用颗粒图像分布仪或者图象分析系统，其测量范围可达到  $0.001\sim10\mu\text{m}$ 。当然，单独的图象分析仪也可以对电镜照片进行图像分析。但是，所得到的图片具有一定的灰度，需要按照一定的阈值转变为二值图像经补洞运算、去噪声运算和自动分割等处理，将相互连接的颗粒分割为单颗粒<sup>[16]</sup>。通过上述处理后，再将每个颗粒单独提取出来，逐个测量其面积、周长及各形状参数，由面积、周长得到相应的粒径和粒度分布，可见，图像分析既是测量粒度的方法，也是测量形状的方法。

如图 1.6 是由 SEM 观察到的两种材料的显微结构。背散射图像上的亮点对应着团聚的粘土。

### 1.3.3 透射电子显微镜方法

透射电子显微镜 (Trans emission electron microscope, TEM) 是现在大多数纳米材料研究和生产厂家都采用的表征手段之一。TEM

可以最直观地给出纳米材料颗粒大小、形状、粒度分布等参数，电镜照片一目了然。用高分辨率透射电镜 HRTEM 还可以得到有关晶体结构的信息。

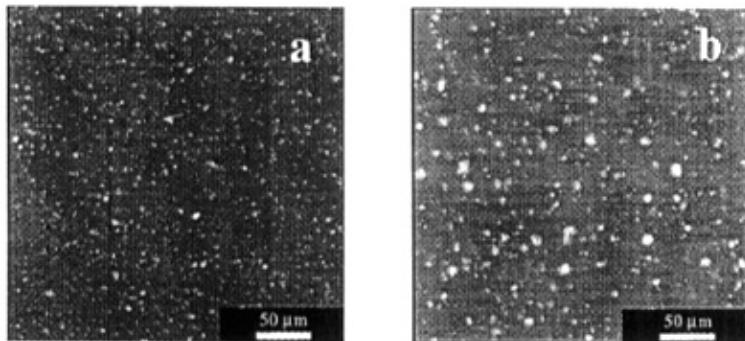


图 1.6 纳米复合材料与微米材料对比图

透射电子显微镜 TEM 的分辨率大约为  $10\text{Å}$  左右，可用形貌图像。利用透射电镜的电子衍射能够比较准确地分析纳米材料的晶体结构，以小角 X 射线散射 (SAXS)，特别是 EXAFS 等技术能更有效地表征纳米材料。下图为蒙脱土微观结构的 TEM 照片<sup>[17]</sup>。

用透射电镜 (TEM) 方法测定的是纳米材料的颗粒度，或颗粒的立体形态分布，这种形态大多数情况下不同于用扫描电镜 (SEM) 观察到的颗粒形态。TEM 测定颗粒度的方法是通过一系列的典型选区的照片来直接观察的，对照片上的颗粒测量其尺度，得到颗粒度。按照文献的方法，分为交叉法和峰值平均粒径法。交叉法要求测定任意 600 个颗粒的交叉长度，取其算术平均值乘上一个统计因子数 1.56，就得到平均粒径大小。现代测试方法中附带有统计粒子交叉长度的软件，可以方便地在获取 TEM 形态像的同时，得到平均粒径大小及其分布图。

TEM 样品极小，制备方法各异，因此，产生的结果有较大的差异。为此，制备的方法需要用特殊的方法。现在，一般用金刚石刀片切片，切片厚度应小于  $100\text{nm}$ <sup>[18]</sup>。即使如此，一些颗粒的堆积会造成误差，需要进行染色，用蒸汽染色的方法比较普遍，易于操作。对

于一些软的不易切斷的样品等，可以采用环氧固化包埋的方法，但是，这一方法只在环氧化合物形态不影响纳米粒子的真实分布情形下才能使用。为了增加纳米粒子的反差效应，可以将切片放在铜网之上，然后置于真空镀膜机上，进行表面喷碳处理，切片上的碳有助于 TEM 透射电子透射样品时，产生强的反差效应。得到纳米粒子的真实形态。

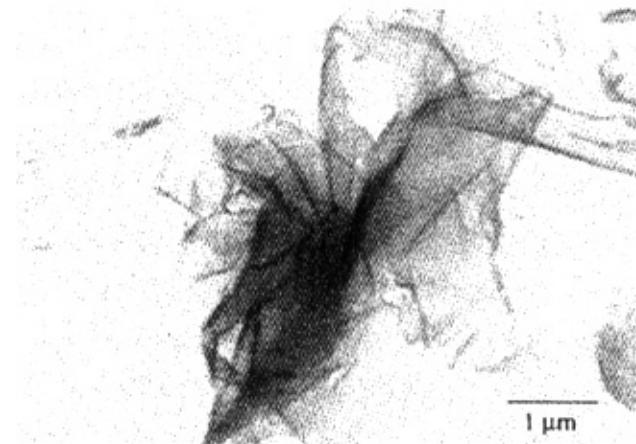


图 1.7 蒙脱土微观结构的 TEM 照片

#### 1.4 材料动态力学性能<sup>[29]</sup>

材料动态力学实验技术远比准静态力学中的复杂。第一、为了模拟各种速率的冲击加载过程，需要设计一系列装置；第二、为了捕捉冲击瞬间过程中产生的瞬态脉冲信号并进行实时处理，需要配备频响高、性能好的数据采集处理系统；第三、冲击实验中必须考虑两个十分重要的效应：惯性效应和应变效应。

##### 1. 中应变率实验

应变率范围  $1\sim100/S$ 。中应变率的实验机不同于常规的材料实验机，它要求加载过程快而平稳，尽量避免惯性效应而引起的震荡。实验中对试样的大小未做特殊限制。因为在实验中有足够时间确保时间的状态均匀。

中应变率实验机有气压式（液压式）和机械式两种，以气压式为主，机械式又可以分为直接冲击和间接冲击两种，其中又以间接冲击的凸轮实验机为主

## 2. 高应变率实验

应变率范围在  $10^2 \sim 10^4 / \text{S}$ 。它完成一次实验的时间更短，因此惯性效应对装置及试件的影响都得考虑。

### 1.4.1 SHPB（分离式 HOPKINSON 压杆）实验

SHPB 的原形——HOPKINSON 压杆是由 HOPKINSON(1914)提出的，当初只用于测脉冲的波形。KOLSKY (1949) 将压杆分为两段，置式样于其中，从而用于测在高应变率下的应力应变关系。

SHPB 的优点：

1. 测试的方法特别巧妙。在冲击载荷条件下确定材料的应力应变关系需要在试样是同一位置上同时测量随时间变化的应力应变，这不是一件容易的事。然而 SHPB 实验避开了这一难题，通过测量两根压杆上的应变来推导材料的应变应力关系，因此是一种见解的、但又十分简单的方法。

2. 应变率范围令人关注，SHPB 实验所涉及的应变率范围刚好包括了流动应力随应变率变化发生转折的应变率。对于金属材料，发生转折的应变率约为  $10^2 \sim 10^4 / \text{S}$ ，对于高聚物材料，发生转折的应变率约为  $10^2 \sim 10^3 / \text{S}$ 。利用这一特性，我们原则上可以根据准静态应力应变结果和 SHPB 实验结果推算出中应变率范围的应力应变关系。

3. 加载波形易于测量控制，在 SHPB 装置中，利用输入杆可直接测得入射脉冲和反射脉冲，两者之差就为作用在式样上的冲击载荷；另外，改变子弹的冲击速度和形状，即可以调节入射脉冲的波形，从而也调节作用于式样上的波形

### 1.4.2 一维应力波基本方程和本构关系

#### （1）一维应力波理论

一维应力波指应力波传播的方向是唯一的，并且只存在应力传播方向的纵向应力，对于细长杆中传播的应力波，可以认为符合一维应力波的条件

### (2) 材料本构关系

本构关系是指描述材料力学性能的数学关系。在流体力学中问题中，本构关系就是通常所说的状态方程；在固体力学中，本构关系包括屈服准则、硬化规律、以及弹性范围和塑性范围的应力-应变关系。

### (3) 弹性波 在杆中的传播

对于一细长杆，在一端进行加载，当冲击载荷不是很大时，材料处于弹性变形状态。这时杆中传播弹性波，弹性波在 Lagrange 坐标内的特征线方程为

$$dx/dt = \pm c \quad (1-5)$$

Lagrange 坐标：把坐标固定在物质的质点上，将介质的运动描写成物质坐标 ( $X$ ) 和时间 ( $t$ ) 的函数

特征线：即为扰动传播的轨迹。(1) 式表明了在 Lagrange 坐标中存在两族扰动，“+”号表示向右传播的扰动称为右传播，“-”号表示向左传播的扰动称为左传播。

$C_s$ ：为特征线斜率，即 Lagrange 坐标中应力波传播速度  $C_s = \sqrt{\frac{E}{\rho_0}}$

### (4) 有限长杆的弹性撞击 (压杆如图 1.8 所示)



图 1.8 压杆

设 A 杆长度为  $L_A$ ，A 杆以速度  $\mu_A$  沿轴向撞击处于静止状态的 B 杆，从装备机面向两杆传入入射压缩波。在 A 杆跨国左左传弹性压缩波，在 B 杆跨国右传弹性压缩波，当  $t = \frac{l_A}{C_s}$  时，A 杆中的左传压缩波到达

自由端面。如 A 杆和 B 杆的波阻抗相同 ( $P_0 C_0$ )，由 A 杆传播过来的右传拉伸波到达 A 杆和 B 杆的接触面后，毫不改变地向 B 杆传播，致使 A 杆静止不动，B 杆中传过一个脉冲长度为  $2L_a$  的弹性压缩波。（如截面面积不同，则产生反射和透射）

### 1.4.3 测试原理

典型的 SHPB 装置和数据处理系统如图 1.9 所示。

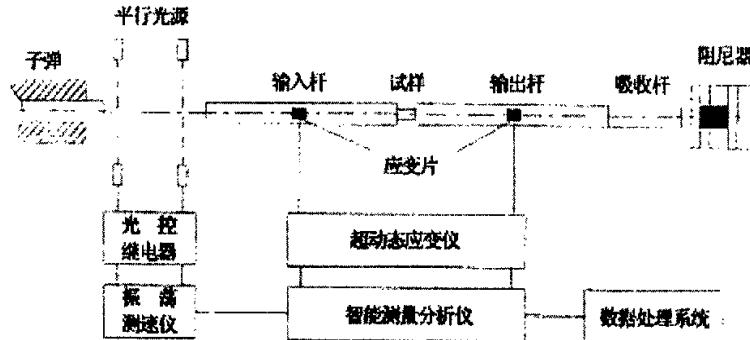


图 1.9 典型的 SHPB 装置

装置中有两段分离的弹性杆，分别为输入杆和输出杆，短式样夹在两杆之中，当压气枪发射一撞击杆（子弹），以一定速度撞击输入杆时，产生一入射弹性应力波脉冲。随着入射波传播通过试样，试样发生高塑性变形，并相应地在输出杆中传播一投射弹性波，而在输入波通过时则反射一反射弹性波。透射波由吸收杆“捕捉”，并最后由阻尼器吸收。根据所侧得的入射波、反射波、投射波，在应力波分析的基础上，可确定材料的动态压缩应力—应变关系

下面以动态压缩为例，导出应力、应变的表达式<sup>[30]</sup>：

设入射、反射、透射的应变脉冲分为  $\varepsilon_i, \varepsilon_r, \varepsilon_t$ ，式样左边和右边的界面的位移表示为  $U_1, U_2$ ，则有

$$U_1 = C_0 \int_0^t (\varepsilon_i - \varepsilon_r) dt \quad (1-6)$$

$$U_2 = C_0 \int_0^T \varepsilon_t dt \quad (1-7)$$

$$\text{式样中的平均应变 } \varepsilon = \frac{U_1}{U_2} = \frac{C_0}{l_0} \int_0^T (\varepsilon_t - \varepsilon_r - \varepsilon_i) dt \quad (1-8)$$

$l_0$  为式样的原长,  $C_0$  为纵波在压杆中的传播速度。

式 (1-8) 对时间求导, 得到式样的平均应变率为

$$\dot{\varepsilon} = \frac{C_0}{l_0} (\varepsilon_t - \varepsilon_r - \varepsilon_i) \quad (1-9)$$

设式样断面受的力为  $P_1$ ,  $P_2$ ,

$$\text{则: } P_1 = AE (\varepsilon_t + \varepsilon_r) \quad (1-10)$$

$$P_2 = AE \varepsilon_i \quad (1-11)$$

$$\text{式样中的平均压力为 } \delta = \frac{P_1 + P_2}{2A} = \frac{AE}{2A_0} (\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_i) \quad (1-12)$$

$A$ 、 $E$  为压杆的横截面积和弹性模量,  $A_0$  为式样的截面积。

根据式样中应力均匀化假定有  $P_1 = P_2$ , 也就是说, 在式样两端的力是相等, 因而,

$$\varepsilon_i = (\varepsilon_t + \varepsilon_r) \quad (1-13)$$

将 (1-13) 代入 (1-12)、(1-9)、(1-8) 得:

$$\delta = \frac{AE}{A_0} \varepsilon_t \quad (1-14)$$

$$\varepsilon = \frac{-2C_0}{l_0} \int_0^T \varepsilon_r dt \quad (1-15)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{-2C_0}{l_0} \varepsilon_r \quad (1-16)$$

可见上述基本方程是建立在下列假设的前提下:

- (1) 在试验过程中, 压杆处于弹性范围
- (2) 在弹性工作范围内, 压杆的材料性质与经历的应变率无关;
- (3) 入射波波长 (即入射波经过一点的时间和波速的乘积) 远大于压杆的直径, 以保证一维应力波传播理论成立;
- (4) 压杆的物理、几何性质匹配。

### 1.4.4 结构设计中的几个重要问题

#### (1) 出口速度 V 和弹膛 P 之间的关系

由于本设备选用气枪作为动力源, 设计时要求保证气室和气路中的气压持续一分钟, 其压力在子弹出膛前基本不变, 从而采用近似恒压来计算子弹的出口速度。

由外力做功的公式计算:

$$PAL = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-17)$$

$$v = \sqrt{\frac{2PAL}{m}} \quad (1-18)$$

其中 P 为气室压力; A 为子弹横截面积; l 为枪管长度; m 为子弹的质量; v 为子弹出口速度。

#### (2) 枪管口径及长度的确定

枪管的口径与子弹的直径相等, 而子弹的直径与输入杆的直径相等。枪管的口径和长度主要对子弹的出膛速度又影响。

### 1.4.5 压杆性能、尺寸的确定

压杆是测试装置中最重要的零件之一, 其尺寸的确定, 材料的选择要求非常严格。杆的确定要在应力传播理论基础上综合以下几个方面的因素:

(1) 当撞击杆和入射杆的材质相同时, 撞击杆的长度  $L_0$  决定了入射应力脉冲宽度  $\lambda$  ( $\lambda = 2L_0$ ) 或加载时间  $\tau$  ( $\tau = \lambda / c_0$  其中  $c_0$  为杆中的弹性纵波速度)。

(2) 入射杆的长度  $L_1$  应大于  $L_0$  的两倍, 这样有利于入射脉冲的稳定, 又可以在同一侧点上分别得到完整的入射波形和反射波形。这对于数据处理非常重要。

(3) 透射杆长度  $L_2$  应保证其末端的反射波不会影响到透射波的测量, 实际上  $L_1 = L_2$  以利于两杆可以互相利用。

(4) 吸收杆的长度  $L_3$  应大于  $L_0$ , 这样才能全部捕获透射应力脉冲的全部动量, 从而避免压杆系统在实验中的跳动。

(5) SHPB 实验技术是建立在杆中一维应力波理论基础上的, 忽略了压杆的横向惯性所引起的波在传播中的弥散现象。只有当杆直径  $D$  远小于应力脉冲宽度  $\lambda$  时才成立。

这样, 一旦  $D$  选定了, 各段杆的长度、装置的长度也就相应的确定了。根据上述原则, 压杆的直径选择为  $D=14.5\text{mm}$  (取现有滑膛枪的口径)。撞击杆的长度  $L_0=290\text{mm}$ ,  $L_1=L_2$ , 吸收杆的长度  $L_3=400\text{mm}$ 。

根据实验材料的不同可选择马氏体时效钢、弹簧钢及超硬铝合金制作不同的压杆进行实验。

#### 1.4.6 冲击载荷的动力源和吸收器

SHPB 装置上的冲击载荷的动力源可以有自由落锤, 雷管爆炸、火药枪或压气枪等不同方式。本装置采用压气枪方式, 因为压气枪可以通过气压精确控制子弹飞行速度, 实验的重复性好, 且安全可靠。最高弹速以不发生塑性变形, 即以压杆材料的动态屈服限为限。但如果需较高的撞击速度, 则不如火枪简便。

冲击载荷的能量除主要用于试样高速变形外, 剩余部分以透射波形式传入输出杆。对此必须予以吸收, 以免引起装置的震动。采用的方法是由吸收杆把透射波“捕捉”, 利用应力波在吸收杆自由端的反射卸载作用使之飞离输出杆, 进入阻尼器予以消耗。

#### 1.4.7 测量记录系统

##### (1) 子弹飞行速度的测量

在本装置中, 子弹飞行速度的测量采用光测法, 即在入射的前方设置两对距离固定的光源(光电传感器), 测得子弹飞行时先后截断光源的时间, 再由光源间距除以时间间隔即为子弹飞行速度, 我们使用的光测装置为 OT-1 型振荡测速仪。该仪器是一种狭缝式光电转换型测速装置, 其核心是振荡测速电路。该电路灵敏度高, 光源可采用普通小灯泡, 使用简便、经济、可靠。

##### (2) 杆上应变波形的测量

杆上应变波形的测量采用电阻应变法。为了准确测定这种短历时、幅值高的瞬间态信号，必须配以频率响应高、频带宽的前装置放大器和示波记录仪器。我们设置一台频率为 10Hz-1MHz 的超动态应变仪，放大后的动态应变信号由瞬态波形存储器通过 A—D 变换快速存储。所用的超动态应变仪为 K54 型，瞬态波形记录仪采用中国科学院成都科学仪器研究中心研制的 XGD—智能测量分析仪 (XGD1010 型)。

## 1.5 国内外研究现状

目前日本主要研究 PA6/Clay 纳米复合材料，并且已有 1200 t/a 的工业化生产装置，日本已将这种新材料应用于汽车工业、食品包装工业等，其它潜在的应用包括飞机内部材料、燃料箱、电工或电子组件、防护罩结构部件、制动器和轮胎等。美国主要研究插层过程的机理，如：插层热力学及动力学，我国中科院化学所则侧重尝试各种已有聚合物的插层复合，如 PA6、PS、PET、硅橡胶乃至导电聚合物聚苯胺等的插层复合。近年来研究较多的主要是热塑性树脂，典型的如聚酰胺 6/纳米复合材料，对热固性的研究较少<sup>[19]</sup>。

当前，制备高性能环氧 / 膨润土纳米复合材料的关键是使膨润土剥离成独立的片并均匀分散于环氧树脂基体中以及树脂的固化。目前，以美国的学者 PiMavaia 和 Lan 及德国的 X · Kornmann 领导<sup>[20]</sup>的课题组较为活跃；在国内，浙江大学、中科院化学所、河北工业大学、湘潭大学等研究机构也取得了相当大的成就。

如今采用聚合物嵌入层状硅酸盐的方法制备环氧树脂 / 粘土纳米复合材料越来越受到重视。例如：Lan 等用间苯二胺固化时<sup>[21]</sup>，存在层内固化和层外固化，由于层内和层外固化速率存在着差异而导致插层型纳米复合材料的形成，并且通过改变固化工艺条件可以使层间环氧和层外环氧固化速率基本相等，得到剥离型纳米复合材料。X · Kornmann<sup>[22]</sup>等采用十八烷盐对蒙脱土进行改性，考察了蒙脱土的离子交换容量 (CEC) 对环氧树脂 / 粘土纳米复合材料的合成与结构的影响。Pinnaviva 等用间苯二胺 (mPDA) 为固化剂，研究不同链

长铵盐对环氧树脂性能的影响情况。Peter Butzloff等研究了<sup>[23]</sup>十八铵盐改性的蒙脱土，用其改性环氧树脂(Epon—828<sup>[23]</sup>)。当改性蒙脱土的用量为5%时，复合材料的力学性能、耐热温度有大幅度的提高。再如吕建坤等认为粘土与环氧树脂混合加入4, 4'—二胺基二苯甲烷(DDM)固化剂固化后，粘土被剥离而得到剥离型纳米复合材料。但都采用中温胺类固化剂；温度较高，且复合材料的玻璃化转变温度如何随着粘土含量和固化工艺条件而改变，研究报道较少。

## 1.6 本文主要研究的工作

本文采用熔融插层复合法制备环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料，其中蒙脱土的有机改性，及在蒙脱土的硅酸盐片层之间插入聚合物是本课题的研究方向。本课题主要研究的问题：

1. 蒙脱土的有机改性；
2. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备工艺研究；
3. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的常规力学性能测试与分析；
4. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的动态力学性能研究

## 第2章 聚合物熔融插层复合理论分析

### 2.1 环氧树脂基纳米复合材料的作用机理分析

环氧树脂基纳米复合材料具有较高的物理、机械等综合性能，与环氧树脂相比，其强度、刚性、韧性及耐热性均有较大幅度提高，具体表现在材料的拉伸强度、弹性模量及热变形温度的增大。面对纳米材料特殊的结构层次带来的材料性质的巨大变化，人们开始关注并力图阐明其作用机制，并已成为当前的研究热点。现在较普通接受的观点是：在  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  等纳米粒子或 MMT 粘土片层均匀分散于环氧树脂中后，如果基体树脂受到外力冲击，两者就会产生银纹，纳米粒子间的基体树脂也产生塑性形变，吸收一定的冲击能，随着粒子的微细化，其比表面积将进一步增大，使纳米粒子与基体树脂间接触面亦增大；当材料受到外力冲击时会产生更多银纹及塑性形变，并吸收更多冲击能而达到增韧效果。但是，如果纳米粒子加入太多，在外力冲击时就会产生更大银纹及塑性形变，并发展为宏观开裂，冲击强度反而下降。

刚性纳米粒子的存在易产生应力集中效应而引发其周围基体树脂产生银纹，吸收一定形变功；另一方面，刚性纳米粒子的存在，使基体树脂内银纹扩展受阻和钝化，最终停止开裂，不致发展为破坏性开裂，从而产生增韧效果。<sup>[24]</sup>

纳米复合材料刚性与强度的提高，是由于纳米粒子半径小，其比表面积大，表面原子相当多，表面的物理化学缺陷多，易与高分子链发生物理或化学结合，增加了刚性，提高了强度及耐热性。

### 2.2 蒙脱土纳米复合材料的结构模型分析

蒙脱土的片层具有较大的径厚比，一般能够达到 100 左右的数值，因此在蒙脱土纳米复合材料的制备和研究过程中，不仅希望层状硅酸盐能够在聚合物基体中达到均匀分散的状态，同时还希望层状硅酸盐的片层能够有规则的排列，这样才能够对提高聚合物基体

的性能起到更好的作用。

蒙脱土的片层并非是完全刚性的物质，在透射电镜中可以看到剥离的片层被扭曲或折断的现象。但是在对蒙脱土片层的分散进行分析时可以忽略这一因素，使用经典的排除体积理论来研究它们在聚合物基体中的相态和动力学参数。排除体积定义为一个分散颗粒的空间旋转体积，假设层状硅酸盐片层长度为  $L$ ，那么它的排除体积为  $L^3$ 。<sup>[25]</sup>

薄片状材料的理想分散情况可以被分为三个浓度范围：低浓度、临界浓度和高浓度（液间态），不同的浓度划分是以单位体积内的薄片个数（ $v$ ）和薄片平均长度（ $L$ ）来进行的。

假如分散体系中薄片分散材料的分布完全均匀，各薄片之间的平均距离为  $d$ ，那么这些薄片所占据的体积为  $v d^3$ ，设单位体积为 1，可求得各薄片之间的平均距离  $d$  与薄片个数的关系为：

$$d = v^{-1/3} \quad (2-1)$$

当  $d$  大于薄片的平均长度  $L$  时，各薄片可以在空间自由运动，这对应于低浓度的分散情况。低浓度分散体系一般为各向同性，从宏观上观察，薄片分散材料的位置参数与方向参数没有固定的关系。

当分散体系中薄片分散材料的浓度增高<sup>[26]</sup>，薄片个数增加，使得薄片平均间距与薄片平均长度相等时，分散体系达到临界浓度，此时有：

$$L = v^{-1/3} \quad (2-2)$$

在这个浓度下，根据薄片之间分子作用力的不同，既可以出现各向同性的分散状态，也可以出现液晶态。在各向同性的分散体系中，薄片的空间旋转由于受到邻近薄片的影响，使得体系的动态性受到影响；但是各薄片之间的距离又足够大，能够完全忽略薄片在静态时与邻近薄片之间的相互作用。在液晶态下，各薄片自行规则取向，但相邻的薄片之间没有相互的作用。此时只要稍微增加体系的分散浓度，体系中分散的薄片就会与邻近的薄片发生明显的相互作用，并自发的规则排列，形成宏观上的有序的结构，即液晶态的结构。

根据上述的分析，在薄片分散体系中要得到有序的结构就必须达

到临界分散浓度：

$$\nu^* = 1/L^3 \quad (2-3)$$

在临界分散浓度下，设  $h$  为薄片厚度，则薄片分散相的体积分数为：

$$\phi_c = \nu^* L^2 h \quad (2-4)$$

将式(3)代入(4)，得：

$$\phi_c = \frac{L^2 h}{L^3} = h/L \quad (2-5)$$

式中的  $h$  为薄片的厚度，可以看到，临界体积分数的值与薄片的径厚比的倒数相等，亦即形成有序结构的临界浓度值为体系中薄片分散相的径厚比的倒数值。在实际的蒙脱土纳米复合材料中，用于作为分散相的蒙脱土片层根据其种类不同具有不同的径厚比，一般地，蒙脱土的长度介于  $20\sim 500\text{nm}$  之间，而厚度约为  $1\text{nm}$ ，因此其径厚比介于  $20\sim 500$  之间；其中应用最广泛的蒙脱土的片层长度为  $100\text{nm}$ ，厚度约为  $1\text{nm}$ ，径厚比约为  $100$ 。当径厚比为  $500$  时，可以容易地计算出能够形成有序结构的临界体积浓度约为  $0.2\%$  (体积)，换算为质量分数约为  $0.5\%$  (质量)。这实际上是一个非常低的填充量，在蒙脱土纳米复合材料中大部分体系都满足这一数字，我们也就有可能在实际的体系中观察到液晶态的有序排列结构。

假设在实际体系中蒙脱土片层已经达到了完全规则的平行排列方式，其间距为  $d$ ，则其体积分数为：

$$\phi = \nu L^2 h / \nu L^2 d = h/d \quad (2-6)$$

图 2.1 为蒙脱土纳米复合材料在不同的剥离程度下规整排列时各颗粒之间的间距随体积分数的变化曲线 (Origin 制图)，图中不同的曲线代表蒙脱土颗粒在纳米复合材料中不同的剥离情况，例如  $h=1\text{nm}$  代表蒙脱土完全剥离，以单个片层的方式均匀分散在基体之中；而  $h=50\text{nm}$  则代表蒙脱土的剥离程度较低，是以平均颗粒大小为  $50$  个片层的堆积体分散在聚合物基体之中。图中曲线显示随着剥离程度的增加 ( $h$  值减小)，在同样的体积分数下薄片之间的距离减小。对于全剥离的情况 ( $1\text{nm}$ )，在体积分数分别为  $1\%$  和  $4\%$  时起颗粒平均间

距分别为100nm和25nm。

上述的平均间距数值已经达到了聚合物分子链的旋转半径的量级，此时在聚合物基体中分布的蒙脱土片层必然会对聚合物分子链的热运动发生影响，使其偏离在自由状态下的热平衡点，从而对聚合物的结构-性能关系发生影响。这种纳米空间的限制作用是区分(PLS)纳米复合材料与传统的微复合材料的重要因素，层状硅酸盐(蒙脱土)在纳米复合材料中被剥离后具备的巨大比表面( $>700\text{m}^2/\text{g}$ )以及各片层间的微小的间距使得在PLS纳米复合材料中聚合物分子链在有机-无机界面和纳米受限空间的行为成为其主要特征，而不是像传统的聚合物材料那样聚合物分子链主要表现为在自由空间的行为。

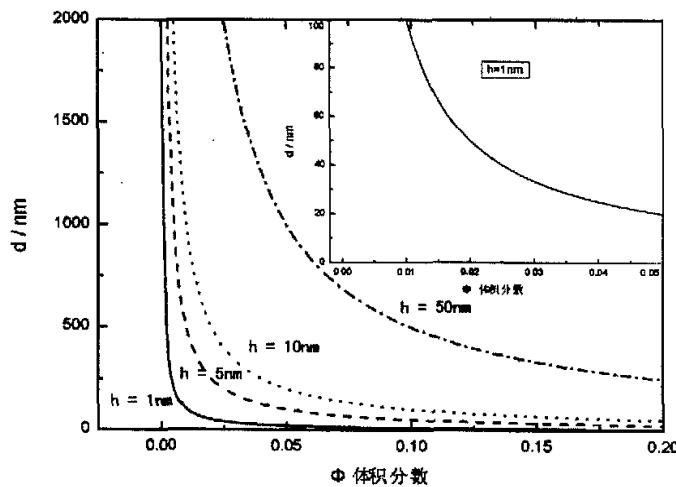


图2.1 不同剥离情况下蒙脱土片层平均间距(d)随体积分数( $\Phi$ )的变化曲线

### 2.3 插层及层间膨胀的热力学分析

聚合物对有机土的插层及其层间膨胀过程是否能进行，取决于该过程中自由能的变化( $\Delta G$ )是否小于零。即若  $\Delta G < 0$ ，则此过程能自

发进行。对于等温过程

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2-7)$$

式中  $\Delta G$ —自由能变化;

$\Delta H$ —焓变;

$\Delta S$ —熵变;

$T$ —绝对温度。

要使  $\Delta G < 0$ , 则需

$$\Delta H < T \Delta S \quad (2-8)$$

在实际的反应过程中, 能够满足式(2)的条件有三种方式, 它们分别属于两种过程:

放热过程: (a)  $\Delta H < 0$ , 且  $\Delta S > 0$

(b)  $\Delta H < T \Delta S < 0$

吸热过程: (c)  $0 < \Delta H < T \Delta S$

在制备过程中, 焓变  $\Delta H$  主要由单体或聚合物分子与有机土之间相互作用的程度所决定, 而熵变  $\Delta S$  则主要与以下的因素有关: 反应体系中溶剂分子、单体分子及聚合物大分子链的约束状态变化所产生的熵变、单体在层间聚合成聚合物大分子链所产生的熵变。只有综合分析 PLS 纳米复合材料制备过程中的焓变和熵变, 以及外界条件的影响, 才能针对目标材料选择最佳制备方法和最有利的实施途径。<sup>[27]</sup>

以单体插层自由基原位聚合制备 PLS 纳米复合材料为例, 该过程可分为两个步骤: 单体插层及原位聚合。单体插入蒙脱土片层之间, 受到约束, 并使层间距增大, 整个体系的熵变为负值。这样, 若想满足式(2), 则必须满足  $\Delta H < T \Delta S < 0$ 。也就是说, 聚合物单体与蒙脱土之间应该有强烈的相互作用, 放出的热量足以补偿体系熵值的减少。对于原位聚合这一过程, 单体聚合成高分子, 同时由于聚合物在蒙脱土层间受限, 因而整个体系的熵值减少。这样就同样满足  $\Delta H < T \Delta S < 0$ <sup>[28]</sup>。其中  $\Delta H$  应该包括聚合热、高分子链与蒙脱土的相互作用及蒙脱土的晶格能。可见, 聚合物单体及分子链与硅酸盐片层之间的相互作用越强, 则 PLS 纳米复合材料的制备就越容易。

## 2.4 本章小结

本章阐述了蒙脱土片层结构模型，及蒙脱土在环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料中的作用机理，通过热力学原理分析蒙脱土在复合材料中的运动，针对目标材料选择最佳制备方法和最有利的实施途径。

## 第3章 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的 制备工艺研究

### 3.1 蒙脱土的有机化工艺研究

蒙脱土具有强烈的亲水性，与聚合物的相容性不好，因此制备聚合物/粘土纳米复合材料时必须先对其进行有机化改性。利用长链季铵盐改性剂对蒙脱土进行离子交换处理，可制得有机蒙脱土，改性后的蒙脱土与有机物有较好的亲和性，而且还要能够显著的增加片层之间的间距。

#### 3.1.1 实验材料及方法

##### 3.1.1.1 实验原料

十八烷基三甲基氯(溴)化铵、十六烷基三甲基氯(溴)化胺：上海试剂总厂生产，化学纯； $\text{AgNO}_3$ 市售，配成0.1%的溶液备用；蒙脱土：钠基，粒 $40\sim70\mu\text{m}$ ，阳离子交换容量为 $100\text{meq}/100\text{mg}$ ；蒙脱土原矿，用研钵研至100目左右备用；盐酸(HCl)：市售，配制稀盐酸备用。

##### 3.1.1.2 实验仪器及装置图

电热鼓风干燥箱	DGG-101-1型	天津天宇机电有限公司
电动搅拌机	D90-2F	杭州仪表电机厂
恒温水浴锅	HH-4型	
旋片真空泵	2ZX-05型	浙江黄岩求精真空泵厂
三口烧瓶、广口瓶、天平、砝码、铁架台、玻璃棒、抽滤器、布氏漏斗、滴定管、分样筛		

实验仪器装置图如图 3.1 所示：其中 a 图的仪器分别为：1. 搅拌器 2. 温度计 3. 搅拌棒 4. 滴液漏斗 5. 铁架台 6. 超级恒温水浴 7. 三口烧瓶；b 图的仪器分别为：1. 真空水式循环泵 2. 胶皮管 3. 抽滤瓶 4. 布氏漏斗

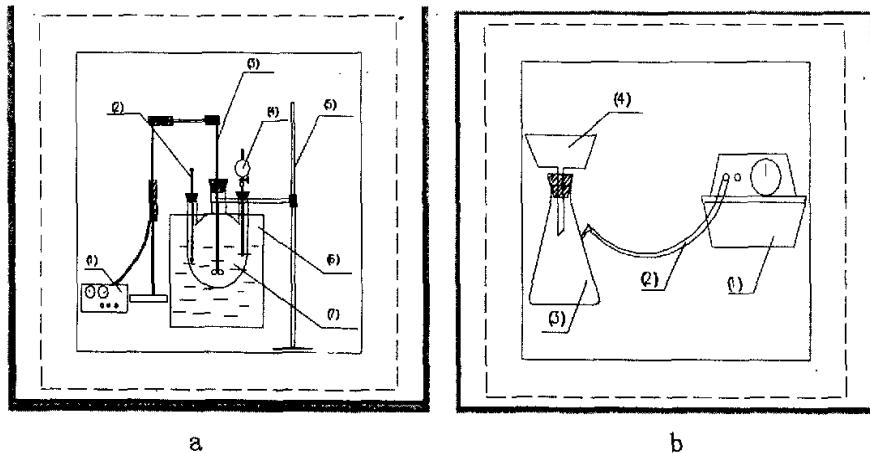


图 3.1 有机土制备实验装置图

### 3.1.1.3 实验方法

在室温下，将 100g 的钠基蒙脱土加入到装有蒸馏水的三口烧瓶中，缓缓搅拌，呈悬浮液，再将 30g 十八烷基三甲基季铵盐溶液滴加到蒙脱土的悬浮液当中，恒温 90℃，搅拌 2 小时，然后将反应物反复抽滤数次，并用蒸馏水洗涤，直至用 1%AgNO<sub>3</sub> 滴加上层清液，无淡黄色为止，将所得絮状沉淀转移到布氏漏斗中，并多次用蒸馏水过滤冲洗直至氯离子完全洗净（硝酸银滴定表明 Cl<sup>-</sup> 已不存在），然后用烘箱恒温 70~80℃ 烘干 24 小时，烘箱温度不宜过高，以防季铵盐分解，然后用研钵研磨为粉末，经过反应制得的有机蒙脱土（18-Mont），仍然保持原来无机蒙脱土的层状结构，但层间阳离子变换为有机季铵盐阳离子。将制备的有机蒙脱土装在干燥、密封好的塑料瓶里，为复合材料的制备作准备。实验流程图见图 3.2

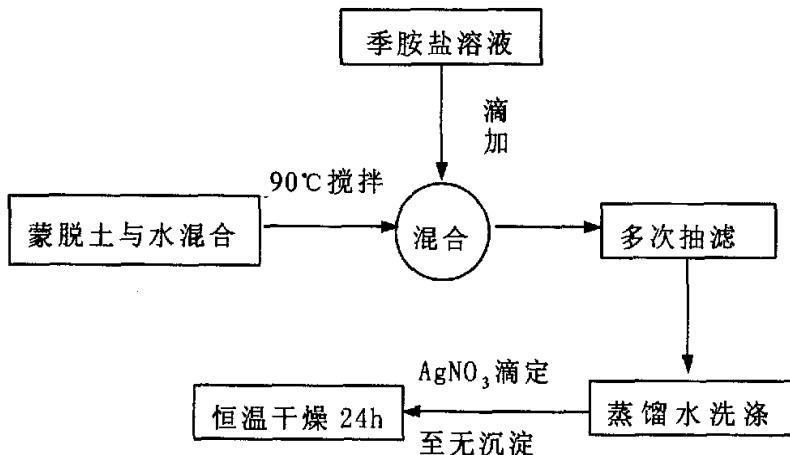


图 3.2 有机蒙脱土的制备

### 3.1.2 实验结果

X-射线衍射 (XRD) 在日本理光电机株式会社 Rigaku-D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行, 连续记谱扫描, CuK<sub>α</sub> 辐射 ( $\lambda = 1.5418\text{Å}$ ), 石墨单色器, 管电压 50KV, 管电流 40mA, 狹缝宽度: DS1°, SS 1°, S0.15mm, 扫描范围  $2\theta = 2\text{~}15^\circ$ , 扫描速度  $2^\circ/\text{分}$ 。

图 3.3 为蒙脱土有机化前的 XRD 谱线, 3.4、3.5 分别为有机化后的 Na 基、原矿蒙脱土。从图中可以看出有机蒙脱土的衍射峰向小角方向移动, 这表明蒙脱土片层层间距有所扩大, 以下是用布拉格方程的计算过程。

实验结果计算:

$$\text{a: 原土} \quad 2\theta = 6.34^\circ$$

$$\begin{aligned} d &= n\lambda / 2\sin\theta \\ &= 1.5418 \text{ Å} / 0.11059743 \\ &= 13.94 \text{ Å} \\ &= 1.39 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\text{b: 有机土 (Na 基)} \quad 2\theta = 3.78^\circ$$

$$\begin{aligned}
 d &= n \lambda / 2 \sin \theta \\
 &= 1.5418 \text{ \AA} / 0.065961481 \\
 &= 23.37424777 \text{ \AA} \\
 &= 2.34 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

C: 有机土(原矿)  $2\theta = 4.0^\circ$

$$\begin{aligned}
 d &= n \lambda / 2 \sin \theta \\
 &= 2.21 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

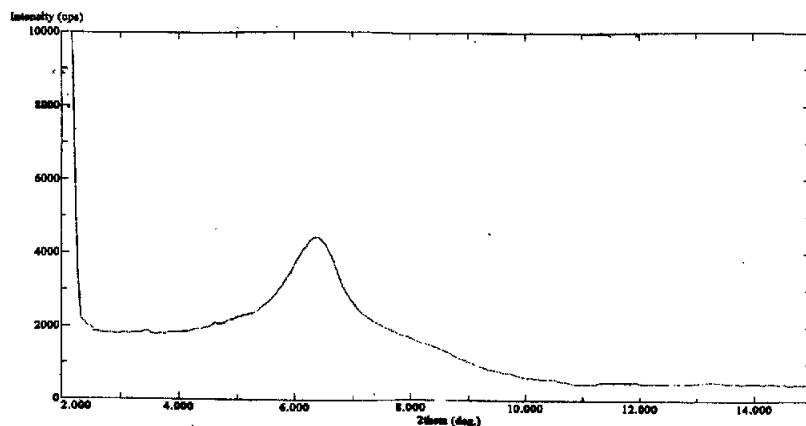


图 3.3 原土  $2\theta = 6.34^\circ$

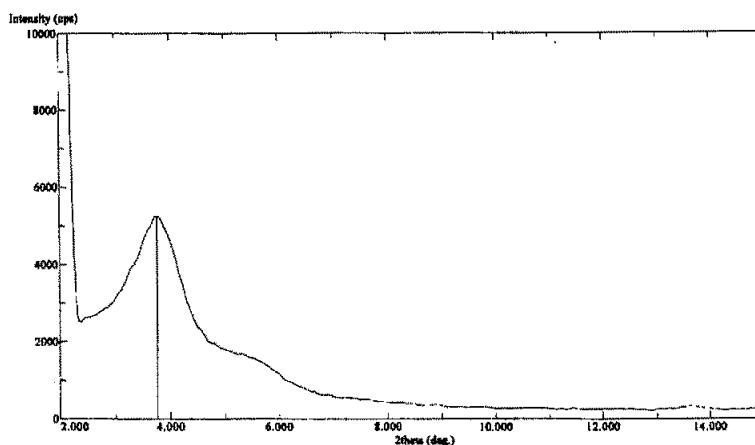


图 3.4 有机蒙脱土(钠基)  $2\theta = 3.68^\circ$

经有机化处理的蒙脱土，由于体积较大的有机阳离子取代了层间原有的  $\text{Na}^+$ ，层间距由原土  $d_{001}=1.39\text{nm}$  增大至  $2.34\text{nm}$  左右，同时因片层表面被烷基链覆盖，粘土由亲水性变为亲油性。当有机土与聚合物混合时，若聚合物分子的极性与粘土表面有机阳离子极性相匹配。二者间亲和作用将诱使聚合物分子向有机土的层间迁移，使粘土层间距进一步胀大，得到聚合物插层粘土的混合物。

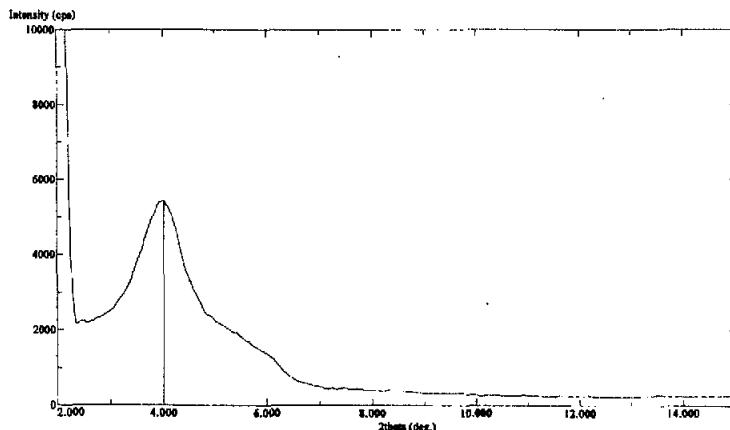


图 3.5 有机蒙脱土 X 衍射图 (原矿)

图 3.4、3.5 表明：钠基土与 1831 溴（十八烷基三甲基溴代季胺盐）进行离子交换所得到的有机蒙脱土层间距较大，而原土与 1831 溴进行离子交换所得到的有机蒙脱土层间距较小。而且相同反应条件下分别取同样质量的钠基蒙脱土或蒙脱土原矿，分别与同浓度的十六烷基季胺盐和十八烷基季胺盐溶液进行离子交换，结果表明，与十八烷基季胺盐反应所得到的有机蒙脱土其层间距要明显大于与十六烷基季胺盐反应所得到的有机蒙脱土。

产生上述结果的其原因主要有以下两点：

1. 由于钠基土中含有  $\text{Na}^+$ ，因此与水的相溶性更好，与水相溶形成悬浊液程度也就较大，能够更充分的与季胺盐接触，在相同的反应条件下其与季胺盐的反应更为充分，插入的长链有机阳离子也就比蒙脱土原矿与十八烷基季胺盐反应更多，因而得到的有机蒙脱土

的层间距也就相对较大。

2. 因为十八烷基季胺盐有机阳离子的链长大于十六基季胺盐的有机阳离子的链长, 因而在相同的条件下与相同的蒙脱土反应所得到的有机蒙脱土, 十八烷基蒙脱土的层间距要大于十六烷基蒙脱土的层间距。

通过对比我们也发现在蒙脱土与季胺盐的相对物质的量足够的情况下(100g的蒙脱土, 30g的十八烷基三甲基季胺盐或十六烷基三甲基季胺盐), 通过加水量的多少来改变反应物的浓度对有机蒙脱土的插层情况并没有什么大的影响, 相反适当的延长反应时间则有可能使蒙脱土的插层效果更好。

### 3.2 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备工艺研究

#### 3.2.1 材料及装置

制备环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料所需要的材料为:

环氧树脂环氧树脂(6101型), 环氧值, 当量 100g 0.41~0.47,  
哈尔滨化工化学试剂厂生产, 化学纯

4, 4' 一二胺基二苯甲烷(DDM), 上海试剂三厂, 化学纯  
间苯二胺, 天津市光复精细化工研究所, 分析纯  
有机蒙脱土(十八烷基三甲基季胺盐为插层剂)

实验装置如图 3.6 所示:

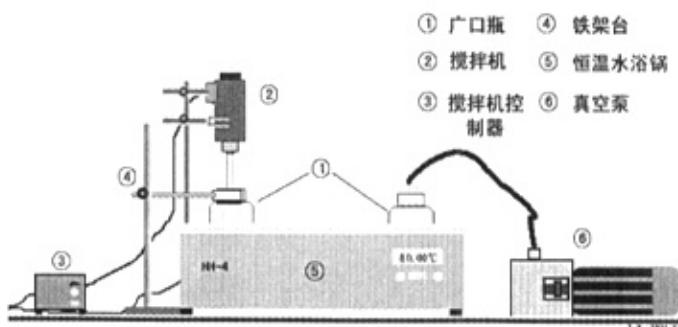


图 3.6 环氧树/脂蒙脱土纳米复合材料制备实验装置图

### 3.2.2 固化温度研究

在 CRY—2P 差热分析仪上进行 DTA 热图谱曲线的测量，升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升温的温度范围是  $60^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，得到的 DTA 曲线如图 3.7、3.8、3.9 所示，由上述实验可确定实验选取的固化反应温度可以在  $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$  之间。

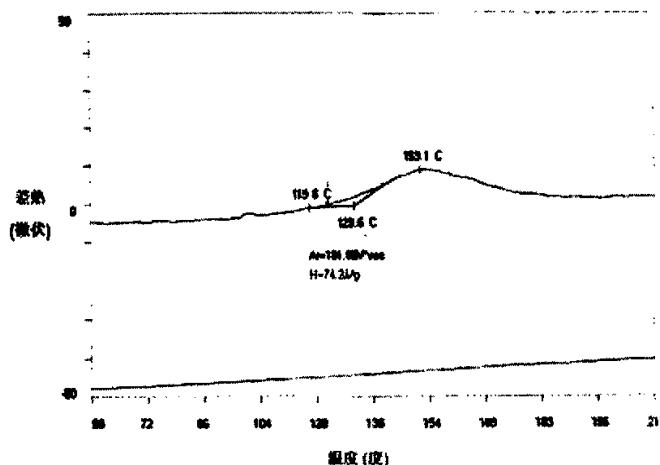


图 3.7 纯环氧树脂加入固化剂的 DTA 曲线

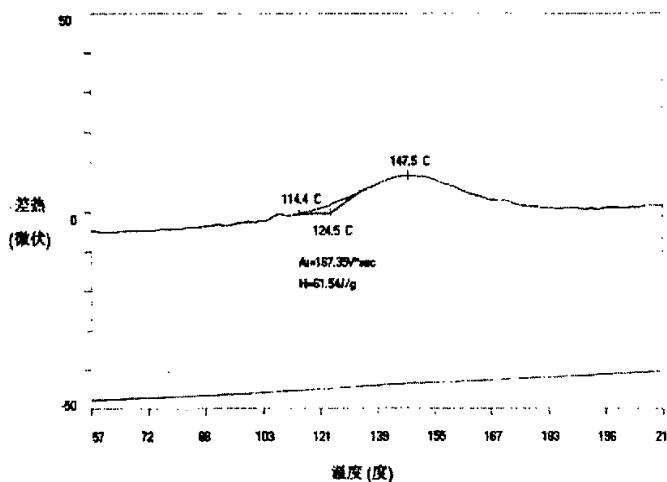


图 3.8 环氧树脂加入 3% 蒙脱土和固化剂的 DTA 曲线

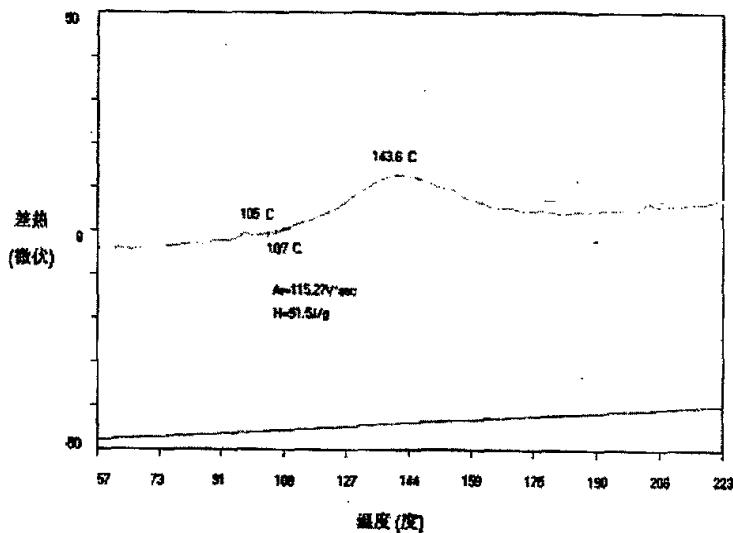


图 3.9 环氧树脂加入 10% 蒙脱土和固化剂的 DTA 曲线

由图 3.6-3.9 还可以看出，随着加入蒙脱土的量的增加，DTA 曲线中的峰温和起始温度都在向低温方向移动，说明在固化的过程中，加入蒙脱土后环氧树脂进入蒙脱土中撑开它的片层需要一定的能量，这部分能量要由环氧树脂固化过程中所放出的热量来提供，所以峰温和固化起始温度都会向低温方向移动

### 3.2.3 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料制备工艺

首先，把 6101 型环氧树脂置于恒温水浴锅中，恒温 80℃ 加热降低粘度，大约 20 分钟后树脂流动性变好后即可根据制样多少用广口瓶称量。通常一次实验树脂用量为 100g 左右。称好的树脂仍置于水浴锅内待用。按照树脂的用量称取对应质量百分比 (1%、3%、5%、7%、10%) 的有机蒙脱土。将盛有环氧树脂与有机蒙脱土混合物的光口瓶放入水浴锅内搅拌 2 小时 (如果制备纯树脂试样则该步骤省略)。在树脂与蒙脱土混合物将要搅拌结束时，按照树脂的用量称取 20wt% 的固化剂 DDM (或间苯二胺，或两种固化剂各一半的混合物)，置于电热鼓风干燥箱中加热到 120℃ 熔化待用。将搅拌完毕的树脂与蒙脱土

的混合物用真空泵充分抽真空。把熔化的固化剂取出，与混合物混合，轻摇并用玻璃棒缓慢搅拌，混合充分即可浇铸。浇铸完的试样放于电热鼓风干燥箱内保持 120℃ 固化 2 小时即可脱模。实验流程图见 3.10。

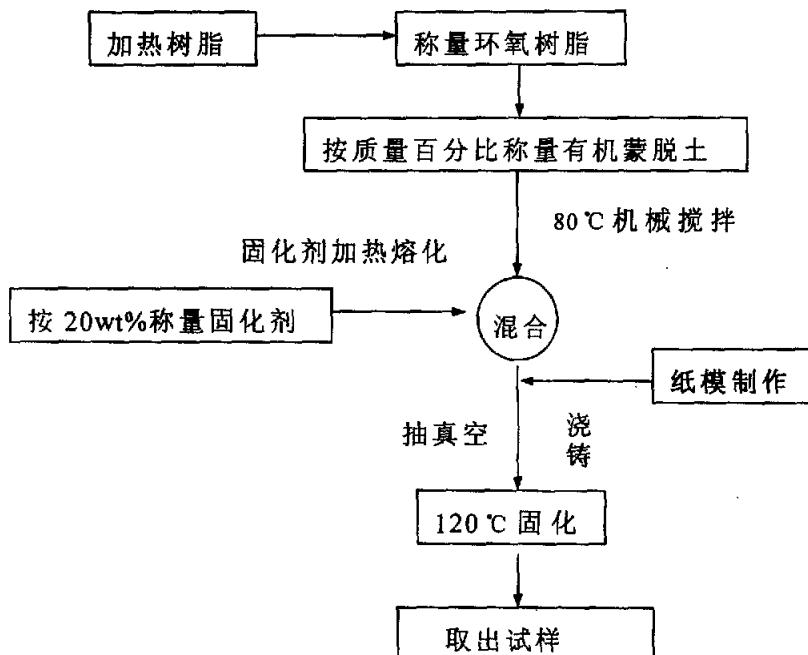


图 3.10 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备流程图

### 3.2.4 实验结果及分析

#### 3.2.4.1 X 衍射分析

当有机土与聚合物混合时，若聚合物分子的极性与粘土表面有机阳离子极性相匹配，二者间亲和作用将诱使聚合物分子向有机土的层间迁移，使粘土层间距进一步胀大，得到聚合物插层粘土的混合物。

图 3.11、3.12 为质量分数为 5% 的环氧树脂/蒙脱土复合材料的

固化前和固化后的XRD图。从XRD结果可看出，未与环氧混合的有机土在 $2\theta = 3.68^\circ$  处有一强衍射峰(图3.5曲线)；当有机化蒙脱土与聚合物混合时，亲和作用使聚合物分子向有机土的层间迁移并插入层间，使粘土层间距进一步胀大， $2\theta = 3.0^\circ$ ，得到插层混合物。蒙脱土与环氧树脂混合固化成复合材料后，广角X衍射图中没有出现有

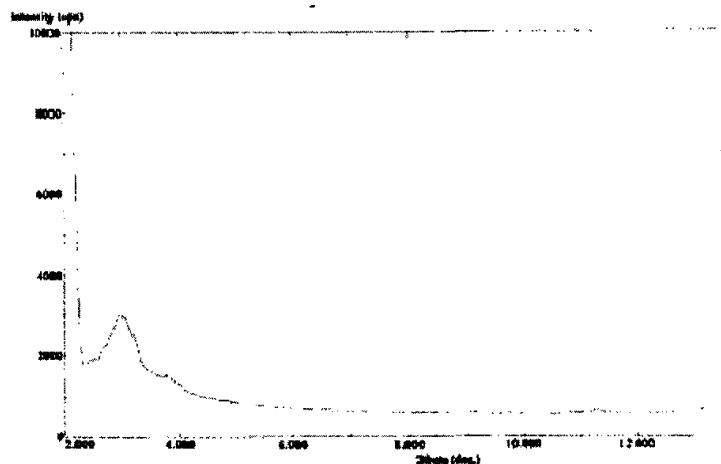


图3.11 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料固化前的XRD图

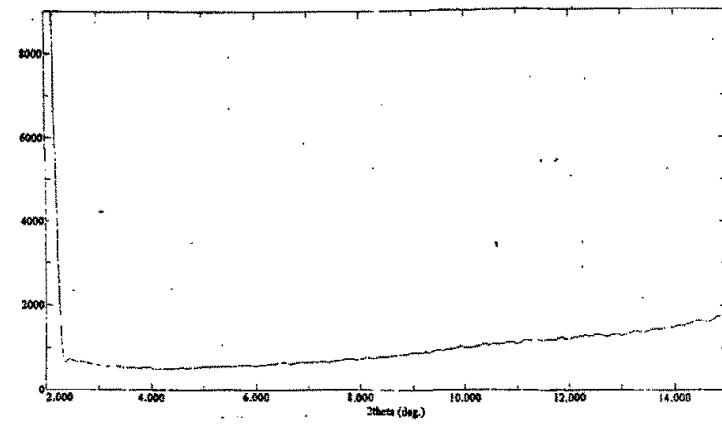


图3.12 蒙脱土片层剥离 XRD 图

机蒙脱土的特征衍射峰，在相应的衍射角度范围内复合材料衍射曲

线为一条平坦的曲线。复合材料的 XRD 衍射峰在实验所测范围内已经消失, 说明层状蒙脱土的晶格结构已被破坏, 蒙脱土已很大程度上发生剥离, 以纳米尺度的多片层分散于环氧树脂基体中, 即环氧树脂与蒙脱土在微观上实现了纳米复合。

若按上述实验,  $2\theta \leq 2.0^\circ$  时, 由布拉格方程:  $d = n\lambda / 2\sin\theta$ ,  $d \geq 44.171559\text{Å}$ , 即蒙脱土片层分散后层间距在  $4.417\text{nm}$  以上时(图 a), 现有的广角 X 射线图谱中蒙脱土的  $d_{001}$  面的衍射峰将不会出现。而另一方面, 如果蒙脱土片层发生了剥离, 在环氧树脂基体中无规排列, 蒙脱土的  $d_{001}$  面的衍射峰在广角 X 射线图谱中也不会出现。目前, 国内外的大多数相关的文献和书籍对蒙脱土的  $d_{001}$  面的衍射峰在广角 X 射线图谱中“消失”都认为是已制备出了剥离型纳米复合材料。实际上, 有可能存在蒙脱土片层分散过大并保持基本有序的结构, 但超出广角 X 射线测量范围而无法检测的情况。如果条件允许应该运用小角 X 射线进行测量, 作进一步的分析。

### 3. 2. 4. 2 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的 SEM 断口形貌分析

用 SEM 对环氧树脂及环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料作了断口分析。环氧树脂在固化中经常会出现气泡, 多孔性缺陷, 裂纹, 脆断(环氧树脂固化后一般较脆)。在制备环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料时, 气泡是最棘手的问题之一。制备过程中, 称取环氧树脂、混合蒙脱土、混合固化剂和搅拌等步骤几乎都会引入气泡, 气泡的出现将直接导致复合材料机械性能的降低。图 3.13 所示即为复合材料中的气泡, 大量的样品非正常断裂都是由气泡引起的。在树脂与蒙脱土混合后长时间抽真空, 加入固化剂后轻微搅拌摇匀并抽真空能很大程度的减少气泡。

图 3.14 为纯环氧树脂断口 SEM 像, 图 3.15 为环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料(蒙脱土含量 7%) 的断口 SEM 像。从图 3.14 可以看到断口表面平整光滑, 属于典型的脆性断裂。复合体系试样的断裂面明显增多, 趋于韧性断裂, 见图 3.15。

图 3.14 上可以看到断口表面平整光滑的; 左边存在放射区, 是

由材料的剪切变形造成得，是快速撕裂的结果。放射线比较密集说明材料的脆性比较大。图 3.15 可看出试样是均匀的，蒙脱土片层和基体之间没有别的相，组织呈层状，环氧树脂被吸收从而使基体与蒙脱土层间具有良好粘附。从图上可以看到台阶比较密集，主要是由于蒙脱土片层是层状无机硅酸盐，有机蒙脱土在固化后的树脂基体中由于剥离塌陷而以单个的片层程纳米尺度分散，表面积大，与树脂间有较强的界面粘接作用。作为应力集中物，纳米级蒙脱土片层能引发大量的银纹、吸收冲击能；同时由于蒙脱土的片层状晶体有较大的强度和刚度，扩展中的微裂纹遇到蒙脱土片层时将发生终止、转向或偏移，造成断裂面增多，层次丰富。但是，由于蒙脱土含量比较高仍然存在团聚而未分散的蒙脱土，在图中用黑圈标明。图 3.16 是团聚的蒙脱土的放大图，由图可见团聚的粘土为微米级。

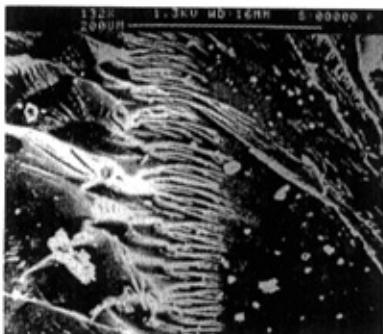
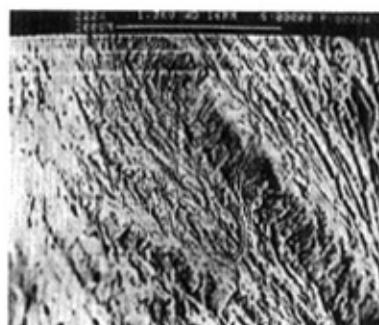
图 3.14 纯树脂压缩断口 ( $\times 132$ )图 3.15 复合材料片层 ( $\times 530$ )

图 3.17 右下部分可观察到很多的河流花样，“河流”的流向与裂纹扩展方向一致，这是解理断裂的基本微观特征。在“河流”反方向可发现蒙脱土团聚，这在图 3.17 可以清楚的看到，粘土颗粒周围还应弥散着很多照片中看不见的粘土微粒，这些纳/微米级粒子的存在产生应力集中效应而引发其周围基体树脂产生银纹。

图 3.16 团聚的粘土 ( $\times 2690$ )图 3.17 复合材料冲击断口 ( $\times 1110$ )

图 3.18、3.19 是有机蒙脱土添加量为 3wt% 时纳米复合材料冲击试样的扫描电镜图。由图可以看出, 环氧树脂/蒙脱土复合材料的冲击断裂表面坑坑洼洼, 凹凸不平。这是因为树脂基体中作为应力集中物的蒙脱土片层既能引发银纹, 又能终止银纹。裂纹的扩展在遇到蒙脱土片层时将发生转向或偏移, 造成断裂表面不平整。

图 3.18 复合材料冲击断口  
( $\times 96$ )图 3.19 复合材料冲击断口  
( $\times 222$ )

有机蒙脱土对树脂基体的增韧改性作用可归结为以下几个方面的原因: 由于蒙脱土是层状无机硅酸盐粘土聚集体, 有机蒙脱土在固化后的树脂基体中由于剥离而以单个的片层呈纳米尺度分散, 表面积大, 与树脂间有较强的界面粘接作用。当受到外力作用时, 一

方面，作为应力集中物，纳米级蒙脱土片层能引发大量的银纹、吸收冲击能；同时由于蒙脱土片层状晶体有较大的强度和刚度，扩展中的微裂纹遇到蒙脱土片层时将发生终止、转向或偏移，造成断裂面增多，层次丰富。另一方面，蒙脱土片层与树脂基体之间能通过牢固的界面结合作用和力学作用层产生良好的应力传递、有效促进基体树脂发生屈服和塑性形变，使体系吸收更多的冲击能。

从宏观来看，良好的界面吸附作用使得均匀分散于树脂基体中的蒙脱土片层在复合体系受到外力作用时将产生两方面的作用：平行于外力方向的蒙脱土片层由于强的界面粘接作用的破坏将使得树脂基体发生“掀离”而产生层状断裂面(见图 4.10)，而垂直于外力作用方向的蒙脱土片层将由于“纤维拔出”效应而产生孔洞(见图 4.9)，所有这些都需要消耗能量：因此，与纯环氧树脂相比复合体系的力学性能有较大提高。

另外值得说明的一点是，一个粒径为  $5\mu\text{m}$  蒙脱土微粒在复合材料中被剥离成大约 2500 个单独的片层，其表面积增加约  $10^4\sim10^5$  倍，当蒙脱土在聚合物中的含量大于 5wt% 时，团聚现象导致材料中出现缺陷，在外力冲击时就会产生更大银纹及塑性形变，并发展为宏观开裂，冲击、弯曲强度反而下降。

### 3.3 本章小结

本章叙述了环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料制备过程的制备。包括有机蒙脱土的制备、环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备工艺及两者的 XRD 分析。XRD 衍射图表明蒙脱土的层间距有所增大，由原来的  $1.39\text{nm}$  扩张到  $2.34\text{nm}$ 。环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料中，有机蒙脱土的  $d_{001}$  衍射峰消失，蒙脱土片层发生了剥离，分散于环氧树脂基体中，形成剥离型复合材料。

## 第4章 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的 常规力学性能研究

### 4.1 实验条件

拉伸试样按国标GB/T 2568-1995制成标准试样，在intron-4505万能试验机上加载速度为2mm/min，按国标1040-79进行拉伸强度的测试。如图4.1所示：拉伸强度按公式  $\sigma_s = \frac{P}{b \cdot h}$  计算

式中  $\sigma_s$  — 拉伸强度， MPa；

P—破坏载荷， N；

b—试样宽度， mm；

h—试样厚度， mm。

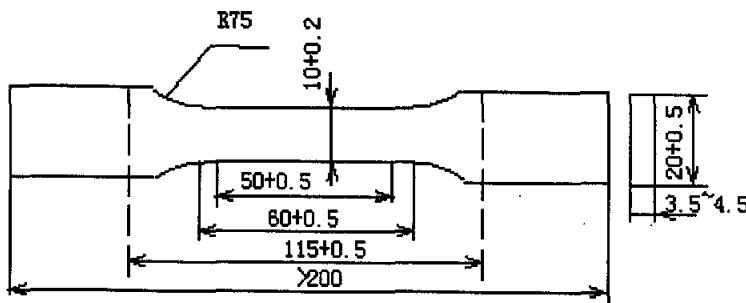


图 4.1 拉伸试样

冲击试样按国家标准 GB/T2570-1995 制成标准试样，在 JB-30 型冲击实验机(摆锤 5kg)进行冲击试验；图 4.2 所示： h 为  $4 \pm 0.2$  mm，宽度 b 为 15mm，长度 L 不小于 20h



图 4.2 冲击试样

弯曲试样按照国标 GB/T 2570-1995 制成标准试样，在 Instron 试验机上进行三点弯曲强度的测试；如图 4.3 所示： $l=120 \pm 2$ ； $b=15 \pm 0.5$ ； $h= \pm 0.5$ ；冲击速度为  $2.9 \text{m/s}$  极限偏差  $\pm 10\%$

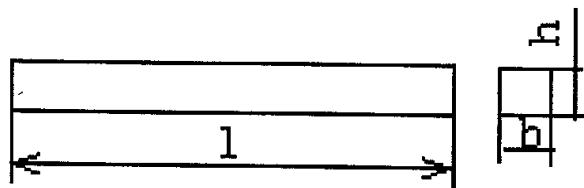


图 4.3 弯曲试样

## 4.2 实验结果及分析

图 4.4 是环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料拉伸强度随复合体系中蒙脱土含量变化的曲线。由图可知，环氧树脂/粘土纳米复合材料 随着蒙脱土含量的增大复合材料的拉伸强度先增大，后减小。当蒙脱土含量为 3% 时拉伸强度最大，比没加蒙脱土的拉伸强度提高了 14.9%；当蒙脱土含量为 1% 时提高了 10.6%；当蒙脱土含量大于 3% 后的拉伸强度反而有所降低。当蒙脱土含量达到 10% 时拉伸强度只增加了 8.5%。

图 4.5 是环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料冲击强度随复合体系中蒙脱土含量变化的曲线。从图可以看出，加入蒙脱土的环氧树脂的冲击强度有很大的提高，当蒙脱土含量为 3%-5% 左右时冲击强度最大，比没加蒙脱土的冲击强度高了 102%；当蒙脱土含量大于 5% 后的冲击强度反而有所降低。说明加入蒙脱土的量达到一定的程度时已经达到饱和，再加入蒙脱土将会产生团聚而增加缺陷，使性能降低。

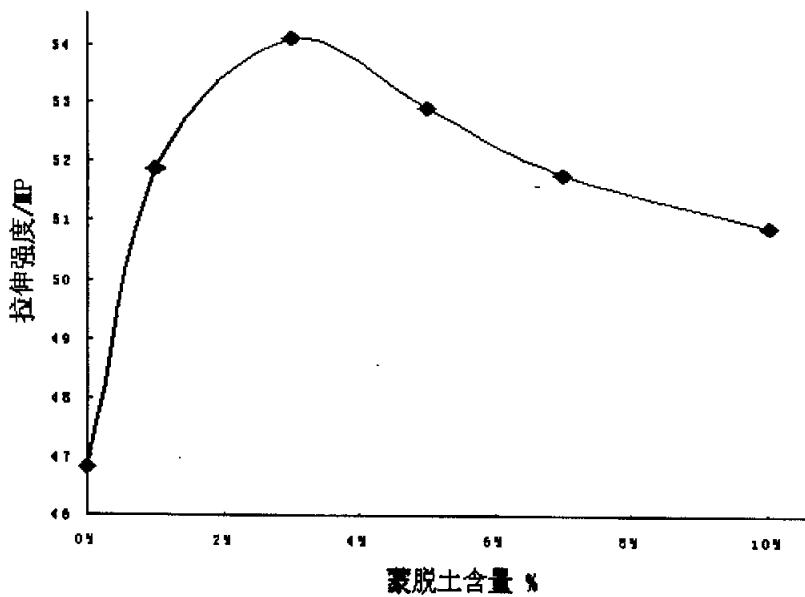


图 4.4 复合材料拉伸强度随蒙脱土含量变化的曲线

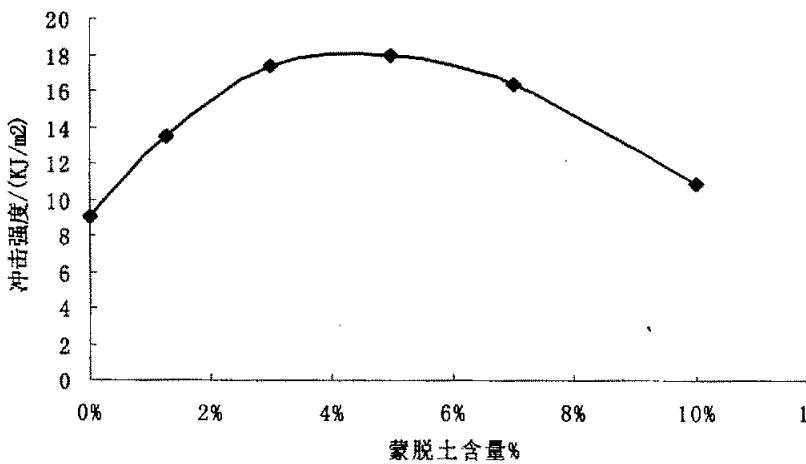


图 4.5 复合材料冲击强度随蒙脱土含量变化的曲线

由于蒙脱土是层状无机硅酸盐粘土聚集体，其片状晶体有较大

的强度和刚度，固化后蒙脱土在树脂基体中以片层状呈纳米尺度分散，表面积大。与树脂间界面粘接作用强。当受到外力作用时，作为应力集中物，纳米级蒙脱土片层能引发大量的银纹，吸收冲击能；同时层状蒙脱土还能起到终止银纹的作用，因而复合材料的力学性能增强。由图 4.5 还可以看出，少量蒙脱土的加入，即可较大地提高环氧树脂的力学性能，这一点是其他微米级填料无法比拟的。然而蒙脱土的量有一个饱和值，当达到这个饱和值后再加入蒙脱土已经不能继续使蒙脱土的片层间距进一步增大进而形成纳米复合材料，而形成的是常规的复合材料，故性能存在一个转折点。

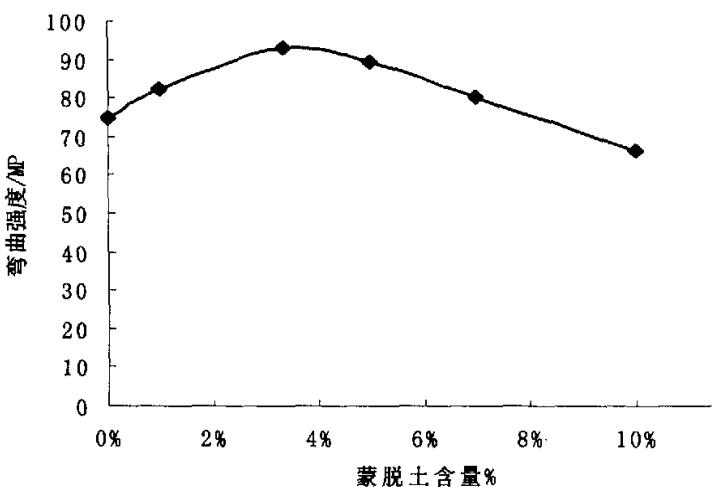


图 4.6 复合材料弯曲强度随蒙脱土含量变化的曲线

图 4.6 是环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料弯曲强度随复合体系中蒙脱土含量变化的曲线。从图可知：随着蒙脱土含量的增加弯曲强度也增加，当蒙脱土含量为 3% 时的弯曲强度最大，蒙脱土含量大于 5% 后其弯曲强度降低。加 3% 蒙脱土时的弯曲强度比没加土时的增加了 23.8%，但随着蒙脱土含量的继续增加弯曲强度降低。这同冲击实验一样，说明蒙脱土的加入量有一个临界值<sup>6</sup>，蒙脱土加入过多将会

导致复合材料机械性能下降。

由蒙脱土纳米复合材料的结构模型中的体积百分比公式：  
 $\phi = \nu L^2 h / \nu L^2 d = h / d$  求出复合材料的体积百分比。实验中使用的蒙脱土片层厚度大约为 1nm ( $h=1\text{nm}$ )，而长在 100nm ( $d=100\text{nm}$ ) 左右，计算可得  $\phi = 0.01$ ，即体积百分比在 1%，通过公式换算即可求得质量百分比为 3%左右。考虑到工艺因素及计算的误差，实验结果与理论基本符合，即蒙脱土加入量在 3~5wt%时，机械性能最好。

### 4.3 本章小结

本章主要研究的是蒙脱土对环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的力学性能的影响。随蒙脱土含量的变化材料的拉伸强度，弯曲强度及冲击强度的变化。实验结果表明复合材料的拉伸、冲击、三点弯曲性能都比环氧树脂有明显的提高。蒙脱土含量与性能的关系存在一个极值（约 3%-5%），最大拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别增加了 14.9%、23.8%、102%。

## 第5章 环氧树脂蒙脱土纳米复合材料的 动态力学性能

### 5.1 动态断裂测试

动态断裂韧性测试采用三点弯曲试样, 如图 5.6 所示: 试样尺寸为 B: W: L=1: 2: 9; 跨距 S=8B; 预制裂纹 a=0.4W。

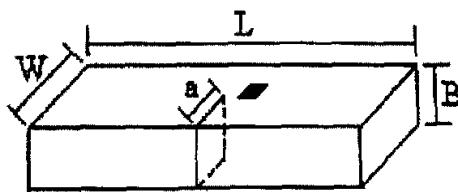


图 5.1 动态三点弯曲试样

#### 5.1.1 动态强度因子的确定

为了使材料动态断裂韧性的测试方法简单进行, 适用于工程应用和标准化, 对一定几何形状的试样应该有一个较为简单的动态强度因子计算公式。但由于动态问题的复杂性, 有限尺寸试样的应力强度因子解析解到现在还没获得。所以, 许多学者致力于寻求动态强度因子的近似公式

在这一方面, 比较早的工作是 K. Kishimoto 的工作, 他在 Nash 解的基础上得到了动态应力强度因子的表达式:

$$K_i(t) = \frac{K_{is}\omega_i}{P(t)} \int P(\tau) \sin \omega_i(t - \tau) d\tau \quad (5-1)$$

式中,  $K_{is}$  是准静态应力强度因子,  $\omega_i$  是试样的圆频率,  $P(t)$  是作用在试样上的载荷, 这一模型已成为计算三点弯曲试样动态应力强度因子的经典模型。后来, 人们利用单自由度的弹簧质量模型和两自由度的弹簧质量模型也都得到了类似的近似表达式。但这些

模型没有计及应力波传播效应和试样的转动惯性、剪切变形的影响，理论计算和试验结果存在较大的误差。

### 5.1.2 裂纹起裂时间的确定

动态起裂时间的确定是动态断裂韧性测试的关键，用光学的方法来捕捉动态起裂时刻当然最准确，但费用昂贵，也有人采用断裂丝栅的方法来判断起裂时刻，但精度较差。目前，在动态断裂韧性测试中，裂纹起裂时间确定主要有以下几种方法：

#### (1) 电阻应变片法

电阻应变片法是利用贴在裂尖处的应变片测得应变信号，把应变急剧降低时对应的时间为起裂时间，实际上应变最大值所对应的时间减去应力波从裂尖传到应变片所需时间才是起裂时间，即：

$$t_f = t_{\max} - \frac{l}{c} \quad (5-2)$$

式中， $C$  是应力波传播速度， $L$  是裂尖到应变片的距离，许多研究者都直接将裂尖到应变片的距离  $r_s$  作为  $l_0$ 。但是试验结果表明动态起裂时从裂纹前缘中心处开始的，所以试样厚度方向的尺寸效应必须加以考虑，即式中的起裂点至应变片的距离  $L$  应按下式计算得到：

$$l = \sqrt{\left(\frac{B}{2}\right)^2 + r_s^2} \quad (5-3)$$

这种方法的应变片无需标定，快速、准确，美国仅数学会极力推荐这种方法，但该法的测试精度受到应变片粘贴位置、试样表面光洁度、粘结质量等因素影响较大，且不能用于高温和低温条件下的材料动态断裂韧性的测试。

#### (2) 柔度变化率方法

该方法最早用于准静态条件下起裂时间的确定，后来，T. Kobayashi 将这种方法用于 Charpy 冲击试验确定起裂点，这种方法直接得到的是起裂时的加载点位移，然后由位移与时间之间的关系再来确定起裂时间。

柔度变化率为：

$$\Delta C/C = \frac{C - C_e}{C} \quad (5-4)$$

式中， $C_e$ 是弹性柔度，大小等于  $P(t) - U(t)$  曲线直线段的斜率， $C$ 是正割柔度，大小为  $C = \frac{P(t)}{U(t)}$ ， $\Delta C/C - U(t)$  曲线分为四个阶段，其中

AB： $\Delta C/C = 0$ ，对应试样弹性变形阶段；

BC： $\Delta C/C$ 逐渐增加，对应裂纹钝化阶段；

CD： $\Delta C/C$ 增加较快，对应裂纹稳定扩展阶段；

D以后： $\Delta C/C$ 快速增加，对应于裂纹失稳阶段。

$\Delta C/C - U(t)$ 曲线上，C、D两点分别对应裂纹开始扩展及失稳扩展点，由C点对应的位移可得到裂纹起裂时间  $t_f$

(3) 比较简单的方法是，在  $P - \Delta$  曲线上的最大载荷  $P_{max}$  点就是裂纹起裂的临界点。

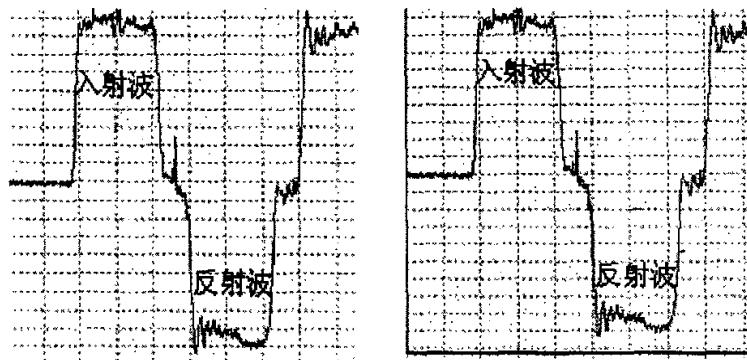
此外，起裂时间的确定方法还有磁性法和动态 COD 变化率法等等。

## 5.2 实验结果及分析：

实验采用试样共分六组，分别为其含蒙脱土量 0%、1%、3%、5%、7%、10%；在冲击载荷下，分别对六组试样进行了测试。

实验时，子弹同心撞击输入杆，输入杆的端部产生加载脉冲，应变片采集到的如图 5.2 所显示的入射波；当压力脉冲到达试样时，脉冲的一部分被界面反射，即为上图所示的反射波。

压力脉冲通过试样时，在试样内产生了多次波的反射，由于加载脉冲的作用时间比短试样中波的传播时间长的多以及这些内反射的作用，是的试样中的应力很快趋向均匀化，因而可以忽略试样内部波的传播效应。



a. 蒙脱土含量: 0%      b. 蒙脱土含量: 3%

图 5.2 输入杆获得的入射波及反射波信号

图 5.3、5.4 分别为纯树脂和加 3% 蒙脱土的复合材料的冲击载荷-时间曲线；通过这两图可以求得动态起裂时间。动态起裂时间的确定是动态断裂韧性测试的关键，用光学的方法来捕捉动态起裂时刻当然最准确，但费用昂贵，也有人采用断裂丝栅的方法来判断起裂时刻，但精度较差。目前，测试中，裂纹起裂时间确定主要有以下几种方法：在动态断裂韧性电阻应变片法、柔度变化率方法、还有一种就是在  $P-\Delta$  曲线上的最大载荷  $P_{MAX}$  点就是裂纹起裂的临界点。因为环氧树脂是脆性试样，用前二种方法求起裂时间比较困难，所以本文采用最后一种方法。求得纯环氧树脂和环氧树脂/蒙脱土复合材料（蒙脱土含量:3%）起裂时间分别为  $5.69 \mu s$ ,  $6.41 \mu s$ 。

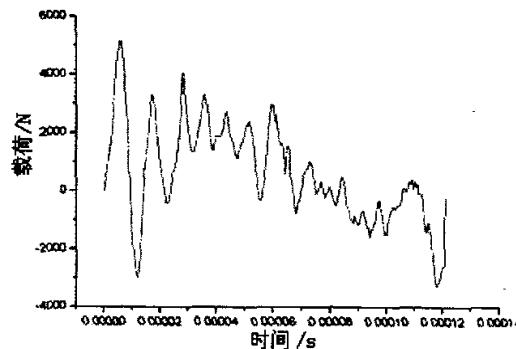


图 5.3 载荷-时间曲线（蒙脱土含量:0%）

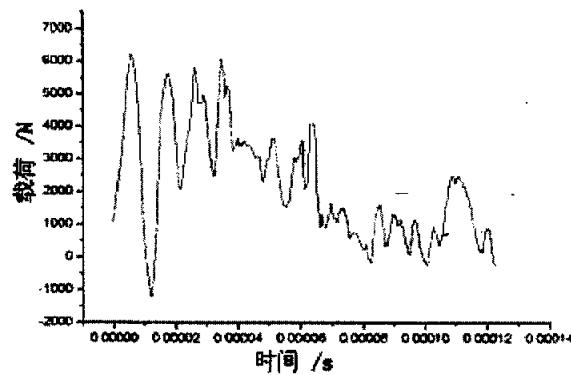


图 5.4 载荷-时间曲线 (蒙脱土含量:3%)

图 5.5、5.6 分别为纯树脂和加 3% 蒙脱土的复合材料的应力强度因子-时间曲线。环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料动态断裂韧性测试中, 动态应力强度因子响应曲线利用下面公式求得:

$$K_i(t) = \frac{K_{is}\omega_1}{P(t)} \int P(\tau) \sin \omega_1(t-\tau) d\tau \quad (5-5)$$

式中,  $K_{is}$  是准静态应力强度因子,  $\omega_1$  是试样的圆频率,  $P(t)$  是作

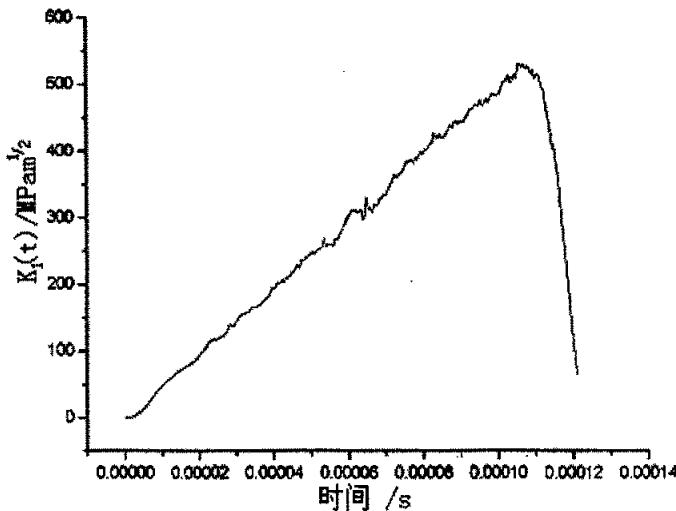


图 5.5 冲击响应曲线 (蒙脱土含量 0%)

用在试样上的载荷,这一模型已成为计算三点弯曲试样动态应力强度因子的经典模型。后来,人们利用单自由度的弹簧质量模型和两自由度的弹簧质量模型也都得到了类似的近似表达式。但这些模型没有计及应力波传播效应和试样的转动惯性、剪切变形的影响,理论计算和试验结果存在较大的误差。

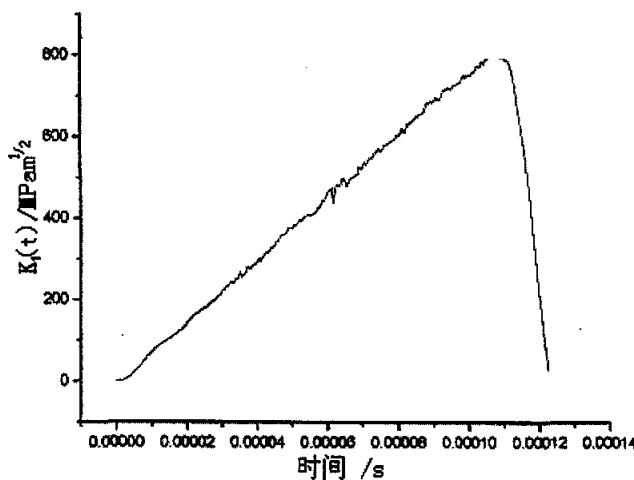


图 5.6 冲击响应曲线 (蒙脱土含量 3%)

通过冲击响应曲线可以求得不同蒙脱土含量的环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的  $K_{ID}$ 。所得数据如图 5.7、表 5.1 所示

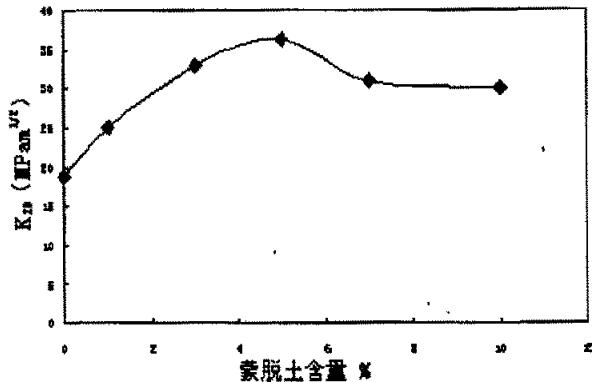


图 5.7 复合材料的  $K_{ID}$  随蒙脱土含量的变化曲线

表 5.1 不同蒙脱土含量试样动态断裂韧性测试数据

试样(蒙脱土含量)%	0	1	3	5	7	10
试样厚度 B (mm)	6.7	6.7	7.0	7.0	7.0	6.9
试样厚度 B (mm)	6.7	6.7	7.0	7.0	7.0	6.9
裂纹长度 a (mm)	5.5	5.7	5.3	5.4	5.3	5.1
起裂时间 $t_f$ (μs)	6.41	6.65	5.69	6.96	10.39	7.51
$K_{Ic}$ (MPam <sup>1/2</sup> )	18.78	25.13	33.58	36.33	30.7	30.75
$\dot{K}_I$ ( $\times 10^5$ MPam <sup>1/2</sup> s <sup>-1</sup> )	2.93	3.78	5.55	4.79	2.95	4.09

以上实验数据的获得是在冲击气压 0.15MPa 条件下, 对于测得的断裂韧性进行有效的检验方法。借用准静态条件的检验方法, 使其中参数符合下式:

$$B, a, (W - a) \geq 2.5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma} \right)^2 \quad (5-6)$$

满足上式的试样属于小范围屈服试样。

### 5.3 本章小结:

本章测试了 6 种试样的动态韧性断裂强度因子, 从数据和图表可以看出, 随着蒙脱土的增加, 会给蒙脱土/环氧树脂纳米复合材料带来增强增韧的效果。环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的  $K_{Ic}$  比纯环氧树脂提高了很多。随着蒙脱土的增加,  $K_{Ic}$  不断增加。但是在大约 3% ~5% 的时候其值存在一个最大值,  $K_{Ic}$  增加了 93.4%, 之后随着蒙脱土含量增加  $K_{Ic}$  下降。因此, 我们看到, 用少量的蒙脱土来改性环

氧树脂的可行性，具有很大的研究价值。

## 结 论

当前,采用极性聚合物为基体能够比较容易的制备出蒙脱土纳米复合材料,本文以插层的平均场理论为指导,结合蒙脱土和环氧树脂的结构性质采用原位聚合制备环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料,经X-射线衍射证实环氧树脂分子链进入蒙脱土的硅酸盐片层间,片层程无序插层型及剥离型存在于环氧树脂基体中,并且得出如下结论:

1. 采用十八烷基三甲基氯(溴)化铵作为插层剂,用本工艺可制备出合格的有机蒙脱土。XRD衍射图表明蒙脱土的层间距有所增大,由原来的1.39nm扩张到2.34nm。有机蒙脱土表面性能的改变和层间距的扩大有利于有机物的插入,为制备聚合物/粘土纳米复合材料提供了可能。
2. 用本文工艺制备的环氧树脂蒙/脱土纳米复合材料的XRD衍分析表明:环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料中,有机蒙脱土的 $d_{001}$ 衍射峰消失,蒙脱土片层发生了剥离,分散于环氧树脂基体中,形成剥离型复合材料。蒙脱土在聚合物中的含量大于5%时,材料就会出现团聚现象导致材料中出现缺陷。
3. 加入蒙脱土使环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的常规力学性能有明显的提高。蒙脱土含量-性能关系曲线在3%-5%存在极大值。最大拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别增加了14.9%、23.8%、102%。
4. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的动态力学性能比纯环氧树脂有显著提高。动态断裂韧度的变化曲线( $K_{1D}$ -蒙脱土含量关系曲线)在5%处存在极值。随着蒙脱土的增加 $K_{1D}$ 不断增大,当蒙脱土含量为5%时 $K_{1D}$ 提高了93.4%。

## 参考文献

- [1] 张楷亮, 王立新. 改性蒙脱石增强增韧环氢树脂纳米复合材料性能研究. 中国塑料第 15 卷第 3 期 2001 年 3 月
- [2] Eric C. Dietze, Joseph Stephens, Jacques Magdalou. Inhibition of human and murine cytosolic epoxide hydrolase by group-selective reagents. Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology, Volume 104, Issue 2, February 1993, Pages 299-308P
- [3] Weiping Liu, Suong V. Hoa and Martin Pugh. Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. Composites Science and Technology, Volume 65, Issue 2, February 2005, Pages 307-316P
- [4] Dazhu Chen and Pingsheng He. Monitoring the curing process of epoxy resin nanocomposites based on organo-montmorillonite - a new application of resin curemeter. Composites Science and Technology, Volume 64, Issue 16, December 2004, Pages 2501-2507P
- [5] 柯扬船, [美]皮特·斯壮. 聚合物—无机纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [6] In-Joo Chin, Thomas Thurn-Albrecht, Ho-Cheol Kim, Thomas P. Russell, Jing Wang. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. Polymer 42 (2001) 5947-5952P
- [7] Baochun Guo, Demin Jia and Changgeng Cai. Effects of organo-montmorillonite dispersion on thermal stability of epoxy resin nanocomposites. European Polymer Journal, Volume 40, Issue 8, August 2004, Pages 1743-1748P
- [8] 黄惠忠. 纳米材料分析. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [9] 漆宗能, 尚文字等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 2002

[10] Jong Hyun Park, sadhanC. jana. The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites. Polymer 44(2003) 2091-2100P

[11] 傅万里, 刘竞超. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的研究. 湘潭大学自然科学学报, 2002, 3: 第 1 期

[12] 傅万里, 刘竞超. 有机蒙脱土改性环氧树脂的研. 湘潭大学自然科学学报.

[13] Salahuddin, Moet, Hiltner, Baer. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite. European Polymer Journal 38 (2002) 1477 - 1482P

[14] X. Kornmanna, H. Lindbergb, L. A. Berglunda . Synthesis of epoxy - clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure .Polymer 42 (2001) 1303 - 1310P

[15] Isil Isik, Ulku Yilmazer, Goknur Bayram . Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization . Polymer 44 (2003) 6371 - 6377P

[16] Jir-Shyr chen, Mark D. poliks, Christopher K. ober, Yuanming Zhang. Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites . Polymer43(2002)4895-4904P

[17] Ahmet GULTEK, Turgay SECKIN. Poly acid and r-methacryloxypropyltrimethoxy Silane/clay Nanocomposites Prepared by IN-Situ Polymerization Turk j chen26(2002), 925-937P

[18] 陈光明, 李强, 漆宗能, 王佛松. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展. 高分子通报, 第 4 期

[19] Pilar Aranda, Eduardo Ruiz-Hitzky. Poly/NH4-smectite nanocomposites. Applied Clay Science 15(1999)119-145P

[20] Wang Xinyu Qi Zongneng. Preparation and application of

polymer-layered silicate nanocomposite

- [21] Hongzhi Liu, Weian Zhang and Sixun Zheng. Montmorillonite intercalated by ammonium of octaaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with epoxy resin. *Polymer*, Volume 46, Issue 1, 6 January 2005, Pages 157-165P
- [22] 杨学稳, 田中华, 郑俊萍等. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合改性的研究, *材料工程*, 2002(4): 3—5页
- [23] Soo-Jin Park, Dong-Il Seo and Jae-Rock Lee. Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 251, Issue 1, 1 July 2002, Pages 160-165P
- [24] J. Y. Lee and H. K. Lee. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 85, Issues 2-3, 15 June 2004, Pages 410-415P
- [25] 王春艳 插层法制备环氧树脂 / 膨润土纳米复合材料的研究现状
- [26] Ole Becker, Russell J. Varley and George P. Simon. thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *European Polymer Journal*, Volume 40, Issue 1, January 2004, Pages 187-195P
- [27] Xu Weibing, He Pingsheng and Chen Dazhu. Cure behavior of epoxy resin/montmorillonite/imidazole nanocomposite by dynamic torsional vibration method. *European Polymer Journal*, Volume 39, Issue 3, March 2003, Pages 617-625P
- [28] Suprakas Sinha Ray and Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, Volume 28, Issue 11, November 2003, Pages 1539-1641P

[29] 刘瑞堂, 刘文博, 刘锦云. 工程材料力学性能. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001, 8

[30] Tada H, Paris P, Irwin G. The stresss analysis of Cracks Handbook. Del Research corporation, 1973

## 攻读硕士学位期间发表的论文和取得的科研成果

谢辅洲, 陈晓军, 贾志涛, 王君. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的动态力学性能研究. 玻璃钢/复合材料 (已录用)

## 致 谢

在本论文的写作过程中，得到了导师谢辅洲教授的悉心指导。从论文的选题、方案的确立到论文的撰写无不倾注着导师对学生的无限关爱。导师渊博的知识和严谨的治学态度是值得学生永远学习的。值此论文完成之际，谨向四个多月来在生活、学习中给予很多关心的导师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

谢母校哈尔滨工程大学材料科学与工程系尹树桐老师、江艳老师以及其他实验室相关工作人员的支持和帮助。特别是贾志涛师兄给了我巨大的帮助。对参加本论文评审和答辩的各位老师表示由衷的感谢！