复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第35卷 第6期 6月 2018年
Vol. 35 No. 6 Jun 2018

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20170727.001

改性蒙脱土/双马来酰亚胺复合材料微观形貌及力学性能

陈宇飞*[1,2]，楚洪月[1]，汪波涛[1]

（1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院，哈尔滨 150040；2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及应用技术教育部重点实验室，哈尔滨 150080）

摘　要： 采用聚醚胺(POP)和十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)作为改性剂，通过离子交换法制备了改性蒙脱土(POP-MMT和OTAC-MMT)；以4，4′-二氨基二苯甲烷双马来酰亚胺(MBMI)、3，3′-二烯丙基双酚A(BBA)、双酚A和双烯丙基醚(BBE)为原料制备了复合材料基体(MBMI-BBA-BBE)；利用原位聚合法将POP-MMT和OTAC-MMT分别掺杂于基体中制备POP-MMT/MBMI-BBA-BBE和OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE复合材料。FTIR图谱显示，两种改性蒙脱土片层中均引入了新的基团并成功实现改性。XRD结果表明，OTAC-MMT和POP-MMT层间距相对于钠基蒙脱土(Na-MMT)均增大。SEM图像显示：复合材料的表面更加粗糙，改性蒙脱土分散均匀，出现了银纹和微裂纹并向不同方向发展，呈韧性断裂。力学性能测试结果表明：POP-MMT/MBMI-BBA-BBE和OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE的冲击强度及弯曲强度均先增加后降低，且均高于Na-MMT/MBMI-BBA-BBE和MBMI-BBA-BBE，力学性能提高明显，尤其OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE复合材料的效果更为显著。

关键词： 4，4′-二氨基二苯甲烷双马来酰亚胺；改性蒙脱土；聚醚胺；十八烷基三甲基氯化铵；力学性能

中图分类号：　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2018)06-1407-07

Micro-morphology and mechanical properties of modified montmorillonite/bismaleimide composite

CHEN Yufei*[1,2], CHU Hongyue[1], WANG Botao[1]

(1. College of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Taking poly(oxypropylene)-polyamines (POP) and cetyltrimethyl ammonium chloride(OTAC) as modifier, modified montmorillonite(POP-MMT and OTAC-MMT) was prepared via cation exchange. 4,4′-diamino diphenyl methane bismaleimide (MBMI), 3,3′-diallyl bisphenol A (BBA) and bisphenol-A diallyl ether (BBE) were used to synthesize MBMI-BBA-BBE matrix. POP-MMT/MBMI-BBA-BBE and OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE composites were prepared from MBMI-BBA-BBE, POP-MMT and OTAC-MMT by in-situ polymerization method, respectively. The results of FTIR spectra show that new groups have been introduced into the layers of two kinds of modified montmorillonite and organized successfully. The XRD result reveals that the interlayer spacing of POP-MMT and OTAC-MMT increases compared with sodium montmorillonite(Na-MMT). The SEM images display that the surface of composites is more rough, modified MMT disperses uniformly, crazing and microcrack appear and direct in different directions, and the composites exhibit ductile fracture. The test results of mechanical properties of composites show that the tendency of the bending strength and the impact strength of composites first increase and then decrease, which are higher than that of Na-MMT/MBMI-BBA-BBE and MBMI-BBA-BBE, the mechanical

收稿日期： 2017-06-02；**录用日期：** 2017-06-22；**网络出版时间：** 2017-07-27　16:52
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170727.001
基金项目： 哈尔滨创新人才专项(2015RAXXJ029)
通讯作者： 陈宇飞，博士，教授，研究方向为复合材料改性　E-mail：chenyufei@hrbust.edu.cn
引用格式： 陈宇飞，楚洪月，汪波涛. 改性蒙脱土/双马来酰亚胺复合材料微观形貌及力学性能[J]. 复合材料学报，2018，35(6)：1407-1413. CHEN Yufei, CHU Hongyue, WANG Botao. Micro-morphology and mechanical properties of modified modified montmorillonite/bismaleimide composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6): 1407-1413 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

properties increase significantly, especially the effect of OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE is more obvious.

Keywords: 4,4′-diamino diphenyl methane bismaleimide; modified montmorillonite; poly(oxypropylene)-polyamines; cetyltrimethyl ammonium chloride; mechanical properties

双马来酰亚胺(BMI)是具有耐高温、耐湿热及耐腐蚀性的一种酰亚胺类化合物，一直是人们研究高性能复合材料的热点。但是，未改性的 BMI 固化物表现出明显的脆性，且抗冲击性能及抗应力开裂性能较差，限制了其在航空航天、电子机械等领域的进一步应用[1-3]。

蒙脱土(MMT)作为一种纳米材料，除了具有典型的纳米尺寸效应、较大的比表面积及界面效应外，还具有层状硅酸盐的优异性能，如良好的溶胀性、离子交换性及巨大的长径比等优异性能[4]。未经有机化改性处理的 MMT 层间距小，内聚能密度高，呈亲水性，与聚合物的相容性差[5]。本文采用两种阳离子型改性剂(聚醚胺(POP)和十八烷基三甲基氯化铵(OTAC))通过离子交换法改性 MMT，得到的改性 MMT 层间距增加，以 4，4′-二氨基二苯甲烷双马来酰亚胺(MBMI)、3，3′-二烯丙基双酚 A(BBA)、双酚 A 和双烯丙基醚(BBE)为原料制备了复合材料基体(MBMI-BBA-BBE)，改善了与 MBMI 树脂基体的相容性，并赋予复合材料基体(MBMI-BBA-BBE)更优异的性能。

1　实验方法

1.1　原材料

4,4′-二氨基二苯甲烷双马来酰亚胺(MBMI)、3,3′-二烯丙基双酚 A(BBA) 和双酚 A 双烯丙基醚(BBE)均为莱州莱玉化工有限公司生产；蒙脱土(MMT)，颗粒大小 74 μm，河北永顺水处理有限公司；十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)，上海圣轩生物化工有限公司；聚醚胺(POP)，T5000，分子量 $M_W=5000$，山东利源国盛化工有限公司。

1.2　性能测试方法

扫描电子显微镜(SEM，XL-30TMP，荷兰 Philips 公司)：观察材料微观形貌，分析复合材料中有机化蒙脱土(OMMT)的分散效果。

红外光谱测试(FTIR，EQUINOX-55 型，Bruker 公司)：用于测定物质的吸收峰，分析基团是否存在，测定范围：500～4 000 cm^{-1}。

X 射线衍射仪(XRD，X，Pert3 Powedr 型，荷兰帕纳科公司)：测试 MMT 结晶峰及层间距，Cu 靶，扫描速率 1.5°/min，扫描范围为 2°～17°，波长 0.15406 nm，管电流 30 mA，管电压 40 kV。

弯曲强度测试：电子万能测试机(CSS-4430 型，上海倾技仪器仪表科技有限公司)：试样按国标 GB/T 1043—93[6] 制备，样品厚(h)为(4.0±0.2)mm，宽(b)为(15.0±0.1)mm，长(l)为(80±1)mm，跨距(L)为(6.0±0.1)mm。实验测试时实验速度为2 mm/min。

冲击强度测试：按照 GBT 2918—1998[7] 测试材料的冲击强度。样品厚(h)为(4.0±0.2)mm，宽(b)为(10.0±0.2)mm，长(l)为(80±1)mm，测试样品为无缺口试样，测试使用仪器为悬臂梁简支梁冲击试验机：CBJ-10J 型，济南华兴实验设备有限公司，实验测试时试验机摆头安装 2 J 的重量。

1.3　改性 MMT 的制备

钠基蒙脱土(Na-MMT)的提纯处理：将 20 g 的 Na-MMT 转移至装有 300 mL 蒸馏水的三口瓶中，80℃下，剧烈搅拌 2 h，将悬浮液分别移到离心机的离心管中，转速设置为4 000 r/min，待离心机停止，将离心管底部的杂质过滤掉，剩下的乳浊液继续离心，取其沉淀部分并放入烘箱中，80℃下干燥 12 h，过孔隙为 75 μm 的筛子，即得纯净的 Na-MMT。

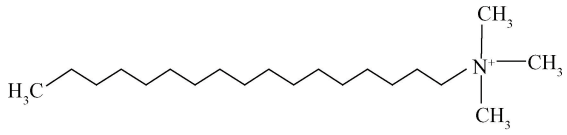
十八烷基三甲基氯化铵改性蒙脱土(OTAC-MMT)的制备：将 10 g 提纯后的 Na-MMT 加入装有 500 mL 蒸馏水的三口瓶中，在 80℃下搅拌 2 h，把 7.66 g 的 OTAC 溶解于 30 mL 无水乙醇，搅拌均匀并逐滴加入上述三口瓶中，再搅拌 5 h。冷却至室温，用蒸馏水反复洗涤 OTAC-MMT，直至用 $AgNO_3$ 溶液检测不到氯离子，即可放入烘箱内，并保持 80℃下干燥 24 h，过孔隙为 75 μm 的筛子[8]，即得 OTAC-MMT。

聚醚胺改性蒙脱土(POP-MMT)的制备：将4 g 的 Na-MMT 加入装有 500 mL 蒸馏水与无水乙醇的容器中，在 80℃下搅拌 2 h；将 30 g POP 和盐酸(H^+/NH_2 的质量比为 1∶1)混合在一个烧杯中，使其酸化得到聚醚胺盐，将此溶液逐滴加入到上述容器中，继续搅拌 12 h，然后用无水乙醇与蒸馏水混合溶液洗涤，随后再用蒸馏水反复洗涤，直到用 $AgNO_3$ 溶液检测不到氯离子，然后抽滤，将得到的白色沉淀放在表面皿上在 60℃下干燥处理 24 h，过

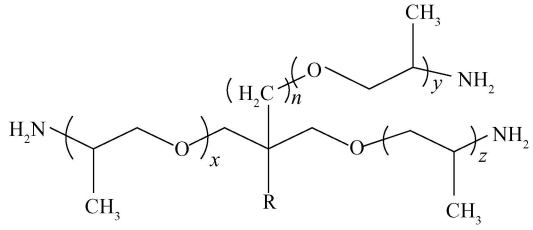
http://fhclxb.buaa.edu.cn

孔隙为 75 μm 的筛子[9]，得到 POP-MMT。其中 POP 中 NH_2^- 与 Na^+ 的摩尔比为 2.25∶1。

OTAC 与 POP 的化学结构式如图 1 所示。



(a) OTAC



R=H; n=0; Degree of polymerization=85; M_w=5 000

(b) POP

图 1 OTAC 和 POP 的化学结构式

Fig. 1 Chemical constructions of POP and OTAC

1.4 OMMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的制备

将一定量的 BBA 与双酚 A、BBE 及不同比例的 OMMT 加入到圆底烧瓶中，温度设置为 130℃，剧烈搅拌 2 h，逐次加入 BMI，继续搅拌1 h，待混合均匀，在 120℃下真空脱泡，将胶液加入已经预热好的模具中浇铸，移入烘箱内梯度固化，固化工艺为：130℃/2 h+160℃/1 h+180℃/1 h+200℃/1 h+220℃/3 h。固化完成，冷却至室温脱模，即得 OMMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料。

为方便对 OMMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料力学性能的描述，将 POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 及 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料编号，如表 1 所示。

表 1 POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 及 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料编号

Table 1 Number of POP-MMT/MBMI-BBA-BBE and OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE composite

Component	Component mass ratio/%	
	POP-MMT	OTAC-MMT
MBMI-BBA-BBE	0	0
POP-MMT/MBMI-BBA-BBE	1－5	0
OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE	0	1－5

2 结果与讨论

2.1 MMT 的微观结构

图 2 是 Na-MMT、OTAC-MMT 和 POP-MMT 的 FTIR 图谱对比。从 Na-MMT 的 FTIR 图谱可以看出，400～600 cm^{-1} 处是 Al—O 的伸缩振动吸收峰。1 038 cm^{-1} 处是 Si—O 键的伸缩振动峰，3 431 cm^{-1} 和3 620 cm^{-1} 处分别是结构水及自由水的 O—H 的伸缩振动，1 637 cm^{-1} 处是所吸附水的 H—O—H 的弯曲振动。从 3 种 OMMT 的 FTIR 图谱可以看出，在3 431 cm^{-1} 和3 620 cm^{-1} 处也同样存在吸附水 H—O—H 的振动峰，与 Na-MMT 的 FTIR 图谱相比，OTAC-MMT 在2 850 cm^{-1} 和 2 920 cm^{-1} 处出现了一对新的吸收峰，这是插层剂中烷基链 CH_2^- 的对称及不对称振动，在 1 470 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰是 CH_2^- 的 C—H 弯曲振动吸收峰，其他的特征吸收峰与 Na-MMT 的吸收峰相似，证明 Na-MMT 被成功改性。POP-MMT 在2 976 cm^{1} 和2 934 cm^{-1} 处同样出现两个新的吸收峰，是 CH_2^- 的振动吸收峰。1 727 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰是由于 POP 中 C—O 的伸缩振动，1 626 cm^{-1} 处是 NH_2^- 的伸缩振动。这说明胺基已经通过离子交换被质子化，POP 的烷基长链已经插入到 Na-MMT 中[10]。

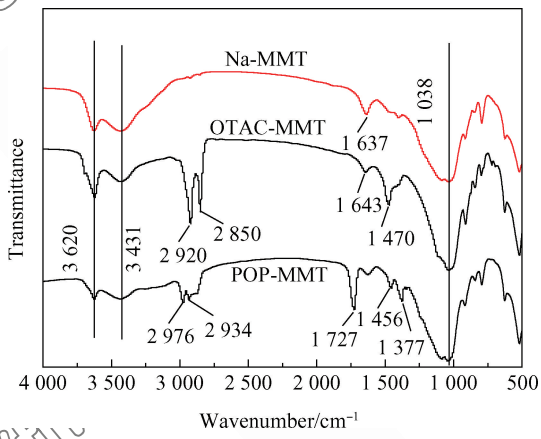


图 2 蒙脱土(MMT)的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of MMT

2.2 MMT 层间距变化

图 3 为 Na-MMT、POP-MMT 和 OTAC-MMT 的结晶峰变化的 XRD 图谱。可以看出，Na-MMT、POP-MMT 及 OTAC-MMT 的(001)面衍射峰 2θ 分别为 6.2°、4.9°和 4.1°，根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$(其中 n=1，λ=0.15406 nm)计算可知，其层间距分别为 1.43 nm、1.79 nm 和 2.12 nm，分别提高了 0.36 nm 和 0.69 nm。可以看出：两种改性 MMT 层间距均比 Na-MMT 的大。另外，OTAC-MMT 比 POP-MMT 的层间距增加幅度大，这主要是由于：(1) POP-MMT 在改性过程中，盐

http://tnckxb.buaa.edu.cn

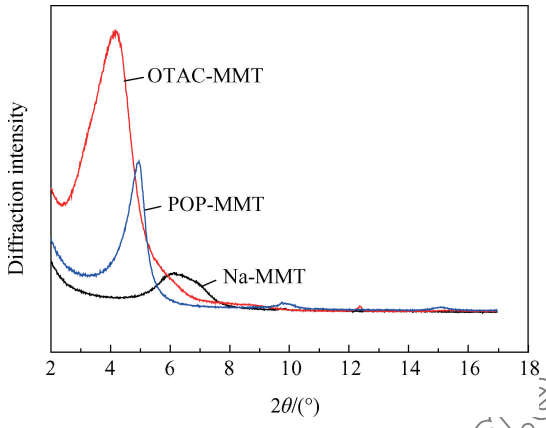


图 3　MMT 的 XRD 图谱

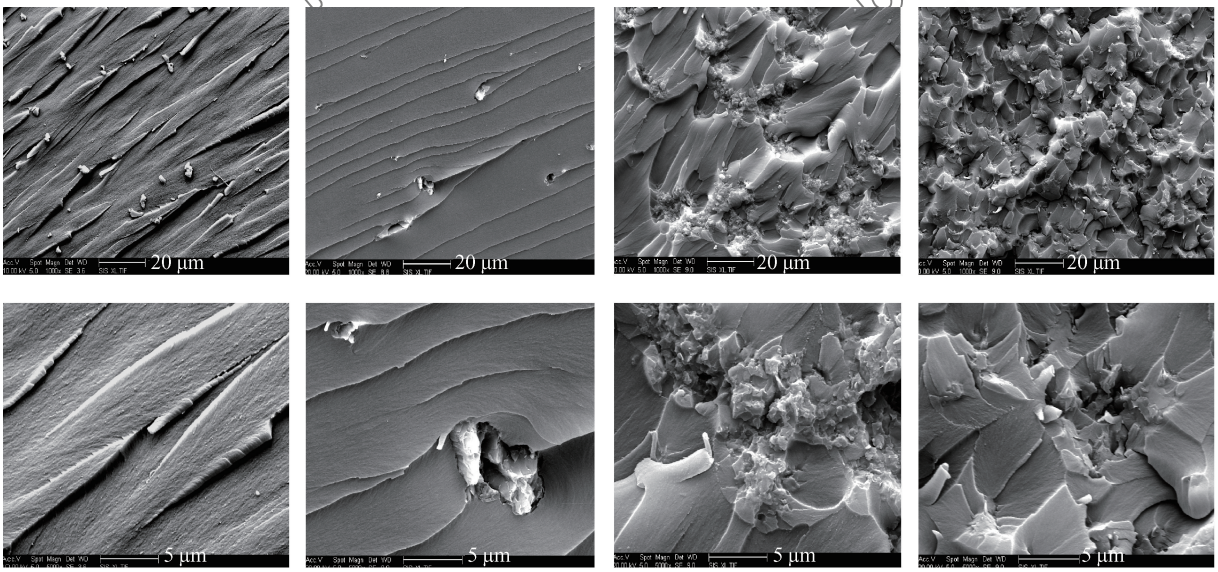
Fig. 3　XRD patterns of MMT

酸酸化作用的影响，H^+/NH_4^+ 的质量比为1∶1，使其界面张力较大，并且当有机改性剂过多时，会打破亲水/亲油平衡，对减小界面表面张力具有副作用[11]；(2) POP 支链较长，空间位阻大，其分子链很难进入 MMT 层间，因此 POP-MMT 的层间距增加较小，而 OTAC 的分子量较小且无支链，空间位阻小，与 MMT 层间粒子进行离子交换在层间存在多样的排列方式(双层或单层)[12]，因此 OTAC 插入 MMT 层间距增加幅度较大。这种插层效应会赋予复合材料更优异的性能。

2.3　OMMT/MBMI-BBA-BBE 微观形貌

图 4 是 MMT 的含量均为 2wt% 的 OMMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的 SEM 图像。可知，与基体相比，Na-MMT/MBMI-BBA-BBE、POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 和 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的断面形貌均发生了较大变化，掺杂 POP-MMT 和 OTAC-MMT 的复合材料增韧效果显著，尤其是 OTAC-MMT 增韧最明显。

从图 4(a)可以看出，MBMI-BBA-BBE 复合材料冲击断面平整光滑，断裂纹长度较长，方向一致且清晰，这是由于 BMI 树脂与烯丙基化合物共聚后，分子链柔性提高，但体系仍有很高的交联密度，内部结构依然十分规整，使材料在受到外力作用发生破坏时，断裂纹扩展受到的阻力小，直至材料破坏为止。从图 4(a)还可看出，断裂面具有很多细小的纹理，这是由于 BBA、BBE 与 MBMI 聚合的过程中，整个体系不可能完全均聚，材料内部各有差异，而裂纹发展过程中遇到这些有差异的结构时，会产生应力集中，此时的应力集中效应较弱，无法改变裂纹整体的发展，但是仍可分散小部分应力，BBA 及 BBE 对 MBMI 具有一定的增韧效果[14]。从图 4(b)可以看出，Na-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的断面纹依然较直且长，断裂纹清晰且方向单一，两相界面明显，相容性差，增韧效果不明显。这主要是由于 Na-MMT 由于片层间内聚能密度大，层间距小，不易分散，易团聚，在材料受冲击而断裂时，断裂纹受到 Na-MMT 的阻力小，团聚的 Na-MMT 起不到对裂纹的阻碍作用，吸收的冲击能量少；而且复合材料在固化过程



(a) MBMI-BBA-BBE　(b)Na-MMT/MBMI-BBA-BBE　(c)POP-MMT/MBMI-BBA-BBE　(d)OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE

图 4　OMMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of OMMT/MBMI-BBA-BBE composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

初期，团聚的 Na-MMT 会由于重力作用而沉积，Na-MMT 在基体中分散不均，导致复合材料力学性能下降。从图 4(c)可以看出，POP-MMT 在基体树脂中分散效果比 Na-MMT 好，没有形成较大的团聚块，断裂纹间形成了许多鱼鳞状的微裂纹[14]，断裂应力方向也趋于分散且杂乱无章，但两相之间也可以看出部分的有机/无机分散相。这是由于 POP-MMT 与基体的相容性较好，层间距有一定程度的增加，在复合材料受到冲击作用而断裂的过程中，断裂纹尖端在延展到 POP-MMT 时，裂纹尖端不能直接穿过 POP-MMT，而是在被阻断后，在 POP-MMT 附近产生了许多微裂纹，且裂纹方向改变，形成类似鱼鳞状形貌，这些微裂纹能吸收一部分冲击断裂能，同时界面间存在一定的相互作用，使复合材料的韧性得以提高，但 POP-MMT 粒子间的团聚现象仍存在，导致复合材料力学性能提升幅度有限。由图 4(d)可知，相比于未改性的 MBMI-BBA-BBE 基体树脂及其他两种复合材料的冲击断裂形貌，OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 的断面形貌变化的更显著，表面起伏更大，更粗糙，鱼鳞状形貌更加明显，OTAC-MMT 分散的更均匀，两相之间相互作用更强，相界面模糊，未出现明显的团聚现象。其原因是：OTAC-MMT 层间距大，OTAC 分子通过离子交换作用，在 MMT 片层间以单层排列或双层排列的方式存在[15-16]，并且烯丙基化合物的柔性链可以在片层间穿插，材料受到外应力的作用时，分散的 OTAC-MMT 使裂纹尖端钝化，会阻碍裂纹的发展，产生断裂纹路更多，在 OTAC-MMT 与基体之间的界面附近形成许多微裂纹，进而改变断裂方向，形成凹坑，吸收大量的断裂能量，而且两相之间的相容性更好，与基体结合相界面模糊，两相结合更加稳定，复合材料的韧性得到很大提升[17]。

2.4 OMMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的力学性能

两种 POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 及 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的弯曲强度测试结果如图 5 所示。可以看出，随着 OTAC-MMT 和 POP-MMT 含量的增加，POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 及 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料弯曲强度均先增大后减小，当 OMMT 的含量为 2%时，两种复合材料的弯曲强度达到最大分别为 140 MPa 和 136 MPa，比基体材料分别提高 42.5%

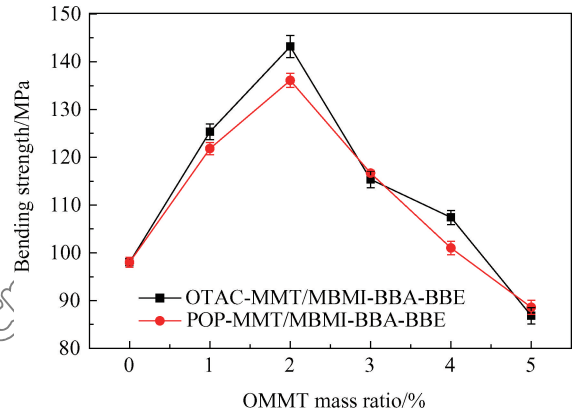


图 5 POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 及 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的弯曲强度

Fig. 5 Bending strength of POP-MMT/MBMI-BBA-BBE and OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE composites

和 38.1%。这是由于 MMT 的片层是纳米级的，比表面积大，而且具有极强的活性，容易与树脂发生化学和物理作用且表面带有活性的羟基，可以与 BBA 反应。适量的 OMMT 作为化学交联点均匀的分散在基体中时，与基体相互接触的面积增多，界面黏结性能增强，可提高复合材料的弯曲强度[18-19]。当含量超过 2%时，MMT 片层间的碰撞几率增加，易发生团聚，MMT 片层与基体的接触面积减小并且作为缺陷存在基体树脂中，两相相互作用力变弱，过量的 MMT 与聚合物相容性差，复合体系产生一定的相分离，在材料受外力作用时，易产生应力集中效应，激发周围树脂产生微裂纹，微裂纹进一步发展变成较大裂纹，因此复合材料的弯曲强度降低。OMMT 的含量为 2%时，OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料的弯曲强度高于 POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料，这是由于 OTAC-MMT 的层间距较大，BBA 更容易进入分散良好的蒙脱土片层中，与双马树脂相互作用力更强，因此复合材料弯曲强度大。

POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 及 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料冲击强度测试结果如图 6 所示。可以看出，随着 OMMT 含量的增加，POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 及 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料冲击强度先升高后降低。当 OTAC-MMT 和 POP-MMT 含量为 2%时，两种复合材料冲击强度分别达到最大值14 kJ/m^{2}和 13 kJ/m^2，比基体树脂分别提高了 47.5%和 35.5%，这主要由于 OTAC-MMT 的层间距较大，在强烈剪切力下，烯丙基化合物会插入到 MMT 层

http://fhcxb.buaa.edu.cn

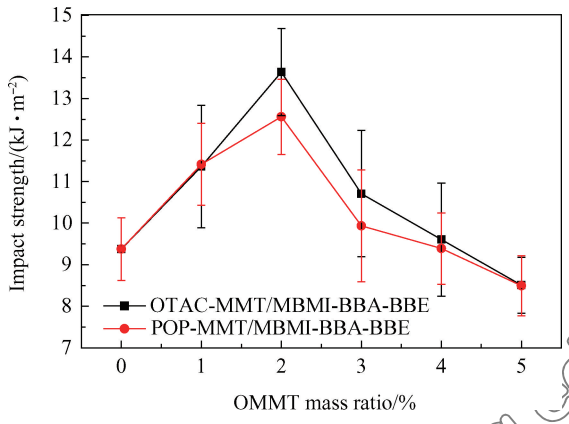


图 6　POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 及 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料冲击强度

Fig. 6　Impact strength of POP-MMT/MBMI-BBA-BBE and OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE composites

间，两相之间相互作用增强，当材料受到冲击时，激发周围树脂引发银纹，产生塑性形变，终止裂缝的继续扩展并且使基体树脂裂纹扩展受阻、钝化，消耗较多的冲击能[20]。当 POP-MMT 含量较少时，其可以均匀地分散在基体树脂中，在材料受到外力时，可以起到分散应力、传递载荷和阻碍裂纹进一步扩展的作用，但其在基体中所占比例少且层间距较小，当材料受到外力时，仅有些许的微裂纹被 POP-MMT 阻碍，终止其扩展并且烯丙基化合物很难插入 POP-MMT 的片层中，因此复合材料的冲击强度提高得并不明显。当 OTAC-MMT 含量大于 2%时，会产生团聚的块状，块状的 MMT 以缺陷的形式存在于基体中，两相界面缺陷增多，产生应力集中现象，在受到冲击作用时，会使材料产生宏观开裂，导致冲击强度下降[21]。而 POP-MMT 含量大于 2%时，基体与改性剂的热膨胀系数可能相差较大，会导致在固化过程中两相相界面之间残余应力的出现，两相之间作用力减弱，导致复合材料的性能下降。

3　结　论

（1）通过离子交换法制备的聚醚胺改性蒙脱土（POP-MMT）和十八烷基三甲基氯化铵改性蒙脱土（OTAC-MMT）层间距分别增加到 1.79 nm 和 2.12 nm，内聚能密度减小、团聚作用减弱，并与基体的相容性提高。

（2）以 4，4′-二氨基二苯甲烷双马来酰亚胺（MBMI）、3，3′-二烯丙基双酚 A（BBA）、双酚 A 和双烯丙基醚（BBE）为原料制备了复合材料基体（MBMI-BBA-BBE）。OTAC-MMT 在基体中分散效果最好，未观察到团聚作用，两相相界面作用强，OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料呈现韧性断裂。

（3）POP-MMT/MBMI-BBA-BBE 和 OTAC-MMT/MBMI-BBA-BBE 复合材料弯曲强度和冲击强度较基体均明显提高，OTAC-MMT 对复合材料的力学性能的提高尤其显著。当 OTAC-MMT 和 POP-MMT 含量为 2%时，复合材料的弯曲强度分别为 140 MPa 和 136 MPa，较基体分别提高了 42.5% 和 38.1%；冲击强度为 14 kJ/m² 和 13 kJ/m²，较基体分别提高了 47.5%和 35.5%。

参考文献：

[1] 胡利红. 双马来酰亚胺树脂的增韧改性研究[D]. 南昌：南昌航空大学，2012.
HU Lihong. Study on the toughening modification of bismaleimide resin[D]. Nanchang：Nanchang Aviation University，2012 (in Chinese).

[2] 宫大军，郁杰，金双华. 双马来酰亚胺增韧改性的研究进展[J]. 绝缘材料，2011，44(1)：41-46.
GONG Dajun，YU Jie，JIN Shuanghua. Development of bismaleimide toughening modification of bis-maleimide resin[J]. Insulation Materials，2011，44(1)：41-46 (in Chinese).

[3] 周彤辉，阮文红，王跃林. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料结构表征[J]. 复合材料学报，2006，23(2)：71-76.
ZHOU Tonghui，RUAN Wenhong，WANG Yuelin. Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization I：Structure characterization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(2)：71-76 (in Chinese).

[4] 张晓亮. 蒙脱土/聚合物纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 安徽：安徽大学，2013.
ZHANG Xiaoliang. Study on preparation and properties of polymer/montmorillonite nanocomposites[D]. Anhui：Anhui University，2013 (in Chinese).

[5] LEE D，CHAR K. Effect of acidity on the deintercalation of organically modified layered silicates[J]. Langmuir，2002，18：6445-6448.

[6] 国家技术监督局. 硬质塑料简支梁冲击试验方法：GB/T 1043—93[S]. 北京：中国标准出版社，1993.
Nation Bureau of Technical Supervision. Impact test method for rigid plastic simply supported beam：GB/T 1043—93[S]. Beijing：Standards Press of China，1993 (in Chinese).

[7] 国家质量技术监督局. 塑料试样状态调节和试验的标准环境：GB/T 2918—1998[S]. 北京：中国标准出版社，1998.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Nation Bureau of Technical Supervision. Standard environment for state regulation and testing of plastic samples: GB/T 2918—1998[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).

[8] ZHOU J T, YAO Z J, ZHOU C, et al. Mechanical properties of PLA/PBS foamed composites reinforced by organophilic montmorillonite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(18): 9319-9326.

[9] XI Y F, FROST R L, HE H P. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 305: 150-158.

[10] SUN Z M, PARK Y R, ZHENG S L, et al. Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants: A comparative study[J]. Thermochim Acta, 2013, 569: 151-160.

[11] CHOU C C, CHANG Y C, CHIANG M L, et al. Conformational change of trifunctional poly (oxypropylene) amines intercalated within a layered silicate confinement[J]. Macromolecules, 2004, 37(2): 473-477.

[12] WANG Y Q, WANG X Q, DUAN Y F, et al. Modification of montmorillonite with poly(oxypropylene) amine hydrochlorides: Basal spacing amount intercalated and thermal stability[J]. Clays and Clay Minerals, 2011, 59(5): 507-517.

[13] 陈宇飞，代起望，滕成君，等. 超临界氧化铝/聚醚砜-BMI-BBA-BBE复合材料的微观结构与耐热性[J]. 复合材料学报，2015，32(3)：665-672.
CHEN Yufei, DAI Qiwang, TENG Chengjun, et al. Microstructure and heat-resistance of SCE-Al_2O_3/PES-MBAE composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 665-672 (in Chinese).

[14] 陈宇飞，谭珺琰，张清宇，等. SCE-SiO_2/PES-MBAE复合材料微观形貌及性能[J]. 复合材料学报，2016，33(9)：1956-1963.
CHEN Yufei, TAN Junyan, ZHANG Qingyu, et al. Microstructure and properties of SCE-SiO_2/PES-MBAE composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 1956-1963 (in Chinese).

[15] 曾少雁，吴平宵. C_{10}TAB，C_{14}TAB，C_{18}TAB柱撑蒙脱石层间域有机柱排布研究[J]. 矿物岩石，2005，25(3)：58-62.
ZENG Shaoyan, WU Pingxiao. Study on the arrangements of organic ions in C10TAB, C14TAB, C18 pillared montmorillonites[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2005, 25(3): 58-62 (in Chinese).

[16] 赵焕伟. 蒙脱土对双马来酰亚胺纤维复合材料的改性研究[D]. 沈阳：沈阳航空航天大学，2014.
ZHAO Huanwei, Study on the modification of carbon fiber/BMI composites by using montmorillonite[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2014 (in Chinese).

[17] 李伟东，张金栋，刘刚，等. 国产T800碳纤维/双马来酰亚胺复合材料的界面及力学性能[J]. 复合材料学报，2016，33(7)：1484-1491.
LI Weidong, ZHANG Jindong, LIU Gang, et al. Interfacial and mechanical properties of domestic T800 carbon fiber/bismaleimide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1484-1491 (in Chinese).

[18] 李斌. 有机化蒙脱土改性沥青的制备、性能及其改性机理研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2010.
LI Bin. Preparation, performance and modification mechanism of organo-montmorillonite modified asphalt[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010 (in Chinese).

[19] ZHANG G L, KE Y C, HE J, et al. Effects of organo-modified montmorillonite on the tribology performance of bismaleimide-based nanocomposites[J]. Material and Design, 2015, 86: 138-145.

[20] 何佳. 酚醛树脂/有机蒙脱土纳米复合材料制备、表征及其应用研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2010.
HE Jia. Preparation and characterization of phenolic resin/orgnic montmorillonite and its application[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010 (in Chinese).

[21] 赵新福，张清杰，郭健，等. 环氧化合物上浆处理的MWCNTs对MWCNTs/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2017，34(2)：247-255.
ZHAO Xinfu, ZHANG Qingjie, GUO Jian, et al. Effect of epoxide sizing treated MWCNTS on the properties of MWCNTS/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 247-255 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn