复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第6期 12月 2008年
Vol. 25 No. 6 December 2008

文章编号：1000-3851(2008)06-0146-06

多壁碳纳米管-有机蒙脱土协同增韧环氧树脂

梅启林，王继辉*，黄志雄
（武汉理工大学 材料科学与工程学院，武汉 430070）

摘 要： 采用机械搅拌和离心分散的方法制备了多壁碳纳米管-有机蒙脱土/环氧树脂复合材料。X射线衍射分析表明，当有机蒙脱土含量为2 wt%时，蒙脱土在树脂体系中能够形成离散性结构。断裂韧性测试结果表明，多壁碳纳米管和有机蒙脱土的混杂对环氧树脂具有协同增韧的作用。当有机蒙脱土含量为2 wt%，多壁碳纳米管含量为0.1 wt%时，所得复合材料的断裂韧性是纯环氧树脂的1.77倍，是2 wt%有机蒙脱土/环氧树脂复合材料的1.45倍，是0.1 wt%多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的1.39倍。扫描电镜分析表明，多壁碳纳米管在环氧树脂体系中分散均匀，并与有机蒙脱土片层形成了一定程度的相互穿插和咬合，多壁碳纳米管与有机蒙脱土协同增韧的主要原因是微裂纹增韧、剪切屈服与纤维拔出。

关键词： 多壁碳纳米管；有机蒙脱土；环氧树脂；断裂韧性；协同性
中图分类号： TB32；TB33；TQ31 **文献标志码：** A

Synergistic effect of multi-wall carbon nanotube and organophilic montmorillonite on toughening epoxy resin

MEI Qilin*, WANG Jihui*, HUANG Zhixiong
(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Epoxy resin matrix composites with various contents of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) and organophilic montmorillonite (oMMT) were prepared by means of shearing mixing and speed mixture. X-ray diffraction analysis shows that the exfoliated microstructure is formed when the mass fraction of oMMT was 2%. The fracture tests indicate that MWCNTs and oMMT exhibit synergistic effect on improving the critical stress intensity factor of the pure epoxy. When incorporating 2 wt% oMMT and 0.1 wt% MWCNTs into the epoxy resin at the same time, the fracture toughness of the composite is 1.77, 1.45 and 1.39 times that of pure epoxy, 2 wt% oMMT/epoxy and 0.1 wt% MWCNTs/epoxy composite, respectively. The scanning electronic microscope observations show that MWCNTs are dispersed well in the matrix and a certain degree of platelet interlocks structure is achieved. The fracture surface micrographs prove that micro-cracks, cavities and fiber pull-out are responsible for improving the toughness of MWCNTs-oMMT/epoxy resin composites.

Keywords: multi-wall carbon nanotube; organophilic montmorillonite; epoxy resin; fracture toughness; synergistic effect

环氧树脂具有强度高、粘结力强、耐热性好和固化收缩率低等特点，在航空航天等领域得到了广泛的应用。但是固化后的环氧树脂通常较脆，耐冲击性较差，其应用受到了一定的限制。传统的增韧方法多将韧性好的聚合物如橡胶弹性体或热塑性树脂等加入到环氧树脂中，以提高其韧性[1-4]。但上述方法以牺牲环氧树脂的强度和耐热性为代价。近年来，纳米材料的出现和纳米技术的发展，为聚合物的改性带来了新的发展契机。无机纳米材料由于具有优异的耐热性及尺寸稳定性等优点被越来越多地应用在聚合物的改性研究中。蒙脱土作为一种具有天然纳米结构的无机层状硅酸盐材料，加入环氧树脂体系中不仅能有效提高其韧性，而且能不同程度地提高其耐热性[5-9]。碳纳米管(CNTs)是一种

收稿日期： 2007-12-05；**收修改稿日期：** 2008-04-22
基金项目： 湖北省自然科学基金(2005ABA010)
通讯作者： 王继辉，博士，教授，主要研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: jhwang@whut.edu.cn

新型的准一维功能材料，具有高的长径比和大的比表面积，是复合材料理想的功能和增强材料，其超强的力学性能和热稳定性可以极大地改善聚合物基复合材料的强度和韧性，自从 1991 年由日本学者发现以来，一直是世界科学研究的热点之一[10-14]。众所周知，天然贝壳类材料高韧性的特性源于其特有的纳米尺度的平面互锁结构[15-18]，能否充分利用有机蒙脱土和多壁碳纳米管独特的几何特征和物理性能，通过二者在纳米尺度上的混杂，设计和制备出具有类似贝壳类材料的高韧性复合材料具有重要的研究意义。

本文作者通过有机蒙脱土和多壁碳纳米管的混杂，采用机械搅拌和离心分散的方法制备了多壁碳纳米管-有机蒙脱土/环氧树脂复合材料。研究了有机蒙脱土和多壁碳纳米管的含量对复合材料断裂韧性及微观结构的影响。

1 实验部分

1.1 实验原材料

实验用原材料：双酚 A 型环氧树脂 DEGBA (DOW 环氧树脂 DER－331)，环氧值 5.27 mmol/g；多壁碳纳米管(MWCNTs)，德国 Nancyl S.A.；有机蒙脱土(oMMT)，美国 Nanocor. Inc. Nanomer@ I－30E，CEC＝92 meq/100 g；二氨基二苯砜(DDS)，美国 Albemarle Corp。

1.2 复合材料的制备

将不同含量的有机蒙脱土(占树脂和固化剂质量的 2%、5%)加入到 DER－331 环氧树脂中，在 70℃剧烈搅拌 1 h。然后加入计量好的二氨基二苯砜，并升温至 100℃，经真空脱泡后加入不同含量的多壁碳纳米管(MWCNTs)(占树脂和固化剂质量的 0.1%、0.3%、0.5%)，搅拌均匀后置于离心分散机中，转速为 1000 r/min，时间为 10 min。取出后迅速倒入准备好的聚四氟乙烯模具中。采用三段固化方式，即 130℃固化 2 h，真空度为 0.1 MPa；177℃后固化 5 h；205℃后固化 2 h。待冷却到室温后脱模。

1.3 测试与分析

用 D/MAX－2400 型 X 射线衍射仪测定不同材料的 XRD 图(CuK_α，λ＝0.15418 nm)，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描速度 0.02°/s。

采用三点弯曲模型，按照 ASTM 标准 E399 (1990)测定临界应力强度因子(K_{IC})，将试样抛光至 8.50 mm × 4.25 mm × 40.0 mm 的矩形条，测试跨距为 30.5 mm。首先用超薄锯片在试样中部开一 0.5 mm 的槽口，然后用新刀片在槽口根部制作一自然裂纹，预制裂纹与厚度之比为 0.35～0.55。在 Instron 5860 万能材料试验机上进行测试，测试速率为 10 mm/min。记录试样断裂时的载荷，按以下公式计算临界应力强度因子(K_{IC})[2]：

$K_{IC}=Y\sigma_0 a^{1/2}$；$\sigma_0=3SP_b/2B\omega^2$

其中：$Y=1.93-3.07(a/\omega)+14.53(a/\omega)^2-25.11(a/\omega)^3+25.80(a/\omega)^4$；$\sigma_0$ 为应力(MPa)；P_b 为临界载荷(N)；S 为跨距(m)；B 为试样厚度(m)；ω 为试样宽度(m)；a 为预制裂纹长度(m)。

采用液氮对破坏试样进行脆断取样，经真空喷金处理后，用 S－4800 型扫描电镜观测不同材料的破坏断面。

2 结果与讨论

2.1 有机蒙脱土含量对复合材料微观结构的影响

图 1 给出了有机蒙脱土粉末和不同蒙脱土含量时蒙脱土在 DEGBA/DDS 体系中的 XRD 图。从图 1 可见，有机蒙脱土在衍射角 $2\theta=5.2°$的位置出现衍射峰。根据 Bragg 的衍射方程 $2d\sin\theta=n\lambda$(其中：d 为有机蒙脱土片层的晶面间距；θ 为入射角；λ 为 X 射线的波长；n 为衍射级数)，有机蒙脱土的片层间距约为 1.7 nm。当有机蒙脱土含量为 2% 时，oMMT/DEGBA/DDS 体系的 XRD 曲线在 $2\theta=2°\sim10°$间没有衍射峰出现。这说明有机蒙脱土的层间距离增大，几乎全部剥离，体系为纳米粒子增强复合材料。当有机蒙脱土含量增加到 5% 时，XRD 曲线显示在 $2\theta=5.2°$附近仍有一较弱的 d_{100}平面衍射峰，说明有机蒙脱土的层间距离并没有明显增加，所制备的复合材料仍为传统意义上的颗粒增强复合材料。从图 2(a)和 2(b)可进一步看出，当有机蒙脱土含量为 2%时，蒙脱土在基体树脂中分散良好，局部富集区域其层间距亦达 50 nm 左右。当有机蒙脱土含量增加到 5%时，蒙脱土在基体树脂中团聚现象明显。因此，在混杂复合材料的制备中有机蒙脱土含量确定为 2%。

2.2 有机蒙脱土与多壁碳纳米管混杂对复合材料微观结构的影响

图 3 为不同多壁碳纳米管含量时有机蒙脱土在 DEGBA/DDS 体系中的 XRD 图。从图中不难看出，当有机蒙脱土含量为 2%时，加入 0.1%～

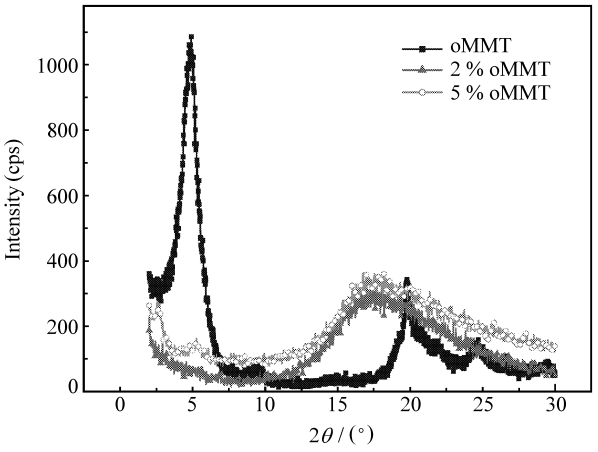
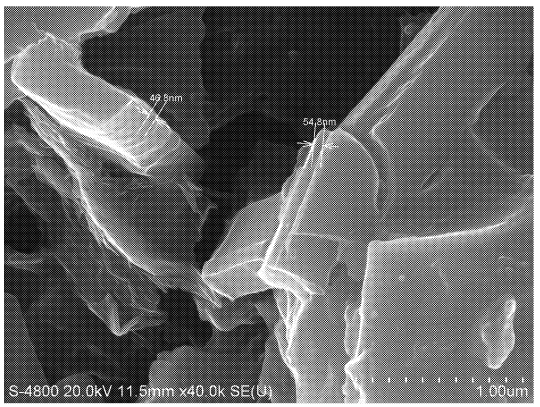
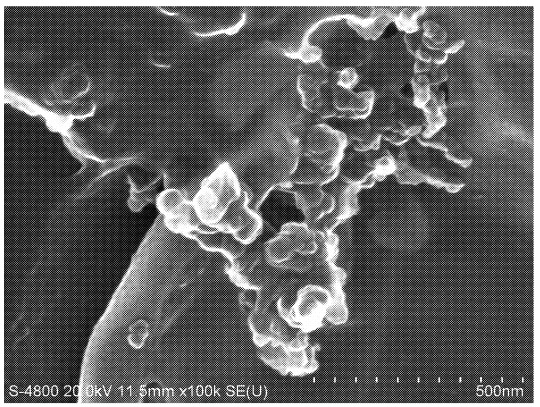


图 1　有机蒙脱土及其不同含量时环氧树脂复合材料的 X 射线衍射曲线

Fig. 1　XRD curves of the pure oMMT and composite with different mass fractions of oMMT



(a) 2 % oMMT



(b) 5 % oMMT

图 2　不同有机蒙脱土含量时环氧树脂复合材料的扫描电镜图

Fig. 2　SEM micrographs of the epoxy composites with different mass fractions of oMMT

0.5%的多壁碳纳米管并没有使有机蒙脱土的层间距变小，有机蒙脱土仍然以层离形式存在于 DEGBA/DDS 体系中。图 4 为有机蒙脱土与多壁碳纳米管混杂复合材料的扫描电镜图，图 4(a)显示了多壁碳纳米管在环氧树脂基体中分散均匀，所制备的复合材料乃纳米碳管增强复合材料。从图 4(b)、4(c)中则可以发现在颜色较亮的有机蒙脱土结晶中有多壁碳纳米管的存在，这表明多壁碳纳米管与纳米有机蒙脱土片层在树脂体系中形成了一定程度的相互穿插和咬合。

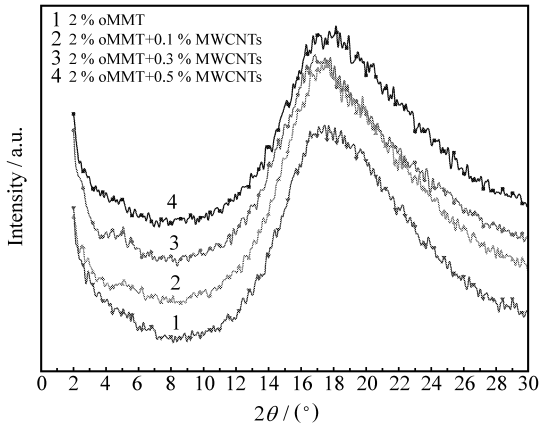


图 3　有机蒙脱土与多壁碳纳米管混杂复合材料的 X 射线衍射曲线

Fig. 3　XRD curves of the hybrid composites modified by oMMT and MWCNTs

2.3　多壁碳纳米管-有机蒙脱土/环氧树脂复合材料的力学性能

表 1 为不同多壁碳纳米管及有机蒙脱土含量时环氧树脂复合材料的断裂韧性因子及弯曲弹性模量的测试结果。表 1 表明，纯环氧树脂的弯曲弹性模量较低，断裂韧性也很差。刚性纳米粒子有机蒙脱土和多壁碳纳米管的引入均能有效提高环氧树脂的断裂韧性。当有机蒙脱土含量为 2%时，环氧树脂的断裂韧性提高幅度为 21.7%。但是当有机蒙脱土含量增加到 5%时，其断裂韧性仅略有增加，弯曲弹性模量则不升反降。这是因为有机蒙脱土在树脂体系的中发生团聚，体系未能形成离散型结构的缘故。由于多壁碳纳米管具有比有机蒙脱土更高的长径比、比表面积和更优异的力学性能，其增韧效果更加优异，添加 0.1%的多壁碳纳米管即可使复合材料断裂韧性提高 27.5%，相当于 5%有机蒙脱土的增韧效果。且随着其含量的增加，复合材料的弯曲弹性模量也逐步提高。

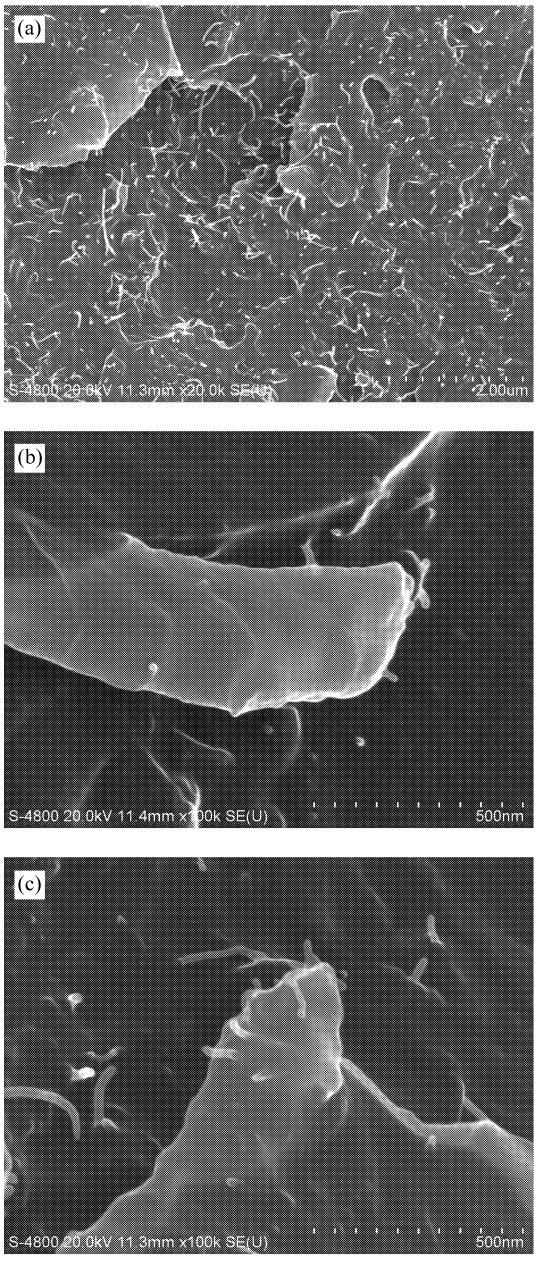


图 4　有机蒙脱土与多壁碳纳米管混杂复合材料的扫描电镜图

Fig. 4　SEM micrographs of the hybrid composites modified by 2% oMMT and 0.3% MWCNTs

从表 1 中还可看出，当有机蒙脱土含量为 2%，多壁碳纳米管含量为 0.1%时，所得纳米复合材料的断裂韧性是纯环氧树脂的 1.77 倍，是有机蒙脱土(2%)/环氧树脂复合材料的 1.45 倍，是多壁碳纳米管(0.1%)/环氧树脂复合材料的 1.39 倍。且其弯曲弹性模量较纯环氧树脂、有机蒙脱土/环氧树脂及多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料均有一定程度的增加。上述结果表明，有机蒙脱土和多壁碳纳米管对环氧树脂具有协同增强和增韧的作用。

表 1　不同 oMMT 和 MWCNTs 含量时环氧树脂复合材料的断裂韧性因子与弯曲弹性模量

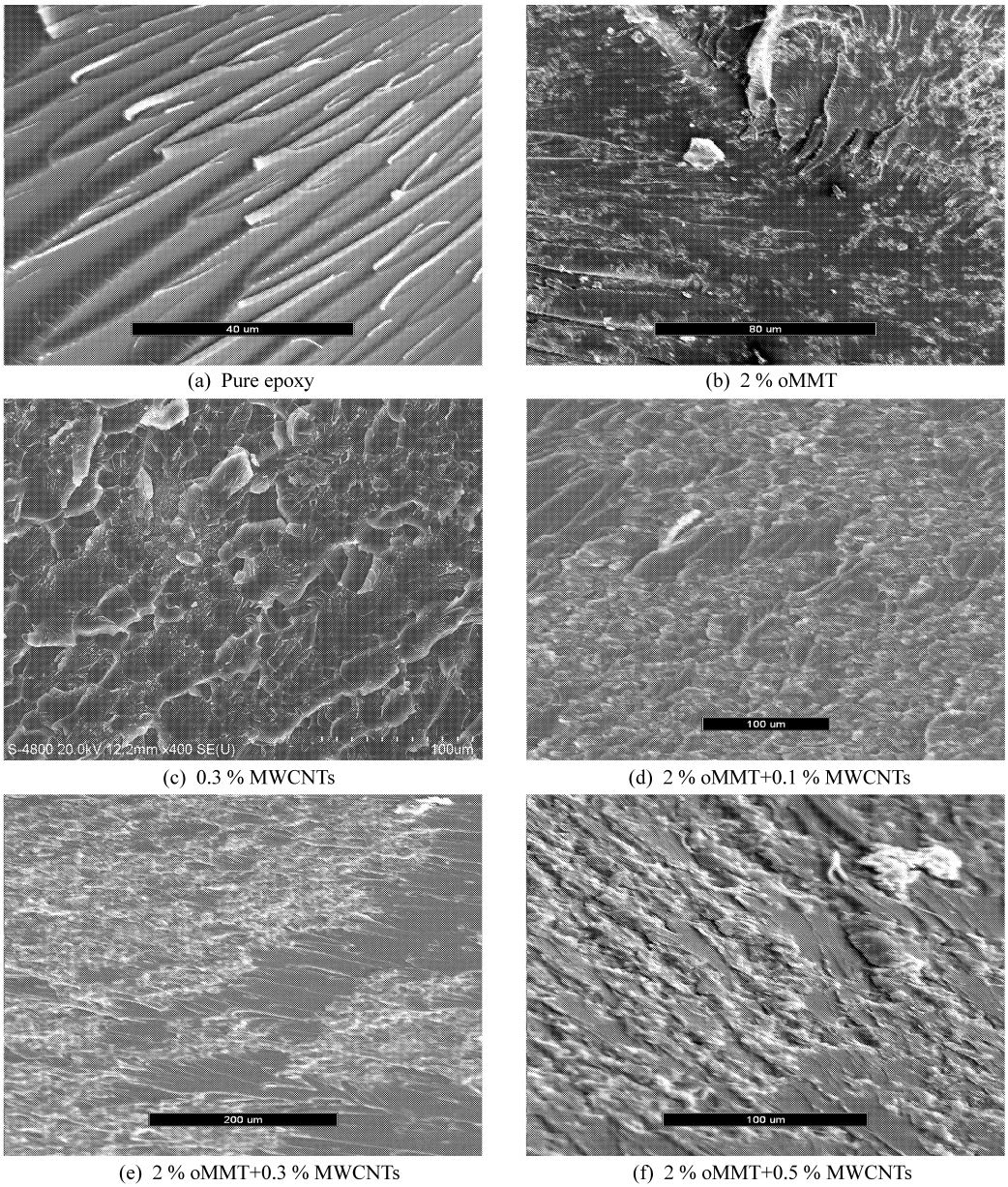
Table 1　Fracture toughness and flexural modulus of epoxy composites with different mass fractions of oMMT and MWCNTs

Sample	K_{IC}/(MPa·m$^{1/2}$)	Mean flexural modulus/MPa
Pure epoxy	0.69	3067.97
Epoxy+2%oMMT	0.84	3574.58
Epoxy+5%oMMT	0.89	2980.56
Epoxy+0.1%MWCNTs	0.88	2885.47
Epoxy+0.3%MWCNTs	1.05	4070.92
Epoxy+0.5%MWCNTs	1.28	5425.30
Epoxy+2%oMMT+0.1%MWCNTs	1.22	4292.12
Epoxy+2%oMMT+0.3%MWCNTs	1.37	4991.59
Epoxy+2%oMMT+0.5%MWCNTs	1.43	5792.82

2.4　增韧机制

纳米粒子增韧聚合物复合材料的微观力学机制主要有以下几种形式：(1) 基体树脂的局部非弹性形变与空穴成核；(2) 纳米粒子及纤维的脱粘；(3) 裂纹偏移；(4) 银纹铆钉；(5) 纤维拔出；(6) 裂纹尖端的钝化或变形；(7) 纳米粒子或纤维的变形及其在裂纹尖端的断裂。此外，塑性变形区域的大小也是影响材料断裂韧性的重要因素[11]。

图 5 为不同多壁碳纳米管及有机蒙脱土含量时环氧树脂复合材料弯曲破坏断面的扫描电镜图。从图 5(a)可以看出，纯环氧树脂断面非常光滑，裂纹呈直线型且有序均匀，显示出明显的脆性断裂特征，因此材料的断裂韧性较低。加入有机蒙脱土后，由于其在环氧树脂基体中分散均匀，有机蒙脱土片层空间为环氧树脂所填充。在应力的作用下，基体树脂产生的裂纹难以扩展，在有机蒙脱土周围形成大量的微裂纹，其断裂面变得粗糙(如图 5(b)所示)。复合材料断裂韧性和强度得以提高的原因在于基体的剪切屈服和蒙脱土片层与基体树脂发生界面脱粘所产生的大量微裂纹。单纯添加多壁碳纳米管，复合材料的断裂面则出现了大量的由基体屈服而产生的韧窝(如图 5(c)所示)。由于多壁碳纳米管的高长径比和大比表面积，与基体的界面连接



(a) Pure epoxy　(b) 2 % oMMT

(c) 0.3 % MWCNTs　(d) 2 % oMMT+0.1 % MWCNTs

(e) 2 % oMMT+0.3 % MWCNTs　(f) 2 % oMMT+0.5 % MWCNTs

图 5　不同有机蒙脱土和多壁碳纳米管含量时环氧树脂复合材料弯曲破坏断面的扫描电镜图

Fig. 5　SEM micrographs of epoxy composites with different mass fractions of oMMT and MWCNTs

牢固，在应力作用下，作用在树脂上的载荷能够通过界面转移到多壁碳纳米管上，从而使多壁碳纳米管环氧树脂复合材料的断裂韧性和力学性能得到较大幅度的提高。

多壁碳纳米管与有机蒙脱土混杂复合材料兼具有机蒙脱土/环氧树脂和多壁碳纳米管/环氧树脂的断裂特征。既有大量的微裂纹，也有一定数量的韧窝存在，且韧窝数量随多壁碳纳米管含量的增加呈增加趋势(如图 5(d)、5(e)、5(f)所示)。多壁碳纳米管与有机蒙脱土的混杂之所以能显著提高环氧树脂复合材料体系的断裂韧性及弯曲模量，其原因在于：(1) 离散的有机蒙脱土片层均匀地分散在环氧树脂中，在有机蒙脱土片层周围形成大量的微裂纹，大量微裂纹的产生是增韧的原因之一。(2) 由于多壁碳纳米管具有高的长径比、大的比表面积和优异的力学性能，且在环氧树脂基体中分散均匀。多壁碳纳米管和树脂基体之间牢固的界面粘结能产生良好的应力传递，可以有效地促进基体树脂发生屈服和塑性形变，从而使环氧树脂复合材料的断裂韧性和力学性能提高。(3) 多壁碳纳米管和蒙脱土

片层在树脂体系中形成了相互穿插的结构(如图 4(b)、4(c)所示)。在外载荷的作用下，有机蒙脱土片层间、有机蒙脱土片层与多壁碳纳米管间的相对滑移，以及部分多壁碳纳米管的拔出吸收能量也是材料韧性提高的重要原因之一。

3 结 论

(1) 采用机械搅拌和离心分散相结合的方法制备的多壁碳纳米管/有机蒙脱土/环氧树脂混杂复合材料，当有机蒙脱土质量含量为 2%时，有机蒙脱土在环氧树脂基体中主要以剥离的微观结构存在。少量多壁碳纳米管的加入不会导致蒙脱土片层间距的减小，且多壁碳纳米管和纳米有机蒙脱土片层在树脂体系中能够形成类似贝壳类材料平面互锁结构的相互穿插结构。

(2) 有机蒙脱土和多壁碳纳米管的混杂对环氧树脂具有协同增韧和增强的作用。当有机蒙脱土质量含量为 2%，多壁碳纳米管质量含量为 0.1%时，所得纳米复合材料的断裂韧性是纯环氧树脂的 1.77 倍，是有机蒙脱土(2 wt%)/环氧树脂复合材料的 1.45 倍，是多壁碳纳米管(0.1 wt%)/环氧树脂复合材料的 1.39 倍。且其弯曲弹性模量较纯环氧树脂、有机蒙脱土/环氧树脂及多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料均有一定程度的增加。多壁碳纳米管和纳米有机蒙脱土协同增韧增强环氧树脂的主要原因是微裂纹增韧、剪切屈服和纤维拔出。

参考文献：

[1] He S J, Wang X B, Guo X Z, Shi K Y, Du A J, Zhang B L. Studies of the properties of a thermosetting epoxy modified with block copolymers [J]. Polymer International, 2005, 64(11): 1543-1548.

[2] Zubeldia A, Larranaga M, Remiro P, Mondragon L. Fracture toughening of epoxy resins of different molecular matrices with blends of weights and other modifiers [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(21): 3920-3933.

[3] Choi Jiwon, Yee A F, Laine R M. Toughening of cubic silsesquioxane epoxy nanocomposites using core-shell rubber particles: A three-component hybrid system [J]. Macromolecules, 2004, 37(9): 3267-3276.

[4] Harani H, Fellahi I S, Bakar M. Toughening of epoxy resin using hydroxyl-terminated polyesters [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 29-38.

[5] Mohan T P, Ramesh K M, Velmurugan R. Mechanical and barrier properties of epoxy polymer filled with nanolayered silicate clay particles [J]. J Mater Sci, 2006, 41: 2929-2937.

[6] Ratna D, Becker O. Nanocomposites based on a combination of epoxy resin, hyperbranched epoxy and a layered silicate [J]. Polymer, 2003, 44: 7449-7457.

[7] Becker O, Varley R, Simon G. Morphology thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins [J]. Polymer, 2002, 43: 4365-4373.

[8] Liu W P, Hoa S V. Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 307-316.

[9] 张楷亮，王立新，王 芳，任 丽. 酸酐固化环氧树脂-有机蒙脱土纳米复合材料的制备及性能测试 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(1): 114-118.
Zhang Kailiang, Wang Lixin, Wang Fang, Ren Li. Study on preparation and properties of epoxy and organic montmorillonite nanocomposites cured by anhydride [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(1): 114-118.

[10] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.

[11] Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B, Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites: A comparative study [J]. Composite Science and Technology, 2003, 65: 2300-2313.

[12] Lau K T, Hui D. Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures [J]. Carbon, 2002, 40: 1605-1606.

[13] Gojny F H, Wichmann M H G, Kopke U, Fiedler B, Schulte K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64: 2363-2371.

[14] Thostenson E T, Chou T W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: Modeling and characterization [J]. J Phys D: Appl Phys, 2003, 36: 573-582.

[15] Velazquez-Castillo R, Reyes-Gasga J, Garcia-Gutierrez D I, Jose-Yacaman M. Nanoscale characterization of nautilus shell structure: An example of natural self-assembly [J]. J Mater Res, 2006, 21(6): 1484-1489.

[16] Katti K S, Katti D R, Pradhan S M, Bhosle A. Platelet interlocks are the key to toughness and strength in nacre [J]. J Mater Res, 2005, 20(5): 1097-1489.

[17] Wang J, Xu Y, Zhao Y, Huang Y, Jiang L, Wu J, Xu D. Morphology and crystalline characterization of abalone shell and mimetic mineralization [J]. J Cryst Growth, 2003, 252(1): 367-371.

[18] Lin A, Andre M. Growth and structure in abalone shell [J]. Mater Sci Eng A, 2005, 390: 27-41.