

# 无机纳米粒子/环氧树脂基复合材料的研究现状

崔益华 陶杰 徐勇 沃丁柱

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

**文 摘** 系统地综述了近年来纳米改性环氧树脂基复合材料的研究现状。介绍了环氧树脂基纳米复合材料的制备方法和无机纳米粒子的表面修饰方法,分析了环氧树脂基纳米复合材料的形成机理和固化反应动力学,概括了此类复合材料的性能特点并展望了环氧树脂基纳米复合材料未来的发展和应用前景。

**关键词** 纳米复合材料,纳米粒子,环氧树脂,研究进展

## Research Advances in Inorganic Particles/ Epoxy Matrix Nanocomposites

Cui Yihua Tao Jie Xu Yong Wo Dingzhu

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016)

**Abstract** Recent research advances in modification of epoxy resins by nano-particles are systematically surveyed. Fabrication methods of nanocomposites and surface treatment of nano-particles are introduced, and then the formation mechanism and curing dynamics of nanocomposites are analyzed. Finally, properties of the nanocomposites are summarized and the future development and application are previewed.

**Key words** Nanocomposite, Nano-particle, Epoxy resin, Research advance

环氧树脂具有良好的机械性能、电性能和热性能,广泛应用于机械、化工、电子电气和航空航天等领域。环氧树脂最主要的缺点是交联固化后质脆,耐冲击和抗应力开裂的能力较差。在环氧树脂中引入纳米粒子进行改性被证明是一种十分有效的方法,引起国内外学者的广泛重视。本文系统论述了环氧树脂基纳米复合材料的研究发展概况,主要包括环氧树脂基纳米复合材料的制备方法、增强粒子的表面修饰、固化反应机理以及环氧树脂基纳米复合材料的性能特点和作用机制。

### 1 环氧树脂基纳米复合材料的制备方法

目前用于环氧树脂基纳米复合材料的制备方法主要有以下几种。

#### 1.1 插层复合法

插层复合法是目前研究最多、使用最广、最为有

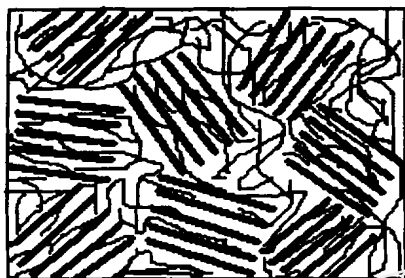
效的一种方法。使用该法制备纳米复合材料时首先将聚合物单体或聚合物插入具有层状结构的无机填料中(如蒙脱土、云母、蛭石、沸石、石墨、金属氧化物、二硫化物、磷酸盐等),形成插层型纳米复合材料[见图 1(a)]。当单体在其中聚合成高分子或将聚合物熔体直接嵌插入其中时,可以有效地破坏其层状结构,使之剥离成厚度为 1 nm,长、宽各为 100 nm 的基本单元,均匀分散在聚合物中,从而在纳米尺度上实施聚合,得到剥离型纳米复合材料[见图 1(b)]。插层复合一般有两种方式即插层聚合和聚合物插层<sup>[1]</sup>。

(1)插层聚合:先将单体插层进入层状结构中,然后原位聚合,利用单体聚合释放的聚合热克服片层结构间的库仑力,使之剥离,从而使纳米相的片层与聚合物基体以化学键的方式复合<sup>[2]</sup>。

收稿日期:2003-04-27

崔益华,1970年出生,副教授,主要从事高分子复合材料的研究工作

(2) 聚合物插层:将聚合物熔体或溶液与层状结构的粒子混合,利用化学及热力学作用使层状结构的粒子剥离成纳米尺度的片层并均匀分散在聚合物中。根据聚合物的状态可以分为溶液插层和熔融插层。



(a) 插层型



(b) 剥离型

图1 插层型和剥离型复合材料示意图

Fig.1 Intercalated and exfoliated composites

聚合物溶液插层是聚合物大分子链借助于溶剂而插层进入层片间,然后再将溶剂挥发掉<sup>[3]</sup>。Takahiro Imai等<sup>[4]</sup>在制备有机粘土/环氧复合材料时,将环氧树脂和纳米粒子混合后通过离心分离的方法将团聚的纳米粒子群分离。该法需要合适的溶剂来同时溶解聚合物和分散层状粒子,所使用的溶剂又不可回收利用,对环境会带来一定的影响。

聚合物熔融插层是将聚合物加热到其软化温度以上,在静止条件或剪切作用下直接插层而进入层片间。由于聚合物熔融插层不需溶剂,工艺简单,对环境污染小,应用前景很广。

采用插层复合法制备的环氧复合材料有环氧树脂/蒙脱土<sup>[5,6]</sup>、环氧树脂/有机沸石<sup>[7]</sup>等纳米复合材料。

## 1.2 直接混合法<sup>[8]</sup>

直接混合法是指通过不同的物理或化学方法将一般纳米粒子( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)与环氧预聚物进

行充分混合而形成纳米复合材料。根据分散介质的不同分为溶液混合、乳液混合、熔融混合及机械混合等,而以溶液混合和熔融混合为主。

溶液混合法是制备环氧纳米复合材料十分有效的方法。制备时首先将环氧树脂预聚物溶于适当溶剂中,然后加入经表面处理的无机纳米粒子,充分搅拌并进行超声波分散处理,使之分散均匀,最后加入固化剂搅拌均匀,除去溶剂,固化后即可得到纳米复合材料。

熔融混合聚合时不需要加入溶剂,先将环氧树脂加热到约 80 ,使其粘度下降,再加入经表面处理的纳米粒子,在超声波的强烈作用下混合均匀,加入固化剂,继续搅拌而使之混合均匀。

采用直接混合法制备的环氧纳米复合材料有纳米  $\text{SiO}_2$ /环氧<sup>[9]</sup>、纳米  $\text{TiO}_2$ /环氧<sup>[10,11]</sup>、纳米  $\text{BaTiO}_3$ /环氧<sup>[12]</sup>、纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /环氧<sup>[13]</sup>等。

## 2 增强粒子的表面修饰

纳米粒子由于比表面积大,表面能很高,粒子间极易团聚。纳米粒子一旦团聚,通常的机械搅拌方法很难将其再次分散,这样不仅使纳米材料本身的性能得不到正常发挥,还会影响复合材料的综合性能。要解决这一问题,就必须对纳米粒子进行表面处理与修饰,以改善纳米粒子的表面性能和分散性能。

### 2.1 层状纳米粒子的表面修饰

对于层状纳米粒子如蒙脱土、沸石等,其层片间吸附了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子,将有机阳离子引入层片间,可以将这些无机阳离子置换出来,从而使层状纳米粒子由亲水性变为亲油性。使用较多的有机阳离子是带烷基链的有机铵盐如十六烷基三甲基溴化胺处理后得到的有机沸石<sup>[7]</sup>、十八烷基三甲基溴胺和十八烷基胺处理后得到的有机蒙脱土<sup>[14]</sup>等。

Soo-Jin Park等<sup>[15]</sup>采用十二烷基氯化物处理粘土时,发现粘土层片间的距离、表面酸值以及电子接受体的表面自由能均增加,从而导致环氧树脂与酸性粘土(电子受体)间的界面结合力得到提高。他们还研究了红色粘土/环氧纳米复合材料体系,发现不同浓度磷酸的处理使红色粘土的表面性能如表面酸值、多孔性、比表面积等得到改进。

### 2.2 一般无机纳米粒子的表面修饰

对于一般无机纳米粒子(如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

等),通常采用偶联剂进行表面处理。常用的偶联剂有硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类、硬脂酸、有机硅等,将其均匀覆盖在纳米粒子的表面,可以赋予纳米粒子新的表面性质。

刘竞超等<sup>[16]</sup>认为对于纳米  $\text{SiO}_2/\text{E}-54$  复合材料,硅烷偶联剂的最佳用量为纳米粒子的 5%。S. Ramesh 等<sup>[17]</sup>发现采用有机硅烷处理  $\text{BaTiO}_3$  纳米粒子可以提高其在环氧树脂中的分散能力。

而郑亚萍等<sup>[18]</sup>的研究结果表明,对于纳米  $\text{SiO}_2$ /环氧复合材料,不论纳米  $\text{SiO}_2$  的表面处理与否,均能在环氧树脂中分散,且复合材料的性能比纯树脂均有大幅度的提高。其原因可能是原本不相容的这两种组分在纳米尺度范围内具有一定的相容性。

### 3 环氧树脂基纳米复合材料形成机理与固化反应动力学

#### 3.1 形成机理

在制备粘土类纳米复合材料时可能形成插层型、剥离型或两者兼有的混杂型复合材料,其中,只有剥离型才能使粘土与聚合物基体之间具有较大的表面接触和均匀分散。一般插层型复合材料比较容易制得,而剥离型复合材料的形成受到某些因素的支配,主要包括固化剂的种类、固化条件、有机阳离子链的长短及其酸性、离子交换能力(CEC)、混合条件等<sup>[19]</sup>。

X. Kornmann 等<sup>[20]</sup>研究了 3 类固化剂对环氧纳米复合材料固化行为的影响,发现要成功地获得纳米复合材料,不仅取决于环氧体系的固化动力学,还与固化剂分子向粘土层间的扩散速率有关。固化剂的性质影响着这两种因素,进而影响到最终复合材料的性能,固化温度控制着层片外环氧树脂的固化速率与固化剂分子向层片间扩散速率之间的平衡。

T. Lan 等<sup>[21]</sup>认为粘土与环氧树脂混合,用间苯二胺固化时,存在层内和层外固化。由于层内固化速率与层外固化速率存在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内固化速率和层外固化速率基本相等而得到剥离型纳米复合材料。

Messersmith<sup>[22]</sup>等指出使用酸酐固化剂可以制得剥离型复合材料,而 Lan Tie<sup>[23]</sup>等则认为,采用间苯二胺固化剂,不论低温(70 )或高温(140 )有机粘

土不能剥离,只有中温(120 )预固化后再高温固化才能发生剥离。

S. Wang Muh 等<sup>[24]</sup>还观察到在环氧树脂中有有机粘土的剥离程度主要取决于有机阳离子链的长短及其酸性。长链阳离子在层间直立排列并能接纳更多的环氧分子,有利于更多的环氧分子在层间聚合引起层间剥离。而其酸性可以催化层间环氧分子的反应使层间的反应速度高于层外,催化的效果随阳离子酸性的增强而提高(如伯胺盐比季胺盐催化效果好)。如果能够将层间所有的无机阳离子置换掉(如采用离子交换),即便使用碳原子低至 3 的有机胺阳离子也能得到剥离型复合材料<sup>[25]</sup>。

吕建坤等<sup>[14]</sup>发现采用 DDM 作固化剂时,十八烷基胺蒙脱土在环氧树脂固化过程中易剥离,得到剥离型纳米复合材料;而十八烷基三甲基胺蒙脱土在环氧树脂固化过程中难以剥离,只能得到插层型纳米复合材料。

X. Kornmann 等<sup>[26]</sup>研究了不同阳离子交换能力的粘土对环氧纳米复合材料的合成与结构的影响,发现粘土层片的厚度为 1 nm,层片间的距离为 9 nm ~ 11 nm。

陈艳玲<sup>[7]</sup>等在制备有机沸石/环氧纳米复合材料时发现,无论采用直接混合还是间接混合法,环氧树脂分子均可以插入到沸石穴间,尤其是直接法,不需要溶剂或特殊处理,在 60 ~ 80 搅拌混合一段时间后即可插入沸石穴间;其次,穴间可容纳的环氧树脂量有一定的饱和值,达到该值后,继续延长混合时间,并不能使孔径进一步增大;另外,环氧树脂在有机沸石穴间相对稳定,长时间存放后不会从有机沸石穴间析出。

柯毓才等<sup>[27]</sup>通过研究混合条件对环氧有机粘土纳米复合材料插层和剥离行为的影响,获得了混合温度—时间—插层和剥离转变 3—T 图,为制备高性能剥离型纳米复合材料提供了工作曲线。

#### 3.2 固化动力学

徐卫兵等<sup>[28]</sup>运用非平衡态热力学涨落理论预估了环氧树脂/有机蒙脱土/咪唑插层型纳米复合体系在不同温度及不同有机蒙脱土用量时的固化行为,理论曲线与动态扭振的实验有很好的吻合。实验表明,有机蒙脱土的加入使胶凝时间缩短,固化速率加快,但对凝胶点后的固化反应活化能  $H$  影响

不大。随固化温度的提高,Avrami 速率常数  $k$  值增大,凝胶化时间缩短,固化速率加快。当固化温度低于 90 时,Avrami 指数为 3 左右,而温度高于 90 时,Avrami 指数为 2<sup>[29]</sup>。他们同时还发现<sup>[30]</sup>二亚乙基三胺固化的环氧树脂/有机蒙脱土纳米复合材料的玻璃化转变温度与固化温度紧密相关,且加入有机蒙脱土后纳米复合材料的低温松弛峰消失。

王立新等<sup>[31]</sup>认为有机蒙脱土与环氧树脂形成纳米复合材料的推动力是环氧树脂在蒙脱土晶层间的固化反应焓。他们通过定量计算发现,蒙脱土晶层每单位面积具有的能量  $W_a$  为  $1.0542 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ ,而 E-51 环氧树脂在蒙脱土晶层间聚合固化放出的能量为  $0.343 \text{ J/m}^2$ ,因此,完全可以克服使蒙脱土晶体结构发生层离做功需要的能量。XRD 分析结果表明<sup>[32]</sup>,采用十六胺处理的粘土与环氧树脂固化后,粘土晶面间距由 1.27 nm 扩展到 1.74 nm,该

反应的表观活化能  $E$  为  $56.21 \text{ kJ/mol}$ ,反应级数  $n$  为 0.9。

## 4 环氧树脂基纳米复合材料的性能特点

### 4.1 力学性能

纳米粒子的加入往往使得环氧树脂的强度、刚度、韧性及耐热性均有大幅度的提高,而且强度和韧性有可能同时提高,这与微米级粒子填充的传统复合材料不同。

采用溶液混合法制得的 3% SiO<sub>2</sub>/ 环氧纳米复合材料的冲击强度由  $8.52 \text{ kJ/m}^2$  提高到  $19.04 \text{ kJ/m}^2$ ; 拉伸强度由 38.95 MPa 提高到 50.78 MPa; 断裂延伸率由 21.7% 上升到 25.6%<sup>[33]</sup>。Adam S 等<sup>[34]</sup>采用脂肪二胺作为固化剂时,有机粘土/环氧复合材料的杨氏模量增大,断裂韧性提高 200%。TiO<sub>2</sub>/环氧纳米复合材料的力学性能见表 1。

表 1 TiO<sub>2</sub>/EP 纳米复合材料的力学性能<sup>[35]</sup>

Tab. 1 Mechanical properties of TiO<sub>2</sub>/EP nanocomposites

TiO <sub>2</sub> 含量 / % (质量分数)	拉伸弹性模量 / MPa	拉伸强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
0	428	8.0	1 297	43.5	13.8
1	1 441	33.8	2 249	77.0	69.3
3	1 573	35.3	2 255	80.0	121.3
5	1 640	38.8	3 056	107.0	66.5
7	1 446	36.7	2 757	86.6	40.0

C. B. Ng 等<sup>[11]</sup>比较了纳米级 TiO<sub>2</sub> 与微米级 TiO<sub>2</sub> 填充的环氧树脂复合材料的性能,发现 10% TiO<sub>2</sub> 纳米填充的环氧复合材料的抗划痕性与模量同时增加,而微米级 TiO<sub>2</sub> 填充的环氧树脂复合材料的抗划痕性和抗应变失效能力反而下降。

单壁纳米管 (SWNT) 增强的聚合物基复合材料的模量可达 100 GPa ~ 500 GPa<sup>[36]</sup>。

纳米复合材料的力学性能与纳米粒子在基体中的分散效果有关。Z. Min 等<sup>[37]</sup>在研究 TiO<sub>2</sub>/环氧复合材料时发现纳米粒子在聚合物中的分散情况对复合材料的摩擦和磨损性能十分敏感,如果微观上分散均匀,其耐磨损性能可以显著改善。

纳米粒子加入到聚合物基体中,所引起的性能上的变化采用传统材料理论已经无法解释,有关其作用机制问题已经成为当前研究的热点问题。

微米级的无机粒子加入到聚合物中后一般存在于大分子之间,只能起到一般的增强作用,而纳米粒

子由于其独特的量子尺寸效应和表面效应<sup>[38]</sup>,与微米级粒子的作用有着本质的区别。由于表面原子增加、原子的不完全配位以及高的表面能,使纳米粒子产生许多缺陷,表现出较高的活性,这样容易与环氧树脂中的某些官能团(如环氧树脂分子链上的氧)发生物理或化学作用,使复合材料的力学性能和热性能得到提高。

也有学者认为纳米粒子使聚合物性能得以提高,原因在于当分散有纳米粒子的聚合物受到外力冲击时,二者会产生银纹,纳米粒子间的高分子也产生塑性形变,吸收一定的冲击能量。随着粒子尺寸的减小,其比表面积增大,这样纳米粒子与基体树脂间的界面面积也相应增大。当复合材料受到外力冲击时会产生较多的银纹和塑性形变,可以吸收更多的冲击能,达到增韧的效果。另一方面,当纳米粒子的量增加到一定程度时,由于纳米粒子的存在所产生的银纹及塑性形变可能发展为宏观开裂,冲击强

度反而下降。

## 4.2 热性能

I. Takahiro 等<sup>[4]</sup>发现纳米粘土填充的环氧复合材料的玻璃化转变温度  $T_g$  提高了 20 。K. Hung 等<sup>[39]</sup>的研究则表明,表面修饰的 2% 有机粘土/环氧复合材料的  $T_g$  最高为 131.7 ,而表面未修饰时的  $T_g$  则为 84.1 。X. Kornmann 等发现<sup>[40]</sup>,如果添加了纳米粒子的环氧树脂体系在 160 固化,所获得的纳米复合材料的  $T_g$  比纯树脂还要低 20 ,这可能是因为在高温下固化时发生热分解导致界面脱粘。

TiO<sub>2</sub>/环氧纳米复合材料的玻璃化转变温度见表 2。当 TiO<sub>2</sub> 的质量分数为 3% 时,  $T_g$  降至最低值,转变区最窄(26.0 )。

表 2 TiO<sub>2</sub>/EP 纳米复合材料的玻璃化转变温度<sup>[35]</sup>

Tab.2 Glass transition temperature of TiO<sub>2</sub>/EP nanocomposites

TiO <sub>2</sub> 含量 / % (质量分数)	开始温度 /	结束温度 /	$T_g$ /	$T_g$ /
0	80.9	117.9	99.4	37.0
1	76.0	110.0	93.0	34.0
3	77.9	103.9	90.9	26.0
5	85.2	114.8	100.0	29.6
7	96.2	124.2	110.2	28.0

## 4.3 电性能

环氧树脂的电绝缘性能好,与其它材料复合后,一般能保持其良好的电绝缘性能,同时又能增强复合材料的粘接性、耐腐蚀性、加工性等,特别是加入导电材料,可以获得具有较高介电常数的复合材料,还能够改善其介电损耗,较目前通用的导体和有机聚合物的复合材料的介电损耗小得多。刘泽等<sup>[12]</sup>研究了 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粒子/环氧复合材料的介电常数随 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粒子含量的变化关系,当 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粒子含量为 50% 时,复合材料的介电常数提高了 3 倍多。

R. Sivarajan 等发现表面处理过的纳米粒子填充的复合材料的介电性能受到两种方式的影响,一是纳米粒子的分散能力对微观结构的影响,二是这种非均质相中的界面或 Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 极化<sup>[17]</sup>。

## 4.4 物理性能与工艺性能

Cheng Gang 等<sup>[41]</sup>发现纳米有机粘土的加入不会引起树脂粘度和固化动力学的显著变化,改性后的树脂仍然可以采用传统的工艺如 RTM 成型。C. A. Cooper 等<sup>[36]</sup>在研究碳纳米管增强的复合材料在变形条件下拉曼光谱特性,发现试样受拉伸变形时,不论单壁纳米管还是多壁纳米管(MWNT)的拉曼峰均向低波段移动。而单壁纳米管分散在乙醇溶剂时,则向高波段移动,当乙醇挥发后仍然如此。

## 5 结束语

聚合物纳米复合材料的开发反映了纳米技术对传统材料改性的重要性,为传统材料的高性能化提供了一条有效途径。

目前对于纳米技术改性环氧树脂的研究十分热门,但由于纳米复合材料的结构十分复杂,特别是纳米粒子所具有的量子效应和表面效应,对其研究还不够深入。这一领域的研究还刚刚开始,有关纳米复合材料的结构及表征、结构-性能关系以及作用机制等尚需要进行更深入的研究;此外如何有效地使纳米粒子均匀分散在聚合物基体中并降低生产成本,拓宽其应用范围,为新型纳米复合材料的设计、制造提供坚实的理论基础,也有待今后进一步研究探讨。

## 参考文献

- 1 Burnside S D, Gannels E P. Synthesis and properties of new poly (dimethylsiloxane) nanocomposites. Chem. Mater. , 1995;7(9) :1 597
- 2 漆宗能,李强,周砚珠等.一种聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法.中国发明专利,ZL96 105 362.3
- 3 Usuki A, Mizutani T, Fukushima Y. Composite material containing a layered silicate. 美国专利,US4 889 885,1989
- 4 Takahiro I, Yoshihiko H, Hisayuki H et al. Preparation and properties of epoxy-organically modified layered silicate nanocomposites. In :2002 IEEE International Symposium on Electrical Insulation (ISEI 2002), Boston, Massachusetts, USA, 2002 :379 ~ 383
- 5 Kelly P, Akelah A, Qutubuddin S et al. Reduction of residual stress in montmorillonite / epoxy compounds. Journal Materials Science, 1994 ;29 :2 274 ~ 2 278
- 6 Tie Lan, Pinnavaia Thomas J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. Chem. Mater. ,1994;6(12) :2 216 ~ 2 219
- 7 陈艳玲,袁军华,范畴等.环氧树脂/沸石纳米复合材料的制备及表征.地球科学,2002;27(4) :403 ~ 407
- 8 Wang M S, Pinnavaia T J. Clay-polymer nanocomposites 宇航材料工艺 2003 年 第 4 期

formed acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin. Chem. Mater., 1994;6(4):468

9 李小兵. 超声波在制备 nmSiO<sub>2</sub>/ 环氧树脂复合材料中的应用. 热固性树脂, 1999; (2):19

10 郑亚萍, 王波. TiO<sub>2</sub>/ 环氧树脂纳米复合材料的研究. 复合材料学报, 2002;19(4):11~13

11 Ng C B, Ash B J, Schadler L S. A study of the mechanical and permeability properties of nano- and micro-TiO<sub>2</sub> filled epoxy composites. Advanced Composites Letters, 2001;10(3):101~111

12 刘泽, 李永祥, 吴冲若. BaTiO<sub>3</sub> 纳米粒子/ 环氧精细功能复合材料的制备及其介电性能的研究. 复合材料学报, 1998;15(4):20~23

13 Zhang L D, Xie C Y, Zhu X F. A study of the internal friction and modulus of epoxy resin dispersed nanometer-sized alumina particles. J Alloys and Compounds, 1994;211/212:390

14 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能等. 环氧树脂/ 粘土纳米复合材料的制备与性能研究. 复合材料学报, 2002;19(1):117~121

15 Soo Jin Park, Dong Il Seo, Nah Changwoon. Effect of acidic surface treatment of red mud on mechanical interfacial properties of epoxy/ red mud nanocomposites. Journal of Colloid and Interface Science, 2002;251(1):225~229

16 刘竞超, 李小兵, 张华林. 纳米 SiO<sub>2</sub>/ 环氧树脂复合材料的制备与性能. 湘潭大学自然科学学报, 1999;21(3):36~39

17 Sivarajan R, Chester H, Shurong L et al. Integrated thin film capacitors: interfacial control and implications on fabrication and performance. In: The 49th electronic components & technology conference (ECTC '99), San Diego, California, USA, 1999:99~104

18 郑亚萍, 宁荣昌. 纳米 SiO<sub>2</sub>/ 环氧树脂复合材料性能研究. 玻璃钢/ 复合材料, 2001; (2):34~36

19 邓玉明, 顾媛娟, 方征平. 环氧树脂/ 粘土纳米复合材料的制备及性能. 材料科学与工程, 2002;20(1):115~119

20 Kormmann X, Lindberg H, Berglund L A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. Polymer, 2001;42(10):4493~4499

21 Tie Lan, Kaviratna Padmananda D, Pinnavaia Thomas J. mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. Chem. Mater., 1995;7(11):2144~2150

22 Messersmith Phillip B, Giannelis Emmanuel P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. Chem. Mater., 1994;6(10):1719~1725

23 Tie Lan, Kaviratna Padmananda D, Pinnavaia Thomas J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. Chem. Mater., 1995;7(11):2144~2150

24 Wang Muh S, Pinnavaia Thomas J. Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin. Chem. Mater., 1994;6(4):468~474

25 Shi H, Lan T, Pinnavaia T J. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites. Chem. Mater., 1996;8(8):1584~1587

26 Kormmann X, Lindberg H, Berglund L A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. Polymer, 2001;42(4):303~310

27 柯毓才, 王玲, 漆宗能. 混合条件对环氧有机土纳米复合材料插层剥离行为及性能的影响. 高分子学报, 2000;18(12):768~773

28 徐卫兵, 何平笙. 环氧树脂/ 蒙脱土/ 咪唑纳米复合材料固化行为的研究. 高分子学报, 2001;19(5):629~632

29 徐卫兵, 何平笙. Avrami 法研究环氧树脂/ 蒙脱土/ 咪唑纳米复合材料的固化动力学. 功能高分子学报, 2001;14(3):66~70

30 徐卫兵, 鲍素萍, 聂康明, 何平笙. 二苧席三胺固化环氧树脂/ 蒙脱土纳米复合材料的研究. 应用化学, 2001;18(6):469~472

31 王立新, 蹇锡高, 袁金凤等. 环氧树脂-蒙脱土纳米复合材料制备与形成机理. 大连理工大学学报, 2000;40(6):681~684

32 王立新, 袁金凤, 张楷亮等. 环氧树脂/ 粘土纳米复合材料的制备及其固化动力学的研究. 河北工业大学学报, 2000;29(2):22~26

33 Baran A, Inceoglu Ulku Yilmazer. Mechanical properties of unsaturated polyester/ montmorillonite composites. In: 2001 MRS fall meeting: symposium on nanophase and nanocomposite materials, Boston, Massachusetts, USA, 2001:387~392

34 Adam S, Zerda Alan, Lesser J. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior. In: 2000 MRS fall meeting: symposium on KK-filled and nanocomposite polymer materials, Boston, Massachusetts, USA, 2000:KK7. 2. 1~KK7. 2. 6

35 董元彩, 孟卫, 魏欣等. 环氧树脂/ 二氧化钛纳米复合材料的制备及性能. 塑料工业, 1999;27(6):37~38

36 Cooper C A, Young R J. Investigation of the deformation of carbon nanotube composites through the use of Raman spectroscopy. In: international conference on nanotube (nanotube '99), East Lansing, Michigan, USA, 1999:93~102

37 Min Z, Rong M, Qiu Z et al. Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites. Industrial Lubrication and Tribology, 2001;53(2):72~77

(下转第 23 页)

— 15 —

### 3.2 碳纤维复合材料在潜水外压力容器中的应用

海洋的勘测开发、科学研究及水下武器装备都离不开潜水外压力容器,尤其是大深度的潜水装备,对外压力容器材料提出了更高的要求<sup>[9]</sup>。

由于碳纤维复合材料强度高、模量大、密度小、尺寸稳定性好、线膨胀系数低,另外,还具有优异的耐海水、耐酸、耐碱、耐溶剂腐蚀特性,适用于做大深度的潜水外压力容器,如法国的海螭鱼雷壳体采用碳纤维复合材料,该鱼雷的最大潜水深度超过 100 m。目前最常用的潜水外压力容器壳体材料是铝合金。据报道,采用碳纤维复合铝合金后壳体耐压强度提高 9%~29%,这对于提高壳体的耐静水外压能力,增加潜水深度有明显效果<sup>[10]</sup>。

美国海军研究机构赞助研制了直径为 77.2 cm,长约 400 cm 的复合材料贮舱,用于潜水仪器舱,该仪器舱采用 48K 大丝束碳纤维增强环氧/酸酐缠绕成型。

陕西非金属材料工艺研究所研制的水下试验仪器舱部件,采用 CF/GF 混杂缠绕成型,壳体缠绕后在 -40 / 1 h + 60 / 1 h 冷热循环,进行 8 MPa 外压保压试验,壳体完好无损<sup>[11]</sup>。

### 4 结论

随着碳纤维材料的加速发展,碳纤维复合材料在耐压容器上的应用领域越来越广,在拓展碳纤维复合材料耐压容器在航空、航天领域应用范围的同时,应加强碳纤维压力容器方面的基础研究,特别是对带内衬或无内衬压力容器的受力状态进行精确分

析。在此基础上,针对性地改进复合材料成型工艺,使碳纤维复合材料与其连接的金属材料成为整体,达到最佳的性能指标。

致谢 本文在撰写中得到阮崇智研究员帮助,在此表示感谢。

### 参考文献

- 1 赵稼祥. 先进复合材料的发展与展望. 材料工程, 2000;(10):40~48
- 2 贺福. 我国碳纤维工业的现状及其展望. 高科技纤维与应用, 1998;23(6):1~7
- 3 刘炳禹. 封头补强技术研究. 固体火箭技术, 1996;19(4):57~61
- 4 刘炳禹. 碳纤维锥形壳体成型技术初探. 宇航材料工艺, 2000;30(4):26~29
- 5 Braun C A. Manufacturing process controls for high reliability carbon filament-wound seamless aluminum lined composite pressure vessels. AIAA 92-3609
- 6 张天平. 空间应用复合材料压力容器研制技术. 上海航天, 2002;(1):55~62
- 7 Haddock R C. Safety of filament wrapped graphite/epoxy composite pressure vessels for aerospace applications. AIAA 91-2409
- 8 Tiller D B. Design and development of a carbon over wrapped, aluminum lined spherical pressurant tank. AIAA 90-2225
- 9 郑宗光. 碳纤维缠绕复合材料在潜水外压力容器上的应用. 材料开发与应用, 1996;11(10):35~38
- 10 Corona-Bittick K A. Filament winding of the navy composite storage module. SAMPE Journal, 2001;37(1):52~56
- 11 刘炳禹. 流线型壳体缠绕成型技术研究. 见:第十一届复合材料学会论文集, 2000:911~915

(编辑 任涛)

(上接第 15 页)

38 王相田,胡黎明. 超微粒子分散过程分析. 化学通报, 1995;58(3):13~17

39 Kang Hung, Chen Sze, Ming Yang. Synthesis of epoxy and block oligomer modifier clay nanocomposite. In: 2001 MRS fall meeting: symposium v nanophase and nanocomposite materials, Boston, Massachusetts, USA, 2001:547~552

40 Körnmann X, Berglund L A, Lindberg H. Stiffness improvements and molecular mobility in epoxy-clay nanocomposites.

In: 2000 MRS spring meeting: symposium cc-organic/inorganic hybrid materials, San Francisco, California, USA, 2000:CC11.8.1~CC11.8.7

41 Cheng Gang, Chen David Curliss. Processing, dynamic studies and properties of exfoliated aerospace epoxy-organoclay nanocomposites. In: 2001 MRS fall meeting: symposium v nanophase and nanocomposite materials, Boston, Massachusetts, USA, 2001:3~8

(编辑 马晓艳)