

新材料与新技术

三相环氧树脂纳米复合材料的制备及其性能分析

张明艳 王 晨 吴子剑* 姜 鹏 高 岩

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150000)

摘 要 环氧树脂因韧性差而限制了其在高端领域的应用,为了改善环氧树脂的韧性同时改善环氧树脂的热稳定性,将长径比不同的多壁碳纳米管(MWNTs)进行酸化,对蒙脱土(MMT)进行有机化处理,将 MWNTs 和 MMT 共掺杂环氧树脂通过溶液共混法制备三相环氧树脂纳米复合材料。结果表明,当碳纳米管质量分数为 1% 时, C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP 和 C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP 环氧树脂纳米复合材料的冲击强度比未改性的环氧树脂分别提高了 107.1%、127.9%,热分解温度比未改性的环氧树脂高 20℃、21℃,马丁耐热温度比未改性的环氧树脂高 12.4℃、13.8℃。

关键词 环氧树脂,多壁碳纳米管,蒙脱土

Preparation and property of three-phase epoxy nanocomposite

Zhang Mingyan Wang Chen Wu Zijian Jiang Peng Gao Yan

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150000)

Abstract Epoxy resin can not be used in high-end application because of its poor toughness. In order to solve the problem and increase the thermal properties of epoxy resin, it was presented that the multi walled carbon nanotubes (MWNTs) with different aspect ratios and montmorillonite (MMT) were treated by acidification and organic treatment respectively. The MWNTs, MMT and epoxy resin were prepared into three-phase epoxy nanocomposite by solution blending method. Results showed that when the carbon nanotubes content was 1 (wt)%, the impact strength of C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP and C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP were 107.1%, 127.9% higher than that of unmodified epoxy resin. The thermal decomposition temperature of C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP and C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP were 20℃, 21℃ higher than that of unmodified epoxy resin. Martin heat resistant temperature of C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP and C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP were 12.4℃, 13.8℃ higher than that of unmodified epoxy resin.

Key words epoxy resin, multi-walled carbon nanotube, montmorillonite

三大通用热固性树脂之一的环氧树脂因具有优异的力学性能、粘结性能、绝缘性能而被广泛应用^[1-3]。随着科学技术的发展,对环氧树脂的高性能化要求提高,而环氧树脂韧性差的缺点制约了其在高新技术行业的应用^[4]。国内外众多学者对环氧树脂增韧改性进行了大量的研究,传统的环氧树脂增韧方法主要集中在改性环氧树脂的结构以及在环氧树脂中添加弹性体这两方面^[5-6],很多增韧方法在提高环氧树脂韧性的同时牺牲了环氧树脂的耐热性。

近些年来,人们把目光投向了具有表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应的纳米材料,将环氧树脂的改性方法定位于纳米材料改性环氧树脂^[7-10]。被称为“万能材料”的蒙脱土(MMT)是一种无机层状硅酸盐材料,具有优异的力学性能和热性能,它是最早用于增韧环氧树脂的无机纳米材料^[11]。碳纳米管是一种具有特殊结构的一维纳米材料,因其优异的综合性能,被认为是最理想的增强体之一^[12-13]。目前已经有许多关于这两种纳米材料增韧改性环

基金项目:黑龙江省博士面上项目一等资助(LBH-Z16089);中国博士面上项目一等资助(2017M610212);工程电介质及其应用教育部重点实验室前沿项目预研基金(2018EDAQY05);哈尔滨市科技创新人才(2017RAQXJ105);黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划

作者简介:张明艳(1962-),女,教授,研究方向为工程电介质材料改性。

联系人:吴子剑(1983-),男,讲师,博士,研究方向为树脂基复合材料。

树脂的研究报道,并且其研究结果已经证实 MMT 和碳纳米管对环氧树脂均有很好的增韧效果^[14-17]。由于中空管状多壁碳纳米管(MWNTs)和层片状 MMT 能形成类似于贝壳结构的平面互锁结构,这种结构具有很强的韧性^[18-19],MWNTs 和 MMT 都是导热性能良好的材料。所以本研究将功能化 MWNTs 和二维材料 MMT 作为增强体共掺杂环氧树脂制备三相纳米复合材料,试图在用两种纳米材料改善环氧树脂韧性的同时不降低其耐热性。

1 实验部分

1.1 试剂

环氧树脂(EP,环氧值 0.44),江苏无锡凤凰树脂厂;甲基六氢邻苯二甲酸酐(分析纯,≥99%),天津化工;吡啶(分析纯,≥99%),天津科密欧试剂;钠基蒙脱土(N-MMT,阳离子交换量 CEC=120mol/100g),西安综合岩矿测试中心矿物化工研究所;MWNTs(长度 5~15μm,孔径 10~20nm 和 40~60nm,分别标记为 R-MWNTs₁₀₋₂₀ 和 R-MWNTs₄₀₋₆₀),深圳纳米港股份有限公司;丙酮(化学纯),天津化工;浓硫酸(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;浓硝酸(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;十八烷基三甲基氯化铵,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 MWNTs 的酸化处理

取 2g R-MWNTs₁₀₋₂₀ 于单口瓶中,浓 HNO₃ 和浓 H₂SO₄ 体积比 1:3(40mL:120mL)先后加入到单口瓶中,80℃水浴条件下超声冷凝回流搅拌 6h,用去离子水稀释,丙酮抽滤,烘干即得到羧基化碳纳米管(C-MWNTs₁₀₋₂₀)。将 R-MWNTs₄₀₋₆₀ 按照上述步骤进行酸化处理即可以得到 C-MWNTs₄₀₋₆₀。

1.3 MMT 的有机化处理

将 MMT 和十八烷基三甲基氯化铵分别溶于去离子水中,将十八烷基三甲基氯化铵水溶液加到 MMT 悬浊液中,80℃机械搅拌 3h,真空抽滤,烘干研磨即可得到有机化蒙脱土(O-MMT)。

1.4 纳米复合材料的制备

把一定量的 C-MWNTs、适量的 O-MMT 与环氧树脂在 80℃下超声搅拌 18h,然后加入一定剂量的甲基六氢邻苯二甲酸酐 80℃下搅拌 30min,加入吡啶搅拌 5min。把胶液灌入模具,放进烘箱梯度升温固化,即得到 C-MWNTs/O-MMT/EP 纳米复合材料。本研究中所有的 C-MWNTs/O-MMT/EP 纳米复合材料中 O-MMT 的质量分数均为 4%。若

在制备纳米复合材料过程中不加入 O-MMT 即可得到 C-MWNTs/EP 纳米复合材料。

1.5 性能测试

用傅里叶变换红外光谱仪(EQUINOX-55 型)表征纳米材料的内部结构;用扫描电子显微镜(FEI Sirion 200 型)观察纳米材料的微观形貌;试样的马丁耐热温度由马丁耐热仪(WPM 型)测试,升温速率 50℃/60min;用热重分析仪(Pyris 6 TGA 型)测试样品的热稳定性,升温速率 20℃/min,测试环境为氮气保护;用简支梁冲击试验仪(K-12 型)测试样品的冲击强度,测试标准 GB/T 1043—2008。

2 结果与讨论

2.1 功能化处理后的纳米材料的效果分析

图 1 是 MWNTs 的红外光谱图。图 1 中(a)、(b)曲线分别是 R-MWNTs₁₀₋₂₀、R-MWNTs₄₀₋₆₀ 的红外光谱曲线,(a)、(b)两条曲线上无明显的官能团吸收峰,这是由于未经过酸化处理的 R-MWNTs 表面没有官能团。图 1 中(c)、(d)分别是 C-MWNTs₁₀₋₂₀、C-MWNTs₄₀₋₆₀ 的红外光谱曲线,(c)、(d)两条曲线的变化大致相同,均在 3440cm⁻¹、

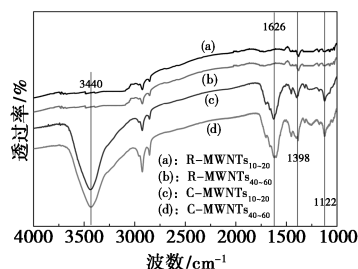


图 1 MWNTs 的红外光谱图

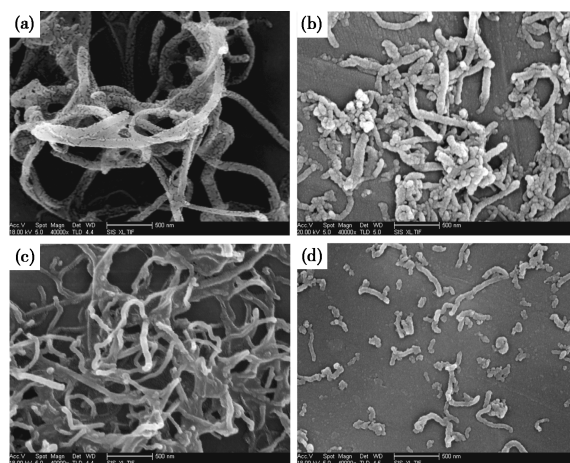


图 2 R-MWNTs 和 C-MWNTs 的扫描电镜图

[(a)R-MWNTs₄₀₋₆₀; (b)C-MWNTs₄₀₋₆₀;
(c)R-MWNTs₁₀₋₂₀; (d)C-MWNTs₁₀₋₂₀]

1626cm^{-1} 、 1398cm^{-1} 、 1122cm^{-1} 处出现了特征吸收峰,这些特征峰的出现分别是由于—OH 的伸缩振动、C=O 的伸缩振动、O—H 面内弯曲振动、O—H 面外弯曲振动而引起的。这表明 R-MWNTs₁₀₋₂₀、R-MWNTs₄₀₋₆₀ 经过酸化处理后成功的接枝上了—OH、—COOH 基团。

图 2 是 R-MWNTs₄₀₋₆₀、R-MWNTs₁₀₋₂₀、C-MWNTs₄₀₋₆₀、C-MWNTs₁₀₋₂₀ 的扫描电镜图。对比图 2(a)和图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)发现 R-MWNTs 经过酸化处理之后表面变粗糙,长径比明显变小,分散性也得到改善。对比图 2(b)和图 2(d)可以发现 C-MWNTs₁₀₋₂₀ 分散效果好于 C-MWNTs₄₀₋₆₀。

图 3 是 N-MMT 和 O-MMT 的红外光谱图。其中(b)曲线上可以观察到 $3010\sim 2820\text{cm}^{-1}$ 之间的两个特征峰是由十八烷基三甲基氯化铵上的 C—H 伸缩振动产生的;在 1455cm^{-1} 左右的吸收峰是由十八烷基三甲基氯化铵中 C—N 伸缩振动引起的。上述结果表明 MMT 片层空隙中存在长链烷基。MMT 是无机纳米粒子,与环氧树脂相容性差,经有机处理可以改善其在环氧树脂中的分散效果。

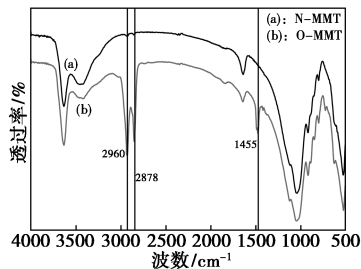


图 3 N-MMT 和 O-MMT 的红外光谱图

2.2 环氧树脂纳米复合材料的力学性能分析

材料的冲击强度是判断材料抗冲击性和韧性的主要标准。图 4 是环氧树脂纳米复合材料的冲击强度随 MWNTs 质量分数增加的变化图。从图 4(a)中可以看出,C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP 和 C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP 两种纳米复合材料的冲击强度均随 MWNTs 质量分数的增加呈现上升趋势。主要是由于 MWNTs 具有优异的力学性能,抗拉强度达到 $50\sim 200\text{GPa}$, 比钢的抗拉强度高 100 倍。当环氧树脂纳米复合材料受到外力冲击时,MWNTs 受到剪切应力从环氧树脂中拔出,此过程 MWNTs 和环氧树脂产生摩擦会吸收能量,MWNTs 弯曲形变也会吸收部分冲击能,基体中产生的裂纹遇到 MWNTs 会沿着 MWNTs 方向发生偏转,使裂纹的行程变长,减弱尖端裂纹应力达到增韧环氧树脂的效果。对于图 4(a)中的两条曲线而言,MWNTs 质量分数在

$0.2\%\sim 0.6\%$ 范围内对应的曲线斜率大于 MWNTs 质量分数在 $0.6\%\sim 1.0\%$ 范围内对应的曲线斜率。因此可以推断出,C-MWNTs/EP 纳米复合材料冲击强度在前者范围内提高的幅度大于后者。主要是因为 MWNTs 在含量低的时候分散性较好,随 MWNTs 质量分数的增加,导致 MWNTs 出现缠结现象,分散性变差,所以环氧树脂冲击强度提高的幅度放缓,在实验掺杂量下 C-MWNTs/EP 纳米复合材料冲击强度始终要高于未改性的环氧树脂。从图 4(a)中可以看出,当 MWNTs 质量分数相同时,C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP 纳米复合材料要比 C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP 纳米复合材料的冲击强度高。C-MWNTs₁₀₋₂₀ 比 C-MWNTs₄₀₋₆₀ 的直径短,当两者质量一致时,C-MWNTs₁₀₋₂₀ 比 C-MWNTs₄₀₋₆₀ 的数量多。因此,质量分数相同的情况下,相对于 C-MWNTs₄₀₋₆₀ 而言,C-MWNTs₁₀₋₂₀ 更能提高环氧树脂的冲击强度。从图 4(b)、图 4(c)中可以观察到,当 MWNTs 质量分数相同时,C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP 纳米复合材料要比 C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP 纳米复合材料的冲击强度高,C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP 纳米复合材料要比 C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP 纳米复合材料的冲击强度高。由于 O-MMT 的加入使得 C-MWNTs/EP 纳米复合材料的冲击强度得到提高。当外力作用在 C-MWNTs/O-MMT/EP 纳米复合材料上时,除了 C-MWNTs 起到增韧作用外,应力集中效应会导致 O-MMT 和环氧树脂发生分离,吸收大量的冲击能从而提高环氧树脂的韧性,C-MWNTs 和 O-MMT 可以协同增韧环氧树脂。

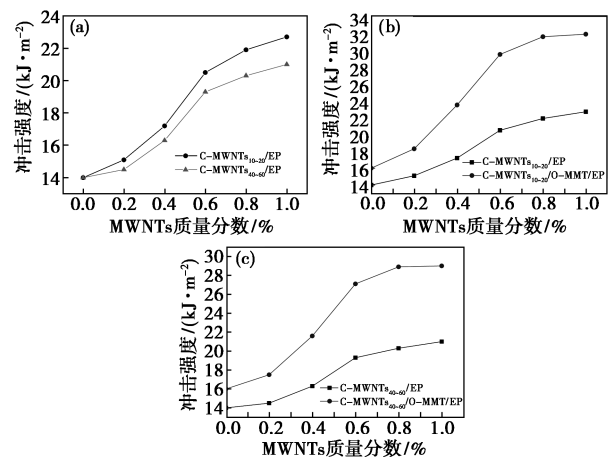


图 4 环氧树脂纳米复合材料的冲击强度

随 MWNTs 质量分数的变化图

[(a); C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP, C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP;
(b); C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP, C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP;
(c) C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP, C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP]

未改性环氧树脂的冲击强度为 14kJ/m^2 , 当 C-MWNTs 质量分数为 1% 时, C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP、C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP 纳米复合材料的冲击强度分别为 21kJ/m^2 、 22.7kJ/m^2 、 29kJ/m^2 、 31.9kJ/m^2 , 较未改性的环氧树脂分别提高了 50%、62.1%、107.1%、127.9%。

2.3 环氧树脂纳米复合材料的耐热性能分析

图 5 (a) 是环氧树脂、C-MWNTs/EP、C-MWNTs/O-MMT/EP 纳米复合材料的热失重曲线图, C-MWNTs/EP、C-MWNTs/O-MMT/EP 纳米复合材料中 C-MWNTs 质量分数为 1%。图 5 (b) 是图 5 (a) 中局部区域的放大图。未改性环氧树脂和 C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP 纳米复合材料的热分解温度分别为 402°C 和 414°C 。C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP、C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP 的热分解温度分别为 421°C 、 422°C 和 423°C 。在 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 范围内除了环氧树脂、C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP 纳米复合材料以外, 其他纳米复合材料的质量几乎无变化, 当温度高于 400°C 以后, 所有纳米复合材料的质量都开始急剧下降。主要是由于环氧树脂固化物的大分子主链在温度达到 400°C 之后出现稠合、裂解等现象才会导致环氧树脂纳米复合材料质量大幅度减少。C-MWNTs₁₀₋₂₀、C-MWNTs₄₀₋₆₀ 的加入使环氧树脂纳米复合材料的耐热性得到提高, 主要是由于 C-MWNTs 的存在增加了基体中的交联点, 使环氧树脂基体中的交联密度增大, 进而提高了材料的耐热性。C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP 纳米复合材料较 C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP 纳米复合材料的热分解温度高, 主要是因为 C-MWNTs₁₀₋₂₀ 和 C-MWNTs₄₀₋₆₀ 质量相同时, C-MWNTs₁₀₋₂₀ 的数量远远大于 C-MWNTs₄₀₋₆₀, C-MWNTs₁₀₋₂₀ 会给环氧树脂纳米复合材料提供更多的交联点。通过对比可以发现, MWNTs 和 MMT 同时加到环氧树脂中可以提高基体的热稳定性。这主要是因为 MWNTs 和 MMT 在环氧树脂基体中会形成类似贝壳结构的平面互锁结构, 在高温下可以阻止环氧树脂中大分子链的运动, 提高环氧树脂的耐热性。C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP、C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP 纳米复合材料的分解温度较未改性环氧树脂的分解温度分别提高了 12°C 、 19°C 、 20°C 、 21°C 。

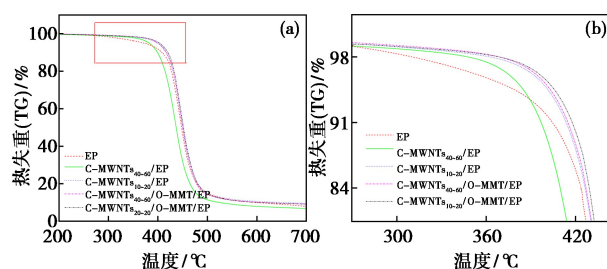


图 5 环氧树脂纳米复合材料的热失重曲线图(a)及局部放大图(b)

图 6 是 C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP、C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP 纳米复合材料的马丁耐热温度随 MWNTs 质量分数增加的变化趋势图。从图中可以发现, 随着 MWNTs 质量分数的增加, 4 种环氧树脂纳米复合材料的马丁耐热温度均呈现上升的趋势。C-MWNTs₄₀₋₆₀ 和 C-MWNTs₁₀₋₂₀ 可以使环氧树脂的马丁耐热温度提高主要是由于 C-MWNTs 自身优异的力学性能和热性能, 同时 C-MWNTs 表面上的官能团可以参加到环氧树脂固化反应中, 增加交联点, 限制大分子运动, 提高环氧树脂的耐热性。当 C-MWNTs 质量分数相同时, C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP 纳米复合材料的马丁耐热温度高于 C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP 纳米复合材料的马丁耐热温度, 这主要因为掺杂量相同的情况下, C-MWNTs₁₀₋₂₀ 可以为基体提供更多的交联点。通过对比 4 条曲线, 可以发现 O-MMT 的加入可以提高 C-MWNTs/EP 纳米复合材料的马丁耐热温度。O-MMT 中存在导热性要远远优于环氧树脂的 Si、Al 等粒子, 这些无机粒子能够将热量传导出去, 使材料内部不产生热效应积累, 有助于提高材料的马丁耐热温度。未改性环氧树脂的马丁耐热温度为 110°C , 当 C-MWNTs 质量分数为 1% 时, C-MWNTs₄₀₋₆₀/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/EP、C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP 纳米复合材料的马丁耐热温度分别为 117.3°C 、 119°C 、 122.4°C 、 123.8°C , 较未改性环氧树脂的马丁耐热温度分别提高了 7.3°C 、 9°C 、 12.4°C 、 13.8°C 。

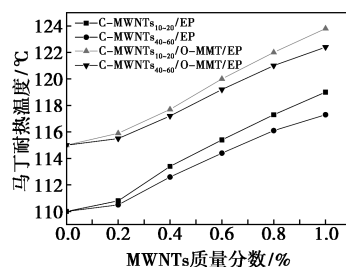


图 6 环氧树脂纳米复合材料马丁耐热温度

3 结论

C-MWNTs₄₀₋₆₀、C-MWNTs₁₀₋₂₀经过酸化处理后表面分别接枝上了一COOH、—OH, C-MWNTs₁₀₋₂₀在溶液中的分散效果要好于C-MWNTs₄₀₋₆₀。C-MWNTs₁₀₋₂₀对环氧树脂的韧性和耐热性的提高程度大于C-MWNTs₄₀₋₆₀。O-MMT的加入有利于提高C-MWNTs/EP的韧性和耐热性。当MWNTs质量分数为1%时, C-MWNTs₄₀₋₆₀/O-MMT/EP、C-MWNTs₁₀₋₂₀/O-MMT/EP纳米复合材料的冲击强度较未改性的环氧树脂分别提高了107.1%、127.9%, 热分解温度较未改性的环氧树脂分别提高了20℃、21℃, 马丁耐热温度较未改性的环氧树脂分别提高了12.4℃、13.8℃。

参考文献

- [1] 张丽, 李楠, 张媛媛, 等. 高性能环氧树脂基体的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(2): 242-244.
- [2] 张明艳, 隋珊, 陈金玉, 等. 功能化碳纳米管/环氧树脂复合材料性能研究[J]. 电工技术学报, 2014, 29(4): 97-102.
- [3] 张明艳, 周诚智, 翟兆辉, 等. 电用碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料研究进展[J]. 绝缘材料, 2015(9): 1-5.
- [4] Franco M, Mondragon I, Bucknall C B. Blends of epoxy resin with amine-terminated polyoxypropylene elastomer: morphology and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 72(3): 427-434.
- [5] 任小孟, 王源升, 何特. 石墨烯类材料对环氧树脂的增韧及其机理研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(9): 114-116.
- [6] 廖波, 李鸿岩, 张步峰, 等. 环氧树脂增韧改性的研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(6): 28-30.
- [7] Tsuda T, Ogasawara T, Moon S Y, et al. Nanoscopic observations for evaluating the failure process of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites[J]. Composites Science & Technology, 2013, 88(10): 48-56.
- [8] Al-Ameery A, Al-Bawi Z, Hanna W. Study of the effect of alumina nano particles addition on some mechanical and physical properties of an epoxy resin polymer matrix composite[J]. Journal of King Abdulaziz University Engineering Sciences,

2013, 24(1): 23-44.

- [9] Ferreira J A M, Reis P N B, Costa J D M, et al. Fatigue behaviour of Kevlar composites with nanoclay-filled epoxy resin[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(15): 1885-1895.
- [10] Csw B, Al-Rawi K R, Taha S K. The effect of nano particles of TiO₂-Al₂O₃ on the mechanical properties of epoxy hybrid nanocomposites[J]. Baghdad Science Journal, 2015, 12(3): 597-602.
- [11] 谢友利, 张猛, 周永红. 蒙脱土的有机改性研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(4): 844-851.
- [12] Dervishi E, Li Z, Xu Y, et al. Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications[J]. Particulate Science and Technology, 2009, 27(2): 107-125.
- [13] Eatemadi A, Daraee H, Karimkhanloo H, et al. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications[J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(3): 393-393.
- [14] Ciecierska E, Boczkowska A, Kurzydowski K J, et al. The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(2): 1019-1024.
- [15] 付继伟, 黄德欢. 多壁碳纳米管的化学修饰及其增强环氧树脂复合材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(11): 176-179.
- [16] Yang J P, Chen Z K, Feng Q P, et al. Cryogenic mechanical behaviors of carbon nanotube reinforced composites based on modified epoxy by poly(ethersulfone)[J]. Composites Part B Engineering, 2012, 43(1): 22-26.
- [17] Souza V S, Bianchi O, Lima M F S, et al. Morphological, thermomechanical and thermal behavior of epoxy/MMT nanocomposites[J]. Journal of Non Crystalline Solids, 2014, 400(12): 58-66.
- [18] Velazquez-Castillo R, Reyes-Gasga J, Garcia-Gutierrez D I, et al. Nanoscale characterization of nautilus shell structure: an example of natural self-assembly[J]. J Mater Res, 2006, 21(6): 1484-1489.
- [19] Katti K S, Katti D R, Pradhan S M, et al. Platelet interlocks are the key to toughness and strength in nacre[J]. J Mater Res, 2005, 20(5): 1097-1100.

收稿日期: 2017-04-07

修稿日期: 2017-05-22

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82—816。

2018 年全年定价 360 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年