

·综述·评论·争鸣·

聚合物/蒙脱土纳米复合材料研究进展

杨性坤,沈久明

(信阳师范学院 化学化工学院,河南 信阳 464000)

摘要:简要概述了聚合物/蒙脱土纳米复合材料的结构及性能和蒙脱土的有机改性机理,详细介绍了对聚丙烯/蒙脱土、聚苯乙烯/蒙脱土和橡胶/蒙脱土纳米复合材料的研究进展.对各种制备方法进行了分析比较,指出了对聚合物进行接枝改性,提高其与有机蒙脱土的相容性是制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的关键.

关键词:蒙脱土;聚合物;纳米复合材料;进展

中图分类号: P632.12; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1003-0972(2006)03-0368-05

聚合物/蒙脱土纳米复合材料由于具有比单纯聚合物或聚合物/无机物复合填充材料优异得多的性能而受到人们的广泛关注,尤其是日本成功制备了尼龙6/蒙脱土纳米复合材料,使普通塑料具有了工程塑料的性能而被应用于汽车零部件的生产以来,吸引了众多学者参与聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究工作,取得了一定进展.一些发达国家已将聚合物/粘土纳米复合材料应用于汽车、电器和包装材料领域^[1].本文仅对聚丙烯、聚苯乙烯和橡胶/蒙脱土纳米复合材料的研究进展进行简要介绍.

1 聚丙烯/粘土纳米复合材料研究现状

纳米复合材料的概念最早是由 Rustun Roy于1984年提出的^[2],它是指分散相尺寸至少有一维小于100 nm的复合材料.其中分散相可以是半晶质、晶质或兼而有之,而且可以是无机物、有机物或两者兼有.由于纳米尺度效应、大的表面积及强的界面作用力,将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、加工性及介电性能完美的结合起来,从而获得了优异的综合性能,为发展新材料提供了新途径.

蒙脱土属于2:1型的三层结构硅酸盐矿物,每个单位晶胞均由两层硅氧四面体层之间夹着一层铝(镁)氧(氢氧)八面体构成,每层的厚度约为1 nm,具有很高的刚度,层间不易滑动.蒙脱土的片层之间通常吸附有可交换的钙、钠、钾等离子,为增加天然粘土与有机聚合物的相容性,可用阳离子型表面活性剂如季铵盐等与这些离子进行交换,使其由亲水性变为亲油性,并扩大层间距,从而为聚合物/粘土纳米复合材料的制备奠定基础^[3].

1.1 聚丙烯/改性膨润土复合材料的研制

聚合物/粘土纳米复合材料的制备方法主要有3种:一是插层复合法,包括单体预先插层于粘土的片层间然后聚

合成高分子和在溶液中高分子直接插层于片层结构中两种方式;二是聚合物熔体插层进入有机物改性的蒙脱土片层间形成复合材料;三是原位聚合法,先将催化剂引入到粘土的片层间,通入单体聚合后得到插层或剥离型纳米复合材料.陈中华^[4]等用十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)嵌入到具有层状结构的膨润土片层中,经与聚丙烯(PP)熔融共混制得PP/改性膨润土插层复合材料.混炼是在开炼机上进行的,混炼温度为170℃,共混时间约为10 min,用25 t电热平板硫化机以层压法制成片材.通过透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射(XRD)谱图分析,发现膨润土的层间距由1.215 2 nm被扩大为3.365 6 nm,表明HTAB与膨润土层间的阳离子发生了交换作用;在所制得的复合材料中,膨润土片层是以较均匀状态分散在PP基体中,片层厚度为20~40 nm,并且具有网状形态分布的特征.力学分析表明,复合材料的缺口冲击强度得到大幅度提高,而拉伸强度则基本不变.马继盛^[5]等受烯烃配位聚合的启发,首先用Ziegler-Natta催化剂负载在有机化处理的MMT上,然后在反应器反复抽排后充入一定压力的丙烯单体,将甲苯溶剂、三乙基铝和外给电子体注入反应器中,在N₂气保护下加入定量有机膨润土(OMMT),于70~80℃下反应一定时间,乙醇终止反应,经过滤、干燥得PP/MMT纳米复合材料.经透射电子显微镜分析证明了MMT确实发生了剥离,且在PP中分散良好.此法对反应器和反应条件要求较高,难以工业化生产.

刘晓辉^[6]等用原位接枝插层法成功制备了PP/MMT纳米复合材料.他们将丙烯酰胺和引发剂与OMMT的甲苯分散液配成稳定的乳液,将其滴入低聚合度PP的甲苯溶液中,保温1 h后冷却出料,溶剂挥发后即得复合材料.通过X射线衍射和TEM证实,OMMT片层间距从1.42 nm增

收稿日期:2005-12-13

基金项目:河南省科技攻关项目(0624250025);河南省教育厅自然科学研究项目(2006150024)

作者简介:杨性坤(1960-),男,河南唐河人,教授,硕士生导师,主要从事高分子材料研究.

至 4 nm 左右,分散在 PP 基体中的 MMT 片层大部分仍以原始的 20~30 层组成的层状聚集结构存在,小部分被剥离成纳米尺度的单片层和几个片层组成的初级结构无规分散,说明在溶液中 PP 较难进入 MMT 的片层间。

徐卫兵^[7]、邹志明^[8]等用 HTAB 对钠基 MMT 进行改性后,在双棍混炼机上与 PP 进行熔融共混制备了纳米复合材料。结果表明,通过熔融插层法,PP 可插层进入 OMMT 的片层之间形成纳米复合材料。该复合材料的冲击强度大幅度提高,拉伸强度略有下降。OMMT 的加入可以减少紫外辐照对 PP 造成的力学性能降低,还可使 PP 的结晶温度略有提高,对 PP 起到了异相成核的作用。

1.2 改性聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的研制

对聚丙烯进行接枝改性,使其主链上含有极性基团,增强其与 OMMT 之间的亲和力,更易进入 MMT 的片层间,破坏 MMT 的多层堆积结构,将改性过的聚丙烯同 OMMT 直接熔融共混可得到蒙脱土分散良好的聚丙烯纳米复合材料^[9-10]。任强^[11]用悬浮法制备了接枝率为 2.2% 的聚丙烯接枝丙烯酸作为相容剂,用 HTAB 对钠基 MMT 进行了有机化处理,使 MMT 的层间距从 1.2 nm 增加到 3.84 nm。通过熔融插层法制备了聚丙烯/OMMT 纳米复合材料,其缺口冲击强度和拉伸强度分别比纯 PP 增加了 180% 和 4.3%。梁国栋^[12]等采用熔融插层法制备了聚丙烯/马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH)/OMMT 纳米复合材料,当 MMT 和接枝物用量分别在 2% 和 10% 时,产物综合性能最佳,其拉伸强度比纯 PP 增加了 14%,缺口冲击强度与纯 PP 相近。

王东庆^[13]等研究了聚丙烯/马来酸酐接枝聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料等温结晶行为,首先将 PP/PP-g-MAH 和 OMMT 在双螺杆挤出机中制成 PP/OMMT 和 PP/PP-g-MAH 复合材料母粒,再添加不同比例的 PP 在双螺杆挤出机中二次共混制得纳米复合材料。用光学解偏振法研究了该复合材料的等温结晶动力学,结果表明,马来酸酐接枝聚丙烯及蒙脱土均对聚丙烯的结晶有促进作用,后者既能充当成核剂,也会阻碍分子链的运动;当马来酸酐接枝聚丙烯的质量分数为 13%、蒙脱土质量分数为 5% 时结晶速度最快。

由以上研究结果可知,聚丙烯难以进入无机蒙脱土片层间形成纳米复合材料;采用原位聚合法比熔融插层法和乳液插层法获得分散更为均匀的、力学性能更优的纳米复合材料;用有机物对聚丙烯进行接枝改性,增强其与有机蒙脱土的亲和力,使其更易进入有机蒙脱土的片层间,形成分散良好的纳米复合材料,它比纯聚丙烯具有更高的拉伸强度和抗冲击强度。

1.3 聚乙烯/粘土纳米复合材料的研制

聚乙烯/粘土纳米复合材料的制备与聚丙烯/粘土纳米复合材料的制备方法相似,也包括熔融插层法、原位插层法和溶液法 3 种。Wang K^[14-16]等利用马来酸酐改性的聚乙烯同 OMMT 熔融共混制备了聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料。他

们考察了接枝率及蒙脱土表面处理剂碳链的长度对体系最终插层效果的影响。结果表明,在接枝率大于 0.1%、季铵盐的碳原子数大于 16 个时,可以制得剥离型纳米复合材料;当有机插层剂的主链长度达到 18 个碳原子时,线形低密度聚乙烯 (LLDPE) 可以进入蒙脱土的层间制得插层型的纳米复合材料。Liang G D^[17]等对高密度聚乙烯 (HDPE) 和马来酸酐改性的聚乙烯分别进行溶液复合和直接熔融复合,再制成聚乙烯/粘土纳米复合材料。XRD 结果显示,当接枝改性聚乙烯质量分数为 21% 时,蒙脱土在复合材料中完全剥离达到纳米级的分散。非等温结晶动力学研究表明,复合材料的结晶活化能较纯的高密度聚乙烯有了很大程度降低。

Zhang J^[18]等利用马来酸酐作为增容剂制备了一种插层型蒙脱土纳米复合材料。先将低密度聚乙烯 (LDPE) 与马来酸酐熔融共混,再加入 OMMT 熔融共混即可制得该复合材料。对材料的热性能研究表明,热释率下降了 30%~40%。Wang S F^[19]等利用 HTAB 作为增容剂,直接在双螺杆挤出机上熔融共混钠基 MMT 和 HGPE。XRD 结果显示复合体系中蒙脱土的层间距明显增大,得到插层型的蒙脱土纳米复合材料,该材料的阻燃性能有了较大幅度提高。

杨风^[20]等将 $MgCl_2/TiCl_4$ 先负载在蒙脱土层间,再原位聚合成聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料。XRD 和 TEM 分析表明,蒙脱土片层在乙烯聚合过程中发生了层间剥离,以单片层或几片共存的形式无规分散于聚乙烯基体中,与相对分子量相近的纯聚乙烯相比,当 MMT 的质量分数在 1% 时,能使复合材料的屈服强度、拉伸强度和拉伸模量有很大提高。Aleandre^[21]等先将甲基铝氧烷固定到蒙脱土上,然后加入催化剂,引发乙烯单体聚合,制得聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料。研究发现,当不加入相对分子质量调节剂时,聚合制得超高相对分子质量的聚乙烯,其力学性能与硅酸盐的种类及性质无关;当加入相对分子质量调节剂后,制得的聚乙烯分子质量降低,得到剥离型聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料。郭存悦^[22]等先将过渡金属乙炔齐聚催化剂 2-异丙基-双亚胺吡啶络合物负载于蒙脱土层间,以甲基铝氧烷为助催化剂,将乙烯转化成 α -烯烃,然后通过茂金属催化剂原位共聚制备剥离型聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料。该材料的热稳定性好,其拉伸强度有所提高。

由以上研究结果可见,对于聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料,难以用聚合物熔融插层法和溶液(或乳液)插层法来制备,但可以采用原位聚合法和用改性剂先对聚乙烯接枝改性再进行热熔共混而制得;用长碳链有机插层剂改性蒙脱土比短碳链插层剂改性效果好,以利于聚乙烯的插层进入。聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料的力学性能、阻燃性能和热稳定性都有较大提高。

2 聚苯乙烯/粘土纳米复合材料的研制

刘军辉^[23]等先用 HTAB 改性 MMT 制得 OMMT,然后将丙烯酸丁酯、苯乙烯、OMMT 和蒸馏水及少量十二烷基磺

酸钠加入连接有搅拌器、温度计、冷凝管和氮气的四口烧瓶中,室温下乳化,以过硫酸铵为引发剂,80 °C下反应 1.5 h,即制得聚苯乙烯-丙烯酸丁酯/有机蒙脱土纳米复合材料.研究了不同 MMT 用量及其性能和反应条件对乳液共聚反应速率、单体转化率的影响.结果表明,OMMT 的层间距由 1.55 nm 增大到 4.03 nm,OMMT 均匀分散在苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物中,并且蒙脱土的加入提高了共聚物的热稳定性,随着蒙脱土用量的增大,反应物的转化率先增大后变小.陈大柱^[24]等用熔融共混法在双螺杆挤出机上将聚苯乙烯与质量分数为 5% 的 OMMT 共混挤出制得高抗冲击聚苯乙烯/粘土纳米复合材料,并与聚苯乙烯和无机 MMT 的常规复合材料进行比较.结果表明,纳米复合材料比常规复合材料具有更好的热稳定性和流动性,前者具有更强的剪切变稀行为,表面变得更加平整光滑.李英勇^[25]等用十二烷基硫酸钠对钠基膨润土进行有机改性,制得 OMMT,然后用乳液聚合法制得了聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料,热失重分析表明,该纳米复合材料的热稳定性比纯聚苯乙烯要高.

周亚斌^[26]等采用一锅法乳液聚合形式制得了聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料.他们先用 HTAB 对钠基膨润土进行有机化处理,然后向处理好的 OMMT 体系中直接加入乳化剂进行乳化,通氮气,一次性加入苯乙烯单体,滴加引发剂,进行乳液聚合即制得该产品. XRD 谱图表明,聚苯乙烯大分子链已插层进入 MMT 的片层间,该聚合物比纯聚苯乙烯具有更高的热稳定性,蒙脱土的加入使聚苯乙烯的玻璃化温度由原来的 99.7 °C 提高到 107.1 °C.

以上研究结果表明,将蒙脱土先进行有机化处理,再用熔融插层法或乳液插层聚合法均可获得分散良好的聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料.该复合材料的玻璃化转变温度和热稳定性都比纯聚苯乙烯要高.

3 天然及合成橡胶/粘土纳米复合材料的研制

李卫青^[27]等在天然橡胶 (NR) 胶乳与 OMMT 混合体系中加入具有两种官能团的单体——甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA),并使其原位聚合,在 GMA 与 NR 接枝的同时实现对改性蒙脱土的插层并与蒙脱土层间的基团产生化学结合,制备出 NR/OMMT/GMA 纳米复合材料.该材料的物理性能和耐热氧化性能优异,动态力学性能良好,热稳定性与 NR 胶料相差不大.王益庆^[28]等将粘土配成悬浮液,加入适量含有正离子和双键的双亲性分子界面剂,搅匀后加入天然胶乳,搅拌 10 min,絮凝,洗涤,干燥,加入各种配合剂,在开炼机上混炼,制得了粘土/天然橡胶纳米复合材料.该材料具有良好的耐磨性、气体阻隔性和耐老化性能,和高耐磨碳黑及白碳黑增强橡胶相比,邵尔 A 型硬度、定伸应力和撕裂强度较高,拉伸强度相当.邝向升^[29]等将有机蒙脱土配成悬浮液,再加入天然胶乳,搅匀后经共沉、压片和干燥等步骤,制得了粘土/天然橡胶纳米复合材料.经扫描

电镜 (SEM) 分析,蒙脱土已经被剥离成均匀的片层以独立颗粒形式分散于橡胶中,片层的厚度在 100 ~ 200 nm.该材料的拉伸强度和撕裂强度都有所提高.

王益庆^[30]等用乳液共混法制备了蒙脱土/丁腈橡胶 (NBR) 纳米复合材料,经 XRD 和 TEM 分析表明,蒙脱土是以厚度为 10 nm 左右的晶束均匀分散于 NBR 中,与传统的碳黑/NBR 复合材料相比,该材料具有更高的邵尔硬度和 300% 定伸应力,尤其是其气体阻隔性能得到了显著提高.

刘岚^[31]等在丁腈橡胶中加入甲基丙烯酸锌 [Zn(MAA)₂],然后加入经改性的有机蒙脱土,在开炼机上进行混炼,使 Zn(MAA)₂ 在 NBR 硫化过程中实现对蒙脱土片层的插层并在层间聚合,撑开无机片层使其剥离,同时与 NBR 进行接枝和交联反应,制备出 NBR/Zn(MAA)₂ 蒙脱土纳米复合材料.该材料具有高强度、高模量和高断裂伸长率的优点,且具有一定的透明度.

郑华^[32]等采用熔融插层法,将三元乙丙橡胶 (EPDM) 与经三羟乙基十八烷基氯化铵改性的蒙脱土在转子流变仪中共混,然后再加入其它助剂在双辊开炼机中混炼,即制得 EPDM/蒙脱土纳米复合材料.该材料是半透明的,其撕裂强度和定伸强度大幅度提高,透气率明显升高,玻璃化转变温度和热分解温度也明显升高.

4 结语

除上述几类聚合物粘土纳米复合材料外,许多学者还在其他聚合物粘土纳米复合材料的制备及性能研究方面做了大量工作,取得了可喜进展.如:热塑性聚氨酯弹性体/粘土纳米复合材料,其拉伸强度和撕裂强度都得到大幅度提高^[33];聚酰胺/粘土纳米复合材料具有更高强度、模量、耐热及气体阻隔性能^[34]. Tien Y I^[35]等利用含有多羟基的有机物对蒙脱土进行有机化处理,制得了一种新型的聚氨酯/粘土纳米复合材料,当改性蒙脱土质量分数为 1% 时,该复合材料的杨氏模量提高了 34%,强度提高了 1~7 倍,弹性提高了 1~3 倍. Vaia R. A. 等^[36,37]、Ishida H.^[38]用插层复合法制备了多种纳米插层复合材料,研究了聚合物的种类及分子量、混合速率、混合时间、插入物的状态等对纳米复合材料的结构状态的影响. Ahmet Gultek^[39]等用钠基膨润土和溴化十六烷基吡啶进行阳离子交换制得反应型有机膨润土,再将其与聚苯并咪唑合成纳米级复合物材料,该复合物的玻璃化转变温度和热分解温度都要比纯聚苯并咪唑膨润土高的多.

综上所述,高层次、综合性、环保性开发利用膨润土是目前国内外的热门研究课题.随着科学技术的发展和聚合物/膨润土纳米复合材料的制备技术、制备理论的深入研究,以及分析测试手段的不断更新完善,经济价值、使用价值和技术含量更高、应用领域更广的聚合物/膨润土纳米复合材料将层出不穷,各种产品的生产工艺及生产设备将日趋完善,为人类的社会进步必将作出更大贡献.

参考文献:

- [1] 李青山,丛军英,王庆瑞,等. 聚合物/粘土纳米复合材料研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2004, 12(6): 618-621.
- [2] ROY R, HOFFMAN D W, KOMARNENI S. *A New Class of Materials: Phases in the System Al₂O₃-SiO₂* [J]. J Am Ceram Soc (S0002-7820), 1984, 67(7): 468-478.
- [3] 杨性坤,杨莹琴,周涛,等. 膨润土的改性研究新进展[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2004, 17(4): 491-494.
- [4] 陈中华,龚克成,刘书银. 聚丙烯/改性膨润土复合材料的制备结构与性能[J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17(1): 44-47.
- [5] 马继盛,漆宗能,张树范,等. 插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料及其结构性能表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(10): 1767-1770.
- [6] 刘晓辉,范家起,李强,等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料制备表征及动态力学性能[J]. 高分子学报, 2000, 10(5): 563-567.
- [7] 徐卫兵,戈明亮,何平笙. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能[J]. 中国塑料, 2000, 14(11): 27-31.
- [8] 邹志明,张永化,蒋智杰,等. 改性蒙脱土对聚丙烯的抗紫外老化作用[J]. 中国塑料, 2000, 14(11): 81-84.
- [9] MA PIT P, NAM P H, OKAMOTO M. *Influence of Crystallization on Intercalation, Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/clay Nanocomposites* [J]. Macromolecules (S0024-9297), 2002, 35(6): 2042.
- [10] NAM P H, MA PIT P, OKAMOTO M. *A Hierarchical Structure and Properties of Intercalated Polypropylene/clay Nanocomposites* [J]. Polymer (S0032-3861), 2001, 42(23): 9633-9640.
- [11] 任强. 聚丙烯/聚丙烯接枝丙烯酸/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能[J]. 江苏工学院学报, 2004, 16(2): 1-4.
- [12] 梁国栋,徐卫兵. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备[J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(1): 5-7.
- [13] 王东庆,马敬红,梁伯润. 聚丙烯/马来酸酐接枝聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料等温结晶行为[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2005, 31(2): 118-120.
- [14] WANG K, CHOIM, KOO C, et al. *Synthesis and Characterization of Maleated Polyethylene/clay Nanocomposites* [J]. Polymer (S0032-3861), 2001, 42(24): 9819-9826.
- [15] WANG K, XU M, CHOI Y S, et al. *Effect of Aspect Ratio of Clay on Melt Extensional Process of Polyethylene/clay Nanocomposites* [J]. Polymer Bulletin (S0170-0839), 2001, 46(6): 499-505.
- [16] WANG K, CHUNG I, JANGM, et al. *Deformation Behavior of Polyethylene/silicate Nanocomposites as Studied by Real-time Wide-angle X-ray scattering* [J]. Macromolecules (S0024-9297), 2002, 35(14): 5529-5535.
- [17] LIANG G D, XU J T, XU W B. *PE/PE-g-MAH/Org-MMT nanocomposites. Nonisothermal crystallization kinetics* [J]. J Appl Polym Sci (S0021-8995), 2004, 91(5): 3054-3059.
- [18] ZHANG J, W LKIE C A. *Preparation and Flammability Properties of Polyethylene-clay Nanocomposites* [J]. Polymer Degradation and Stability (S0141-3930), 2003, 80(1): 163-169.
- [19] WANG S F, HU Y, QU Z K, et al. *Preparation and Flammability Properties of Polyethylene/clay Nanocomposites by Melt Intercalation Method from Na⁺ montmorillonite* [J]. Materials Letters (S0167-577X), 2003, 57(18): 2673-2678.
- [20] 杨风,赵海超,张学全,等. 原位聚合制备聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 高等化学学报, 2003, 24(4): 711-714.
- [21] ALEXANDRE M, DUBOIS P, SUN T, et al. *Polyethylene-layered Silicate Nanocomposites prepared by the polymerization-filling Technique: Synthesis and Mechanical Properties* [J]. Polymer (S0032-3861), 2002, 43(8): 2123-2132.
- [22] 郭存悦,马志,张明革,等. 单体插层原位共聚制备聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料[J]. 科学通报, 2002, 47(7): 519-521.
- [23] 刘军辉,张军,李枫. 乳液插层共聚合成聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)/有机蒙脱土纳米复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(2): 90-93.
- [24] 陈大柱,何平笙,姚远. 高抗冲击聚苯乙烯/粘土纳米复合材料的制备热稳定性及流变性能[J]. 高分子学报, 2005, (1): 102-107.
- [25] 李英勇,陈海群,杨绪杰,等. 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. 塑料工业, 2003, 31(10): 37-39.
- [26] 周亚斌,史铁钧,任强,等. 一锅法乳液制备聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 125-128.
- [27] 李卫青,罗远芳,贾得民. NR/有机蒙脱土/GMA纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(4): 201-204.
- [28] 王益庆,张惠峰,吴友平,等. 粘土/天然橡胶纳米复合材料的制备及性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(2): 135-139.
- [29] 邝向升,敖宁建,陈美,等. 胶乳法制备天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料研究[J]. 电子显微学报, 2003, 22(6): 535-536.
- [30] 王益庆,张惠峰,吴友平,等. 羧基丁腈橡胶纳米复合材料的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(3): 187-190.
- [31] 刘岚,罗远芳,贾得民,等. NBR/Zn(MAA)₂/蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(3): 133-136.
- [32] 郑华,张勇,彭宗林,等. 三元乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(6): 10-13.
- [33] 马晓燕,鹿海军,梁国正,等. 羧基粘土/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料的研究[J]. 高分子学报, 2003, (1): 62-66.
- [34] 乔放,李强,漆宗能,等. 聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备结构表征及性能研究[J]. 高分子通报, 1997, (3): 135-143.
- [35] TIEN Y I, WEI K H. *High-tensile-property Layered Silicate/polyurethane Nanocomposites by Using Reactive Silicate as Pseudo Chain Extenders* [J]. Macromolecules (S0024-9297), 2001, (34): 9045-9052.
- [36] VAIA R A, GIANNELIS E P. *Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically Modified layered silicates* [J]. Macromolecules (S0024-9297), 1997, 30: 7990-7999.

- [37] VAIA R A, SAUER B B, TSE O K, et al. *Relaxations of Confined chains in Polymer/Nanocomposites Glass Transition properties of Poly Intercalated in Montmorillonite*[J]. *Polym Sci: Part B: Polym Phys* (S0965-545X), 1997, 35: 59-67.
- [38] ISHIDA H, CAMPBELL S. *General Approach to Nanocomposite Preparation*[J]. *Chem Mater*(S0897-4756), 2000, 12(5): 1260-1267.
- [39] GULTEK Ahmet, GALIP Kduygu M, SECKN Turgay. *Preparation and Characterization of Polybenzimidazole-clay Hybrid Materials*[J]. *Materials Science and Engineering*(S0921-5107), 2004, (107B): 166-171.

New Progress in Polymer / Montmorillonite Nanocomposites

YANG Xing-kun, SHEN Jiuming

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: The new progress in polyolefine / montmorillonite, polystyrene / montmorillonite, rubber / montmorillonite nanocomposites was summarized. The structure and properties of polymer / montmorillonite nanocomposites, and the principles of organic modification of montmorillonite were described, the mechanisms of three preparation methods of polymer / montmorillonite nanocomposites were also introduced. It was pointed out that modification of polymer by grafting, to raise the compatibility with organic montmorillonite, was the key technology.

Key words: montmorillonite; polymer; polymer / montmorillonite nanocomposites; progress

责任编辑:张建安

(上接第 361 页)

- [4] 武汉水利水电学院. *水工建筑物* [M]. 北京:水利电力出版社, 1980.
- [5] 司兆乐. *水利水电施工技术* [M]. 北京:中国水利水电出版社, 2002.
- [6] 许四复,郭诚谦. *土石坝施工* [M]. 北京:水利电力出版社, 1986.

Design and Function of the Water Tendency of the Gezhou Dam's Down Part

MA Hong¹, WANG Gaihui²

(1. Department of Agriculture and Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;

2. Institute of the Design, Yangtze River Water Conservancy Committee, Wuhan 430010, China)

Abstract: The design and function of the water tendency of the Gezhou Dam's Down Part were introduced. Based on the massive model experiments, mainly about several kinds of recommending projects, after comparing and analyzing some aspects in technology, economy, structure, construction, etc., here the author proposes the implementation project by applying the plan of the middle dam of the river and digging the upper bottom of the Second River to adjusting the Gezhou Dam's key water-control project. This implementation of the project has made the traffic capacity of the Gezhou Dam's key water-control project match the Three Gorges Project's, has met the demand of the rapid increasing goods volume through the Three Gorges and the Gezhou Dam, and has improved the shipping condition of the Big River's channel.

Key words: the water tendency; function; the middle dam of the river; digging the upper bottom of the Second River

责任编辑:郭红建