

聚合物基粘土纳米复合材料的流变行为研究

姜苏俊¹, 李光宪^{1*}, 陆玉本², 吴兆权²

(1. 四川大学高分子材料科学与工程系, 成都 610065;

2. 东莞毅兴塑胶原料有限公司, 东莞 523940)

摘要: 聚合物基粘土纳米复合材料具有与常规颗粒填充体系类似的流变特性; 在整个频率范围内, 储能模量和损耗模量均随粘土含量的增加而变高, 其频率依赖性会表现出非末端行为; 且当粘土含量超过临界值以后, 储能模量会在低频区表现出似固体的平台发展。但与之不同的是前者在低粘土含量的条件下($<10\%$ (wt)) 就会表现出似固体行为或非末端行为。这些流变特性还会受到粘土的径厚比、化学特性、聚合物基体的分子结构参数和粘土与基体间的相互作用强度等因素的影响。聚合物基粘土纳米复合材料的流变行为是与其微观结构的形成和演化以及聚合物分子链在特定环境下的粘弹松弛过程紧密联系在一起。本文综述了插层型、剥离型和聚合物分子链一端受限剥离型聚合物基粘土纳米复合材料在力场作用下的流变特性和粘弹松弛机理方面的研究进展。

关键词: 聚合物基粘土纳米复合材料; 流变性能; 粘弹松弛机理

近 10 年来, 通过单体插层聚合、聚合物溶液插层和熔体插层等方法成功地制备出了各种聚合物基粘土纳米复合材料。与聚合物基体相比, 这些纳米复合材料在低粘土含量($1\% \sim 10\%$ (wt)) 时的固态机械性能、尺寸稳定性、阻隔性、阻燃性和耐紫外老化等性能都有显著的改善。这些新材料可望在汽车、包装和航空等领域得到广泛的应用^[1]。

粘土在天然状态时都是层状的, 层间距由铝硅酸盐的晶体结构决定, 一般在 1nm 左右。单个粘土片层的厚度也在 1nm 左右, 其横向尺寸(长度和宽度)取决于制备方法, 如对于碾磨法生产的粘土, 其片层的横向尺寸约为 $100 \sim 1000\text{nm}$ 。由此可见单片层的粘土具有很大的径厚比(aspect ratio)。大的表面积、径厚比和聚合物与粘土片层间良好的界面相互作用是获得具有优异物理机械性能的纳米复合材料的关键因素^[2]。因此, 理想的聚合物基粘土纳米复合材料应该是完全剥离的粘土片层均匀分散在聚合物基体中。

一般而言, 聚合物基粘土纳米复合材料的结构可以用 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)进行分析和表征。其中, 利用 TEM 照片可以直接观察从而定性地获得复合材料微观结构方面的信息; 广角 X 射线衍射(WAXD)成为一种确定粘土中周期性排列的硅酸盐片层间距的手段。但是, 当粘土片层处于剥离状态时, 其片层的周期性排列消失, 再加上 WAXD 弱的衍射峰强度和衍射峰分辨率低等缺点, 它就不能提供确定的微观结构方面的信息, 特别是对粘土含量很少的复合体系。而流变行为测试是一种评价纳米粒子在聚合物基体中分散状态的有力手段, 因为聚合物基纳米复合材料的流变特性对分散相的形状、尺寸及尺寸分布、浓度和纳米粒子与聚合物基体之间的相互作用敏感。这样, 通过流变行为的测试, 就可以获得聚合物基无机纳米复合材料微观结构方面的

作者简介: 姜苏俊(1975—), 男, 重庆开县人, 四川大学高分子材料科学与工程系博士生, 主要从事聚合物基无机纳米复合材料研究;

* 通讯联系人。

信息,建立起微观结构与行为之间的关系。从而可能用流变行为来指导设计聚合物基无机纳米复合材料的生产工艺条件。

目前,对于常规填料填充聚合物体系的流变行为已经进行了大量的研究,对其流变特性和粘弹松弛机理的认识较为深入,也建立起了相应的流变模型^[3~6]。而对于聚合物基粘土纳米复合材料流变特性的研究也逐渐活跃起来。聚合物基粘土纳米复合材料的流变行为是与其微观结构的形成和演化以及聚合物分子链在特定环境下的粘弹松弛过程紧密联系在一起。本文综述了三种不同结构聚合物基粘土纳米复合材料即插层型(intercalated)、剥离型(exfoliated or delaminated)和聚合物分子链一端受限剥离型(end-tethered and exfoliated)特殊的流变特性和粘弹松弛机理方面的研究进展。

1 插层型粘土纳米复合材料的流变行为和粘弹松弛机理

目前制得的聚合物基粘土纳米复合材料大多是插层型的,因此对其流变特性的研究也主要集中在这些插层型粘土纳米复合材料领域。

Krishnamoorti 等^[7]首先报道了蒙脱土含量(有机化蒙脱土分别为 8% 和 15%(wt))对聚二甲基二苯基硅氧烷/蒙脱土插层型纳米复合材料流变行为的影响。在稳态测试中,他们发现该纳米复合材料在低剪切速率区的粘度与纯聚合物相比明显提高;在同一剪切速率下,粘度随着蒙脱土含量的增加而单调增加;纯聚合物的粘度在低剪切速率区出现牛顿性平台,而纳米复合材料却表现出剪切变稀行为。在高剪切速率区,纳米复合材料和纯聚合物均表现出相当快速的剪切变稀行为,而且两者的粘度相差无几,至少在蒙脱土含量较低时是这样的。在小振幅振荡剪切实验中发现该纳米复合材料的储能模量(G')和损耗模量(G'')在所有频率下均比纯聚合物高,而且在低频下出现平台。他们认为这是由于聚合物和硅酸盐片层紧密接触改变了聚合物分子链的松弛动力学,从而导致该纳米复合材料在低频下的模量平台和低剪切速率下的非牛顿粘度行为。

Choi 等^[8,9]研究了聚氧化乙烯(PEO)/蒙脱土插层型纳米复合材料的流变行为,其有机化蒙脱土含量分别为 2%、5%、9% 和 17%(wt)。在稳态剪切实验中,他们的结果与 Krishnamoorti 等^[7]报道的一样。在小振幅振荡剪切实验中发现该纳米复合材料的储能模量和损耗模量与纯聚合物有相同的频率依赖性,并且随粘土含量而单调增加。他们认为导致该纳米复合材料剪切变稀行为的原因可能在于硅酸盐片层的剪切取向和插层聚合物分子链团沿流动方向排列导致的构象改变。他们根据实验结果用 Carreau 模型(式 1)来模拟剪切粘度(η)、零剪切粘度(η_0)、剪切速率($\dot{\gamma}$)、

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (t_1 \dot{\gamma})^2]^{(1-n)/2}} \quad (1)$$

特征时间(t_1)之间的关系,其中 n 为无量纲常数。预测随着粘土含量增加,零剪切粘度增加,特征时间增长,剪切变稀行为更显著,发生剪切变稀行为的临界剪切速率(λ_c)下降;而且, γ_c 与 λ^{-1} (λ 是纳米复合材料弹性结构松弛的最长时间)近似相等。估算出的 λ 值在蒙脱土含量为 0%、2%、5%、9% 和 17%(wt)时分别为 0.228、0.060、0.050、0.040 和 0.035s。他们还比较了粘土含量相同的 PEO 插层型纳米复合材料和非插层型常规复合材料的稳态流变行为,发现在低剪切速率区前者的粘度比后者的高,而在高剪切速率区前者的粘度却比后者低;而且前者比后者表现出更快的剪切变稀行为。这进一步证实了插层型粘土纳米复合材料快速的剪切变稀行为是由于粘土片层易于剪切取向所致。

Wang 等^[10]研究了两种不同径厚比的粘土(Closite 20A 和 SCPX2231)与马来酸酐改性的聚乙烯

(PEMA)杂化的插层型纳米复合材料的动态流变行为,其中 Cloisite 20A 的径厚比为 100~200,而 SCPX2231 的径厚比为 20~30;两种粘土的含量均为 1%(vol)。结果表明 PEMA/20A 在所有频率下的储能模量和复数粘度(η^*)都比 PEMA/SCPX2231 的高,这是因为 20A 的径厚比比 SCPX2231 的大。

Galgali 等^[11]用小振幅振荡剪切实验和蠕变(creep)实验研究了退火和增容剂聚丙烯接枝马来酸酐(PP-MA)对聚丙烯(PP)/蒙脱土插层型纳米复合材料(PPCH)流变行为的影响。他们将流变测试和 WAXD 结合起来监测 PPCH 在退火过程中其微观结构的变化,提供了一种特别有用的用于从微观结构来解析聚合物基层状硅酸盐杂化材料反常流变特性的本质的方法。结果表明:当有机化蒙脱土含量超过 3%(wt)时,增容后的 PPCH 的零剪切粘度至少比聚丙烯基体和未增容的高三个数量级;更重要的是,与纯聚丙烯基体相比,零剪切粘度的大幅度增加并没有导致粘流活化能的增加。PPCH 表现出一种固状流变响应(solidlike rheological response),这包括非末端动态行为(nonterminal dynamical behavior)、在高剪切应力下的表观屈服(apparent yieldin)和剪切粘度对粘土含量的强依赖性。其中,非末端动态行为和屈服过程是一致的。而且,固状流变响应与纳米复合材料的精细结构无关,即是说无论聚合物分子链在粘土片层中是链端受限固定的(end-tethered)^[12]还是插层的(intercalated),都会出现固状流变响应。因此,固状流变响应是所有聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的共有流变特性。这种层状硅酸盐纳米复合材料的典型流变响应根源于硅酸盐片层间强烈的摩擦相互作用,而不是在片层间受限的聚合物分子链活动性减弱的缘故。此外,纳米复合材料的蠕变行为对其微观结构非常敏感。蠕变实验和 WAXD 结果表明在退火过程中,粘土晶体边缘的片层可能被剥离进入聚合物基体。这些被剥离的硅酸盐片层对其晶体间的摩擦相互作用起着关键的作用。在剪切变形过程中,被剥离的片层通过“桥联作用”(bridging)将不同的硅酸盐晶体连接起来形成逾渗网络(percolating network),强烈地阻碍变形流动。后来, Solomon 等^[13]通过小振幅振荡剪切、稳态剪切(start-up of shear)和流动反向(flow reversal)测试研究了聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的线性和非线性流变特性,并推测出该杂化材料的微观结构。在小振幅振荡剪切测试中发现该杂化材料的储能模量相对于纯聚丙烯显著提高了,在低频下提高的幅度更大;当粘土含量超过 2%(wt,以硅酸盐计)时,粘弹模量在低频下出现明显的平台。该杂化材料的储能模量对处理蒙脱土的有机胺盐表面活性剂的化学结构非常敏感。他们认为这可能是由于不同的表面活性剂吸附在多片层硅酸盐微区的表面改变了形成网络结构的粒子间的吸引相互作用,或者是多片层微区的尺寸和形状取决于表面活性剂的化学结构。在流动反向实验中出现的应力过火(stress overshoot)现象对两次方向相反的剪切流动间的静置时间(rest time)敏感,这表明即使在静态下该杂化材料的微观结构也在发生变化,这与 Galgali 等^[11]的研究结果一致;而且应力过火的无量纲值随粘土的含量而线性增加。稳态剪切测试中的瞬态应力随所施加的应变发生明显的变化,这是含有棒状和盘状颗粒的非布朗悬浮体系的一个共同的特征^[6]。此外,从线性粘弹实验中运用时-温叠加原理得出的频率移动因子与纯聚丙烯的相同。由此也可看出,正是由于这些无机粒子是非布朗的,它们没有与体系热能相应的特征时间,因此也就不会影响整个体系的移动因子。根据实验结果他们推测出该杂化体系的微观结构是由多片层粒状微区形成的弱聚集网络,该网络结构在流动时破裂,而在除去应力后处于热力学不稳定的结构会由于更小的聚集颗粒区域之间的相互作用而重新建立;由有序的多片层组成的亚微观粒状微区是非布朗的和不等轴的。正是由于这些微区之间的相互吸引导致了静态下的结构演化和剪切停止后网络结构的重新形成。

Ren 等^[14]用小振幅振荡剪切和应力松弛实验对苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物/蒙脱土插层纳

米复合材料的线性流变性能进行了研究。他们对小振幅振荡剪切实验结果运用时-温叠加原理得出的频率移动因子与纯聚合物的相同^[12,13],并且可以用 WLF 方程^[15]来描述频率移动因子的温度依赖性;而模量移动因子则可以用嵌段共聚物从无序态开始随温度变化到有序-无序转变区附近因浓度波动增加而造成对模量有额外的贡献来解释^[16]。应力松弛模量和线性动态模量在定性上是一致的,这表明该纳米复合材料的短时松弛行为(高频下)基本上不受层状粘土的影响。然而它的长时松弛行为(低频下)却因为层状粘土的存在而明显改变;当有机化蒙脱土含量超过 6.7%(wt)时,杂化材料表现出明显的似固体流变行为,与液晶和嵌段共聚物的流变行为存在相似性,这使得他们推测在该纳米复合材料中可能存在局部有序的区域以及纳米粒子之间有相关性,该纳米复合材料的亚微观结构包含了由几十个有序程度很好的粘土片层的流体力学球体(根据 WAXD 实验结果用 Scherrer 方程^[17]计算得到这些流体力学球体的最小堆砌尺寸为 15nm,大约相当于 6 个硅酸盐片层)和偶尔被剥离的单片层粒子组成。当粘土含量较低时,这些流体力学球体的相对取向是毫不相关的,而当粘土的含量超过临界值以后,这些流体力学球体之间就会形成一定程度的相关性,从而使得该杂化材料表现出似固体流变行为。他们用产生逾渗时的临界硅酸盐重量分数($W_{\text{sil, per}}$)和临界流体力学球体尺寸之间的关系式(式 2)定性地计算了 $W_{\text{sil, per}}$,结果与他们的实验观察是一致的。

$$N_{\text{per}} = \frac{4}{3\phi_{\text{per}}} \left[\frac{W_{\text{sil, per}} \rho_{\text{org}}}{W_{\text{sil, per}} \rho_{\text{org}} + (1 - W_{\text{sil, per}}) \rho_{\text{sil}}} \right] \frac{R_h}{h_{\text{sil}}} \quad (2)$$

式中 N_{per} 是每个流体力学球体中含有的硅酸盐片层的数目, ϕ_{per} 是发生逾渗时层状粘土的体积分数, R_h 是流体力学球体半径, h_{sil} 是单片硅酸盐层的厚度, ρ_{org} 和 ρ_{sil} 分别是有机组分和硅酸盐的密度。此外,他们还发现这种局部有序的流体力学球体构成的网络结构在大形变作用下会发生择优取向,使得逾渗网络破坏,从而会表现出一种似液体的流动行为;并且,储能模量和损耗模量都要低于大形变以前的值。通过观察恢复实验,他们推测这种择优取向由于流体力学球体布朗运动得以解取向的时间大约在 20000s。而 Solomon 等^[13]认为这种应变诱发取向在除去应力后的恢复过程不是源于布朗运动,而是非布朗的。后来, Krishnamoorti 等^[18]通过稳态剪切实验又研究了苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物/蒙脱土插层纳米复合材料的非线性流变特性。对于该纳米复合材料的粘性(剪切变稀行为),其实验结果与对聚二甲基二苯基硅氧烷^[7]和聚氧化乙烯(PEO)/蒙脱土插层型纳米复合材料^[8]的研究结果一致。而该纳米复合材料的弹性(用第一法向应力差表征)在恒定的剪切应力下与硅酸盐的含量无关,与纯聚合物的相同。他们认为造成这些实验结果的原因在于高度各向异性的层状硅酸盐在流场作用下沿流动方向取向,使得那些硅酸盐片层对纳米复合材料的粘性和弹性几乎没有贡献。

2 剥离型粘土纳米复合材料的流变特性和粘弹松弛机理

Krishnamoorti 等^[7]研究了聚二甲基硅氧烷(PDMS)/蒙脱土剥离型纳米复合材料的流变特性。结果表明,与插层型粘土纳米复合材料^[7~9,18]完全不同的是在低剪切速率下,该纳米复合材料的稳态剪切粘度即使在粘土含量为 13%(wt)时与纯聚合物一样遵循牛顿行为;其储能模量和损耗模量与纯聚合物具有相同的频率依赖性,且随粘土含量的增加而单调增加^[8,9]。由此,他们认为在这些剥离型的粘土纳米复合材料中,粘土片层并没有明显地改变聚合物分子链的松弛行为。这些流变特性与典型填充聚合物体系的松弛行为相似,即聚合物分子链的松弛行为不会因没有产生相互作用的填料粒子而改变^[19]

3 受限剥离型粘土纳米复合材料的流变特性和粘弹松弛机理

受限剥离型粘土纳米复合材料的聚合物分子链一端受限层于层状硅酸盐的表面,是一种典型的聚合物刷子,可以作为模型系统来研究聚合刷子的流变特性。Krishnamoorti 等^[7,12]研究了聚己内酯(PCL)/蒙脱土和尼龙 6(PA6)/蒙脱土受限剥离型纳米复合材料的流变特性。他们也发现了象在插层型粘土纳米复合材料中出现的流变特性,即似固体行为和而非末端行为。随着粘土含量的增加,动态模量末端区域对频率的幂律依赖性与粘土的含量有关;当其含量约为 5%(wt)时,模量的幂律依赖性逐渐饱和为 $\omega^{0.5}$ 这是因为硅酸盐片层是高度各向异性的(径厚比为 100~1000),即使彼此间相距较远,在聚合物基体中也不可能完全无规排列;而且大多数聚合物分子链受限层于硅酸盐片层的表面。因此,在这样的杂化材料中,即使温度在聚合物本体熔点以上,也存在一些结构微区。在这些结构微区中,聚合物本体的一些长程有序性保留下来,硅酸盐片层在某些方向上择优取向;粘土含量增加更有利于形成这样的结构微区。而且,在这些微区的边沿存在结构上的缺陷。这与嵌段共聚物和近晶型小分子的微区结构类似^[20],因此也具有相似的流变特性。对于该杂化材料在低频下的似固体行为,他们认为这是由于受限层于硅酸盐片层表面的聚合物分子链不完全松弛造成的。此外,他们还指出:仅仅有各向异性的层状材料,但是这些层状材料硬相和聚合物软相之间没有有利的相互作用,也是不会出现非末端流变行为的。

Krishnamoorti^[21]还研究了聚己内酯(PCL)/蒙脱土纳米复合材料的非线性流变特性。在大振幅剪切振荡实验中,他们发现储能模量和损耗模量随着频率先下降,而后逐渐饱和,此饱和模量值比剪切初始的模量低得多;小角中子散射(SANS)测试表明硅酸盐片层在流动速度梯度的法线方向上择优取向。随后的小角振荡剪切实验发现储能模量和损耗模量都要低于大形变以前的值,而且模量的频率依赖性明显增强。在固定频率下的应变扫描实验中发现:在小应变下,复数粘度(η^*)不随应变振幅而变化,属于粘性响应;而在大应变振幅下, η^* 逐渐变大,弹性响应处于主导地位;最后, η^* 趋于饱和,其值要比在小应变下的大得多。这是首次报道聚合物基粘土纳米复合材料的应变硬化行为(strain hardening)。

还有 Lim 等^[22]研究聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的流变性能,他们用受限高分子链的阻尼松弛行为来解释体系的流变行为。

4 结语

聚合物基粘土纳米复合材料是典型的聚合物受限体系,对它们的流变行为的研究有助于对聚合物受限体系流变行为的理解,特别是聚合物分子链一端受限的粘土纳米复合材料可以作为聚合物刷子的模型来进行研究。此外,聚合物基粘土纳米复合材料表现出一些与嵌段共聚物和液晶聚合物相似的流变特性,因此对它们的流变行为的研究也有助于阐明嵌段共聚物和液晶聚合物的动力学。虽然聚合物基粘土纳米复合材料与高浓度大颗粒填充聚合物体系有相似的流变特性,但其粘弹松弛机理还是有所不同的,目前基于特定的实验结果提出了可能的松弛机理,但是对其微观结构和粘弹性质之间仍缺乏完整的理解和有力的实验证明;更重要的是还没有建立起相应的流变理论模型。同时,研究的体系也相对较少,研究的内容也不丰富。对聚合物基体的分子量及其分布、基体与粘土间的相互作用强度对体系流变行为的影响尚未涉及,而这是两个非常重要的影响因素;对硅酸盐片层的径厚比对体系流变行为的影响也缺乏系统的研究。

参考文献:

- [1] Dagani R·Chem Eng News, 1999, 77; 25.
- [2] Shi H, Lan T, Pinnavaia T J·J Chem Mater, 1996, 8; 1584.
- [3] Khan S A, Prud 'homme R K·Rev Chem Eng, 1987, 4; 205.
- [4] Bicerano J, Douglas J F, Brune D A·Rev Macromol Chem Phys, 1999, C39(4); 561.
- [5] 卢红斌, 杨玉良·高分子通报, 2001, 14(6); 18.
- [6] Larson R G·The Structure and Rheology of Complex Fluid·New York: Oxford University Press, 1999.
- [7] Krishnamoorti R, Vaia R A, Giannelis E P·Chem Mater, 1996, 8(8); 1728.
- [8] Choi H J, Kim S G, Hyun Y H, et al·Polym Prepr, 2000, 41; 1183.
- [9] Giannelis E P·Appl Organometal Chem, 1998, 12; 675.
- [10] Wang K H, Xu M, Choi Y S, et al·Polym Bull, 2001, 46; 499.
- [11] Galgali G, Ramesh C, Lele A·Macromolecules, 34; 852.
- [12] Krishnamoorti R, Giannelis E P·Macromolecules, 1997, 30; 4097.
- [13] Solomon M J, Almusallam A S, Seefeldt K F, et al·Macromolecules, 2001, 34; 1864.
- [14] Ren J, Silva A S, Krishnamoorti, R·Macromolecules, 2000, 33; 3739.
- [15] Ferry J D·New York; Viscoelastic Properties of Polymers·John Wiley & Sons, 1980.
- [16] Larson R G, Fredrickson G H·Macromolecules, 1987, 20; 1897.
- [17] Warren B R·X-ray Diffraction·New York; Dover Publications, 1990.
- [18] Krishnamoorti R, Ren J, Silva A S·J Chem Phys, 2001, 114; 4968.
- [19] Enikolopyan N S, Fridman M L, Stalnova I U, et al·Adv Polym Sci, 1990, 96; 1.
- [20] Larson R G, Wiley K I, Patel S S, et al·Rheol Acta, 1993, 32; 245.
- [21] Krishnamoorti, R·Polym Prepr, 1999, 40; 122.
- [22] Lim Y T, Park O O·Macromol Rapid Commun, 2000, 21; 231.

Advances in the Rheology of Polymer-based Clay Nanocomposite

JIANG Su-jun¹, LI Guang-xian^{1*}, LU Yu-ben², WU Zhao-quan²

(1. Department of Polymer Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Dongguan Yixing Plastics Materials Co. Ltd, Dongguan 523940, China)

Abstract: Polymer-based clay nanocomposites display rheological properties similar to those of normally particle-filled polymers. The formers' dynamic storage and loss moduli increase with increasing the content of clay at all frequencies and their frequency-dependence exhibits nonterminal behavior at lower frequencies or higher frequencies; further, the storage modulus shows a solidlike plateau at lower frequencies when the content of clay exceeds a critical value. However, the polymer-based clay nanocomposites exhibit nonterminal behavior or solidlike behavior at low content of clay (usually, $<10\%$ (wt)), while the normally particle-filled polymers display those behavior at high content of fillers (usually, $>40\%$ (wt)). In addition, these rheological features are also dependent upon the aspect ratio, chemistry of clay, structural parameters of polymer matrix and the strength of interactions between polymer matrix and clay. The rheological behavior of polymer-based clay nanocomposites is closely associated with the formation and evolution of their microstructure (下转第 78 页)

- [26] 汪雨荻,周和平,乔梁,等.无机材料学报,2000,15(6);1031.
- [27] 李慧青,张淑芬,张旖,等.化工新型材料,2001,29(1);16.
- [28] 马克明,张凤玲.沈阳航空工业学院学报,2000,17(4);17.
- [29] 周祚万,彭卫明,邓海.化工新型材料,1998,26(11);13.
- [30] 韩跃新,于福家,杨洪毅.非金属矿,1997,(6);28.
- [31] 沈惠玲,赵梓年,倪丽琴.塑料,2001,30(4);59.
- [32] Tjong S C, Meng Y Z. J Appl Polym Sci, 1998, 70; 431.
- [33] Tjong S C, Meng Y Z. Polymer, 1998, 39(22); 5461.
- [34] Tjong S C, Meng Y Z. J Appl Polym Sci, 1999, 72; 501.
- [35] Tjong S C, Jiang W. J Appl Polym Sci, 1999, 73; 2247.
- [36] Qu Y C, Yang F, Chen J. J Appl Polym Sci, 1997, 64; 2317.
- [37] Shumsky V F, Getmanchuk I P, Lipatov Y S. J Appl Polym Sci, 2000, 76; 993.
- [38] Tjong S C, Jiang W. Polym Compos, 1999, 20(6); 748.
- [39] Yu D M, Wu J S, Zhou L M, et al. Compos Sci & Tech, 2000, 60; 499.
- [40] 吴花武,黄红花.功能材料,1999,30(4);389.
- [41] Wang Q H, Xue Q J, Shen W C. J Appl Polym Sci, 1998, 69; 2341.
- [42] Ohashi Masakazu, JP, 0982141, 1997—3—28.
- [43] Okano, Norio, Kobayashi, et al. USP, 5965245, 1999—10—12.
- [44] Tanabe Takahiro, Kobayashi Kazuhito, Takahashi Atsuyki. JP, 11140229, 1997—11—6.
- [45] Urasaki, Naoyuki, Tsuyama, et al. USP, 5879568, 1999—3—9.
- [46] Ueno Takakuni, Tamura Yorikazu. EP, 781639, 1997—7—2.
- [47] 张文,陈长勇,金增平,等.青岛化工学院学报,1998,19(4);361.
- [48] 李广宇,付丽华,何红波,等.热固性树脂,1998,13(4);24.

Whiskers and Their Applications in Polymer

JIA Qiao-ying, MA Xiao-yan, LIANG Guo-zheng, LU Hai-jun

(Department of Chemistry Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The whiskers, such as potassium titanate whisker, aluminum borate whisker, zinc oxide whisker et al, in polymer modifications were introduced generally and their applications in rubbers, thermoplastic elastomers, thermoplastic resins and thermoset resins were mainly reviewed in detail.

Key words: Whiskers; Rubbers; Thermoplastic elastomers; Thermoplastic resins; Thermoset resins

(上接第 56 页)

involved in materials as well as the viscoelastic relaxation processes of polymer chains under specific conditions. The rheological properties and specific viscoelastic relaxation mechanisms of intercalated, delaminated and end-tethered and exfoliated clay/polymer nanocomposites under the external force field were reviewed in this paper.

Key words: Polymer-based clay nanocomposites; Rheological properties; Viscoelastic relaxation mechanism