

聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、 结构表征及性能研究*

乔放 李强 漆宗能** 王佛松

(中国科学院化学研究所,北京,100080)

提要 聚酰胺/粘土纳米复合材料,由于粘土以纳米尺度均匀地分散在聚酰胺基体中以及粘土与基体间强的化学结合,较常规填充增强聚酰胺复合材料具有更高强度、模量、耐热、气体阻隔等性能,是一种性能优异的聚酰胺材料。本文重点综述了该混杂材料的制备、结构表征、特殊的界面相互作用、力学性能、结晶行为及结晶动力学等方面的研究,并展望该材料的应用前景。

关键词 聚酰胺,纳米复合,混杂材料,插层聚合

纳米复合材料是指分散相尺度至少有一维小于 10^2nm 量级的复合材料。由于其纳米尺度效应、大的比表面积以及强的界面相互作用,纳米复合材料的性能优于相同组分常规复合材料的物理力学性能,因此制备纳米材料是获得高性能复合材料的重要方法之一^[1,2]。目前采用常规共混复合方法制备的超细无机粉末填充聚合物复合材料远远没有达到纳米分散水平,而只属于微观复合材料(Microcomposite)。原因在于,当填料粒径减小到 $1\sim 0.1\mu\text{m}$ 时,粒子的表面能如此之大,粒子间的自聚集作用非常显著,使得采用现有的共混技术难以获得纳米尺度的均匀共混;并且,现有的界面改性技术难以完全消除填料与聚合物基体间的界面张力,实现理想的界面粘接。如果填料在聚合物基体中的分散达到纳米尺度,就有可能将无机物的刚性、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地结合起来,获得性能优异的分子或纳米复合材料。Gianelis、Mehrotra 提出插层原位聚合制备聚合物基有机-无机纳米级复合材料的概念^[3~5],其合成的过程为,聚合物单体(即客体 Guest)插入(Intercalation)到具有层状结构的硅酸盐粘土(MTSs, Mica-Type Silicates)主体(Host)中,在 MTSs

层间原位聚合,形成二维有序纳米复合材料;此外,聚合物还可在 MTSs 中直接插层复合。聚合物大分子链的插层在某些情况下可促进 MTSs 解理(exfoliation),在聚合物基体中形成纳米量级复合材料。

与常规的聚合物-无机填料复合材料相比,有机-无机纳米复合材料具有以下优点。由于无机物与聚合物之间界面面积非常大,且存在有机聚合物与无机填料界面间的化学结合,因此具有理想的粘接性能,可消除无机物与聚合物基体两物质热膨胀系数不匹配问题,由此可充分发挥无机材料的优异力学性能、高耐热性。同时由于此类纳米复合材料熔体或溶液与聚合物流体具有相似的流变性能,因此对多种类型的成型加工有广泛的适应性。

聚酰胺是一种应用广泛的工程塑料,它的分子结构和结晶作用,使其具有优良的物理、机械性能。然而由于酰胺极性基团的存在,聚酰胺的吸水率高、热变形温度低,模量和强度还不够高,限制了其应用。自从 1987 年日本白杵有光等首次报道采用原位插层聚合方法制备尼龙 6/粘土混杂材料以来^[6],日本丰田中央研究院和宇部研究所、中国科学院化学研究所等在尼龙 6/粘土纳米复合材料的制备、表征、结构研究等方面取得了重要的进展。所得到尼龙 6/粘土纳米复合材料具有高强度、高模量、高热变

* 国家自然科学基金资助项目。 ** 通讯联系人。

形温度、良好的阻隔性能等。本文将概述这方面的研究进展。

1 粘土的结构特征及其表面修饰

1.1 粘土的结构特征^[7~9]

具有层状结构的粘土又称膨润土，是一类非金属矿物，主要成分为含蒙脱土的层状硅酸盐。一些典型的粘土矿物质的化学组成列于表 1。以蒙脱土为代表，如图 1 所示。蒙脱土属于 2:1 型层状硅酸盐，即每个单位晶胞由两个硅氧四面体中间夹带一层铝氧八面体构成，二者之间靠共用氧原子连接，这种四面体和八面体的紧密堆积结构使其具有高度有序的晶格排列，每层的厚度约为 1nm，具有很高的刚度，层间不滑移。

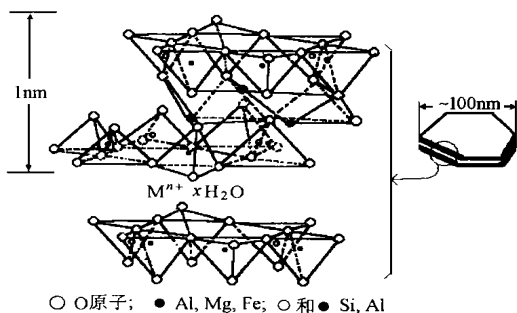


图 1 层状硅酸盐粘土的结构

表 1 一些重要的粘土矿物质

粘土矿物质	化 学 式
蒙脱土	$Na_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4O_{10})(OH) \cdot mH_2O$
滑石	$Ca_{x/2}Mg_3(Al_xSi_{4-x}O_{10})(OH)_2 \cdot mH_2O$
锂蒙脱土	$Na_x(Mg_{3-x}Li_x)(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot mH_2O$
沸石	$(Na, Ca)_{x/2}(Mg_{3-x}Li_x)(Si_4O_{10})(OH, F) \cdot mH_2O$
蛭石	$(Na, Ca)_{x/2}(Mg_3)(Al_xSi_{4-x})O_{10}(OH)_2 \cdot mH_2O$

蒙脱土铝氧八面体上部分三价铝被二价镁同晶置换，层内表面具有负电荷，每个负电荷占据面积 0.25~2nm²，晶胞重约 700~800g/mol。过剩的负电荷通过层间吸附的阳离子来补偿，对于蒙脱土来说，层间阳离子为可交换阳离子如 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺等，它们很容易与

有机或无机阳离子进行交换得到离子交换型粘土。满足聚合物插层的粘土矿物质应具有适当的阳离子交换容量。许多单核或多核有机阳离子、有机金属络合物及生物阳离子均可通过离子交换作用引入到粘土层间。不同尺寸的阳离子通过离子交换作用引入到层间，导致层间距增加，由数纳米增加到十几纳米，在适当的聚合条件下，单体在受限空间内聚合可能导致粘土层崩塌，解理成单层，使粘土以约 1nm 厚的片层分散于聚合物基体中，形成纳米级混杂材料。

1.2 粘土的表面化学修饰^[10]

聚酰胺/粘土的原位插层聚合可分为两步进行，即粘土的有机化、酰胺单体插层，聚酰胺单体原位聚合。由于粘土颗粒层间距仅 1nm 数量级，且层间化学微环境不利于单体插入，单体难以有效地渗入其层间，因此需对粘土进行有机膨化处理。粘土的有机膨化需要满足以下条件：(1) 存在于粘土片层间的阳离子易于被交换；(2) ε⁻己内酰胺插层的硅酸盐粘土可膨胀并具有一定的极性；(3) 在受限空间内尼龙-6 单体(ε⁻己内酰胺)可开环聚合并形成端羧基-COOH。为了满足上述 3 条有机化条件，可用 ω-烷基氨基酸[H₂N(CH₂)_{n-1}COOH]对钠蒙脱土进行处理。

图 2 为不同碳链长度的氨基酸盐上碳原子数与粘土层间距离变化的关系，可以看到，粘土层间距离随着粘土层中的氨基酸的碳原子数 n 的增加而增加。图 3 为其模型示意图。当

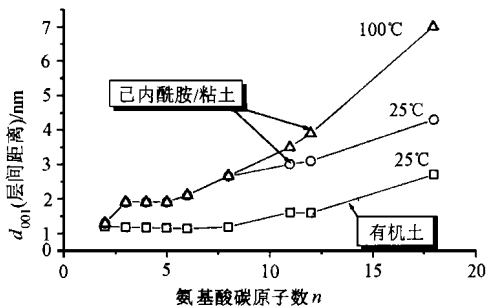


图 2 有机化蒙脱土的层间距离与氨基酸碳原子数之间关系

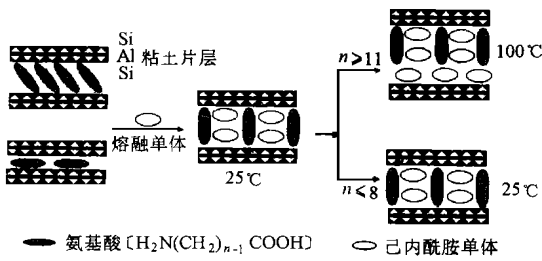


图3 粘土有机化处理的膨胀过程

烷基氨基酸 $[H_2N(CH_2)_{n-1}COOH]$ 的碳原子数 $n < 8$ 时, 膨胀剂沿粘土片层方向平行排列; 当 $n > 11$ 时, 膨胀剂沿粘土片层方向以一定角度倾斜排列。在 $100^\circ C$ 、碳原子数 $n > 11$ 时, 己内酰胺单体以熔融状态浸入粘土片层中间, 层间距离明显增加。在室温、 $n < 11$ 时与有机土片层距离的变化基本一致, 而在高温、 $n > 11$ 时, 粘土层间距离明显增加, 表明膨胀剂通过离子交换作用插入到硅酸盐片层中, 并沿粘土片层方向以垂直取向。因此, 具有较长脂肪链的烷基氨基酸膨胀剂有利于粘土片层的撑开及离子交换作用的进行, 同时, 较高的反应温度有利于插层反应的进行。

2 聚酰胺/粘土的原位插层聚合^[11~13]

原位插层聚合技术是通过离子交换反应使粘土有机化后, 将聚酰胺单体插入到准二维硅酸盐粘土的片层之间进行原位聚合, 得到聚合

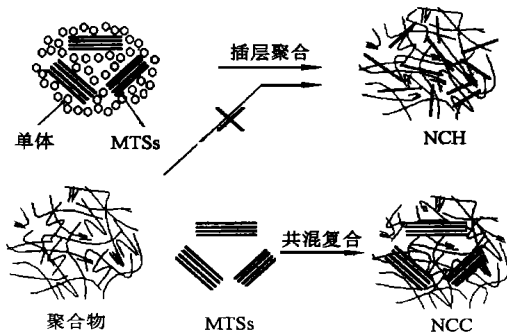


图4 尼龙6/粘土原位插层聚合模型示意图

材料相比较。由聚合过程可见, 原位插层聚合技术采用完全不同于传统共混方法制备有机-无机复合材料, 而是将单体渗入到粘土层间活性中心附近的纳米级反应器中, 进行定量原位聚合, 实现了纳米相的分散和自组装排列, 从而达到纳米水平上的材料设计。

作者等发展了一种“一步法”原位插层聚合方法, 该方法将蒙脱土层间阳离子交换、己内酰胺单体插层、以及插层复合物与己内酰胺单体原位聚合在同一个稳定胶体分散体系中一步完成, 从而制得蒙脱土片晶均匀分散在尼龙-6 基体中的纳米复合材料。在粘土层间的聚酰胺分子链一端的氮离子与粘土片层表面的负电荷通过离子键的相互作用与粘土形成强有力的界面键合。己内酰胺单体不仅参与聚合, 同时通过质子化作用作为膨胀剂, 与粘土进行离子交换。在少量催化剂 6-氨基己酸的作用下, 层内外的聚酰胺单体通过阳离子开环聚合方式形成大分子链, 并使粘土层撑开, 形成聚酰胺/粘土纳米混杂复合材料 NCH (Nylon-6/Clay Hybrid)。“一步法”的聚合过程可由图 5 的模型示意图表示。

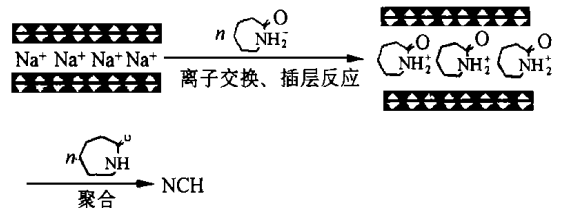


图5 “一步法”原位插层聚合过程

3 聚酰胺/粘土纳米复合材料的结构与性能

3.1 纳米相结构表征^[14~16]

白杵有光等报道将 ϵ -己内酰胺在 12-烷基氨基酸蒙脱土中插层聚合, 制备得到尼龙 6/粘土混杂材料 NCH。由 XRD (X 射线衍射) 方法测定 NCH 中蒙脱土含量与粘土层间距离的关系, 由表 2 给出。表中 NCC 为采用常规共混方法制备的尼龙 6/粘土复合材料。可以看

到,粘土层间距离随着聚合时单体含量的增加而增加,当粘土含量为5%时,层间距离 >15nm,而 NCC 中粘土片层间距几乎没变化。可以认为在 NCH 中粘土片层被聚合物分子链撑开,并以纳米尺度分散在尼龙基体中,形成纳米复合材料。

表 2 NCH 蒙脱土含量与粘土层间距离的关系

材 料	蒙脱土, (wt)%	d_{001} 层间距, nm
NCH-5	4.2	>15
NCH-10	9.0	12.1
NCH-15	14.5	6.4
NCH-30	25.0	5.1
NCC-5	5.0	1.2

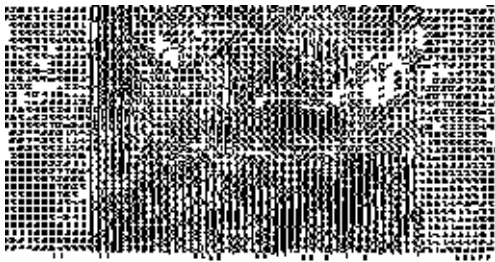


图 6 NCH 的 TEM 形貌

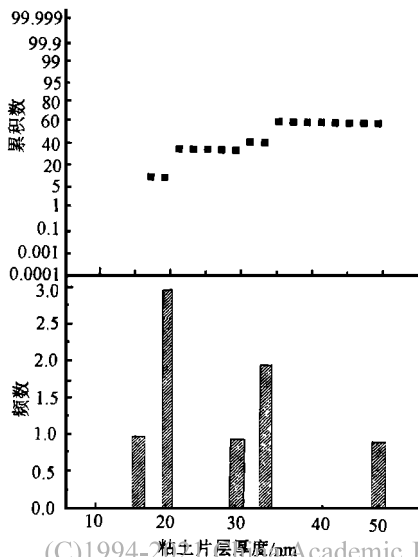


图 7 AFM 粘土层间距离统计

采用 TEM (透射电镜)或 AFM (原子力显微镜)等方法观测蒙脱土片层在尼龙 6 基体中的分散状况,表明,蒙脱土片层均匀分散在尼龙 6 基体中,其片层厚度仅为 10~50nm,达到纳米尺度的分散,形成聚合物基粘土纳米复合材料。图 6 为 NCH 注射成型试样垂直于注射方向的横截面的 TEM 照片。图 7 为蒙脱石含量为 5(wt)%的粘土片层厚度的统计结果。由图 6 的 TEM 的结果可知,蒙脱土主要以约 50nm 尺度分散于尼龙 6 基体中,此结果与 AFM 的观察结果一致。

为进一步说明 NCH 中蒙脱土与基体间的相互作用,作者等通过 Molau 实验对比了 NCH 与 NCC 的在甲酸溶液中的溶解和抽提状况。图 8 的甲酸溶解实验表明,NCH 中粘土以胶体形成均匀稳定地分散于甲酸溶液中,粘土不沉降、分相,而 NCC 中粘土在甲酸溶液中全部沉淀分层。甲酸抽提实验说明,经甲酸抽提 NCH 的蒙脱土的红外光谱图上仍有明显的 N-H (1540cm^{-1})、C-O (1640cm^{-1}) 和 N-H (3300cm^{-1})吸收峰,而 NCC 的蒙脱土无上述吸收峰,说明 NCC 中填料与聚合物基体间作用力很弱,NCH 中的蒙脱土与尼龙 6 基体间有化学结合,填料与聚合物基体间的界面状况得到很大的改善。



图 8 NCH 及 NCC 在甲酸溶液中的分散状态
a-NCH;b-尼龙;c-NCC

3.2 力学性能

当蒙脱石含量仅 5(wt)%时,NCH 的热变

形温度(HDT)和力学性能均明显改进。表3给出NCH性能测试结果,并将蒙脱土与其他几种云母类硅酸盐的插层复合材料进行比较。表明,即使蒙脱土加量在10(wt)%以下,NCH强度仍能显著增加,并大大超过传统共混复合材料的增加幅度,同时热变形温度则由尼龙6的65℃提高到152℃。

表3 NCH(粘土含量5(wt)%)的力学性能

	NCH	NCHM	NCHH	NCHP	NCHS	尼龙6
粘土	蒙脱石	合成云母	锂蒙脱土	滑石	海泡石	—
拉伸强度,MPa	97.2	93.1	89.5	84.7	90.6	68.6
拉伸模量,GPa	1.87	2.02	1.65	1.59	1.26	1.11
断裂伸长率,%	7.3	7.2	>100	>100	10.2	>100
Charpy 缺口冲击强度,kJ/m ²	6.1	—	—	—	—	6.2
热变形温度,℃	152	145	93	107	101	65

图9为NCH中粘土含量与拉伸强度和拉伸模量的关系曲线。可见,纳米复合材料的模量基本符合线性加和法则,即:

$$E = E_f V_f + E_m(1 - V_f) \quad (1)$$

式中 E ——复合材料弹性模量;

E_f ——填料的弹性模量;

E_m ——基体的弹性模量;

V_f ——填料体积分数。

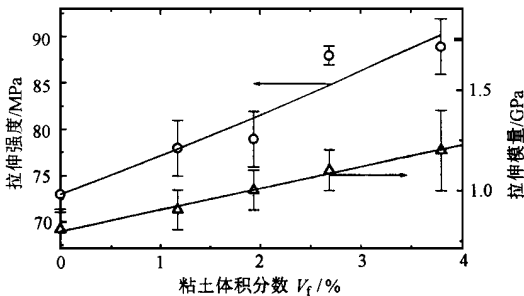


图9 尼龙6/粘土纳米复合材料的拉伸强度/模量与粘土含量的关系

根据Turczanyi's单参数方程:

$$\sigma_{yc} = \left[\frac{(1+V_f) \sigma_{yf}}{2(1+2.5V_f)} \right] \sigma_{ym} \exp(BV_f) \quad (2)$$

式中 σ_{yc} 、 σ_{ym} ——复合材料和基体的屈服强度;

B ——聚合物的增强因子,可以评价填料对聚合物的增强效果。其物理意义为:

$$B = \left[1 + \frac{\gamma}{d \sigma_{ym}} \right] \lg \left[\frac{\sigma_{yf}(1+2.5V_f^{max})}{\sigma_{ym}(1-V_f^{max})} \right] \quad (3)$$

式中 γ ——界面自由能;

d ——填料粒径;

σ_{ym} 、 σ_{yf} ——基体和填料的屈服强度;

k ——填料几何形状因子:对板状填料, $k=2$;对纤维状填料, $k=4$;球形填料, $k=6$ 。

根据式(2),由拟合直线得到复合材料的增强因子 B 值,见图10。对于填充体系, B 值在3.5以下;当填料表面经过改性但仍为常规的共混体系, B 值的范围在3.5~5.7之间,具有一定的增强作用;而对NCH, B 值为9.01,这种超大的 B 值表明在复合材料中存在非常强的增强作用,填料与聚合物基体存在很强的相互作用,因此,对力学数据的分析清楚地显示,强度大幅度提高可以归因于蒙脱土片晶在尼龙6基体中纳米尺度的分散。

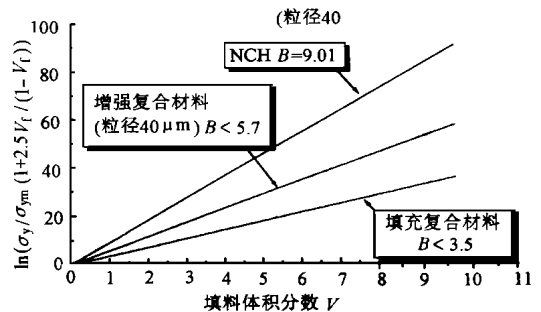


图10 复合材料相对屈服强度与粘土含量的关系

3.3 纳米相结构的特殊相互作用^[18~20]

NCH具有优良的力学和热性能。其原因之一在于纳米复合材料中填料与聚合物基体存在很强的相互作用。表4所示的为NCH与尼龙6基体的端基分析结果。在尼龙6中,羧端

基和胺基浓度基本相当,而在 NCH 中,羧基浓度大于胺基浓度。在 NCH 中,尼龙 6 链分子一端仅为羧基-COOH,而另一端则以中性胺基-NH₂ 或阳离子 NH₃⁺ 的形式存在,即有: [-COOH]-[-NH₂]=[-NH₃⁺]. 尼龙基体中的 -NH₃⁺ 基团可与粘土层中的负电荷作用,形成离子键,因此称作成键尼龙,端基为 -NH₂ 的尼龙称作非成键尼龙,成键尼龙和非成键尼龙的比值可由式(3)计算:

$$\frac{[-COOH]-[-NH_2]}{[-COOH]} \quad (3)$$

表 4 尼龙 6 端基分析(10⁻⁵ mmol/g)

端基	NCH	尼龙 6
[COOH]	9.46	5.14
[NH ₂]	4.86	5.09
[COOH]-[NH ₂]	4.6	0.05

计算得到在 NCH 中成键尼龙的含量为 48.6%,含量大约为一半的尼龙 6 以离子键形式与粘土层表面相结合。

进一步采用丙胺酸作为模型化合物,根据¹⁵N-NMR 化学位移求得粘土与尼龙 6 之间的离子键强度。一般化学位移随着原子核有效电荷密度的增加而增大。表5给出这些化合

表 5 ¹⁵N-NMR 化学位移

化合物	化学位移, ppm
Cl ⁻ NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	15.6
蒙脱土-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	11.2
NH ₂ CH ₂ COOH	10.9
云母-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	9.4
滑石-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	8.4
锂蒙脱土-H ₃ ⁺ CH ₂ COOH	8.3
HMDA	7.1
NH ₄ NO ₃	0.0

物的¹⁵N-NMR 化学位移。表明,在蒙脱土插层复合物中氮原子电荷密度大于云母、滑石等插层复合物,因此离子键强度大于后者。蒙脱土通过尼龙插层与尼龙大分子链端产生强的离子键相互作用,这就是为什么纳米复合材料具

有优异的力学性能的原因之一。同时,离子键作用也将限制尼龙分子链段运动,并对尼龙基体的结晶结构和形态产生影响。

4 结晶行为及结晶动力学研究^[21~23]

尼龙 6 是多晶型的结晶聚合物,在不同条件和环境下将呈现出常见的 α(单斜晶系)或不太稳定的 γ(六方晶系)两种不同的晶型,其中 α 晶型最为常见。分散在尼龙 6 基体中的蒙脱土纳米粒子对尼龙晶型有很大影响。WAXD 分析表明,除了典型的 α 晶型衍射峰外,又出现了明显的 γ 晶型(110)衍射峰,而纯尼龙则无此衍射峰。图 10 的 DSC 熔融行为显示,材料呈现熔融双峰,若将材料熔融后再结晶,所有样品表现出单一的放热峰,WAXD 测量表明这时只存在 α 晶型而无 γ 晶型。蒙脱土的加入还起到了异相成核的作用,使尼龙 6 的结晶温度提高、结晶过冷度减小。粘土的有机化增强了尼龙 6 分子与蒙脱土粒子之间的相互作用,从而在结晶生长过程中限制了尼龙 6 分子链段的运动,使晶体生长受阻。图 11 的小角激光散射结果表明,有机土完全破坏了尼龙 6 的球

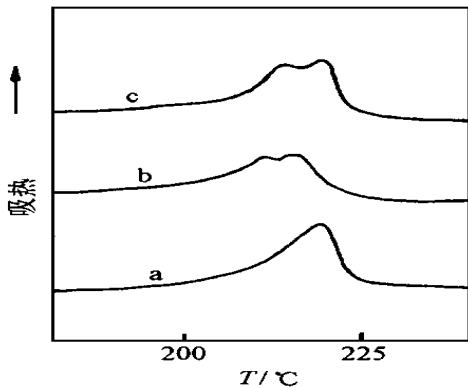


图 11 NCH 的 DSC 曲线

a-尼龙 6;b-尼龙 6/未处理粘土;c-NCH

晶结构。由于尼龙 6 分子与处理过的蒙脱土微粒有很强的偶联作用,使尼龙 6 分子链段运动在结晶过程中受到阻碍,很难沿径向对称规则地排列生长。用 Avrami 方程处理 DSC 等温结晶动力学数据,得到尼龙 6、尼龙 6/未处理土和



图 12 NCH 的小角激光散射图
a-尼龙 6; b-尼龙 6/未处理粘土; c-NCH

NCH 的结晶活化能分别为 166kJ/mol, 92 kJ/mol和 207kJ/mol。尼龙 6/未处理土的结晶活化能降低而易于结晶, NCH 的活化能升高而不易结晶, 说明蒙脱土本身不仅起异相成核的作用, 蒙脱土片层与尼龙 6 分子之间的离子键对尼龙 6 分子链段运动的约束作用, 使结晶生长过程受阻, 并生成晶粒尺寸分布很宽的不完整晶体。

由图 13 可见, 粘土含量的变化对尼龙的结晶度影响不大, 而对体系的过冷度影响较大, 表明粘土的存在对尼龙有很强的异相成核作用,

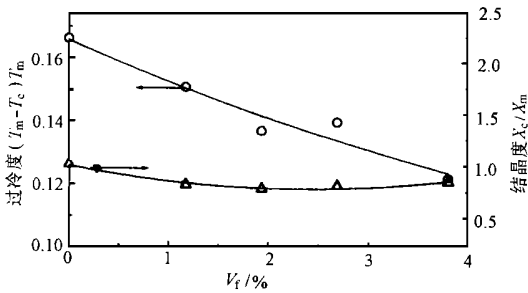


图 13 NCH 的非等温结晶行为(降温速率:10℃)
 T_m —基体的结晶峰温度; T_c —复合材料的结晶峰温度;
 X_m —基体的结晶焓; X_c —复合材料的结晶焓

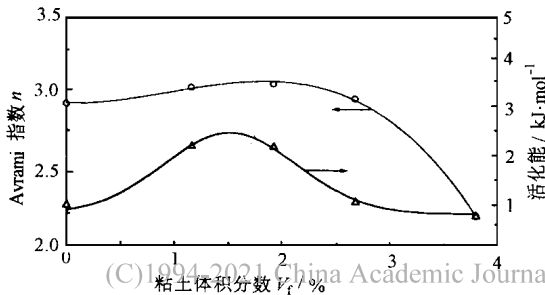


图 14 NCH 的结晶动力学参数

从而使得 Avrami 指数降低。如图 14 所示, 比较有意思的是在结晶动力学曲线上有活化能的峰值。可以认为, 结晶聚合物的结晶过程由结晶成核和结晶生长两个阶段组成。在活化能呈现峰值前, 结晶由球晶生长速率所控制, 蒙脱土纳米粒子以离子键的形式联接在尼龙 6 大分子链端, 阻碍了尼龙 6 分子结晶生长过程所必须的链段运动, 从而使结晶活化能升高; 而蒙脱土含量较高时, 蒙脱土微粒的异相成核作用开始起主导作用, 导致成核活化能降低, 从而结晶总活化能降低, 这与上述 Avrami 指数 n 值在蒙脱土含量较高时突然减小的结果是一致的。

5 分子量及分子量分布^[15,24]

粘土加入对尼龙 6 基体的分子量的影响较为复杂, 表 6 为 12-烷基氨基酸改性蒙脱土/ ϵ -己内酰胺不同组分含量与尼龙 6 分子量的关系。可见, 有机土的加入使尼龙 6 分子量降低。然而采用“一步法”聚合时, 如图 14 所示, 尼龙 6 分子量随蒙脱土含量的增加而提高, 分子量分布变窄, 直到较高的粘土含量时尼龙 6 分子量才有所下降。

表 6 有机土/己内酰胺组分与尼龙分子量的关系

有机土	ϵ -己内酰胺	粘土含量	$C_{NH_2}^*$	C_{COOH}^*	M_n
0	100	0	5.69	5.41	18500
2	98	1.5	3.58	5.69	17200
5	95	3.9	4.68	9.49	10000
8	92	6.8	6.70	14.4	6340
15	85	13.0	8.04	22.9	3800
30	70	26.2	12.6	44.3	1660
50	50	42.8	12.1	70.6	810
70	30	59.6	6.64	86.7	466
100	0	78.7	—	—	216

* C_{NH_2} , C_{COOH} :端基含量($\times 10^{-5}$ mol/g)。

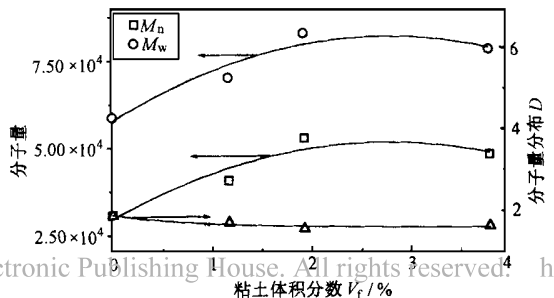


图 15 “一步法”NCH 的分子量及分子量分布

6 应用前景展望^[25~28]

表7为中国科学院化学研究所研制的尼龙6/粘土纳米复合材料与尼龙6对比的物理力学性能,表明该材料具备实际应用条件。此外,粘土的加入破坏了尼龙的球晶结构,但聚酰胺的结晶度基本不变,当控制球晶尺寸小于可见光波长时,可使混杂材料具有良好的透明性,可应用于汽车发动机配件;粘土本身具有阻隔作用,当粘土以层状结构分散于尼龙基体中,对气体具有良好的抗渗透性能,可使气体的透过率降低50%以上,因此,可应用于阻隔材料;当用作结构材料时,混杂材料具有突出的优点,一般玻纤增强材料玻纤含量在30%左右,而NCH由于在低含量下就具有可与之比拟的增强作用,所以NCH具有比强度高(相对密度:NCH为1.15,玻纤增强尼龙6为1.38),重量减轻达25%。

表7 尼龙6、尼龙66及NCH的物理力学性能

性能	尼龙6	NCH	尼龙66
粘度, 25℃	2.0~3.0	2.4~3.2	—
熔点, ℃	215~225	213~223	250~265
热变形温度 (1.85kg/cm ²), ℃	65	135~160	~100
拉伸强度, MPa	75~85	95~105	83
断裂伸长率, %	30	30~40	60~200
弯曲强度, MPa	115	130~160	100~110
弯曲模量, MPa	3.0	3.5~4.5	2.8
Izod缺口冲击强度, J/m	40	35~60	39
氧透过性(23℃, RH 60%)(m ₁ /m ₂ , 24h)	50	20	—

NCH采用完全不同于传统共混方法制备,将单体渗入到粘土层间活性中心附近的纳米级反应器中,进行定量原位聚合,实现了纳米相的分散和自组装排列,从而达到纳米水平上的材料设计。因此,NCH不仅具有强烈的应用发展前景,同时,在理论上具有重要意义,如可系统研究探索功能性纳米微粒自组装排列所产生的协同增强效应,从而建立功能性有机-无机纳米复合材料结构与性能的非线性理论模型,为制备加工性能好的多种功能化纳米复合材料提供

理论指导;研究功能性有机-无机纳米复合材料结构与制备方法的关系,探索纳米级分散体系稳定性的规律及纳米相的分散机制;研究纳米分散相界面作用机理,功能性纳米微粒间协同效应及其影响因素,阐述该材料的电子结构、表面结构、晶体结构及超晶格结构与其电学、光学、光电及磁性间的非线性关系;为开发研制高性能多功能的新型纳米复合材料积累理论数据和提供理论依据。

7 参考文献

- Ozin G A, Kuperman A, Stein A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28~359
- Enzel P, Bein T. *J Phys Chem*, 1989, 93, 6270
- Mehrotra V, Gianelis E P. *Polymer Based Molecular Composites*, edited by Shaefer D W and Mark J E; *Mater Res Soc Proc*, 171, Pittsburgh, PA 1990
- Gianelis E P, Mehrotra V, Russell M W. *Better Ceramic Through Chemistry*, edited by Brinker C J, Clark D E, Ulrich D R and Zelinski B J J. *Mater Res Soc Proc*, 180, Pittsburgh, PA 1990
- Mehrotra V, Gianelis E P. *Solid State Communications*, 1991, 77~155
- Usuki A, Kojoma Y, Kawasumi M, et al. *Polym Prepr*, 1987, 28~447
- Solin S A. *Intercalation in Layered Solid*, edited by Dresselhaus M S. New York; Plenum Press, 1986. 145
- Pinnavaia J. *Science*, 1983. 220~365
- Kato C, Kuroda K, Miswa M. *Clays Clay Miner*, 1979. 77~129
- Usuki A, Kawasumi M, Kojoma Y, et al. *J Mater Res*, 1993, 8, 1174
- Usuki A, Kojoma Y, Kawasumi M, et al. *J Mater Res*, 1993, 8, 1179
- Kojoma Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. *J Polym Sci, Part A. Polym Chem*, 1993, 31, 1755
- 漆宗能, 李强, 赵竹第, 周砚珠, 乔放. CN, 申请号 96105362.3, 1996
- Yano K, Usuki A, Okada A, et al. *Polymer Preprint*, 1991. 32~65
- Li Q, Qiao F, Qi Z N. *Proceedings of 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules*, Seoul, Korea, August 4-9, 1996
- 赵竹第, 李强, 欧玉春, 漆宗能, 王佛松. 高分子学报, 待发表

- 17 Kojoma Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. *J Mater Res*, 1993, 8; 1185
- 18 Usuki A, Koiwai A, Kojoma Y, et al. *J Apply Polym Sci*, 1995, 55~119
- 19 Usuki A, Kojoma Y, Kawasumi M, et al. *Polym Prepr Japan*, 1993, 41; 1361
- 20 Usuki A, Kojoma Y, Kawasumi M, et al. *Polym Prepr*, 1990, 31(2); 651
- 21 Kojoma Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, 1993, 32; 1755
- 22 赵竹第, 李强, 漆宗能, 王佛松. National Symposium on Polymer '95, Guangzhou, China, Dec. 4-7, 858~859
- 23 赵竹第, 李强, 欧玉春, 漆宗能, 王佛松. 高分子学报, 接受
- 24 白杵有光, 川角昌弥, 小岛由继, 冈田茜, 仓内纪雄, 小川忠夫, 荒贺年美. 高分子论文集, 1995, 52; 299
- 25 白杵有光, 冈田茜. 高分子论文集, 1995, 46~31
- 26 白杵有光, 川角昌弥, 小岛由继, 冈田茜, 仓内纪雄. 高分子论文集, 1995, 52; 440
- 27 Kurauchi T, Okada A, Nomura T, et al. *SAE Technical Paper* 910584(1991)
- 28 Kojoma Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. *Materials Life*, 1993, 5; 13.

Synthesis and Characterization of Nylon 6/Clay Nanocomposites

Qiao Fang, Li Qiang, Qi Zongneng, Wang Fosong

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080)

Summary The synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites are reviewed. Synthetic approaches including ion exchange intercalation, surface treatment of clay, and *in situ* intercalate polymerization are given. The unique physical and mechanical properties of the nanocomposites are attributed to the nanoscale dispersion and the strong interaction between the individual components. The characteristics of nanoscale structure, mechanical properties, molecular structure, crystallization behavior and crystallization kinetics are discussed.

Key words Polyamide, Nanocomposites, Intercalation polymerization, Nanoscale/molecular structure, Intercalate crystallization behavior, Crystallization kinetics

(上接第 134 页)

Recent Advances in Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks Through Reaction Injection Moulding Process

Fan Lianhua, Hu Chunpu, Ying Shengkang

(*Institute of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237)

Summary The major aspects of polyurethane interpenetrating polymer networks, with unsaturated polyester resin or vinyl ester resin as the second reactive rigid component, for reaction injection moulding process, were reviewed in this paper. The polymerization kinetics, development of morphological structure and their correlation with sample properties were discussed on the basis of the literatures and the authors' own experimental work.

Key words Reaction injection moulding, Polyurethane, Simultaneous interpenetrating polymer networks, Unsaturated polyester resin, Vinyl ester resin, Intercomponent chemical binding effect