

专 论

反应注射成型聚氨酯互穿聚合物网络的进展*

范连华 胡春圃 应圣康

(华东理工大学材料科学与工程研究所, 上海, 200237)

提要 本文将介绍有关反应注射成型聚氨酯同步互穿聚合物网络(RIM SIN)方面的研究工作。综合文献报道和我们研究所的实验工作, 重点描述以不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂为刚性相的聚氨酯互穿聚合物网络, 讨论了它们的生成反应动力学及其形态结构发展进程, 并与样品力学性能相关联。

关键词 反应注射成型, 聚氨酯, 互穿聚合物网络, 不饱和聚酯树脂, 乙烯基酯树脂, 网络间化学键合作用

1 引言

反应注射成型(RIM)技术代表了本世纪70年代塑料加工业发展的巨大突破, 实现了由液体反应性原料在模具中的直接固化成型^[1]。RIM过程的实施对象通常为聚氨酯(PU)材料, 因为该化学体系反应迅速且完全, 产物在相当宽的硬度范围内可以达到所要求的弹性和模量。然而PU弹性体性质的高热膨胀系数和低刚性限制了它在某些场合的应用, 这正是增强RIM(RRIM)材料得以发展的主要原因。将尼龙等作为新型RIM化学体系, 或在PU中引入脲键以形成聚氨酯脲甚至聚脲, 可以改善RIM制品的刚性, 但均需改变单体结构; 将玻璃纤维、云母、硅灰石等增强材料加入到PU体系则是另外一条途径, 但在加工过程中具有体系粘度高、填料磨损、固体颗粒在液体流中不稳悬浮等缺点。

互穿聚合物网络(IPN)结构的形成往往使材料物理机械性能表现出协同效应, 这意味着以生成IPN网络拓扑结构实现材料增韧或增强等改性的可能性^[2]。由于同步互穿聚合物网络(SIN)的合成方法在RIM实施技术上比顺序互穿聚合物网络更具优越性, 故Frisch等于80年代初首次报道了适用于RIM过程的以SIN为基础的增强RIM化学体系^[3]。与其他

可能的RRIM方式相比, RIM SIN是通过向PU反应体系中添加第二反应性刚性组分, 以内增强方式实现PU材料的改性, 故无需改变RIM常用的单体结构, 同时也避免了加入无机增强材料所带来的诸多缺点。事实上RIM SIN的出现正是IPN拓扑概念在反应性聚合物加工技术上的实现。

虽然Frisch等报道由PU与工业不饱和聚酯树脂(UPR)或环氧树脂(EPR)形成的SIN适用于RIM过程^[3], 然而自80年代以来, 研究工作主要集中于PU/UPR SIN体系, 这是因为绝大多数的EPR固化剂易与形成PU网络的异氰酸酯反应, 使EPR的固化反应受到抑制, 并使真正的PU/EPR SIN难以形成; 其次是环氧树脂本身粘度很高, 使RIM工艺操作性较差。我们实验室考虑到EPR的综合性能优于UPR, 故由EPR与不饱和一元羧酸通过加成反应首先合成乙烯基酯齐聚物(VEO), 然后与共聚单体苯乙烯混合而得到乙烯基酯树脂(VER), 后者与PU形成适用于RIM的SIN化



范连华 博士。1990年华东理工大学高分子材料系毕业, 1995年获工学博士学位。现在复旦大学材料科学系工作。主要从事聚合物材料的合成、表征等研究工作, 已在国内外发表学术论文数篇。

* 国家自然科学基金重点项目。

学体系。由于 SIN 中含有 EPR 骨架, 故使该 SIN 材料具有优良综合性能^[4~6]。

本文拟就这两类 RIM SIN 体系的研究工作进行总结和评述。

2 PU/UPR SIN 体系

美国 Ohio 州立大学的 Lee 等以及韩国高等理工学院的 Kim 等都研究了 PU/UPR SIN 体系中两个网络的形成速率。Hsu 等^[7~9] 采用差示扫描量热法(DSC)跟踪了该体系的聚合过程, 发现两个网络在形成过程中存在高度的相互作用和影响。向 PU 逐步缩聚反应体系中添加 UPR, 可使 PU 聚合反应趋于完全, 因为 UPR 自由基共聚反应诱导期的存在使 PU 的形成从本体转变为溶液聚合, 对形成 PU 的单体在稀释的溶液中扩散更为有利; 而随着 PU 含量的增加, UPR 的共聚反应则因“笼效应”(cage effect)表现受阻行为, 系扩散控制过程, 他们还发现 SIN 体系中两个网络的形成顺序可以通过改变自由基引发剂的种类(高温引发剂或氧化-还原引发剂)来调节, 而网络交联程度的变化将显著影响 SIN 的合成行为以及 UPR 网络的最终转化率。Lee 和 Kim 等^[10] 同样利用 DSC 技术观察到在 PU/UPR SIN 体系中 UPR 的反应活性高于纯 UPR 网络, 并将此加速现象归结于 PU 相对于 UPR 网络氧化-还原引发体系的催化效应, 同时认为此时 UPR 网络转化率较低的起因同样在于 PU 网络的“笼效应”阻碍了苯乙烯单体的扩散。

Yang 等^[8,9,11] 采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究了 PU/UPR SIN 体系的形成反应, 发现 PU 的聚合反应在体系凝胶化前后有很大差别, 分别类似于溶液聚合以及本体聚合(此处体系凝胶化对应于反应体系粘度迅速上升趋于无限大); UPR 共聚反应在 PU 网络存在下发生很大变化。他们的实验结果还表明 SIN 的组分配比对 UPR 网络的形成有较大的影响, 但对 PU 网络的影响不大。这些研究者认为, 这是由于 PU 网络对 UPR 网络存在“笼效应”所致, 然而, 所谓“笼效应”的概念是十分

含糊的, 实际上这些学者均无法确切地解释实验观察到的上述反常动力学行为。此外, 在这些 PU/UPR SIN 化学体系中, 可能存在异氰酸根($-NCO$)与不饱和聚酯的端羟基或端羧基之间的化学反应(如图 1 所示), 使两个网络间形成化学键连接。然而, 上述研究工作均没有进一步讨论网络间的化学键合作用对于合成反应、形态发展等方面的影响。近年来, 我国台湾学者 Hsieh 等^[12] 注意到这一网络间的化学反应对于材料力学性能的重要性, 但他们并未对此进行系统研究。

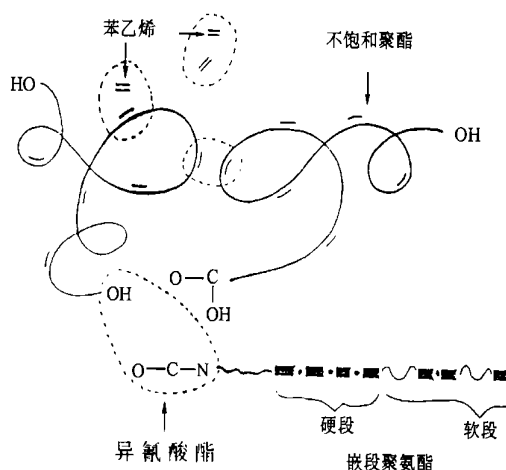


图 1 PU/UPR SIN 体系中可能发生的各种化学反应

Wang 等^[3] 利用透射电镜以及动态粘弹谱研究了 PU/UPR SIN 体系传递模型及 RIM 样品的结构形态, 发现它们与加工条件如反应温度、反应速率及网络形成顺序等因素密切相关; 根据电镜形貌而简化估算的结构模型, 可以较好地预测 SIN 样品的储能模量, 但无法预测损耗角正切 $\tan \delta$ 。Hsu 等^[14] 指出可以采用后固化或提高反应温度的办法, 以提高最终产物的拉伸性能, 然而使用较高的反应温度对于刚性相含量较高的样品更合适, 当 IPN 中 PU 含量较高时后固化的实施更为有效。Kim 等^[15] 同样用动态粘弹谱方法测定了由 RIM 过程制备的 PU/UPR SIN 样品的玻璃化转变温度, 发现用液化二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)合成的

PU SIN 样品在 $-20 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 测量范围内仅出现一个 $\tan \delta$ 峰, 因此认为 RIM 过程中物料的撞击混合保证了网络间的广泛互穿, 即使两相之间的相容性并不理想。我们认为, 这一现象可能与他们所使用的聚环氧丙烷多元醇分子量较低有关(数均分子量为 752)以及与异氰酸酯和不饱和聚酯大分子链端羟基、羧基发生化学反应有关。Frisch 等^[16] 用 DSC 研究了采用甲苯二异氰酸酯(TDI)形成的 PU 与 UPR 或 EPR 组成的 SIN, 仅发现介于两个网络玻璃化温度中间的单个 T_g , 认为网络之间存在广泛的链段缠结或互穿作用。根据这个介于两者之间的 T_g 低于各组分散玻璃化转变温度算术平均值的事实, 他们认为在互穿网络中链段的活动能力有所增强。

已经报道^[17~20], 在 PU/EPR SIN 网络间直接引入共价键可得到所谓的接枝互穿网络, 结果显示分子水平上的混合以及优良的力学性能。由于接枝结构的产生, 形成更多的组分间的直接互穿, 从而使接枝 IPN 显示出最大的拉伸强度。Hsieh 等^[12] 在研究 PU/UPR SIN 体系力学性能时指出, 为改善产品性能, 有必要使不饱和聚酯分子的端羧基与 PU 预聚体反应, 以形成化学键合连接的接枝 IPN 结构。

3 PU/VER SIN 体系

当 PU 与通常的乙烯基酯树脂(由 1mol 双酚 A 型环氧树脂与 2mol α -甲基丙烯酸合成 VEO, 再以苯乙烯稀释, 称为 VERH)合成 SIN 时, VEO 上的仲羟基将与形成 PU 的异氰酸酯反应; 换言之, SIN 合成时存在聚醚多元醇、1,4-丁二醇扩链剂(BDO)中的端羟基以及 VEO 中的仲羟基对于异氰酸酯的竞争反应, 导致两网络间存在化学键, 使真正的 IPN 结构难于形成。因此, 我们将 VEO 中的仲羟基以乙酰基封闭, 然后再与苯乙烯混合成 VER(此种乙烯基酯树脂称为 VERA), 使其失去与异氰酸酯的反应活性, 两个网络之间形成化学键的可能性可以忽略, 故 PU/VERA SIN 结构较为理想。在此基础上, 我们通过 DSC^[21]、FTIR^[22] 跟踪

了 PU 与 VERA 或 VERH 形成 SIN 时两个网络的形成速率, 以研究两个网络的聚合反应动力学及其相互影响。其中, PU 网络由三官能度聚氧化丙烯醚多元醇(分子量为 3000)构成软段相, 异氰酸酯采用甲苯二异氰酸酯(TDI, 2,4-/2,6-异构体比例为 80/20), 并以 1,4-丁二醇扩链得到, 硬段含量 44%, 所有物料以机械搅拌方式混合^[21, 22]。

通过 FTIR 研究纯 PU 网络在 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 反应温度范围内形成时 -NCO 基团的消失速率, 发现在较长时间(30min)内符合二级反应规律。纯 VERA 在 80°C 及 100°C 时的共聚反应动力学曲线表明, 在诱导期后不久(约 10% 转化率)直至大约 60% 转化率之间, 转化率-时间几乎呈线性关系, 即共聚速率与单体浓度无关; 当转化率超过 60% 时, 共聚速率明显下降。这一反常的聚合动力学行为可归因于该高粘度体系中存在较强烈的扩散效应, 包括单体的平移扩散及链段重排扩散^[23]。在较低转化率(低于 60%)时, 共聚速率可能主要取决于单体的平移扩散能力, 故共聚速率基本不变; 在高转化率(超过 60%)时, 共聚速率与链段重排扩散相关, 导致共聚速率明显下降。

表 1 和表 2 同时列出形成 PU、VERA 纯网络以及 PU/VERA (50/50)SIN 时的聚合反应参数。从表中数据可见, PU/VERA (50/50)SIN 中 PU 网络的形成反应在 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内仍符合二级反应历程; 然而, 在较高的温度下($90 \sim 110^{\circ}\text{C}$)反应级数下降($n=1.5$)。此外, 虽然 SIN 中 PU 组分的初始形成速率随温度升高而增大, 但与同样温度下纯 PU 网络相比则有较大幅度的下降。由于 VERA 自由基共聚反应存在诱导期, 所以 PU 初期聚合速率下降的部分原因可能是由于 VERA 的稀释作用, 然而, 催化剂二丁基锡二月桂酸酯(DBTDL)中的 Sn^{2+} 有可能与 VEO 中的酯基(-OCO-)起某种络合作用^[24], 导致 PU 逐步聚合反应催化剂有效浓度降低, 故同样使 PU 反应速率下降。随着 PU/VERA SIN 反应体系的温度升高

表 1 聚氨酯(PU)组分聚合反应参数

温度 ℃	纯 PU 网络			PU 在 PU/ VERA (50/ 50)SIN 中		
	初始反应速率 mol°L ⁻¹ °s ⁻¹	反应速率常数 L°mol ⁻¹ °s ⁻¹	-NCO 转化率 30 min	初始反应速率 mol°L ⁻¹ °s ⁻¹	反应速率常数	-NCO 转化率 30 min
60	1. 11× 10 ⁻²	7. 89× 10 ⁻⁴	0. 81	—	—	—
70	1. 51× 10 ⁻²	1. 07× 10 ⁻³	0. 87	2. 30× 10 ⁻³	6. 51× 10 ⁻⁴ _{a)}	0. 79
80	2. 07× 10 ⁻²	1. 47× 10 ⁻³	0. 91	2. 80× 10 ⁻³	7. 92× 10 ⁻⁴ _{a)}	0. 83
90	2. 71× 10 ⁻²	1. 92× 10 ⁻³	0. 94	3. 17× 10 ⁻³	1. 23× 10 ⁻³ _{b)}	0. 92
100	3. 53× 10 ⁻²	2. 50× 10 ⁻³	0. 98	4. 20× 10 ⁻³	1. 63× 10 ⁻³ _{b)}	0. 98
110	—	—	—	5. 09× 10 ⁻³	1. 98× 10 ⁻³ _{b)}	0. 88

a— L°mol⁻¹°s⁻¹; b— L^{1/2}°mol^{1/2}°s⁻¹。

表 2 乙烯基酯树脂(VERA)组分聚合反应参数

温度 ℃	纯 VERA 网络				VERA 在 PU/ VERA (50/ 50)SIN 中			
	诱导期	dα/ dt	转化率(30min)		诱导期	dα/ dt	转化率(30min)	
	min	s ⁻¹	VEO	St	min	s ⁻¹	VEO	St
60	25. 1	3. 55× 10 ⁻⁴	0. 70	0. 71	—	—	—	—
70	—	—	—	—	23. 0	—	~ 0 ^{a)}	~ 0 ^{a)}
80	7. 0	9. 80× 10 ⁻⁴	0. 90	0. 88	10. 8	6. 70× 10 ⁻⁴	0. 62 ^{b)}	0. 56 ^{b)}
90	—	—	—	—	3. 7	1. 05× 10 ⁻³	0. 87	0. 84
100	1. 2	5. 58× 10 ⁻³	0. 95	0. 94	2. 1	1. 99× 10 ⁻³	0. 90	0. 91
110	—	—	—	—	0. 8	9. 93× 10 ⁻³	0. 96	0. 95

dα/ dt—共聚反应转化率~时间曲线上线性区间范围内的共聚速率;

VEO—乙烯基酯骨架分子; St—苯乙烯单体;

α—在 60min 时> 0. 70; b— 在 45min 时> 0. 80。

(90~110℃范围内), VERA 共聚反应诱导期缩短, 速率增快, 给定时间内达到很高的转化率, 如表 2 所示。VERA 网络的快速形成所引起 PU 网络生成时的历程改变(表观反应级数 n) 与 SIN 合成过程中网络间的互穿、大分子链的相互缠结等因素所导致的形态变化有关。从表 2 可见, 在 SIN 体系中的 VERA 共聚反应在较宽的转化率范围内(10%~60%), 其转化率-时间曲线仍接近线性关系。虽然在 SIN 中 VERA 的共聚速率也随温度升高而增大, 但低于同样温度下纯 VERA 网络的共聚速率, 因为 VERA 自由基共聚合反应在诱导期后进行时, 必然受到已经部分形成的 PU 网络导致的扩散阻碍^[25], 故使速率下降。

Chen 等进一步研究了不同组成的 PU/ VERA SIN 形成时两个网络的形成速率。实验

结果表明, PU 网络的聚合反应没有受到很大的影响, 而 VERA 网络在组成比 50/ 50 上下两个区间内聚合速率也基本不变, 这些反常动力学行为与 SIN 形成过程中体系的形态变化有关^[26, 27]。当 VERA 含量较少时, 它形成分散相, PU 则为连续相, 故 VERA 的共聚速率在很大程度上取决于苯乙烯单体向微区的平移扩散速率; 随着 VERA 的含量增加至组分比 50/ 50 附近时, 将形成双相连续的形态, 此时苯乙烯单体容易扩散, 故共聚速率基本不变。由此可见, 在 SIN 形成过程中出现的反常动力学行为, 应与聚合反应过程中所形成的材料形态发展相关联。前已述及的 Lee 等^[7~9, 11]和 Kim^[10]等指出的所谓“笼效应”实际上应是材料的分相形态结构。

前已述及, 形成 PU/VERA SIN 时, 两个

网络间的化学键合作用可以忽略。而由 VERH 构成刚性相时,将发生 VEO 中的仲羟基与异氰酸酯的反应,为此我们通过 FTIR 考察了体系中的氨基化反应以及由上述同样 PU 网络组成的 PU/VERH SIN 的形成动力学。

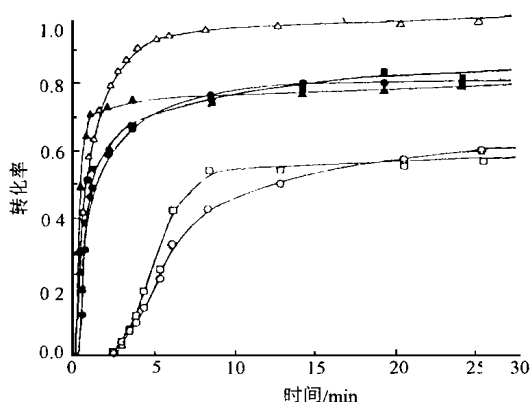


图2 VERH/TDI混合物在不同温度下的转化率曲线

80℃时: △—异氰酸根基团—NCO;
□—VEO双键; ○—苯乙烯单体
100℃时: ▲—异氰酸根基团—NCO;
■—VEO双键; ●—苯乙烯单体

图2列出纯 VERH 以及 VERH/TDI混合物(其中 TDI 的用量相当于 VERH 的羟值,并按 VERH 重量的 0.01%加入 DBTDL 催化剂,以接近于 PU/VERH SIN 的合成条件)在 80℃和 100℃下的氨基化反应及自由基共聚反应的转化率曲线。在 80℃时,当自由基共聚合反应的诱导期结束时,体系的氨基化反应已达到较高的转化率(约 0.80),这说明在 VERH/TDI 混合物中 TDI 很易与 VEO 上的仲羟基反应,生成“不饱和线性 PU 链”(可以将 VEO 看作两端仲羟基的二元醇齐聚物,并且 VEO 带有甲基丙烯酸酯的双键),后者再与苯乙烯单体发生共聚反应,故共聚转化率与纯 VERH 网络相比要低得多。当温度升至 100℃时,自由基共聚反应诱导期缩短,初期氨基化反应及共聚反应加快,共聚反应的转化率有所提高。

在上述研究工作的基础上,我们进一步将微型 RIM 机与 FTIR 仪联接,直接跟踪研究了

PU/VERA SIN 以及 PU/VERH SIN 在 RIM 过程中两个网络的聚合反应动力学以及网络间的化学键效应^[28],此时 PU 网络的异氰酸酯改用液化二苯基甲烷二异氰酸酯(L-MDI),因为 TDI 粘度较 L-MDI 小很多,现有微型 RIM 机单向阀对 TDI 的计量准确性稍差。实验结果表明,对于 PU/VERA SIN 而言,在 VERA 共聚反应转化率—时间曲线上也表现出近似直线关系的区间,然而 PU 网络的形成反应很快偏离二级反应规律,这与交联网络迅速形成导致强烈的硬段氢键化作用和体系的相分离形态有关。由该 PU 与 VERH 构成 RIM SIN 时,氨基化反应及共聚反应均表现出相当高的反应活性,这同样与两网络间的化学键效应有关,并使这些 PU/VERH SIN 的结构更为复杂。

我们在研究 RIM PU/VER SIN 体系的玻璃化转变温度时,发现由 TDI 制备的 PU/VERA SIN 或 PU/VERH SIN 均表现单一的玻璃化转变温度,且随 VER 含量增加而有所增大。这一实验结果表明,此时 PU 网络与 VER 网络有较好的相容性和互穿程度,与陈宁平^[26]、黄学成^[27]及 Frisch^[16]的实验结果相同。然而由 L-MDI 制备的 RIM PU/VERA SIN 则呈现明显的相分离形态。

上述 RIM SIN 的形成结构也通过脉冲 NMR(质子自旋—自旋弛豫时间 T_2)和 SAXS、WAXD 等方法^[29,30]进行了较深入的研究。最后考察了 PU/VERH SIN 的力学性能,发现用机械搅拌混合物料制备的 PU/VERH (50/50) SIN 的拉伸或冲击强度分别比纯 PU 或纯 VER 网络要高得多,可获得兼具刚性与韧性的材料^[31];然而 VERH 与 PU 由 RIM 过程形成 SIN 时,所得材料的脆性极大。两种不同混合方式所制备的 SIN 样品的力学性能的差异起源于网络形成时的速率差异所导致的不同的相分离进程。在 RIM 过程中,VERH 的共聚反应与氨基化反应的速率较接近,使体系无法进行必要的相分离,从而使材料性能恶化。由 VE

RA 与 PU 所构成的 RIM SIN 样品, 刚性相 VERA 对 PU 网络表现出明显的增强作用, RIM 过程的工艺条件如模具温度、后固化等参数对产物拉伸性能均有一定程度的影响^[29, 30]。

4 结束语

采用环氧树脂、不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂等形成的刚性网络与聚氨酯合成的互穿聚合物网络, 可制备增强 RIM 材料。在这些 RIM SIN 形态过程中出现的一些反常动力学行为, 实际上与它们形成过程中两个网络间的互穿以及形态发展直接有关。此外, 在这些 RIM SIN 形成过程中, 网络间的化学键效应不可忽略, 它将对网络的形成速率、IPN 的结构形态和材料的力学性能产生极大影响。

有关这类 SIN 合成过程中的相分离动力学过程并未进行深入研究, 因为理论分析及实验技术手段有局限性^[32~36]。然而, 对于这些 SIN 体系合成时相分离进程的动态研究必然有助于了解最终产物复杂结构的形成。因此, 这方面的研究工作还有待进一步的深入开展。

5 参考文献

- 1 Macosko C W. Fundamentals of Reaction Injection Moulding. Munich, Vienna, New York: Hanser Publisher, 1989
- 2 Sperling L H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York: Plenum Press, 1981
- 3 Pemice R, Frisch K C, Navare R. J Cellular Plast, 1982, March/April; 121 ~ 128
- 4 陈宁平. 华东理工大学硕士学位论文, 1990
- 5 黄学成. 华东理工大学硕士学位论文, 1992
- 6 范连华. 华东理工大学博士学位论文, 1995
- 7 Hsu T J, Lee L J. Polym Eng Sci, 1985, 25(15): 951 ~ 958
- 8 Hsu T J, Lee L J. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 1157 ~ 1176
- 9 Yang Y S, Lee L J. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 1325 ~ 1342
- 10 Lee S S, Kim S C. Polym Eng Sci, 1991, 31(7): 1182 ~ 1188
- 11 Yang Y S, Lee L J. Macromolecules, 1987, 20(7): 1490 ~ 1495
- 12 Hsieh K H, Tsai J S, Chang K W. J Mater Sci, 1991, 26: 5877 ~ 5882
- 13 Wang K J, Hsu T J, Lee L J. Polym Eng Sci, 1989, 29(6): 397 ~ 404
- 14 Hsu T J, Lee L J. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 793 ~ 807

- 15 Kim J H, Kim S C. Polym Eng Sci, 1987, 27(16): 1252 ~ 1257
- 16 Frisch H L, Frisch K C, Klempner D. Polym Eng Sci, 1974, 14(9): 646 ~ 650
- 17 Cassidy E F, Xiao H X, Frisch K C, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1984, 22: 1839 ~ 1850
- 18 Frisch K C, Klempner D, Xiao H X. J Elastomers Plastics, 1985, 17: 24 ~ 42
- 19 Hsieh K H, Han J L. J Polym Sci, B: Polym Physics, 1990, 28: 623 ~ 630
- 20 Hsieh K H, Han J L. J Polym Sci, B: Polym Physics, 1990, 28: 783 ~ 794
- 21 Fan L H, Hu C P, Ying S K. Polymer, 1996, 37: 975 ~ 981
- 22 Fan L H, Hu C P, Zhang Z P, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1417 ~ 1426
- 23 North A M. The Kinetics of Free Radical Polymerization, Chapter 6, Pergamon Press, 1966
- 24 Hu C P, Wright P V. Br Polymer J, 1989, 21: 421 ~ 427
- 25 Fang B, Hu C P, Ying S K. Eur Polymer J, 1993, 29(6): 799 ~ 803
- 26 Chen N P, Chen Y L, Wang D N, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 16: 2075 ~ 2080
- 27 黄学成, 胡春圃, 陈永林, 王得宁, 应圣康. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(3): 14 ~ 19
- 28 Fan L H, Hu C P, Pan Z Q, et al. Polymerization of Polyurethane and Vinyl Ester Resin Interpenetrating Polymer Networks during Reaction Injection Moulding Process. Polymer, in press
- 29 范连华, 胡春圃, 应圣康. 功能高分子学报, 1996, 9(4): 481 ~ 488
- 30 范连华, 胡春圃, 应圣康. 合成橡胶工业, 1997, 20(1): 51
- 31 范连华, 胡春圃, 应圣康. 弹性体, 1995, 5(2): 13 ~ 18
- 32 Lipatov Yu S. Pure & Appl Chem, 1985, 57(11): 1691 ~ 1700
- 33 Binder K, Frisch H L. J Chem Phys, 1984, 81(4): 2126 ~ 2136
- 34 Snyder H L. J Chem Phys, 1983, 79(11): 5588 ~ 5594
- 35 Michaud P, Camberlin Y, Mai C. Polym Eng Sci, 1988, 28(12): 775 ~ 784
- 36 Ryan A J, Willkomm W R, Bergstrom T B, et al. Macromolecules, 1991, 24: 2883 ~ 2889

(下转第 143 页)

- 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