

环氧/粘土纳米复合材料的形成机理与性能

吕建坤¹, 柯毓才², 漆宗能^{*2}, 益小苏³

(1. 浙江大学高分子与复合材料研究室, 杭州 310027;

2. 中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室, 北京 100080;

3. 北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘要:粘土/聚合物纳米复合材料由于具有优良的物理力学性能和特殊功能而倍受关注。实验证明, 粘土也很容易被环氧树脂插层, 并在固化过程中剥离, 得到纳米复合材料。本文重点综述了粘土/环氧纳米复合材料的形成机理, 结构形态和力学性能, 并对该类材料的应用前景进行了展望。

关键词:环氧树脂; 有机土; 纳米复合材料

纳米复合材料是指分散相至少有一维尺寸小于 10^2nm 量级的复合材料^[1]。由于分散相具有极大的比表面积和与基体间更好的界面结合, 纳米复合材料通常比同组成的常规复合材料力学性能更好, 此外纳米复合材料还可具有一些特殊功能, 因此纳米复合正成为开发新型材料和对已有材料进行改性的重要手段^[2~3]。

聚合物插层层状硅酸盐(PLS)是继 Sol-Gel 法之后的又一种制备无机-有机纳米复合材料的新方法。利用这一方法已成功制备出尼龙/蒙脱土纳米复合材料^[4~13], 该类材料尽管粘土含量很低($\sim 5\text{Wt}\%$), 却具有比纯尼龙高得多的强度、刚度和热变形温度, 还有突出的小分子阻隔能力, 大大改进了尼龙的性能。其它聚合物与粘土复合的研究也取得了很大进展^[14~17]。

随着 PLS 法在热塑性塑料中不断取得成功, 用此方法制备粘土/热固性树脂复合材料的研究近年来也受到重视。环氧树脂具有较好的力学性能, 介电性能和突出的粘接能力, 作为复合材料基体、涂料、电绝缘材料、胶粘剂等得到广泛应用, 在热固性树脂中处于主导地位。将厚仅 0.96nm 、宽厚比为 $100\sim 1000$ 的硅酸盐薄片均匀分散于环氧树脂中, 可望使环氧树脂的力学性能、热性能及耐湿热性能得到进一步提高, 还可能得到一些新的性能, 从而拓宽环氧树脂的应用领域, 因此粘土/环氧纳米复合的研究具有很大的实际意义。

1 粘土的结构及其有机化处理

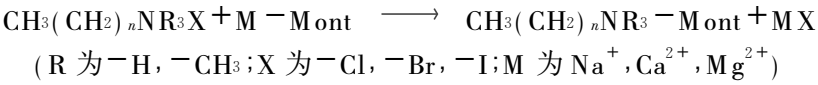
用于制备纳米复合材料的粘土主要是蒙脱土(Montmorillonite)。蒙脱土是膨润土的有效成份, 其理论结构式为 $(1/2\text{Ca}, \text{Na})_x(\text{Al}_{2-x}, \text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 晶体结构中的晶胞由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体构成, 属 $2:1$ 型层状硅酸盐, 四面体和八面体之间共用氧原子形成厚 0.96nm , 宽厚比约 $100\sim 1000$ 高度有序的准二维晶片。由于单位晶胞的表面积为 $2 \times 0.515 \times 0.89\text{nm}$, 晶胞重为 $(700\sim 800)\text{g/mol}$, 其比表面积非常大, 高达 $(700\sim 800)\text{m}^2/\text{g}$, 因此多个这样的

作者简介:柯毓才(1939—), 男, 广东揭阳县人, 1964年毕业于中国科技大学高分子系高分子物理专业, 同年分配到中国科学院化学所从事研究工作。现任化学所研究员。81~83年和95~96年先后作为访问学者在德国 Stuttgart 大学和香港城市大学工作过。主要研究高聚物及其复合材料的增韧改性、物理老化及渗透扩散等;

* 通讯联系人。

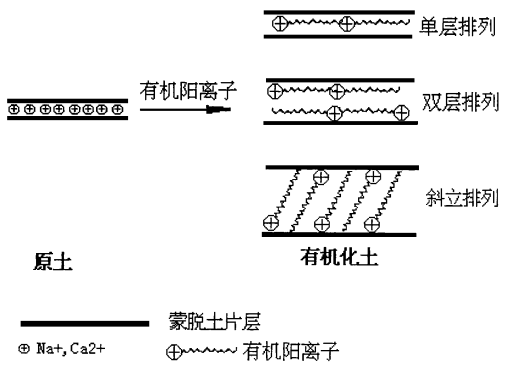
晶片自发层叠堆积,形成了蒙脱土颗粒。由于部分晶胞中铝氧八面体内的三价铝被二价镁同晶置换,晶片带负电性,因此在片层表面吸附了阳离子补偿过剩的负电荷以保持电中性。粘土中所吸附的阳离子主要有 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,这些阳离子易被其它有机或无机阳离子交换。粘土内含可交换阳离子的量叫做阳离子交换容量(CED),单位是 $\text{mmol}/100\text{g}$ 土,即每 100g 粘土中含阳离子的毫克分子数,蒙脱土的阳离子交换容量为 $(80\sim 120)\text{mmol}/100\text{g}$ 土^[18]。

若用有机阳离子交换蒙脱土层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等离子,就得到有机化的蒙脱土,简称有机土,该过程叫粘土的有机化。使用最多的有机处理剂是带烷基链的有机铵盐如十八烷基三甲基季铵盐,有机化过程的反应式为:



粘土经有机化处理后,层间距增大,XRD 分析表明面间距 d_{001} 由原土的 0.126nm 增至 2.0nm 左右。同时由于片层表面被有机离子上的烷基长链覆盖,粘土由原来的亲水性变为亲油性,因此有机化粘土与很多有机溶剂及高分子有良好的亲和性。

根据粘土的离子交换容量、所使用的有机化剂及有机化处理方法不同,有机阳离子在粘土层间会采取不同的排布方式,主要有三种:单层排列、双层排列和斜立排列(monolayer, bilayer and paraffin-like)。粘土的有机化过程及有机土结构如图 1 所示^[18]。



2 聚合物/粘土复合材料的类型

粘土与聚合物复合后,根据粘土分散相的尺度和分散状态的不同,可得到三种类型的复合材料^[19],如图 2 示。a 为常规复合材料(Conventional Composite),在这种材料中,粘土仍保持原有状态,以简单的颗粒形式分散于聚合物基体中,在这类聚合物/粘土复合材料中分散相尺度为微米级,性能与其它颗粒填充复合材料相近;b 为插层复合材料(Intercalated Composite),即聚合物分子插入到粘土的层间,使层间距增大,但粘土仍保持原有叠层结构。这种复合材料中粘土的含量通常高达 50%,主要表现出无机材料的性能特征。c 为剥离复合材料(Exfoliated Composite),在该类复合材料中,粘土片层完全剥离,原有的叠层结构被彻底破坏,得到的 0.96nm 厚的硅酸盐片层无规而均匀地分散于聚合物基体中,由于分散相具有极大的比表面积,这种复合材料具有比常规复合材料优异得多的物理力学性能。

图 1 蒙脱土的有机化及有机土的结构示意图

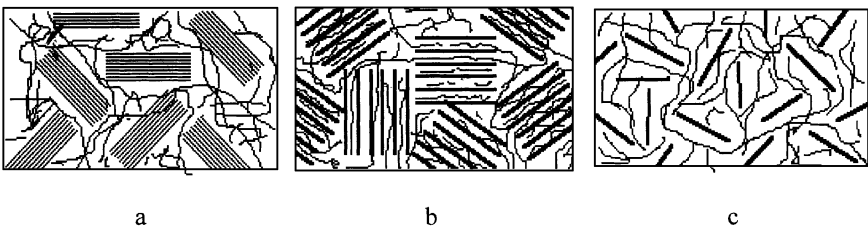


图 2 聚合物/粘土复合材料的结构示意图

使粘土剥离并均匀分散于环氧树脂基体中,得到性能优良的环氧/粘土纳米复合材料,正是研究环氧/粘土复合希望达到的目标。

3 环氧/粘土纳米复合材料的制备

制备高性能环氧/粘土纳米复合材料的关键是使粘土剥离成独立的片并均匀分散于环氧树脂基体中。

3.1 环氧对粘土的插层

环氧是热固性树脂,其复合材料的成型是一静态过程,在成型过程中无法象热塑性树脂那样通过引入剪切力来促进混合和分散,所以粘土在环氧树脂中达到均匀分散相对比较困难,因而固化前粘土与低分子环氧树脂的充分混合也就显得尤为重要。粘土和环氧树脂的混合可采用两种方法进行,一是将粘土与环氧直接混合,二是选择适当的溶剂,使粘土和环氧同时溶于该溶剂中,从而实现均匀混合。

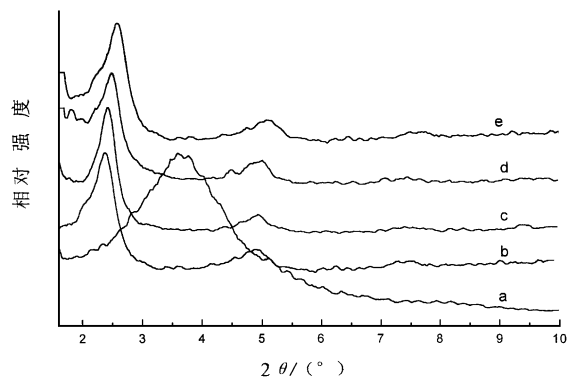


图 3 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 与环氧树脂混合时层间距的变化

(a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 土, (b) $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 下直接混合 20min 得到的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}/\text{EP}$ 混合物, (c) $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 下直接混合 1h 得到的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}/\text{EP}$ 混合物, (d) 溶液法混合得到的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}/\text{EP}$ 混合物, (e) 经 2 个月存放后的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}/\text{EP}$ 混合物

研究表明^[20],环氧树脂与有机土相容性好,采用直接混合和溶液混合法,都能得到表观均匀、稳定的半透明混合物,XRD 分析证明环氧分子已插入到粘土层间。图 3 是 10 份的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 有机土与环氧树脂经不同时间直接混合或溶液法混合后产物的 XRD 图,混合后粘土的面间距由 $d_{001}=2.4\text{nm}$ 增大至 $d_{001}=3.7\text{nm}$,表示环氧已插入到粘土层间。分析图 3 的结果可得出以下结论:首先,环氧分子很容易插入到粘土层间,实际上,在 $(70\sim 80)^\circ\text{C}$ 下搅拌混合 20min 即可实现插层;其次,在实验所采用的温度条件下,该粘土层间可容纳的环氧有一饱和值,达到该值后,继续延长混合时间至 60min 或使用能保证充分混合的溶剂法并不能使层间距进一步增大;另外,环氧在粘土层间相当稳定,经 2 个月的存放后层间距未变,表示环氧未从粘土层间析出。

Lan 等^[19]研究了一系列有机土在环氧中的插层情况,发现粘土经环氧插层后所能达到的层间距与粘土上有机阳离子的链长有关,与有机土的原层间距无关。表 1 列出了这些有机土的原有层间距和被环氧插层后的层间距。显然,随着有机铵离子上烷基链长的增大,有机土原有及其经环氧插层后的层间距均增大。带 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-$ 链的四种不同铵处理的有机土,尽管其初始层间距不同,环氧插层后的层间距却基本相同。

前面已提到,有机阳离子在粘土层间会取不同的排布方式,从而有不同的层间距。与环氧混合后,由于环氧分子与有机胺亲和性好,可以推测,有机阳离子上的烷基链必然尽可能地伸展,以实现与环氧间最大程度的接近,即有机阳离子取向将与片层垂直,由此推算,经环氧插层后的层间距应等于有机铵离子的长度,即 $d_{001}=n\times 0.127+d_A+d_M$, (这里, n 为烷基链上 $-\text{CH}_2-$ 的数目, 0.127nm

表 1 不同有机土的初始层间距和经环氧插层后的层间距

有机阳离子	初始层间距/nm	环氧插层后层间距/nm	计算层间距/nm
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$	1.35	1.65	1.96
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3^+$	1.38	2.72	2.47
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3^+$	1.38	3.00	2.72
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+$	1.56	3.19	2.98
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_3^+$	1.76	3.41	3.49
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+$	1.80	3.67	3.74
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	1.81	3.62	3.74
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$	1.87	3.67	3.74
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	2.21	3.69	3.74

是碳链伸直时一个 $-\text{CH}_2-$ 贡献的长度， d_A 是原土面间距 d_{001} ，对钠蒙脱土 $d_{001}=1.26\text{nm}$ ， d_M 是 $-\text{CH}_3$ 的 Van der Waals 直径，等于 0.3nm ），不同有机铵的烷基链长计算结果列于表 1 中，可见与插层后实际得到的层间距非常一致，证实烷基链取向垂直于片层的推测正确，由此得出粘土/环氧插层混合物的结构示意图，如图 4。

3.2 粘土在环氧固化过程中的剥离^[20~26]

在环氧/粘土插层混合物中加入固化剂，固化后得到环氧/粘土复合材料。若固化过程中粘土剥离成纳米厚度的片层并均匀分散于环氧基体中，则得到剥离型纳米复合材料。

对于粘土在环氧中的剥离行为，Giannelis^[21]，Lan^[22~25]和作者^[20]等都进行了研究，得到了不尽相同的结果。

Giannelis 等使用 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{Mont}$ 有机土与环氧树脂混合，然后加入固化剂进行固化并分析固化后粘土的剥离情况。他们发现使用酸酐(甲基纳狄克酸酐) 或叔胺(二甲基苄胺) 固化剂时，固化后粘土发生剥离，但使用反应型胺类固化剂(4, 4'-二胺基二苯甲烷) 时粘土不能剥离，并推测有两个可能的原因，一是胺两端的活性基团与粘土片层表面发生作用，在片层之间搭桥，阻止了粘土片层的进一步剥开，二是胺的极性太强，致使剥离的片层又团聚在一起。Giannelis 等对粘土与环氧的复合未做进一步研究。

Lan 等^[19]研究发现，粘土的剥离与有机阳离子的官能度有关， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+-\text{Mont}$ 两种粘土，尽管其阳离子链长相等，被环氧插层后的层间距也相等，使用间苯二胺进行固化时，前者能够剥离，后者却不能剥离。他们认为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+-\text{Mont}$ 两种有机土剥离能力的差异，是由于前者的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+$ 是 Bronsted 酸，对环氧的胺固化有催化作用，使层间环氧的固化速度提高，致使粘土在固化过程中剥离，后一种土上的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 没有酸性，不具备催化能力，故有机土 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+-\text{Mont}$ 不能剥离。Lan 还认为，固化温度对剥离也起关键性作用，对于 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ /环氧-间苯二胺体系，在低温 70°C 慢速固化或高温 140°C 快速固化均不能使粘土剥离，只有在 $(100\sim125)^\circ\text{C}$ 下中速固化才能较好的剥离。

作者^[20]对 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+-\text{Mont}$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 两种粘土在环氧树脂中

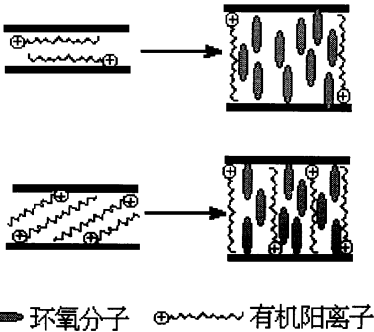


图 4 环氧/粘土插层混合物的结构示意图

的剥离也进行了研究。使用 4, 4'-二氨基二苯甲烷(DDM)作固化剂时,作者发现有机土 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+-\text{Mont}$ 不能剥离,其固化产物的 XRD 如图 5 所示,而在相同固化条件下 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 则很容易剥离,这与 Lan 的结果一致,但与之不同的是,剥离的实现与固化温度无关,实际上,在 $(80\sim 160)^\circ\text{C}$ 的温度范围内固化时粘土 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 均能够完全剥离,所得固化产物的 XRD 分析结果如图 6 所示,显然,各温度下固化产物 XRD 图差别不大,衍射峰均消失。

作者^[20]还对粘土的剥离过程进行了研究。图 7 是环氧/ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}-\text{DDM}$ 体系

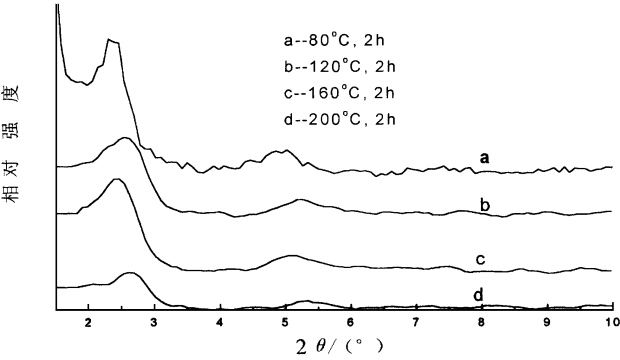


图 5 不同温度下固化得到的环氧/ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+-\text{Mont}$ 复合材料的 XRD 图

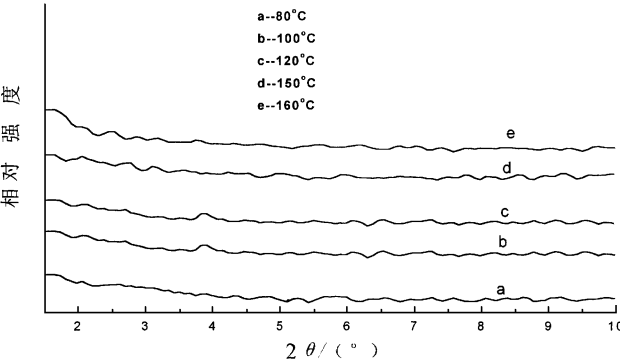


图 6 不同温度下固化得到的环氧/ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 复合材料的 XRD 图

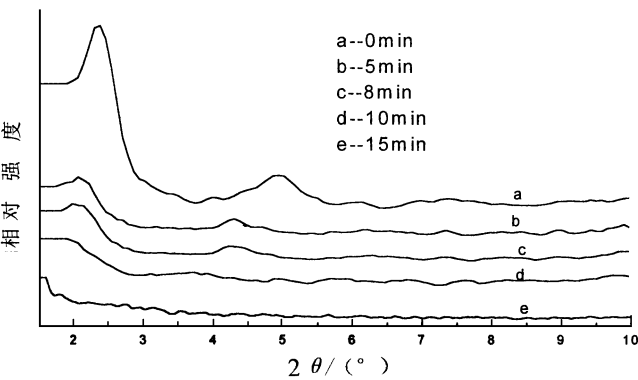


图 7 环氧/ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}-\text{DDM}$ 体系在 100°C 固化的 XRD 图

在 100℃ 经不同时间固化后的 XRD, 可看出随着固化时间的延长, 固化产物的衍射峰强度减小, 位置向小角度即大面间距方向移动, 说明粘土的剥离是随着环氧的固化而逐步进行的。完全剥离的时间与环氧的凝胶时间相对应, 如表 2 示, 说明无论在何温度下固化, 当固化程度达到凝胶时, 粘土 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 就可完全剥离。因此作者认为, 该粘土在固化过程中可达到的剥离程度不决定于固化温度, 而是决定于固化程度。

总之, 有机土能否在环氧固化过程中剥离得到纳米复合材料, 与有机土本身的性质、固化剂类型、固化条件等因素有关, 剥离发生的机制还需要进一步的研究。

4 环氧/粘土纳米复合材料的结构

XRD 分析已表明有机土在环氧中剥离, 层间距超过 8.0nm。对环氧/粘土复合材料进行 TEM 分析, 结果直观地证明粘土在环氧中剥离并分散形成了剥离型纳米复合材料。图 8 是含 5(wt) % 粘土的环氧/粘土复合材料的 TEM 图^[28], 可看出, 粘土以约 0.96nm 厚的片状分散于环氧树脂基体中, 层间距达 (8.0~12.0) nm, 尽管片层原有的平行结构并未完全破坏, 但在环氧中分布均匀, 没有相分离。



图 8 5(wt) % 粘土/环氧复合材料的 TEM 图

5 环氧/粘土纳米复合材料的性能

对环氧/粘土纳米复合材料性能的研究目前还主要限于力学性能和热性能。研究结果表明少量粘土的加入使材料的这些性能得到不同程度的提高, 但效果一般不如粘土改性热塑性塑料时那么突出。

作者测试了环氧/粘土剥离型纳米复合材料的弯曲强度、模量、抗冲击强度, 结果分别见图 9~10^[26]。从图 9 可见, 复合材料的模量随粘土含量的增加呈线性提高, 强度随粘土含量增加首先略有提高, 继而减小, 在含量为 2(wt) % 时有最大值, 强度提高约 10%, 含量超过 3.5% 后强度开

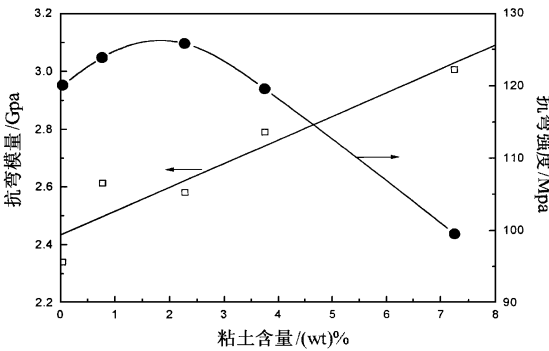


图 9 环氧/粘土纳米复合材料的弯曲强度和模量与粘土含量的关系

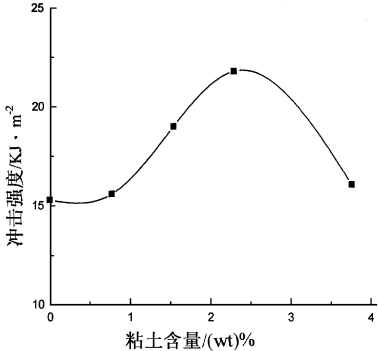


图 10 环氧/粘土纳米复合材料冲击强度与粘土含量的关系

始低于纯树脂。冲击强度与粘土含量的关系如图 10, 粘土含量较低时有所提高, 在土含量为(2~3) (wt) %时有最大值, 比未改性环氧树脂提高约 50%。对环氧/粘土复合材料的动态力学分析 (DMA) 结果见图 11, 该结果也表明复合材料的模量提高, 但粘土的加入使材料玻璃化转变温度降低, 损耗性能基本未变。

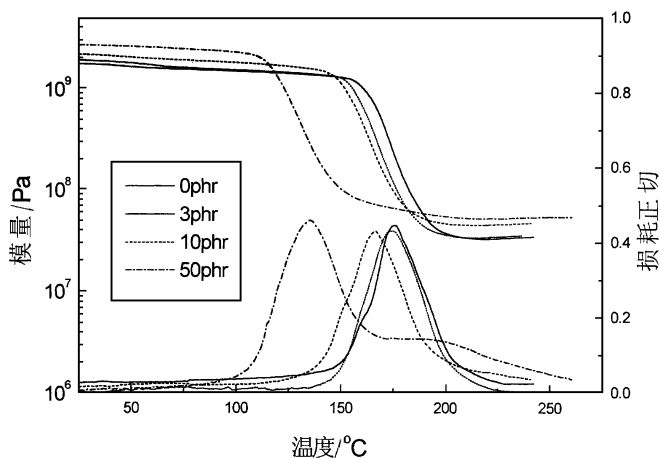


图 11 环氧/粘土纳米复合材料的力学分析曲线

Lan 的研究也表明, 玻璃态的环氧/粘土复合材料, 其力学性能与纯环氧树脂相比提高幅度不大。他们^[27]对处于高弹态的粘土/环氧复合材料的力学性能进行了研究, 发现加入 15wt % 的粘土后, 材料的拉伸强度和模量提高 10~20 倍, 断裂延伸率不降低, 证明聚合物/粘土纳米复合技术对制备高性能弹性材料有较大潜力。

作者对环氧/粘土纳米复合材料的热膨胀系数、热畸变温度 (HDT) 进行了测试, 结果见图 12 和图 13^[28], 显然, 加入粘土后材料的热膨胀系数降低, 尺寸稳定性更好, 热变形温度 HDT 提高。

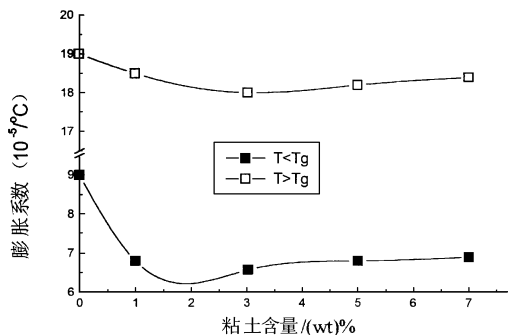


图 12 环氧/粘土纳米复合材料的热膨胀系数与粘土含量的关系

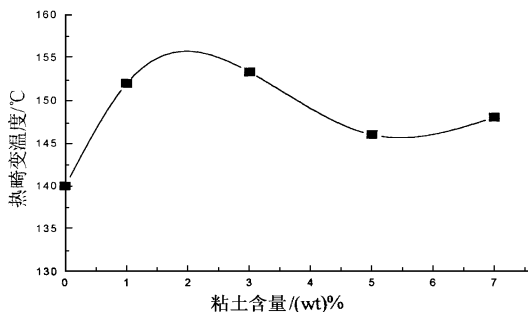


图 13 环氧/粘土复合材料的 HDT 与粘土含量的关系

6 应用前景展望

环氧树脂与粘土经简单混合就能得到稳定均匀的粘土/环氧插层混合物, 因粘土含量较低, 该混合物仍具有相当好的流动性和浸润性, 粘度仅比纯环氧树脂稍有提高^[26], 可以方便地进行涂敷或成膜, 因此可用于涂料、胶粘剂或复合材料基体中。粘土的剥离与固化温度无关, 对于可剥离粘

土,在常用温度下固化即可得到剥离型纳米复合材料,因此制备环氧/粘土纳米复合材料并不需要特殊的工艺。另外,由于粘土以厚度仅 0.96nm 的片状分散于环氧中,比表面积极大,很低的粘土含量就能达到改性效果,因此粘土的加入不会明显改变环氧的重量。这些特点表明环氧/粘土纳米复合材料便于推广应用。

实验结果表明,粘土在环氧中剥离得到纳米复合材料,其力学性能和热性能均有不同程度的提高,通过对粘土含量、界面作用、分散状态的优化,有可能使材料的力学性能得到更大幅度的提高,得到性能更好的结构材料。粘土与橡胶复合可得到高性能弹性材料。将粘土分散于环氧中制成涂料,在韧性、对水的阻隔性上都会有所改善,粘土的片状结构还有可能使涂层的光学性能发生变化,从而得到新型涂料。

环氧/粘土纳米复合材料的研究才刚开始不久,还有很多问题需进一步弄清楚,但初步结果已表明,这类材料有一定的应用前景,值得研究开发。

参考文献:

- [1] Calvert P. *Nature*, 1996, 383(6598) : 300.
- [2] Giannelis E P. *Adv Mater*, 1996, 1: 29~35.
- [3] Giannelis E P. *JOM*, 1992, 44, 28.
- [4] Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y. *J Mater Res*, 1993, 18(5) : 1174~1178.
- [5] *ibid*, 1993, 8(5) : 1179~1184.
- [6] *ibid*, 1993, 8(5) : 1185~1189.
- [7] 乔放,李强,漆宗能,王佛松. *高分子通报*, 1997, 3: 135~143.
- [8] 赵竹第,李强,欧玉春,漆宗能,王佛松. *高分子学报*, 1997, 5: 519~523.
- [9] 刘立敏,乔放,朱晓光,漆宗能. *高分子学报*, 1998, 3: 304~310.
- [10] 李强,赵竹第,欧玉春,漆宗能. *高分子学报*, 1997, 2: 188~193.
- [11] 漆宗能等. *中国专利*, CN 1138593A.
- [12] 漆宗能等. *中国专利*, CN 1163288A.
- [13] 漆宗能等. *中国专利*, 申请号 97104055.9.
- [14] 漆宗能等. *中国专利*, 申请号 97104194.6.
- [15] 王胜杰,李强,漆宗能,谢择民,王金亭. *高分子学报*, 1998, 2: 149.
- [16] 王胜杰,李强,王新宇,漆宗能. *高分子学报*, 1998, 2: 129.
- [17] Wang S, Long C, Wang X, et al. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 1557~1561.
- [18] 陈济美. *地质实验室*, 1991, 2: 185~188.
- [19] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1995, 7: 2144~2150.
- [20] 吕建坤,柯毓才,漆宗能,益小苏. *高分子学报*, 2000, 1: 85~89.
- [21] Messersmith P B, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1994, 6: 1719~1725.
- [22] Lan T, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1994, 6: 2216~2219.
- [23] Wang M S, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1994, 6: 468~474.
- [24] Lan T, et al. *J Phys Chem Solid*, 1996, 6: 1005~1010.
- [25] Lan T, et al. *Chem Mater*, 1994, 6: 2216~2219.
- [26] 吕建坤,柯毓才,漆宗能,益小苏. *待发表*.
- [27] Lan T. *Proc. ACS Div Polym Mater Sci Eng (PMSE)*, 1994, 71: 527~528.
- [28] 柯毓才,周砚珠,吕建坤,赵坚,漆宗能. *待发表*.

Formation Mechanism and Properties of Epoxy/Clay Nanocomposites

LU Jian-kun¹, KE Yu-cai², QI Zong-neng², YI Xiao-su³

(¹. *Institute of Polymer and Composite, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*

². *State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

³. *Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautic Materials, Beijing 100095, China)*

Abstract: Owing to the high performance properties and special functional properties, polymer/clay nanocomposites become of greater general interest. From experiments it has evidenced that organoclays are easily intercalated by epoxy resins, and exfoliated during the curing process to form nanocomposites. In this paper, the research achievement of formation mechanism, mechanical properties and morphology as well as the applications of epoxy/nanocomposites were reviewed.

Key words: Epoxy resin; Organoclay; Nanocomposite

(上接第 17 页)

[49] Liu M, Cheng R, Wu C. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1997, 35: 2421~2427.

[50] Liu M, Cheng R, Qian R. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1995, 33: 1731~1735.

[51] Cheng R. *Macromol Symp*, 1997, 124: 27~33.

[52] Pan Y, Cheng R. *Chin J Polym Sci*, in press.

[53] Elisa H G, Hanspeter Lys. *Makromol Chem*, 1966, 96: 64~82.

[54] Solc K, Elisa H G. *J Polym Sci*, 1973, 11: 137~148.

[55] Wolff C, Siberberg A, Priel Z, et al. *Polymer*, 1979, 20: 281~287.

[56] Haney M. *American Laboratory*, 1985, March.

The Concentration-dependence of Viscosity of Dilute Polymer Solution

PAN Yan, CHENG Rong-shi

(*Institute of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

Abstract: The physical origin of concentration-dependence of viscosity of dilute polymer solution was reviewed. The shortcoming of conventional theories was analyzed, then the advantage of cluster theory proposed recently was introduced.

Key words: Viscosity; Concentration; Cluster; Interaction