

聚合物基纳米复合材料性能及理论研究

黄明福, 于九皋^{*}, 林 通
(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要: 对近些年来国内外聚合物/MMT 纳米复合材料 (polymer montmorillonite nanocomposites, PMN) 的研究进行了归纳总结, 详细讨论了该类材料结晶、流变和力学性能, 阐述了合成过程中的热力学、动力学理论和平均场理论, 最后对该类材料的制备方法提出展望。

关键词: 纳米复合材料; 聚合物; 蒙脱土; 插层

引 言

由于纳米粒子自身的小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应以及粒子之间的协同效应等, 致使纳米复合材料成为近年来学者们研究的热点。聚合物/MMT 纳米复合材料 (polymer montmorillonite nanocomposites, PMN) 是以聚合物为基体, 蒙脱土以纳米尺度 ($\leq 100\text{nm}$) 分散于聚合物基体中的新型高分子复合材料。和传统材料相比, PMN 具有优异的理化性能: 高强度、高模量、高耐热性、结晶行为和阻燃性能^[1~5], 由此引起科学界的广泛关注。本文对近年来国内外 PMN 的最新研究进行了综述, 并提出展望, 旨在为同行们提供一些参考。

1 PMN 性能

1.1 结晶行为

对于结晶性高聚物, 其结晶过程直接影响 PMN 物理性能和加工性能。为生产一定结晶度的 PMN 制品, 开发新材料及进一步探索无机与有机分子之间的相互作用基理。MMT 对 PMN 结晶温度, 结晶速率、结晶时间等参数的影响及其在结晶过程的作用成了近年来学者们研究的热点, 下面就典型的结晶高聚物聚丙烯 (PP)、尼龙 6 (PA6) 举例详细说明。

漆宗能等^[6]用 DSC 法对 PP/MMT 纳米复合材料的结晶行为进行了研究, 发现 MMT 的加入使 DSC 曲线中 PP 放热峰位置前移, 放热峰的峰宽明显变窄; 随 MMT 的加入, PP/MMT 纳米复合材料的平衡熔点提高, MMT 在 PP 的结晶过程中起异相成核作用, 缩短结晶时间, 提高结晶速率。PMN 的相对结晶度下降, 过冷度上升, 在通常情况下, 聚合物的相对结晶度会随过冷度的升高而升高。由此可见, MMT 一方面与 PP 分子间存在着相互作用, 限制了聚合物分子链的运动, 使参与结晶的分子链减少, 导致结晶度降低; 另一方面 MMT 作为成核剂作用可以提高结晶度。徐卫兵等^[7]对此体系研究发现, MMT 加入后, PP 结晶温度明显提高。作者认为, 这是 MMT 与 PP 界面相互作用较强, PP 链段容易吸附成核, 致使 PP 冷却时在较高的温度下发生结晶现象; 同时 MMT 的加入提高了 PP/MMT 纳米复合材料的熔点, 说明 MMT 有助于结晶。何平笙等^[8]用 DSC 研究 PP/MMT 纳米复合材料非等温结晶过程得出, 在冷却速率一定的情况下, PP/MMT 纳米复合材料的结晶比纯的 PP 快, 用 Kissinger 法计算 PP/MMT 纳米复合材料和纯 PP 活化能分别为 155.7kJ/mol 和 189.4kJ/mol 。作者还对聚丙烯/聚丙烯接枝马来酸酐/有机蒙脱土 (PP/PP-g-MAH/Org-MMT) 纳米复合材料的非等温结晶动力学进行了研究, Org-MMT 和 PP-g-MAH 均能加速 PP 的非等温结晶过程,

基金项目: 高校博士点专项科研基金资助项目 (200200556018);

作者简介: 黄明福 (1974-) 男, 博士研究生, 主要从事高分子纳米复合材料研究。E-mail: mfhuang@21.cn.com;

^{*} 通讯联系人。

用 Kissinger 法计算得出,PP/MMT 纳米复合材料的活化能比纯的 PP 高,PP/PP-g-MAH/Org-MMT 和纯 PP 结晶活化能接近,在冷却速率一定的情况的下,也是复合材料的结晶较快^[9]。其他学者的研究也证明了加入少量 MMT 有助于提高 PP 的结晶度^[10]。

李强等^[11]用季铵盐处理过的 MMT 和未作处理的 MMT 两种填充体系制备 PA6/MMT 纳米复合材料以 10℃/min 速度降温 DSC 曲线表明:PA6/未处理 MMT 的结晶温度高于 PA6/处理 MMT 体系,结晶峰宽度窄于 PA6/处理 MMT 体系,这是因为 MMT 一方面异相成核提高结晶温度,另一方面又使 PA6 分子链的运动受限,所以处理后的 MMT 与分子链存在很强的界面偶联作用,使分子链结晶受到更大限制,阻碍了晶体的生长。刘立敏等^[12]采用 X 射线衍射发现,MMT 能促进 PA6 γ 晶型的生成,而且随 MMT 含量的增加, γ 相晶型的结晶衍射峰渐强,MMT 在 PA6 结晶中起异相成核作用;降温的 DSC (10℃/min) 曲线表明:MMT 使 PA6 的结晶温度提高,结晶峰的宽度变窄,结晶速率提高,但对结晶度影响不大。用 Avrami 方程和 Hoffman 方程处理等温结晶所得的结果一致,PA6 的结晶活化能随 MMT 含量的增加而增加,但增加到一定程度后,活化能又缓慢下降,这是因为在 MMT 含量低时,结晶生长占主导地位,MMT 与 PA6 之间的作用阻碍结晶生长所需的链段运动,所以结晶活化能随 MMT 含量增加而升高;当 MMT 含量大到一定程度后,成核机制占主导地位,MMT 含量继续增加,结晶活化能就会下降。

对其它聚合物/MMT 的研究也有报道:聚酯醚/MMT 复合材料体系中 MMT 对结晶速率有双重影响:即成核和阻碍分子链运动的两个效应,既表现在对结晶温度有依赖性,也表现在 MMT 含量对结晶速率的影响^[13]。张国耀等^[14]对 PET/MMT 进行研究得出了等温结晶的参数,并指出 PET/MMT 的结晶速率是 PET 的 4~5 倍。在 PET/MMT 体系中加入了一定量的聚乙二醇醚(PEG),有效地增强了链段的柔顺性,导致其结晶能力高于 PET/MMT^[15]。通过等温结晶的实验证明 PEG 的加入并不影响 MMT 的成核作用,而且通过改善聚合物分子链段的柔顺性,使 PET/PEG/MMT 在低温的结晶能力增强。

综上所述,MMT 在 PMN 合成过程中有阻碍聚合物分子链段运动和异相成核两种作用机制。这样,控制适当的 MMT 含量,就可获得相应的结晶度的 PMN 制件,在提高材料强度的同时,并不影响材料的其它性能,也为材料加工性能的改善有一定的帮助作用。

1.2 流变性能

PMN 流变行为测试是评价纳米粒子在聚合物基体中分散状态的有效手段。通过测试,能获得材料中分散相形状、大小、浓度及其分布等微观方面的信息,从而建立起微观结构与流变行为之间的关系,对材料加工有一定指导意义,也可弥补 WAXD 等设备对材料衍射峰分辨率低以及其它的不足。

Choi 等^[16]对 PEO/MMT 纳米复合材料流变行为研究指出:在同一剪切速率下,材料中 MMT 含量越高,粘度也越大;在稳态测试中,PMN 在低剪切速率区的粘度与纯聚合物相比明显提高,在低剪切速率区纯聚合物出现牛顿性平台,而 PMN 却表现切力变稀行为。在高剪切速率区 PMN 和纯聚合物粘度基本相当,均表现快速剪切变稀行为。在小振幅振荡剪切实验中发现该 PMN 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 MMT 含量增加而增加,这种 PMN 剪切变稀行为是由于 MMT 片层剪切取向和插层聚合物分子链线团沿流动方向排列导致构象改变的结果。同时他们运用 Carreau 模型把实验结果进行了模拟得如下公式:

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\dot{\gamma} \tau_0)^2]^{(1-n)/2}}$$

从公式中剪切粘度、零剪切粘度、剪切速率之间的关系可以进一步证实 PMN 剪切变稀行为是 MMT 片层易于剪切所致^[17~19]。

Solomon 等^[20]运用流动反向测试、小振幅剪切、稳态剪切手段研究 PP/MMT 纳米复合材料线性和非线性流变特性,推出该材料的微观结构。在小振幅振荡剪切测试中发现储能模量明显高于纯 PP。稳态剪切测试中瞬态应力随施加应变发生明显变化。在流动反向实验中出现应力过火行为对两次方向相反剪切流动的静置时间敏感,这说明即使在静态下材料微观结构也在发生变化,这与 Galgali 等^[21]研究结果一致,并且应力过火的无量刚值随 MMT 线性增加。

PMN 属于典型的聚合物受限体系,对其流变行为研究有助于对聚合物受限体系流变行为的理解及其加工工艺的改善,同时也有助于阐明和 PMN 流变行为相似的嵌段共聚物和液晶聚合物的动力学理论。目前 MMT 片层的厚径比对体系流变行为的影响尚缺乏规律性的认识,有待进一步深入探讨。

1.3 力学性能

现合成的纳米复合材料主要有聚酰胺/MMT、热固性树脂/MMT、热塑性树脂/MMT、聚氨酯/MMT、橡胶/MMT 等体系。由于纳米效应和 PMN 独特结构,与传统材料相比,PMN 有优良力学性能。下面就 PA6/MMT 给予详细阐述。表 1 列出了 PA6/MMT(nc-PA6)纳米复合材料与尼龙 6 性能比较。从表 1 中可以看出,nc-PA6 的热变形温度几乎是 PA6 一倍,这么显著变化主要是由于 PA6/MMT 纳米复合材料内部独特的微观结构和 PA6 分子链与 MMT 片层间强烈的界面相互作用,使 MMT 片层可以有效地帮助基体分子在高温下保持良好的力学稳定性。拉伸强度和弯曲模量也有很大的提高,这些都是由于纳米 MMT 具有较高的厚径比导致的结果。

表 1 PA6/MMT(nc-PA6)纳米复合材料与尼龙 6 性能比较^[22,23]

Table 1 Properties compare of PA6 and nc-PA6							
性 能	25℃特 性粘数	熔点 /℃	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	热变形温度 (1.85MPa)/℃	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /MPa
PA6	2.0~3.0	215~225	75~85	30	65	115	3.0
nc-PA6	2.4~3.2	213~223	95~105	10~20	120~150	130~160	3.5~4.5

另外,李同年等^[24]制备聚酰胺/MMT 纳米复合材料,在 MMT 很少的情况下($<5\text{wt}\%$),该材料强度和模量均有显著提高,并且材料的冲击强度并没有向传统填充物那样下降。抗张模量和存储模量均随 MMT 含量增加而增加。Kurauchi 等^[25,26]制备 Si-Rubber/MMT 拉伸强度和断裂伸长率分别为 Si-Rubber 的 4 倍和 2 倍,力学性能超过了用炭黑填充的硅橡胶。Messersmith 等^[27]研究表明,环氧树脂/MMT 纳米复合材料的机械性能有明显提高,其储能模量在玻璃化区提高 60%,在橡胶化区提高 450%,这在传统的微米或更大颗粒填料填充的环氧树脂是远远达不到的。

正因为 PMN 具有优良的力学性能,因此它在工程塑料、结构材料、薄膜、包装材料、绝缘材料等领域有着广泛的应用。中国的联科纳米有限公司,已成功地制备 PET/MMT 工程塑料,现已用其生产家用电器外壳、电器插件等。日本的 Ube 公司和美国的 Unitika 公司,美国的 Nanocor 公司都成功地开发了 PA6/MMT 纳米复合材料制品。

1.4 气液阻隔性和阻燃性能

PMN 可大大提高材料的气体阻隔性,这是因为 MMT 本身对气体的阻隔作用导致^[28]。在复合材料中存在分散的、大尺寸比的 MMT 层片,这些层片与合成纳米复合材料的聚合物薄膜表面取向平行,且不能透过气体分子,这就迫使其要通过围绕 MMT 粒子的弯曲路径才能透过薄膜,提高扩散的有机通道长度,使扩散阻力上升,透过率下降,如图 1 所示,图中 d 表示薄膜厚度, s 表示气体渗透距离表示 MMT 长度, w 表示 MMT 片层厚度。另外 Yano^[29]还研究了水对纳米复合材料的渗透性,认为 MMT 片层在聚合物中的插层或剥离是提高 PMN 阻隔性能关键的因素。日本宇部工业集团与丰田开发的包装塑料就很好地利用了 PMN 的这一性能。

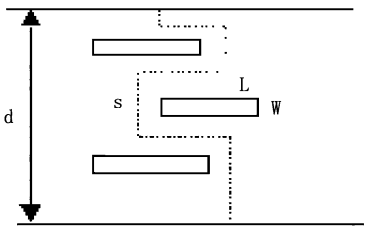


图 1 气体通过复合材料路径
Figure 1 The path of gas through composites

PA/MMT 纳米复合材料具有良好的阻燃性能,用丁烷气引燃较长时间才能点着,而纯的 PA 较易点燃^[30]。Okada 等^[31]为比较 PE 和 PE/MMT 复合材料的阻燃性,测试了这两种材料的热释放速率峰值数据,结果见表 2。

从表中可以看出,在 PE 基体中加入有机 MMT 后,所得到 PE/MMT 纳米复合材料热释放速率峰值比纯 PE 基体普遍降低 15%~20%,阻燃性能明显提高。这说明 MMT 以纳米尺度均匀分散在 PE 基体中,具

表 2 PE 与 PE/MMT 热释放速率峰值比较

Table 2 The comparison of PE and PE/MMT on the peak of heat release rate

PE 和 MMT 型号	PE	SBAN N-400	SBAN D	SBAN X	SBAN N-400	SBAN X
MMT 含量	—	10%	10%	10%	20%	20%
热释放速率峰值/(kw·m ⁻²)	1327	900	920	950	850	880

有巨大的比表面和强的界面相互作用,起到了阻隔可燃性物质 PE 迁移和隔热的作用。在燃烧过程中,在燃烧表面自行富集并形成致密的阻隔层,能够比传统的阻燃体系所形成的壳层更有效地延缓聚合物 PE 内部分解产生的小分子向表面迁移,同时也有效地延缓外界氧气向 PE 表面扩散。如果能够把 MMT 和传统的阻燃剂复合使用,利用其协同效应,PE 阻燃性能会更高。

1.5 热稳定性

对 PMN 热稳定性的研究可追溯到上个世纪 60 年代,Blumstein 制备 PMMA/MMT 复合材料时发现,加入 10%的 MMT 就可使材料的热降解温度比纯的 PMMA 提高 40~50℃,作者认为这可能是由于复合材料中 PMMA 链段的碳碳双键含量降低所至。近年来, Giannelis^[32]以 TGA 方法研究了 MMT 填充聚二甲基硅氧烷(PDMS),发现该 PMN 的热失重温度比纯组分有了极大的提高,其分解温度显著提高 500℃,从 400℃提高到 500℃。由于 PDMS 是分解易挥发的环状低聚物,加之纳米材料的透过性低,因此挥发性分解不易扩散出去,从而提高了 PMN 的热稳定性。随 MMT 含量的增加,纳米材料的热膨胀系数显著减少,MMT 仅为 4%时就下降一半。另外在甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、环氧树脂、聚苯胺等^[33]纳米复合材料中,填加少量 MMT,均发现热稳定性有较大的提高。可见, MMT 加入对材料的热稳定性有一定正面影响作用。

2 PMN 插层过程的理论

2.1 插层过程的热力学理论

PMN 的制备过程中,聚合物在 MMT 中插入或层间膨胀过程能否进行,取决于整个插层过程中的吉布斯自由函 ΔG ,若 $\Delta G < 0$,即 $\Delta H < T\Delta S$ 时,此过程自发进行;满足此条件的共有吸热和放热两种过程:吸热过程满足 $0 < \Delta H < T\Delta S$;放热过程满足 a. $\Delta H < 0$,且 $\Delta S > 0$, b. $\Delta H < T\Delta S < 0$ 。其中焓变 ΔH 主要由单体或聚合物分子链与有机 MMT 之间相互作用的强弱程度以及单体在层间聚合所产生的焓变所决定,熵变 ΔS 则和单体分子、溶剂分子、聚合物分子的约束状态以及单体在层间聚合时所产生的焓变有关。

漆宗能等通过多年的研究和实践总结如下,见表 3:

表 3 PMN 制备的的热力学分析及适宜的温度^[34]

Table 3 Thermodynamics、dynamics and condign temperature of PMN

插层方式	热力学分析	适宜的制备温度
聚合物熔融插层	$\Delta H < T\Delta S < 0$	低温,略高于 T_g 或 T_m
	$\Delta H_1 < T\Delta S_1 < 0$	低温
聚合物溶液插层	$0 < \Delta H_2 < T\Delta S_2$	高温
	$\Delta H_2 < 0$	高温
单体熔融插层原位聚合	$\Delta H_1 < T\Delta S_1 < 0$	低温
	$\Delta H_2 < T\Delta S_2 < 0$	低温
单体溶液插层原位聚合	$\Delta H_1 < T\Delta S_1 < 0$	低温
	$\Delta H_2 < T\Delta S_2 < 0$	低温

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
注:1— T_g 为聚合物玻璃化转变温度; T_m 为聚合物熔点。2— 表中的脚注 1 表示溶剂分子或单体分子与溶剂分子的插层过程;脚注 2. 表示聚合物插层或单体聚合过程。

表中详细地列举不同插层方式制备 PMN 过程的适宜制备温度和热力学分析,对研究 PMN 有一定的指导意义。下面仅就单体熔融插层原位聚合给予阐述。单体熔融插层原位本体聚合过程分为两步进行:即单体熔融插层和原位本体聚合。单体熔融插层过程中,由于聚合物单体是从自由状态变成层间受束缚状态,所以熵变值为负, $\Delta S_1 < 0$; 这个步骤中,有机 MMT 在单体中分散时的焓变 ΔH_1 是决定单体分子插层的关键,只有满足 $\Delta H_1 < T \Delta S_1 < 0$ 的关系,单体分子插层过程才能自发进行;原位本体聚合过程中,聚合物单体互相连接成为长链的大分子,其熵变值为负, $\Delta S_2 < 0$, 同时导致 $\Delta H_2 < 0$, 并且满足表中关系 $\Delta H_2 < T \Delta S_2 < 0$ 。在等温等压条件下,这一聚合反应可以放出大量的自由能,这些释放出的能量以有用功的形式反抗有机 MMT 层间的吸引力,撑大 MMT 层间距进而形成插层型或剥离型 PMN。漆宗能等已用单体熔融插层原位聚合成功地合成了 PA/MMT 纳米复合材料^[23]。

2.2 插层过程的动力学理论

研究人员对 PMN 制备过程动力学研究较少。Vasudevan 等^[35,36]建立动力学模型,很好解决 PMN 的原子级结构和动力学问题,模拟了 PMN 合成过程中高分子链从熔体进入受限区的扩散过程,揭示了一种无序液体结构的纳米复合材料,同时用压力计算法解释了 PMN 构象的不稳定和具有一定层间距等现象。

Vaia 等^[4,35]用 TEM 和 XRD 对 PS 插层 MMT 过程进行了动力学研究,认为聚合物熔体插层分两步进行,首先高分子链传质进入 MMT 初级粒子,再扩散进入晶块层间。研究表明,初级粒子大小对插层程度有显著影响;高分子熔体从初级粒子表面渗透时,首先插层进入边缘晶块的层间,逐步向粒子内部渗透,而不是先完全渗透粒子,包裹晶块,再进入层间。由于插层进入层间时间短,PMN 的形成在动力学上受第一步控制。由此可知,合成 PMN 时物料预混合是关键步骤。

Barrer 等^[37,38]根据 PS₃₀ 对有机 MMT 的 XRD 观察结果,得关系式:

$$\frac{Q(t)}{Q(\infty)} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{a_m^2} \exp\left(-\frac{D}{a^2} a_m^2 t\right)$$

式中 $Q(t)$ 表示 t 时刻插入 MMT 片层间的聚合物量, g ; $Q(\infty)$ 表示平衡状态下插入 MMT 层间聚合物量, g ; a_m 表示零阶贝塞尔方程的根; a 表示不可渗透颗粒的平均粒径, nm; D 表示聚合物对 MMT 的扩散速率, cm^2/s 。

根据此式可计算出聚合物对 MMT 的扩散速率 D , R A Vaia 计算 PS/MMT 的扩散速率约为 $10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$, 这一数值与相同分子量的 PS 在相同温度下的自扩散速率大致相同,并且 PS/MMT 纳米复合材料形成活化能与纯聚合物熔体的分子链扩散活化能接近,高分子链在 MMT 层间的扩散行为至少与其在本体中相当,因此 PMN 在加工成型后就已经形成,可利用与常规聚合物相同的工艺条件如挤出进行加工,这说明熔体插层过程不需要额外加工时间^[39,40]。

徐卫兵等^[41]用 DSC 研究了热塑性酚醛树脂/MMT 复合体系的固化反应动力学,运用 Kissinger、Flynn-Wall-Ozawa、Crane 求出了反应级数等动力学参数。结果发现,加入 MMT 使固化反应活化能下降,反应级数减小,从而有利于固化工艺的实现,便于 PMN 实际应用。

2.3 插层过程的平均场理论

聚合物基体极性、MMT 阳离子交换容量(CEC)和插层剂选择是影响 PMN 合成的重要因素,但是聚合物分子量大小与上述因素的关联关系也是影响 PMN 合成的重要因素之一,为此 Vaia 等^[35]在总结大量实验数据基础上,提出基于 MMT 片状晶体结构的平均场理论。此理论进一步研究了分布于 MMT 间插层剂的熵值的变化。聚合物由于从比较自由的状态下进入受限空间,因此熵值减小;但由于聚合物分子链插入 MMT 层间,导致其层间距扩大,分步于其中的插层剂因此而获得了更大的构象自由度,所以它们在插层过程中熵变为正值。但对整个体系而言,抵消了一部分由于聚合物分子链熵值减小而引起的熵减值。

平均场理论对有溶剂存在或从聚合物单体出发利用原位聚合技术制备 PMN 时,就不能精确的进行热力学分析。为此许多学者对其进行了修正和改进,并且利用 Monte Carlo simulation 对聚合物大分子或溶剂等小分子对 MMT 的插层过程进行了计算机模拟,对解释插层理论提供了更多的依据。Karaborni 等^[42],

利用 Monte Carlo simulation 方法模拟了水分子对 MMT 的插层结果, Delville 等^[43]则使用分子动态模拟计算了同一过程的数据。这样,可以大致估算体系的自由能,并进一步估算出 MMT 在水介质中达到稳态状态后平均间距的数值。根据这些计算方法,可以进一步计算出大分子对 MMT 热力学状态,并估算体系稳定状态时的各种参数,对制备优良性能 PMN 有一定指导意义。

3 展望

PMN 作为材料领域的一支新秀,和传统材料相比具有优异的结晶、流变和力学等性能,已越来越引起人们的注意。可现在学者的研究多以合成聚合物作为合成 PMN 的基料,仅有 Park^[44~47]等运用天然淀粉合成了热塑性淀粉/Clay 杂化材料,并且该材料力学、结晶等性能不是很好,对机理也缺乏规律性的认识。作者经过系统研究后认为天然可再生资源一方面具有和合成聚合物相似的化学性质,主链上 O 自由电子在适合的条件下很可能与 MMT 层间阳离子发生有效络合作用,为合成 PMN 形成有力的条件。另一方面天然聚合物与合成聚合物相比在价格上具有明显的优势。为弥补 Park 等的不足,开发具有不同塑化剂体系的热塑性淀粉/MMT、纤维素/MMT 等天然聚合物基蒙脱土纳米复合材料应具一定价值,这样既拓展了天然聚合物作为可再生资源的应用范围和 PMN 的新功能,又为制备性能良好的 PMN 提供了新的方法,值得我们深入研究。

参考文献:

[1] Wu T M, Cheng J C, Yan M C, et al. Polym, 2003, 44, 2553~2562.

[2] Yano K, Usuki A, Okada A. J Polymer Sci. Part A; 1997, 35, 2281~2500.

[3] Yang S M, Chen K H. Synthetic Metals, 2003, 135, 51~52.

[4] Vaia R A, Giannelis E P. Macromolecules, 1997, 30(25); 8000~8010.

[5] Lebaron P C, Wang Z, Pinnavaia T. J Appl Clay Science, 1999, 15, 11~19.

[6] 马继盛, 漆宗能, 李革, 等. 高分子学报, 2001, (5); 589~593.

[7] 徐卫兵, 戈明亮, 何平笙. 中国塑料, 2000, 14(11); 27~31 .

[8] Xu W B, Ge M L, He P S. J Polym Sci B; Polym Phys, 2002, 40, 408~414.

[9] Xu W B, Liang G D, He P S, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 88, 3093~3099.

[10] Liu X H, Wu Q J. Polym, 2001, 42, 10013~10019.

[11] 李强, 赵竹第, 欧玉春, 等. 高分子学报, 1997, 2, 188~193.

[12] 刘立敏, 朱晓光, 漆宗能, 等. 高分子学报, 1999, 3, 274~278.

[13] 顾群, 吴大诚, 易国祯, 等. 高等学校化学学报. 1999, 20(2) ; 324~326.

[14] 张国耀, 易国祯, 吴立衡, 等. 高分子学报. 1999, 3, 21~27.

[15] 金小芳, 王平, 易国祯, 等. 高等学校化学学报, 2000, 21(5) ; 801~804.

[16] Choi H J, Kim S G, Hyun Y H, et al. Polym Prepr, 2000, 41, 1183~1194.

[17] Krishnamoorti R, Vaia R A. Chem Mater, 1996, 8(8); 1728~1731.

[18] Krishnamoorti R, Ren J, Silva, A S. J Chem, 2001, 114, 4968~4972.

[19] Giannelis E P. Appl Organometal Chem. 1998, 12, 675~698.

[20] Solomon M J, Almusallam A S, Seefeldt K F, et al. Macromolecules, 2001, 34, 1864~1872.

[21] Gargali G, Ramesh C, Lele A. Macromolecules, 34, 852~864.

[22] Giannelis V E P, Krishnamoorti R, Manias E. Advan in Polym Sci, 1999, 138 ; 107~114.

[23] 漆宗能, 李强, 赵竹第, 等. ZL96105362. 3, 1996.

[24] 李同年, 周持兴. 功能高分子学报, 2000, 13(3); 112~118.

[25] 王胜杰, 李强, 漆宗能, 等. 高分子学报, 1998, 3, 304~309.

[26] Kurauchi T, Okada A, et al. SAE Technical Paper Ser, 1991, 91, 584~591.

[27] Messersmith P B, Giannelis E P. Chem Mast, 1994, 6(10); 1719x.

[28] Yano K, Usuki A, Okada A. Polym Sci Priprint, 1991, 32, 65~71.

[29] Yano K, Usuki A, Okada A. J Polym Sci. Part A; Polym Chem, 1997, 35, 3289~3294.

[30] 郝向阳, 刘吉平, 冯顺山, 等. 中国塑料, 2002, 16(7); 72~75.

[31] Okada K, JP P. 11-228748, 1999.

[29] Zhou H, Onimura K, Tsutsumi H, T Oishi. Polym J, 2001, 33; 227~235.
[30] Zhou H, Onimura K, Tsutsumi H, T Oishi. Polym J, 2000, 32; 552~559.
[31] Jiang L M, Zhang Y F, Shen Z Q, et al. Macromol Rapid Commun, 1996, 17; 427~431.
[32] 卢彦兵. 稀土配位催化 *N*-取代马来酰亚胺均聚及其共聚合研究, 浙江大学博士学位论文, 2003.
[33] 王耀荣, 沈琪, 邓明宇. 中国稀土学报, 2000, 18(2); 109~110.

Progress on Polymerization of *N*-Substituted Maleimides

XU Xiao-bo, LU Yan-bing, TAN Lin, CUI Kun-zai, XU Wei-jian
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China)

Abstract: With the improved demands on material properties, researches on *N*-substituted maleimides become more and more popular because their polymers show high thermal properties. In this paper, progress on polymerization of *N*-substituted maleimides by free radical polymerization, anionic polymerization and coordination polymerization are reviewed.

Key words: Maleimides; Free radical polymerization; Anionic polymerization; Coordination polymerization

(上接第 43 页)

[32] Burnside S D, Giannelis E P. Chem Mast, 1995, 7(9); 1597~1600.
[33] 陈广新, 郝广杰, 郭天瑛, 等. 高分子学报, 2002, 2; 60~66.
[34] 漆宗能, 尚文字, 著. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的理论与实践. 北京: 化学工业出版社. 2002; 23.
[35] Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. ZJ Mast. 1995, 7(2); 154~159.
[36] Burnside S D, Giannelis E P. Chem Mast, 1995, 7(9); 1597~1600.
[37] Barrer R M, Craven R J B. J Chem Sci, 1992, 88; 645~670.
[38] 赵竹第, 李强, 欧玉春, 等. 高分子学报, 1997, 5; 519~524.
[39] Balazs A C, Singh C, Zhulina E, et al. Chem Res, 1999, 32(8); 651~659.
[40] Hachett E, Manias E, Giannelis E P. Chem Mast, 2000, 12(8); 2161~2175.
[41] 徐卫兵, 鲍素萍, 沈时俊, 等. 高分子学报, 2002, (4); 457~461.
[42] Karaborni S, Smit B, Heidug W, et al. Science, 1996, 271; 1102~1117.
[43] Delville A, Sokowsko S J. Phys Chem, 1993, 97; 6261~6278.
[44] Park H W, Li X, Jin C Z, et al. Macromol Master Eng, 2002, 287; 553~558.
[45] Wu J H, Lin X M, Zhou M, et al. Macromol Rapid Commun, 2000, 21; 1032~1034.
[46] Park H M, Lee W K, Cho W J, et al. J Mater Sci, 2003, 38; 909~915.
[47] Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Chem Master, 1992, 4; 1395~1402.

Research Progress in the Property and Theory of Polymer-based Nanocomposites

HUANG Ming-fu, YU Jiu-gao, LIN Tong
(Chemistry Department, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper, the research of the polymer montmorillonite nanocomposites (PMN) in recent years were reviewed. The crystal property, mechanical property and rheological property were discussed in detail. At the same time, the thermodynamics, dynamics and medial field theories in the synthesizing process were expounded. In the end, this paper put forward some novel methods for synthesizing this sort of stuff.

Key words: Nanocomposites; Polymer; Montmorillonite; Intercalation