

# 聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料

黄文勇 庞浩 赵树录 张先文 廖兵\*

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

**摘要** 蒙脱土的插层复合是聚氨酯改性的新方法。本文介绍了当前有关聚氨酯/蒙脱土(PU/MMT)纳米复合材料的研究进展,包括 PU/MMT 的新特性、蒙脱土的有机改性、PU/MMT 纳米复合材料的制备方法与结构及性能的表征,并对这种复合材料的研发前景进行了展望。

**关键词** 聚氨酯 纳米复合材料 蒙脱土

## Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposites

Huang Wenyong, Pang Hao, Zhao Shulu, Zhang Xianwen, Liao Bing

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

**Abstract** In recent years, layered silicates/polyurethane nanocomposites have attracted a great deal of attention because of the improvements in the mechanical, thermal and gas barrier properties of the polymer. These improvements are brought about by having a small amount of layered silicates dispersed at the nanometer scale. Polyurethane intercalation into layered silicates is a novel approach to synthesize organic-inorganic Polyurethane nanocomposites. The recent research and development of polyurethane/montmorillonite(PU/MMT)nanocomposites material were reviewed, including the new features of PU/MMT nanocomposites, as well as organo-modification of montmorillonite, the structure, preparation and characterization of PU/MMT nanocomposites.

**Key words** Nanocomposite, Polyurethane, Montmorillonite

插层复合法是制备高性能聚合物/蒙脱土纳米复合材料的新型方法,也是当前材料科学领域研究的热点。它是将单体或聚合物插入蒙脱土的层状硅酸盐片层间,利用聚合反应放出的能量或者化学作用将蒙脱土剥离成厚为 1nm、宽各约为 100nm 的片层,并使其均匀分散在聚合物基体中,进而实现有机高分子与无机硅酸盐片层在纳米尺度上的复合。由于纳米粒子与聚合物具有强的界面相互作用,使这类材料具有既增强又增韧的特性。自从 1987 年 Toyota<sup>[1]</sup>首次报道采用原位插层聚合方法制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料以来,一系列聚合物/蒙脱土纳米复合材料的制备、表征、结构及性能等方面的研究取得了重要的进展,如环氧树脂/蒙脱土<sup>[2,3]</sup>、聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料<sup>[4,5]</sup>、聚己内酯/蒙脱土<sup>[6]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯/蒙脱土纳米复合材料<sup>[7]</sup>、聚丙烯/蒙脱土纳米复合物<sup>[8]</sup>及聚苯乙烯/粘土<sup>[9]</sup>、天然橡胶/蒙脱土等数十种体系。而在弹性体/层状硅酸盐纳米复合材料方面则报道较少。

聚氨酯弹性体模量介于橡胶与塑料之间,具有高强度、高弹性、高耐磨、硬度可调及优异

黄文勇 男, 26 岁, 硕士生, 从事纳米复合材料的研究。 \*联系人, E-mail: liaobin@public.guangzhou.gd.cn

中国科学院研究生院资助项目

2002-04-14 收稿, 2002-06-12 修回

的低温、生物相容性,是一类应用非常广泛的聚合物材料。它是一种软硬段相间的嵌段高聚物,存在明显的相分离,并与弹性体的力学性能有关。刚性链段由于内聚能大,分子间可以形成氢键,缔合在一起,形成硬段微区。软链段的玻璃化温度低于室温,在常温下成无规卷曲状。硬链段不溶于软链段,但分布其中,常温下起物理交联点的作用,这就是聚氨酯弹性体中即使没有化学交联也能显示高强度、高弹性的原因。聚氨酯弹性体能否发生微相分离,微相分离的程度以及硬链段在软相中分布的均匀性等都直接影响弹性体的力学性能。聚氨酯弹性体的改性包括调节其分子链结构和加入有机或无机填料。如通过在分子主链上引入恶唑烷酮及异氰脲酸酯结构可显著提高聚氨酯弹性体的力学强度及耐热性,但这类方法使用特种聚氨酯原料,成本较高。另外在聚氨酯基体中加入有机或无机填料,由于填料与基体的相容性差,分散不好,不能同时增强和增韧。Varma 等<sup>[10]</sup>将粘土、硅灰石等加入聚氨酯中发现撕裂强度有少许提高,但断裂伸长率却下降不少。1998 年 Pinnavaia 等<sup>[11]</sup>首先利用插层聚合制备了 PU/MMT 纳米复合材料,当有机蒙脱土含量仅为 10% 时,PU/MMT 的拉伸强度、模量及断裂伸长率同时提高一倍。以后相继有基于聚氨酯的有机-无机纳米复合材料的报道。本文综述了近三年来有关聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的制备、表征及性能研究,并对插层聚合制备聚氨酯纳米复合材料进行分析与展望。

## 1 PU/MMT 纳米复合材料的特点

PU/MMT 纳米复合材料与常规填充聚氨酯复合材料相比有以下特点:

首先,蒙脱土是一种由硅-氧四面体和铝-氧八面体沿 Z 轴作 2:1 周期性排列的具有层状结构的硅酸盐粘土,由于其层间具有可以进行离子交换的金属离子,一些具有长链结构的有机阳离子可以与之进行交换,这种有机阳离子叫插层剂。蒙脱土粒子在插层剂作用下,在改善层间微环境的同时,片层距增大,有利于聚合物多元醇进一步插入,多元醇在与异氰酸酯反应过程中由于聚合热的大量放出,克服蒙脱土片层的库仑力,使蒙脱土片层的层间距进一步扩大,甚至剥离。剥离的蒙脱土片层均匀分散在基体中,由于蒙脱土片层与基体在纳米量级上的复合,使其增强的同时也能增韧。这是常规填充材料所不具备的;其次,添加量少。蒙脱土含量一般仅为 1%~10% 时就能使材料的物理性能有很大提高。而传统的增强填料如滑石、硅灰石、 $\text{CaCO}_3$  等的填充量高达 20%~40%。其三,良好的阻隔性能。由于纳米片层在聚氨酯基体中均匀分散,增加了小分子在聚氨酯基体中行走的曲折程度,从而达到较好的阻隔性。Xu 等<sup>[12]</sup>制备的聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料,不仅力学性能有很大提高,透气性也下降一半。还有,有机蒙脱土的存在影响聚氨酯弹性体的氢键结合及微相分离,并最终影响弹性体的物理机械性能。Tien 等<sup>[13]</sup>研究发现随着有机蒙脱土含量的增加,聚氨酯/蒙脱土纳米复合物的硬段的氢键结合减小。由于均匀分散的纳米片层的增强效应及氢键结合减小效应共同作用使得聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的有机蒙脱土含量有一最佳值,在这一最佳点上,拉伸强度及伸长率同时达到最大,当有机蒙脱土含量再增加时,伸长率将急速下降<sup>[14]</sup>。再有,当蒙脱土以纳米片层均匀分散于基体中时,由于片层尺寸与光波长相比拟,所制得的弹性体具有高透光性<sup>[11]</sup>。最后,PU/MMT 具有较高的热变形温度。

## 2 蒙脱土的有机改性

蒙脱土作为无机矿物具有亲水疏油性质, 同聚合物的相容性不好, 因而有必要对其进行有机改性。蒙脱土为含水铝硅酸盐粘土, 具有独特的层状结构, 晶片层间存在过剩负电荷, 通过静电吸附层间阳离子保持电中性, 其层间阳离子可以同外部的有机或无机阳离子进行交换。常用的插层剂为长链的季铵盐, 在改变蒙脱土层间微环境的同时, 由于季铵盐体系较大, 进入层间后可使层间距扩大, 削弱了片层间的作用力, 因而有利于插层反应的进行。用十二烷基氨基酸和联苯胺(BZD)对钠基蒙脱土改性, 层间距变化不大, 且亲水性并没从根本上改变, 效果不如用有机胺好。Tien 等<sup>[15]</sup>用一端为胺另一端带 1~3 个羟基的反应型插层剂对蒙脱土进行改性, 虽然改性后的蒙脱土在 XRD 上显示层间距变化不大, 但通过反应型插层剂的羟基与聚氨酯预聚体的异氰酸根反应, 却得到了剥离型的并具备高拉伸性能的聚氨酯/层状硅酸盐纳米复合材料。但笔者实验发现用这种插层剂处理后的蒙脱土亲油性不好, 很难进行后处理, 且在基体中分散不好。采用季铵盐与该种插层剂的复合插层剂可以取得较好的效果, 并制得剥离型的聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料。

在用有机胺改性的蒙脱土制备 PU/MMT 纳米复合材料的过程中, 季铵盐链长对有机蒙脱土的插层影响较大。Pinnavania 等<sup>[11]</sup>用十二烷基三甲基铵盐和十八烷基三甲基铵盐对蒙脱土进行改性, 改性后层间距都由原来的 1nm 扩至 2.2~2.3nm。当有机蒙脱土被聚醚插层以后, 十八烷基三甲基铵盐改性的蒙脱土的层间距明显比十二烷基三甲基铵盐改性的蒙脱土的层间距要大。这主要是由于有机胺阳离子在聚醚插入有机蒙脱土片层以后重新取向, 开始与片层平面垂直。在本体插层反应时, 有机蒙脱土的胺盐是异氰酸酯交联反应的活性试剂并影响到聚合化学计量关系。笔者实验也发现有机蒙脱土中的有机铵离子在预聚体合成反应中对交联具有催化效应, 通过添加微量的一种助剂可有效抑制这种副反应, 并消除化学计量关系偏差的影响。

### 3 PU/MMT 纳米复合材料的制备

#### 3.1 两步法合成

聚氨酯弹性体合成工艺可采用预聚体法(两步法)、一步法和半预聚体法。预聚体法就是将聚合与扩链分步进行, 所得的聚合物分子链比较规整, 性能较好, 也比较稳定。而一步法则是聚合与扩链反应同时进行, 由于聚合多元醇与二异氰酸酯的反应活性不如扩链剂与二异氰酸酯的反应活性高, 生成硬段反应过于激烈, 使硬段不能很好的分布在软链段中, 性能不如预聚体法的高。半预聚体法就是将用于预聚反应的一部分反应物(通常为聚合多元醇)用于扩链反应中, 性能跟预聚体法差不多, 但有其工艺上的优点, 如: 两组分粘度低, 易混合均匀, 有利于脱泡。

目前制备 PU 及 PU/MMT 复合材料通常采用两步法或一步法合成。其中两步法又分本体缩聚法和溶液缩聚法, 其工艺大致相同, 其区别在于使用溶剂与否。即先将脱水的聚合多元醇与过量的 TDI 或 MDI 反应生成端基带异氰酸根的预聚体, 再与扩链剂扩链, 最后浇注成膜, 在加热作用下硫化成型。有机蒙脱土通常在合成预聚体前加入聚合多元醇中搅拌一定时间, 聚合多元醇分子插入粘土片层, 使层间距进一步扩大。

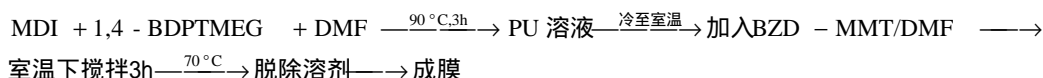
本体插层缩聚复合, 即先将聚合多元醇插入有机蒙脱土层间, 使层间距进一步增加, 然后加入 TDI 或 MDI 进行原位聚合, 利用缩聚聚合时放出的大量能量, 克服蒙脱土片层之间的库仑力而使其剥离并分散于聚氨酯基体中, 从而形成 PU/MMT 纳米插层复合材料。这与聚烯烃/

蒙脱土纳米复合材料制备中的聚合物熔体插层复合类似, 工艺简单, 在现有的聚氨酯浇注弹性体生产设备中就可进行, 具有很强的实际应用前景。但目前文献报道的用该方法制备的不多, 问题在于有机胺改性剂从蒙脱土层间退出到预聚体系中, 对异氰酸根的交联有催化效应, 容易凝胶而无法浇注。所以找到一种合适的助剂以抑制有机胺改性剂的这种副效应而又不影响弹性体的最终力学性能以及解决工艺上的脱泡及浇注的问题成为该方法的关键。另外, 聚醚种类、用量、插层工艺等对插层效果的影响还须进一步探讨。Wang 等<sup>[11]</sup>直接将改性蒙脱土加入聚合多元醇中搅拌, XRD 发现有机蒙脱土很容易被聚乙二醇、聚丙二醇等溶剂化, 溶剂化后的蒙脱土层间距可由原来的 2.2~2.3nm 扩至 3.3~3.8nm。Ma 等<sup>[16,17]</sup>发现将有机蒙脱土加入到作为扩链剂及交联剂的三羟基聚氧化丙烯醚(330)比加入到预聚体反应物之一的二羟基聚氧化丙烯醚(210 及 220)共混所得 PU/MMT 纳米复合物表现出更优异的性能。这可能与 330 的分子链比 210、220 分子链尺寸大, 使蒙脱土片层撑得更开一些有关。

溶液插层缩聚复合与本体插层原位缩聚不同的地方在于, 由于使用了溶剂(一般为 DMF, 即 *N,N*-二甲基甲酰胺), 体系粘度更小, 溶剂对蒙脱土有一定的溶胀作用, 有利于聚合物插层并剥离蒙脱土片层, 制备条件比较温和, 但溶剂的使用既增加了成本又对环境保护不利, 且所得的聚氨酯弹性体残留有少许溶剂, 强度不及本体法。Chen 等<sup>[18]</sup>用这种溶液插层缩聚复合合法合成了片层完全剥离的 PU/蒙脱土纳米复合物。即将 MDI 和 PTMEG (聚四氢呋喃醚二醇) 在 DMF 中反应形成预聚体, 然后将有机蒙脱土的 DMF 溶液加入, 再加入扩链剂 1,4-BD(1, 4-丁二醇) 搅拌反应, 浇注, 脱除溶剂成膜。

### 3.2 一步法

一步法通常都使用溶剂。即将异氰酸酯、聚合多元醇与扩链剂在溶剂中混合, 在一定温度下反应生成 PU 溶液, 再加入有机蒙脱土的溶液搅拌反应一定时间, 浇注, 脱除溶剂成膜。虽然改性蒙脱土粒子在聚氨酯基体中分散的很好, 但由于这种方法从原理上来说还是属于聚合物溶液插层, 因此并不能得到完全剥离的 PU/MMT 的纳米复合物。Tien 等<sup>[13]</sup>就采用如下工艺合成了 PU/MMT 纳米复合物。



## 4 PU/MMT 纳米插层复合材料热力学分析

聚合物对有机蒙脱土的插层及其层间膨胀过程能否进行, 取决于该过程中自由能的变化( $\Delta G$ )是否小于零, 即若  $\Delta G < 0$ , 则此过程能自发进行。对于等温过程,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  要使  $\Delta G < 0$ , 则须  $\Delta H < T\Delta S$ , 其中焓变主要由聚合多元醇或聚氨酯分子与蒙脱土之间相互作用的程度所决定。复合体系的熵变  $\Delta S$  主要来自插层过程中有机蒙脱土的位移熵和插层剂的构象熵变以及已插层的聚合多元醇或聚氨酯分子的熵变。由于硅酸盐片层在插层过程中位移相对于面积来说很小, 它的位移熵可忽略不计<sup>[19]</sup>, 而层间距的微小增加却使片层中插层剂的分子链得到可观的运动空间。所以插层过程中总熵变包括改性剂分子链的构象熵增与较自由的聚合物分子插入片层间后受限的熵减之和。但总的来说, 熵变是减小的。

### 4.1 聚合多元醇插层缩聚复合

聚多元醇插层缩聚复合分两步: 聚合多元醇插层和缩聚复合。多元醇进入蒙脱土层间这个过程熵变  $\Delta S_1 < 0$ 。所以蒙脱土在聚合多元醇中溶胀的焓变  $\Delta H_1$  必须满足  $\Delta H_1 < T_1 \Delta S_1 < 0$ , 即  $T_1 < \Delta H_1 / \Delta S_1$ , 即低温有利于插层。但低温下传质速度小, 嵌入速度慢, 插层温度应适中。对于缩聚复合,  $\Delta S_2 < 0$ , 由于 -NCO 与 -OH 都比较活泼, 为放热反应,  $\Delta H_2 < 0$ , 所以只要  $T_2 < \Delta H_2 / \Delta S_2$  就可自发进行。虽然聚合多元醇使层间距有一定增加, 但只有缩聚反应的能量才可以克服蒙脱土层间的相互作用而剥离。

## 4.2 溶液插层

溶液插层中, 溶剂从蒙脱土的硅酸盐片层中间退出时的熵增加弥补了聚氨酯大分子进入硅酸盐片层间的熵减少,  $\Delta S < 0$ , 加之聚氨酯分子与蒙脱土片层相互作用的焓变  $\Delta H < 0$ , 使溶液插层成为可能。

## 5 PU/MMT 纳米复合材料的结构及性能表征

聚氨酯纳米复合材料的结构表征主要指对复合体系中蒙脱土粒子或粒子与基体之间的界面和相互作用的表征。只有准确地对聚氨酯纳米复合材料进行表征, 才能实现对复合体系的有效控制, 并按需要设计合成方法及工艺, 达到对聚氨酯弹性体高性能化改性的目的。

PU/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图中存在有机蒙脱土对应的衍射峰, 随着插层的进行, 逐渐向小角方向移动。根据 001 峰衍射角, 用 Bragg 方程可以计算出层间距, 从而证实实在插层聚合时粘土层间距不断扩大, 直至成纳米片层均匀分散于聚氨酯基体中。当 001 峰出现在小于  $1.5^\circ$  (大于 5nm) 的时候, 通常的 XRD 就很难表征, 这时就需要 SEM 或 TEM 来进行扫描。而蒙脱土的层间距在大于 5nm 时就可以认为片层剥离了, 不存在相互作用力。所以当对 PU/MMT 纳米复合材料进行 XRD 扫描时, 如果在谱图上小角方向没有峰, 辅以其他手段就可以认为蒙脱土片层剥离了。

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)可用于研究两相间的相互作用。用于红外的 PU 及 PU/MMT 纳米复合材料的样品通常溶于 DMF 中(浓度大约为 1%), 然后涂渍于 KBr 片上, 再放入真空烘箱中去除溶剂就可用于红外扫描。Chen 等<sup>[13]</sup>用 FTIR 中  $A_{1709}$ (即氢键结合-C=O 的吸收峰强度)与  $A_{1731}$ (即自由-C=O 的吸收峰强度)之比来表示氢键结合指数  $R$ , 并定义了微相分离程度  $DPS = R / (R + 1)$ , 由此研究了硅酸盐片层对聚氨酯微相分离程度的影响。实验发现在 BZD 改性的蒙脱土制备的 PU/MMT 纳米复合物中微相分离程度 DPS 及氢键结合指数  $R$  比纯聚氨酯弹性体的要低, 且随 BZD-MMT 量的增加而减小, 可以认为是刚性的硅酸盐片层限制了聚氨酯基体中的硬链段的活动, 从而减少了硬链段间的氢键结合, 硬链段与软链段微相复合程度增加, 而微相分离程度减小。另外 FTIR 还可跟踪研究聚合多元醇插层进入硅酸盐片层间的程度。

复合材料中界面层的性质可以用示差扫描量热法(DSC)来表征, 热失重分析(TGA)可以研究有机物对蒙脱土的改性程度及 PU/MMT 纳米复合材料的耐热性。Chen 等<sup>[18]</sup>的研究表明, PU/MMT 纳米复合物的玻璃化转变温度与纯聚氨酯相当, 可以认为是少量分散的硅酸盐片层对聚氨酯基体的自由体积的贡献非常小; 而在开始热失重时复合材料比纯聚氨酯弹性体要快, 是由于蒙脱土的插层剂为有机小分子, 比聚氨酯大分子先降解; 随后的 PU/MMT 纳米复合物比纯聚氨酯表现出更好的耐热性, 被认为是插入蒙脱土片层间的分子链受到片层的阻隔作用和限制作

用, 热稳定性提高。

透射电镜(TEM)分辨率满足观测纳米尺度的要求, 结合图象处理技术可用于确定蒙脱土粒子的尺寸, 形状及层间距<sup>[20]</sup>。用于 TEM 研究的 PU/MMT 试样通常要置于环氧胶囊中在真空烘箱里 70°C 条件下硫化 24h 以避免诱导应力, 然后在 -80°C 下切片<sup>[13]</sup>。在 TEM 图中, 黑线宽度为片层厚度, 由空白部分与黑线宽度的大小比较就可估算出层间距大小。Chen 等<sup>[18]</sup>通过 TEM 计算溶液插层制备的 PU/MMT 中硅酸盐片层间距为 4~10nm, 远大于原土中层间距, 可以认为片层已经剥离了。

核磁共振谱(NMR)跟 IR 一样, 可作为蒙脱土与改性剂或聚合物相互作用表征的手段。由化学位移随电荷密度的增大而增大的原理, 可研究改性蒙脱土及纳米复合材料中化学键的强度。Chen 等<sup>[14]</sup>用 NMR 研究发现随 PCL(聚羟基己内酯)改性的蒙脱土的量增加, PU/MMT 纳米复合物的 <sup>1</sup>H-NMR 峰加宽, 是由于聚氨酯分子在蒙脱土片层中受限, 而导致其电荷密度发生变化, 随着有机蒙脱土含量的增加, 受限的聚氨酯分子链就越多, 从而峰的分布加宽。

Chen 等<sup>[18]</sup>通过比较发现聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料比纯聚氨酯有更低的吸水性, 且有机蒙脱土含量存在一临界值, 在该含量时吸水率最低, 超过该含量时随有机蒙脱土含量的增加吸水率反而增加。这个现象可以解释为聚氨酯/蒙脱土的吸水机理受两个相互竞争的因素控制, 一方面, 蒙脱土片层本身是亲水的; 另一方面均匀分散的蒙脱土片层又阻碍了水分子的通过, 增加了水分子在材料中行走的曲折程度。

## 6 PU/MMT 纳米复合材料的力学性能

利用插层聚合制备既增强又增韧的 PU/MMT 纳米复合材料是该研究课题的主要目标。Ma<sup>[16,17]</sup>利用有机胺改性蒙脱土, 用本体插层缩聚复合制备了 PU/MMT 纳米复合材料, 当加入 7.5wt% 左右的蒙脱土时, 复合材料的拉伸强度高于纯聚氨酯弹性体的两倍, 断裂伸长率则高于纯聚氨酯弹性体的四倍。Chen 等<sup>[18]</sup>用联苯胺改性蒙脱土, 利用溶液插层制备了聚氨酯/蒙脱土纳米插层材料, 当有机蒙脱土含量仅为 1% 时, 拉伸强度提高两倍, 而断裂伸长率高于本体三倍。可见加入有机蒙脱土对聚氨酯进行高性能化改性时, 当蒙脱土片层剥离并分散比较好的时候, 由于纳米片层的比表面积效应以及与聚氨酯基体强的界面相互作用, 蒙脱土对聚氨酯既可增强又可增韧。

由于聚氨酯弹性体是(A-B)型的嵌段高聚物, 硬链段与软链段存在微相分离。聚氨酯的结构与组成, 以及由此引起的微相分离程度的变化就成为影响弹性体性能的重要因素。另外合成方法及脱泡、浇注、熟化条件等工艺因素也对聚氨酯弹性体的性能产生较大影响。所以要想制备高性能化的 PU/MMT 纳米复合材料, 必须综合考虑各种因素。

## 7 PU/MMT 纳米复合材料研究展望

PU/MMT 纳米复合材料由于其优异的综合力学性能(尤其是既增强又增韧), 正愈来愈受到研究者的注意。但人们对其机理探讨得还不够, 且目前制备的 PU/MMT 纳米复合材料力学强度还不高, 真正能做到蒙脱土完全剥离比较少, 距实用还有一定距离。当前须解决的问题是: 进一步提高蒙脱土的改性技术及插层技术, 在提高材料的力学性能及优化工艺方面做文章。还须

进一步探讨有机蒙脱土片层对聚氨酯弹性体既增强又增韧的机理以及聚合多元醇种类、用量、插层方法、插层温度、插层时间等对蒙脱土片层插层效果的影响,并通过 FTIR 研究均匀分散的蒙脱土片层对聚氨酯弹性体微相分离的影响。另外可考虑用 TDI 插层进入蒙脱土片层,利用 TDI 的邻位或对位异氰酸酯与蒙脱土表面羟基的修饰反应,修饰后 TDI 与蒙脱土表面可形成化学键,使蒙脱土的片层距显著增大<sup>[21]</sup>。也可以考虑用反应型插层剂(如三羟甲基氨基甲烷)对蒙脱土进行改性,利用插层剂的-OH 与聚氨酯预聚体的-NCO 反应形成化学键。这些也许是制备剥离型高力学性能化聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的另一种途径。

相信随着研究的不断深入和对插层及复合机理了解的不断深化,可设计并合成出性能优异的 PU/MMT 纳米复合材料,并最终应用到工业化生产中去。

#### 参考文献

- [1] Usuki A, Okada A, Kurauchi et al. USP:4889885,1989.
- [2] Vaia R A, Sauar B B, Tse O K et al. J. Polym. Sci.,Part B:Polym. Phys.,1997(35):59~67.
- [3] Ogata N, Kawakage S, Ogihara T. Polymer, 1997,(38):5115~5118.
- [4] Yano K, Usuki A, Okada A et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1993(31):2493~2495.
- [5] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Chem. Mater.,1994,(6):573~576.
- [6] Messersmith P B, Giannelis E P. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1995(33):1047~1050.
- [7] Biasci L, Aglietto M, Ruggeri G et al. Polymer, 1994(35):3296~3299.
- [8] Kawasumi M, Okeda A. Macromolecules, 1977,(30):6333~6338.
- [9] Akelah A, Moet A. J. Mater. Sci.,1996(31):3589~3596.
- [10] Varma A J, Deshpande M D, Nadkarni V M. Angew. Makromol. Chem., 1985(132):203~209.
- [11] Wang Z, Pinnavaia T J. Chem. Mater., 1998(10):3769~3771.
- [12] Xu R. Macromolecules, 2001,(34):337~339.
- [13] Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2001,(42):3213~3221.
- [14] Chen T K, Tien Y I. J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem., 1999,(37):2225~2233.
- [15] Tien Y I, Wei K H. Macromolecules, 2001,(34):9045~9052.
- [16] Ma J S, Zhang S F, Qi Z N. J. Appl. Polym. Sci.,2001,82(6):1444~1448.
- [17] Ma J S. ACTA Polymerica Sinica, 2001,(JUN):325~328.
- [18] Chen T K, Tien Y I. Polymer,2000,(41):1345~1353.
- [19] Vaia R A, Giannelis E P. Macromolecules,1997,(30):7990~7999.
- [20] Kurukawa Y, Yasuda H, Kashiwagi M et al. J. Mater. Sci. Lett.,1997(16):1670.
- [21] 陈光明, 马永梅. 高分子学报, 2000,(5):599~603.