

改性剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合材料 性能影响的研究

薛琼, 刘跃军, 向贤伟

(湖南工业大学 包装与印刷学院 湖南工业大学包装新材料重点实验室, 湖南 株洲 412008)

摘要: 对双十八烷基二甲基氯化铵改性后的蒙脱土进行红外 (FTIR), X 射线 (XRD), 扫描电镜 (SEM) 表征; 同时采用偶联剂对有机蒙脱土进行二次改性, 然后用溶液插层法制备了 EVOH/蒙脱土纳米复合膜, 并对复合膜性能进行测试。结果表明: 改性后的蒙脱土表面由亲水变为疏水, 层距由 1.470 nm 增大到 3.529 nm; 而用质量分数为 5% 的硅烷偶联剂 KH550 改性的有机蒙脱土与 EVOH 制得的复合膜力学性能、阻隔性能得到了较好的提高, 同时复合膜的透明性没受到影响。

关键词: 蒙脱土; 纳米复合材料; 双十八烷基二甲基氯化铵; 偶联剂; 性能影响

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2009)03-0029-06

Study on Effect of Modifiers on Properties of EVOH/MMT Nanocomposites

Xue Qiong, Liu Yuejun, Xiang Xianwei

(College of Packaging and Printing, Key Laboratory of New Packaging Materials, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: For surface modification, montmorillonite (MMT) was treated with a controlled amount of double octadecyl dimethyl ammonium chloride. The modified montmorillonite were investigated by FTIR, WAXD and SEM. Simultaneously, the organic montmorillonite was modified by different coupling agents twice, and then used the solution intercalation to prepare EVOH/MMT nanocomposite membrane and tested the performance of membrane. The result indicated: the modified montmorillonite clay surface changed from hydrophilic to hydrophobic; The level distance increased 3.5nm from 1.467nm; The composite membranes of EVOH/OMMT which was treated with double octadecyl dimethyl ammonium chloride and 5% coupling agents KH550 have better improved mechanical and barrier properties; at the same time the transparency of composite films was not affected.

Keywords: montmorillonite; nanocomposites; double octadecyl dichlorization ammonium; coupling agents; effect on properties

0 引言

蒙脱土纳米复合材料是近 10 年发展起来的一类新型复合材料, 与常规复合材料相比, 具有许多突出的优点: 天然存在、资源丰富、价格低廉; 很低的无机相即可使材料的力学性能、热性能以及阻隔性能、阻燃性能等得到显著改善, 还兼具有其他特殊的功能^[1]。

要想获得高性能纳米复合材料, 关键是提高纳米填料在聚合物中的分散性。而提高纳米填料的分散效果主要是通过改进 2 个方面: 一方面是对纳米填料进行改性, 使其利于插层; 另一方面是对实验方法和实验条件进行优化设计。

目前针对纳米填料的改性剂主要是有机胺、烷基铵盐等, 通过对蒙脱土的改性来改善界面微环境, 使

收稿日期: 2009-03-02

作者简介: 薛琼 (1981-), 女, 湖南益阳人, 湖南工业大学教师, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料成型与加工,

E-mail: xueqiong2005@163.com

其界面性质由亲水变成疏水,增加层间距,利于与聚合物的插层。通过采用长链烷基季铵盐改性蒙脱土,使其层间距得到增加;同时利用偶联剂能够架起无机物与有机物之间的“桥梁”,对改性后的蒙脱土进行二次改性来增加蒙脱土与聚合物的相容性,从而获得高性能无机纳米复合材料。

1 材料与方法

1.1 材料与主要仪器

原材料: EVOH AT4403 (乙烯/乙醇共聚物), 乙烯质量分数为 44%, 质量浓度为 1.14 g/cm^3 , 浙江余姚市博一贸易有限公司生产; 钠基改性蒙脱土: 自制。

化学试剂: N,N -二甲基甲酰胺, 分析纯; 双十八烷基二甲基氯化铵; 硅烷偶联剂 KH550、KH560、KH570; 钛酸酯偶联剂。

主要实验设备与仪器见表 1。

表 1 实验设备与仪器

Table 1 Equipments and instruments of experiments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
恒温干燥箱	404-1	上海实验公司
变速调频搅拌机	JBV- III	中南大学自动化技术开发公司
控温电热套	KDM	山东菏泽康益电子仪器厂
电子天平	PL6000-S METTLER	梅特勒-托利多 METTLER
傅立叶红外光谱仪	NICOLET380 FT-IR	美国
广角 X-衍射仪	D8-ADVANCED	德国布鲁克 AXS 有限公司
扫描电镜	Hitachi S-3000N	日本日立公司
智能电子拉力机	XLW (L)	济南兰光技术发展中心
透气性测试仪	BTY-B1	济南兰光技术发展中心
透湿性测试仪	TSY-T3	济南兰光技术发展中心
透光性/雾度测定仪	WGT-S	上海精密科学仪器公司

1.2 蒙脱土的有机化处理^[2]

取一定量的钠基蒙脱土 (MMT) 和去离子水配成蒙脱土悬浮液, 用 HCl 调制溶液 pH 值为 1, 恒温 (80°C) 加热搅拌 3 h 后加入一定量的改性剂双十八烷基二氯化铵, 恒温 (80°C) 加热搅拌 3 h 后趁热过滤, 并反复用热的去离子水洗涤沉淀物, 直至溶液用 AgNO_3 检验无 Cl^- 存在, 然后恒温 (80°C) 干燥, 制得有机蒙脱土 (OMMT)。

1.3 偶联剂改性有机蒙脱土

将制得的有机蒙脱土分散在水中, 搅拌均匀, 配制质量分数为 0.2% 的溶液, 然后往配制好的溶液中加入一定量的偶联剂, 在恒温 40°C 下搅拌 5 h, 烘干研磨过 200 目筛备用。

1.4 溶液插层法制备 EVOH/蒙脱土纳米复合材料

将 25 g EVOH 树脂和 100 mL N,N -二甲基甲酰胺溶剂加入三口烧瓶中, 加热至 120°C 并搅拌使 EVOH 树脂充分溶解; 取一定量改性蒙脱土 (质量分数 5%) 溶解到 20 mL N,N -二甲基甲酰胺溶剂中并倒入上述溶液中, 回流搅拌 2 h 备用。

1.5 EVOH/蒙脱土纳米复合膜的制备

在 EVOH/蒙脱土纳米复合材料溶液制成后, 要趁热将溶液倒在平滑的玻璃面板上, 让其均匀覆盖; 然后将玻璃板放入电热恒温真空干燥箱里, 将温度设定到 100°C , 干燥 1 h 后将其从玻璃板上剥离下来, 即得 EVOH/蒙脱土纳米复合膜。

1.6 表征与测试

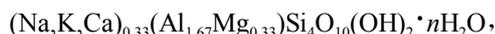
表征测试: FTIR 测试; XRD 测试; SEM 测试。

膜性能测试: 力学性能测试 (GB13022-1991)、透气性测试 (GB1038-2000)、透湿性测试 (GB1037-88)、透明性测试 (GB2410-80)。

2 结果与分析

2.1 FTIR 研究

图 1 为钠基蒙脱土和改性后有机蒙脱土的红外光谱图。蒙脱土的化学式为:



所以在蒙脱土原土的红外光谱图上波数为 $450\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了硅氧四面体和铝氧八面体的内部振动, 在波数为 751.88 cm^{-1} 和 1578.29 cm^{-1} 附近出现 Si—O 键的伸缩振动, 在 2428.61 cm^{-1} 和 3570.28 cm^{-1} 出现羟基弯曲和伸缩振动; 再由图可见, 改性后的蒙脱土在 2400 cm^{-1} 附近的特征峰明显减弱, 这是由于有机改性使得蒙脱土产生了疏水作用, 导致羟基间的缔合减少^[3], 从而可知插层剂已进入蒙脱土片层间; 同时改性蒙脱土在 $2950\sim 2830 \text{ cm}^{-1}$ 和 1500 cm^{-1} 附近出现 H—C—H 的对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰, 这也表明改性剂双十八烷基二氯化铵确实已经渗透到蒙脱土的硅酸盐片层间。

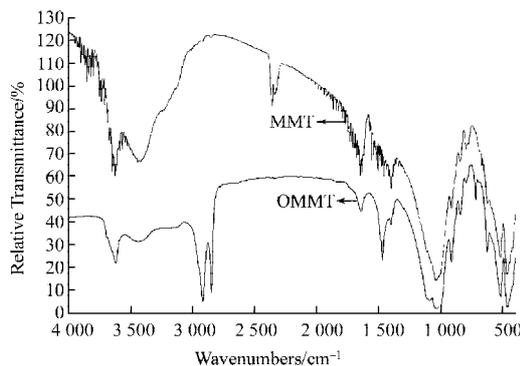


图 1 蒙脱土与有机蒙脱土的红外光谱图

Fig. 1 The FTIR spectra of montmorillonite clay and organic montmorillonite clay

2.2 XRD 研究

对蒙脱土改性的目的主要在于对蒙脱土进行表面修饰, 改善界面微环境, 使其界面性质由亲水变成疏水, 增加层间距, 利于与聚合物的插层。而 XRD 谱图

中, 衍射角 $2\theta < 10^\circ$ 时出现的峰为蒙脱土 d_{001} 面峰, 反映的是蒙脱土层间距; 根据 Bragg 方程 $2d \sin\theta = \lambda$ [4] (d 为蒙脱土片层间的平均距离, λ 为入射 X 射线的波长) 即可算出蒙脱土片层间的距离, 从而最终确定蒙脱土的改性效果。

从图 2、3 可知, 经有机化处理后的蒙脱土特征峰有向 θ 小角偏移的趋势, 由 Bragg 方程可得层间距 d 与衍射角 θ 成反比, 随着衍射角 θ 减小, 层间距 d 将增大。图 2 中蒙脱土特征峰的衍射角 $2\theta = 6.0^\circ$, 而改性后蒙脱土有 2 个明显的曲线峰, 相对的衍射角分别为 $2\theta_1 = 4.5^\circ$ 和 $2\theta_2 = 2.5^\circ$, 通过公式可计算出: 钠基蒙脱土层间距 $d = 1.470 \text{ nm}$; 双十八烷基二氯化铵改性蒙脱土层间距 $d_1 = 1.961 \text{ nm}$, $d_2 = 3.529 \text{ nm}$, 可见蒙脱土的层间距有较为明显的增加, 这表明插层剂成功地进入了蒙脱土的片层之间, 并使蒙脱土片层间距增大。

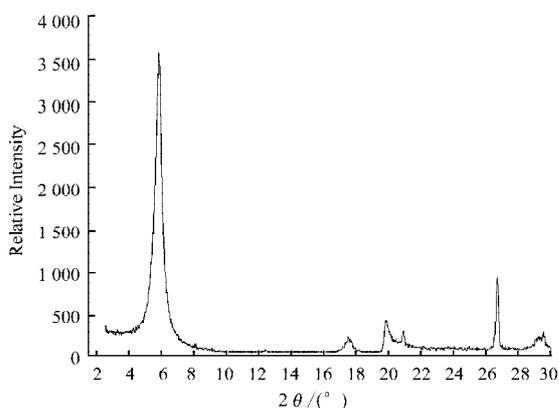


图 2 蒙脱土的 X 射线图

Fig. 2 The XRD of montmorillonite clay

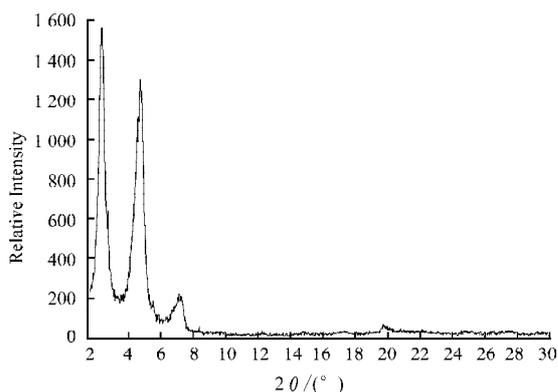


图 3 改性蒙脱土的 X 射线图

Fig. 3 The XRD of organic montmorillonite clay

2.3 SEM 研究

为了观测蒙脱土层间距变化及其在基体中的分散情况, 并使蒙脱土的变化表现的更加具体化, 对钠基蒙脱土与有机蒙脱土进行扫描电镜表征, 由图 4、5 可见: 未改性蒙脱土团聚成规则的片层状聚集体, 表面结构规整、平坦舒展, 无卷边现象, 具有晶体特征; 改性后的蒙脱土剥离成单独的片状物或松散聚集, 表

面结构不规整, 卷曲舒展, 有卷边现象, 很明显可以看出改性之后的蒙脱土层间距得到增加。

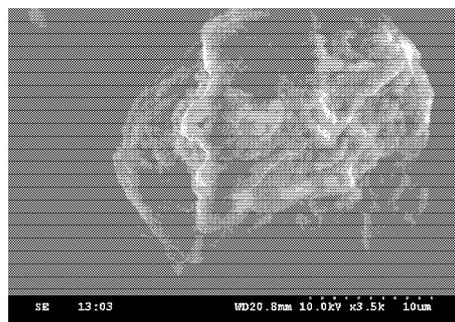


图 4 未改性蒙脱土 SEM 图

Fig. 4 The SEM of montmorillonite clay

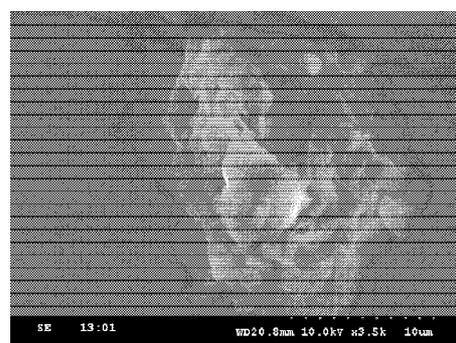


图 5 改性蒙脱土的 SEM 图

Fig. 5 The SEM of organic montmorillonite clay

2.4 不同种类偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合材料性能的影响

用不同种类质量分数均为 5% 的偶联剂再一次改性经双十八烷基二甲基氯化铵改性后的蒙脱土, 再由 2 次改性后质量分数为 5% 的蒙脱土与 EVOH 树脂制成 EVOH/蒙脱土纳米复合材料, 并对其性能进行测试。

2.4.1 不同种类偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合材料力学性能的影响

由表 2 可知, 纯 EVOH 流延方向和垂直流延方向的抗拉强度相差比较大, 而加入蒙脱土后使得复合膜垂直流延方向上的抗拉强度增加较大; 这是因为蒙脱土片层结构分散在聚合物中使分子链呈刚性, 但由于蒙脱土未改性或仅仅经双十八烷基二甲基氯化铵改性不能改善聚合物与蒙脱土之间的相容性, 所以导致 EVOH/MMT 和 EVOH/OMMT 复合膜的抗拉强度提高不明显。经硅烷偶联剂 KH550, KH560, KH570 以及酞酸酯偶联剂再次改性后的蒙脱土与 EVOH 制成的复合膜的抗拉强度有了明显的提高, 尤其是垂直流延方向上; 这主要是因为偶联剂在其中起到“桥梁”作用, 一端能够连接聚合物, 而另一端能够连接蒙脱土, 从而改善了蒙脱土在聚合物中的相容性, 使得复合膜的抗拉强度得到提高; 同时我们也可以从表中看出, 经硅烷偶联剂 KH550 再次改性的有机蒙脱土对复合膜抗拉

强度的提高效果更好些,流延方向上提高了17%,而垂直流延方向提高了48%。

表2 不同种类偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合膜抗拉强度 (MPa) 的影响

Table 2 The effect of different coupling agents on tensile strength of EVOH/MMT nanocomposite films

偶联剂名称	抗拉强度 /MPa	
	流延方向	流延方向
纯 EVOH 膜	30.36	30.36
EVOH/MMT	26.59	26.59
EVOH/OMMT	28.21	28.21
EVOH/OMMT/KH550	35.45	35.45
EVOH/OMMT/KH560	31.40	31.40
EVOH/OMMT/KH570	28.53	28.53
EVOH/OMMT/钛酸酯	27.89	27.89

2.4.2 不同种类偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合材料阻隔性能的影响

由表3可知,未改性的蒙脱土与EVOH制得的复合膜的阻湿系数反而比纯的EVOH^[5]膜的阻湿系数大,这是因为未经改性的蒙脱土并不能很好地分散在聚合物中,从而不能够很好地阻碍水分子的透过;相反地,由于蒙脱土本身是亲水的^[6],所以加入一定量的未改性蒙脱土反而使复合膜的透湿系数增大;而经双十八烷基二甲基氯化铵改性后的蒙脱土以及再经过偶联剂改性后的有机蒙脱土由于层间距得到增加,能较好地分散在聚合物中间,形成“迷宫”^[7-8]路径,有效地阻碍水分子的透过,同时由于蒙脱土的加入使得聚合物的结晶性能发生改变,从而使得复合膜的透湿系数降低。从表3中可以看到,经双十八烷基二甲基氯化铵和硅烷偶联剂KH550改性后的蒙脱土制得的复合膜透湿系数最小,相对于纯EVOH透湿系数降低了近30%。

表3 不同种类偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合膜透湿性能的影响

Table 3 The effect of different coupling agents on water vapor permeability of EVOH/MMT nanocomposite films

偶联剂名称	透湿性	
	透湿量 /(g·m ⁻² ·24h ⁻¹)	透湿系数 /(g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa)
纯 EVOH 膜	47.829	1 089.40
EVOH/MMT	50.617	1 153.13
EVOH/OMMT	44.703	974.21
EVOH/OMMT/KH550	28.091	768.51
EVOH/OMMT/KH560	41.829	883.07
EVOH/OMMT/KH570	37.094	886.38
EVOH/OMMT/钛酸酯	52.651	912.28

由表4可知,加入蒙脱土和改性蒙脱土的EVOH复合膜透气系数相对于纯EVOH膜有明显降低;主要是因为经双十八烷基二甲基氯化铵改性后的蒙脱土以及再经过偶联剂改性后的有机蒙脱土由于层间距得到增

加,能较好地分散在聚合物中间,形成“迷宫”路径,有效地阻碍气体分子透过,同时由于蒙脱土的加入使得聚合物的结晶性能发生改变,从而使得复合膜的透气系数降低。从表4可见,经双十八烷基二甲基氯化铵和硅烷偶联剂KH550改性后的蒙脱土制得的复合膜透气系数最小,相对于纯EVOH透气系数降低了近47%。

表4 不同种类偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合膜透气性能的影响

Table 4 The effect of different coupling agents on air permeability of EVOH/MMT nanocomposite films

偶联剂名称	透气性	
	透气量 /(g·m ⁻² ·24h ⁻¹)	透气系数 /(g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa)
纯 EVOH 膜	8.124	0.57e ⁻⁹
EVOH/MMT	7.564	0.52e ⁻⁹
EVOH/OMMT	3.152	0.45e ⁻⁹
EVOH/OMMT/KH550	1.745	0.30e ⁻⁹
EVOH/OMMT/KH560	1.941	0.31e ⁻⁹
EVOH/OMMT/KH570	2.465	0.35e ⁻⁹
EVOH/OMMT/钛酸酯	6.120	0.37e ⁻⁹

2.4.3 不同种类偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合材料透明性能的影响

由表5可见,纯的EVOH膜透明性相对于其他EVOH复合膜性能好些;这是因为无机填料的加入会使膜的结晶性能发生改变,同时无机填料本身对材料的透明性有影响;但对于由不同改性剂改性的蒙脱土制得的EVOH复合膜的透明性没较大区别,并且其透明性相对其他高分子材料来说还是比较好的。

表5 不同种类偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合膜透明性的影响

Table 5 The effect of different coupling agents on transparency of EVOH/MMT nanocomposite films

偶联剂名称	透明性	
	透光率 /%	雾度 /%
纯 EVOH 膜	91.7	2.3
EVOH/MMT	90.5	7.2
EVOH/OMMT	90.7	6.8
EVOH/OMMT/KH550	90.6	6.5
EVOH/OMMT/KH560	90.4	6.7
EVOH/OMMT/KH570	90.5	6.9
EVOH/OMMT/钛酸酯	90.2	7.2

2.5 不同剂量偶联剂对 EVOH/蒙脱土纳米复合材料性能的影响

通过实验发现,采用硅烷偶联剂KH550改性有机蒙脱土制得的EVOH/蒙脱土纳米复合材料的综合性能更好些。因此改变硅烷偶联剂KH550的剂量对经双十八烷基二甲基氯化铵改性后的蒙脱土再次进行改性,再

由2次改性后质量分数为5%的蒙脱土与EVOH树脂制成EVOH/蒙脱土纳米复合材料, 并对其性能进行测试。

2.5.1 不同剂量偶联剂对EVOH/蒙脱土纳米复合材料力学性能的影响

由图6可见, 随着改性剂硅烷偶联剂KH550用量的增加, EVOH/蒙脱土纳米复合膜的抗拉强度不断增大, 但质量分数超过7.5%后其变化不明显。这是因为偶联剂水解之后一端能够接枝到蒙脱土上, 随着偶联剂用量的增加, 接枝到蒙脱土上的偶联剂就越多, 则蒙脱土与聚合物的相容性就越好, 从而复合材料的力学性能得到改善; 但当用量不断增大, 硅烷偶联剂对蒙脱土的改性发生可逆平衡, 反而使改性效果不明显。

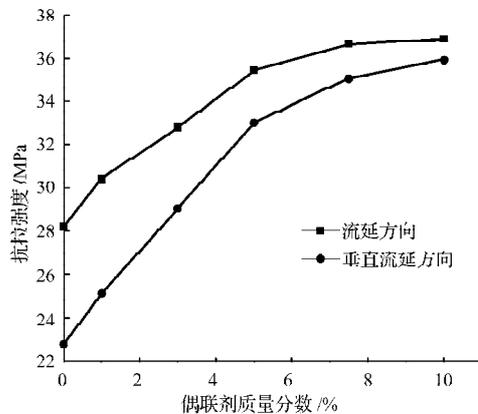


图6 不同剂量硅烷偶联剂KH550对EVOH/蒙脱土纳米复合材料抗拉强度的影响

Fig. 6 The effect of different doses of coupling agent KH550 on tensile strength of EVOH/MMT nanocomposite films

2.5.2 不同剂量偶联剂对EVOH/蒙脱土纳米复合材料阻隔性能的影响

由图7可见, 随着改性剂硅烷偶联剂KH550用量的增加, EVOH复合膜的透湿系数不断减少, 当质量分数超过5%后, 复合膜的透湿系数反而增大。这主要是因为硅烷偶联剂水解之后有一端能够与蒙脱土接枝, 从而改善蒙脱土与聚合物的相容性, 提高复合膜的透湿性能; 同时水解后的硅烷偶联剂的亲水性能得到提高。在硅烷偶联剂用量小时, 其提高材料性能的一方面占主要作用; 但随着硅烷偶联剂用量的增加, 改性后蒙脱土(由于硅烷偶联剂使亲水性能的提高)变得亲水, 从而降低了复合膜阻止水蒸气透过的能力; 由此可见, 硅烷偶联剂KH550质量分数为5%时, EVOH复合膜的阻湿性能最好。

由图8可见, 随着改性剂硅烷偶联剂KH550用量的增加, EVOH复合膜的透气系数不断减少, 但当质量分数增加至7.5%后, 其变化不明显。硅烷偶联剂用量增多能使较多的蒙脱土发生接枝反应, 从而改善蒙脱土与聚合物的相容性, 增加蒙脱土在聚合物中分散

效果, 形成“迷宫”路径, 提高复合膜的阻气性能; 但是硅烷偶联剂对蒙脱土的接枝反应存在可逆平衡, 因此随着硅烷偶联剂用量不断增大后, 复合膜的阻气性能反而得不到大的提高。

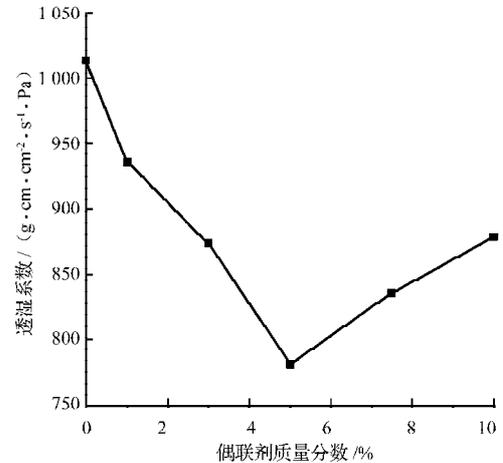


图7 不同剂量硅烷偶联剂KH550对EVOH/蒙脱土纳米复合材料透湿性能的影响

Fig. 7 The effect of different doses of coupling agent KH550 on water vapor permeability of EVOH/MMT nanocomposite films

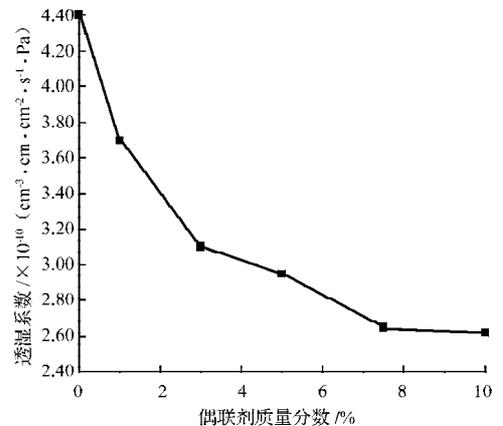


图8 不同剂量硅烷偶联剂KH550对EVOH/蒙脱土纳米复合材料透气性能的影响

Fig. 8 The effect of different doses of coupling agent KH550 on air permeability of EVOH/MMT nanocomposite films

2.5.3 不同剂量偶联剂对EVOH/蒙脱土纳米复合材料透明性能的影响

由表6可见, 硅烷偶联剂用量的改变对EVOH/有机蒙脱土(OMMT)复合膜的透明性能影响不大。虽然硅烷偶联剂的用量对改善蒙脱土与聚合物的相容性有影响, 同时聚合物的结晶性能发生改变; 但这主要的原因是蒙脱土加入引起, 偶联剂用量对结晶行为的影响效果较小。

表 6 不同剂量偶联剂 KH550 对 EVOH/蒙脱土纳米复合膜透明性的影响

Table 6 The effect of different doses of coupling agent KH550 on transparency of EVOH/MMT nanocomposite films

偶联剂质量分数	透明性	
	透光率	雾度
0	90.7	6.8
1	90.6	6.8
3	90.6	7.0
5	90.4	6.9
7.5	90.5	6.9
10	90.4	7.2

3 结论

1) 采用 FTIR、XRD、SEM 表征经双十八烷基二氯化铵改性后的蒙脱土, 其表面由亲水变为疏水, 层间距离由 1.470 nm 增加至 1.961 nm, 3.529 nm;

2) 经双十八烷基二甲基氯化铵和偶联剂改性后的蒙脱土制得的 EVOH/蒙脱土纳米复合材料的力学性能、阻隔性能都得到较大程度的提高, 并且偶联剂采用硅烷偶联剂 KH550、质量分数为 5%, 制得复合膜的综合性能较好。

参考文献:

- [1] 李强, 赵竹第, 欧玉春, 等. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为[J]. 高分子学报, 1997(2): 188-193.
Li Qiang, Zhao Zhudi, Ou Yuchun, et al. Crystallization Behavior of Nylon 6/Montmorillonite Nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 1997(2): 188-193.
- [2] 向贤伟, 薛琼. 有机蒙脱土的制备与表征[J]. 湖南工业大学学报, 2008(1): 13-16.
Xiang Xianwei, Xue Qiong. Preparation and Characterization of Organic Montmorillonite[J]. Journal of Hunan University

- of Technology, 2008(1): 13-16.
- [3] 冯莉, 杨穆, 王戈. 季铵盐单体在蒙脱土中的插层原位聚合反应[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(11): 2213-2216.
Feng Li, Yang Mu, Wang Ge. In Situ Polymerization of Ammonium Ion Monomers Intercalated in the Montmorillonite Template[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(11): 2213-2216.
- [4] 漆宗能, 尚文宇. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Qi Zongneng, Shang Wenyu. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites Theory and Practice[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [5] 刘伯元, 徐凌秀. 高阻隔性 EVOH 树脂[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(4): 39-40.
Liu Boyuan, Xu Linxiu. EVOH Resin with Good Barrier Property[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2000, 12(4): 39-40.
- [6] Giuliana Gorrasi, Mariarosaria Tortora, Vittoria, et al. Vapor Barrier Properties of Polycaprolactone Montmorillonite Nanocomposites: Effect of Caly Dispersion[J]. Polymer, 2003(44): 2271-2279.
- [7] 杨晋涛, 范宏, 卜志扬, 等. 乳液聚合法制备剥离型 PS/MMT 纳米复合材料[J]. 高分子学报, 2005(6): 819-824.
Yang Jintao, Fan Hong, Bu Zhiyang, et al. Exfoliated PS/MMT Nanocomposites Prepared by Emulsion Polymerization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005(6): 819-824.
- [8] 张玉军, 周皓然, 李丰富, 等. EVOH/蒙脱土插层复合材料的制备与结构表征[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2006, 23(1): 124-127.
Zhang Yujun, Zhou Haoran, Li Fengfu, et al. Synthesis and Characterization of EVOH/Organic-Montmorillonite Intercalative Composite [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2006, 23(1): 124-127.

(责任编辑: 李玉珍)