

聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料的实验制备研究

孙红娟¹, 彭同江¹, 邓建国²

(1. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010;
2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 对聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料的制备方法与制备产物进行了研究。将新疆某地蒙脱石在钠化改型后进行了季铵盐改性处理。以苯胺作为客体物质, 利用季铵盐/蒙脱石插层复合物与有机物良好的相容性, 将季铵盐/蒙脱石插层复合物分散在苯胺单体中后, 苯胺单体进入了蒙脱石层间域, 通过原位聚合法制备了聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料。XRD、SEM、TG、DTA 分析结果表明, 苯胺单体的进入使蒙脱石的层间距大大增加, 经聚合后聚苯胺/蒙脱石复合物中蒙脱石及其插层复合物的 X 射线衍射特征、形态特征和热学性质特征完全消失, 表明蒙脱石晶层已被剥离分散在聚苯胺中形成聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料。

关键词: 蒙脱石; 聚苯胺; 纳米复合材料; 原位聚合; 制备

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)01-0073-06

The synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposite materials

SUN Hong_juan¹, PENG Tong_jiang¹ and DENG Jian_guo²

(1. Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. Institute of chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The synthesis and the product of polyaniline / montmorillonite nanocomposite materials were studied. The montmorillonite was modified by quaternary ammonium salt after the exchange of its interlayer cations with Na^+ . With the affinity between the quaternary ammonium cation/montmorillonite and the organic compounds, the aniline monomer as the guest substance was inserted in the interlayer of montmorillonite. And then the polyaniline/montmorillonite nanocomposite materials were synthesized by using the technique of in_situ polymerization. The results of XRD, SEM, TG, DTA show that the inserting of the aniline monomer can remarkably enlarge the interlayer space of montmorillonite, and the polyaniline/montmorillonite nanocomposite materials completely lose the X-ray diffraction, morphological and thermal properties of montmorillonite and the quaternary ammonium cation/montmorillonite. It is also shown that montmorillonite layers have been peeled off and dispersed into polyaniline and the polyaniline/montmorillonite nanocomposite materials have been synthesized.

Key words: montmorillonite; polyaniline; nanocomposite; in_situ polymerization; synthesis

蒙脱石具有二维纳米结构的属性, 单位晶层的厚度一般在 1.2~1.5 nm 之间, 层间域内填充有水化阳离子层, 并可被有机分子或有机阳离子交换。蒙脱石层间域填充有机物单体后, 通过原位聚合会

使蒙脱石片层解离、分散, 进而消除片层之间的滑动性, 充分发挥其硅酸盐片层的二维材料属性。蒙脱石二维片层的单层厚度不足 1 nm, 蒙脱石的各片层之间被聚合物填充分散后, 可使蒙脱石晶片以单片

收稿日期: 2004-04-14; 修订日期: 2004-07-17

基金项目: 西南科技大学青年预研基金资助项目(033002)

作者简介: 孙红娟(1976-), 女, 汉族, 硕士, 讲师, 材料物理与化学专业。

层的形式分散在聚合物中,进而制成聚合物/蒙脱石纳米复合材料。与未复合的高分子材料相比,这种复合材料的力学、阻气(密气)、耐磨和耐高温性能等都会得到很大程度的改善(张楷亮等,2001;余丽秀等,2003;王莹等,2003)。

聚合物/蒙脱石纳米复合材料因其特殊的结构和优异的性能而成为材料科学领域的研究热点之一。国内外对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究异常活跃。Holly等(2001)研究了聚碳酸酯/蒙脱石纳米复合材料的阻燃特性;方勤方等(2001)研究了溴化十六烷基三甲铵插层后的天然钙基蒙脱石对苯酚、苯胺、苯、甲苯和二甲苯的吸附及机理;一些学者对蒙脱石与不同聚合物,如聚酰胺(乔放等,1997)、聚乙烯(Jin *et al.*, 2002; Rowan *et al.*, 2003)、聚苯乙烯(林蔚等,2000)、聚甲基丙烯酸甲酯(Lee *et al.*, 1996)、环氧树脂(Wang *et al.*, 1994; 王立新等,2000)、聚氨酯(贾丽霞,2002)和硅橡胶(周宁琳等,2002)等,进行复合处理的原理和方法等进行了研究,其中尼龙6/蒙脱石纳米复合材料已在日本实现工业化。本文采用原位聚合法进行了聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料制备的实验研究,并对制备产物进行了分析。

1 苯胺单体/蒙脱石插层实验

1.1 蒙脱石预处理

根据孙红娟等(2002)中的方法,用十六烷基三甲基氯化铵(1631)作插层剂,制备了季铵盐/蒙脱石插层复合物,样品编号为M_1631。

1.2 单体插层的原理

将季铵盐/蒙脱石插层复合物分散于有机可聚合单体中。有机可聚合单体借助于化学位及范德华力作用进入蒙脱石结构层间,并将季铵盐/蒙脱石插层复合物层间域进一步撑开,形成有机可聚合单体+季铵盐阳离子/蒙脱石的复合体。

1.3 单体插层处理

取50g苯胺单体置于密封反应容器中(苯胺有毒以防挥发),取5g上述制备好的季铵盐/蒙脱石插层复合物加入到苯胺单体中,在高速磁力搅拌机上搅拌30min,再置超声波装置中分散30min,使蒙脱石充分分散在苯胺单体中。制备后的样品呈灰色油状浆体,均匀性好。将制得样品用密封器皿装好备

用。样品编号为MGAN_1。

1.4 苯胺单体/蒙脱石插层样品的X射线衍射分析

样品分析在西南科技大学X射线分析室的日本理学电机公司生产的D/max_III A型X射线衍射仪上完成。实验条件:Cu靶;石墨弯晶单色器;管压40kV,管流30mA;扫描方式:步进扫描;步宽:2 θ =0.02 $^{\circ}$;狭缝:DS 1 $^{\circ}$ SS 1 $^{\circ}$ RS 0.3mm;走纸速度:0.1mm/步;时间常数:0.2s;测试范围:2 θ =3 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$ 。

用玻璃刀将载玻片切割成合适大小,以便于放进铝制平板样品架的样槽中。剪一片同样大小的滤纸用双面胶粘到制好的载玻片上,取少量制备好的样品MGAN_1均匀涂在滤纸上,再用胶泥粘到铝制平板样品架上,并使样品平面与铝制平板样品架表面处在同一平面上。

首先对样品MGAN_1在浆体状态下进行X射线衍射分析。然后把样品放在烘箱中在60 $^{\circ}$ C条件干燥30min,取出后在干燥器中凉至室温再进行X射线衍射分析。季铵盐/蒙脱石插层复合物(M_1631)X射线衍射图谱如图1a所示,苯胺单体/蒙脱石插层样品MGAN_1两种状态的X射线衍射分析图谱如图1b、1c所示,它们的衍射数据列入表1中。

由图1b、1c可以发现,在20 \AA 衍射峰的低角度区一侧还有衍射峰。因此,在测试烘干样品时,改变X射线衍射仪的狭缝系统,将DS SS RS由1 $^{\circ}$ 、1 $^{\circ}$ 、0.3mm变为1 $^{\circ}$ 、0.5 $^{\circ}$ 、0.15mm,测试范围为2 θ =2 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$ 。测试结果如图1d所示。

比较图1a与图1b~d可以发现,用苯胺处理后的样品与季铵盐/蒙脱石插层复合物样品的衍射特征有很大差别。用苯胺处理后的样品其浆体状态和烘干状态的衍射图上都出现了3.910 \AA 的强峰,除20 \AA 的衍射峰外,在低角度处所出现的衍射峰其强度和 d 值也与季铵盐/蒙脱石插层复合物的完全不同。由于浆体样品中单独存在的苯胺单体不产生衍射,从而表明苯胺已插入到季铵盐/蒙脱石复合体的蒙脱石层间域中,并导致了苯胺处理后样品的衍射特征完全不同于季铵盐/蒙脱石插层复合物的衍射特征。

对比图1b与图1c、1d及表1中MGAN_1_W、MGAN_1_D、MGAN_1_K样品的衍射数据可以看出,样品MGAN_1在烘干前后其衍射图没有发生明显变化,不同状态的样品其衍射特征几乎完全相同。这表明在60 $^{\circ}$ C烘干过程中加温处理没有明显改变单

表 1 样品 M₁₆₃₁ 与 MGAN₁ 在不同状态下的 X 射线衍射数据
Table 1 XRD data of samples M₁₆₃₁ and MGAN₁ in different conditions

M ₁₆₃₁		MGAN ₁ _W		MGAN ₁ _D		MGAN ₁ _K		d_{hkl}
$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	
-	-	-	-	-	-	28.616	5	00l(M)
20.453	10	19.842	3	20.420	3	20.016	1	00l(M)
		14.398	1	13.709	3	14.814	1	00l(M)
		6.873	1	6.816	3			00l(M)
4.489	3	4.478	3	4.473	3	4.486	1	110(M)
4.262	3	4.249	1	4.183	2	4.221	1	100(Q)
4.036	3	3.911	10	3.919	10	3.893	5	00l(M)
3.347	8	3.342	3	3.347	4	3.352	1	10l(Q)

注: M₁₆₃₁—季铵盐/蒙脱石(1631)插层复合物; MGAN₁—苯胺单体/蒙脱石插层复合物样品, 其中: W—浆体状态样品, D—半干状态样品, K—烘干状态样品(DS SS JS 为 1° 0.5° 0.15 mm); M—蒙脱石, Q—石英。

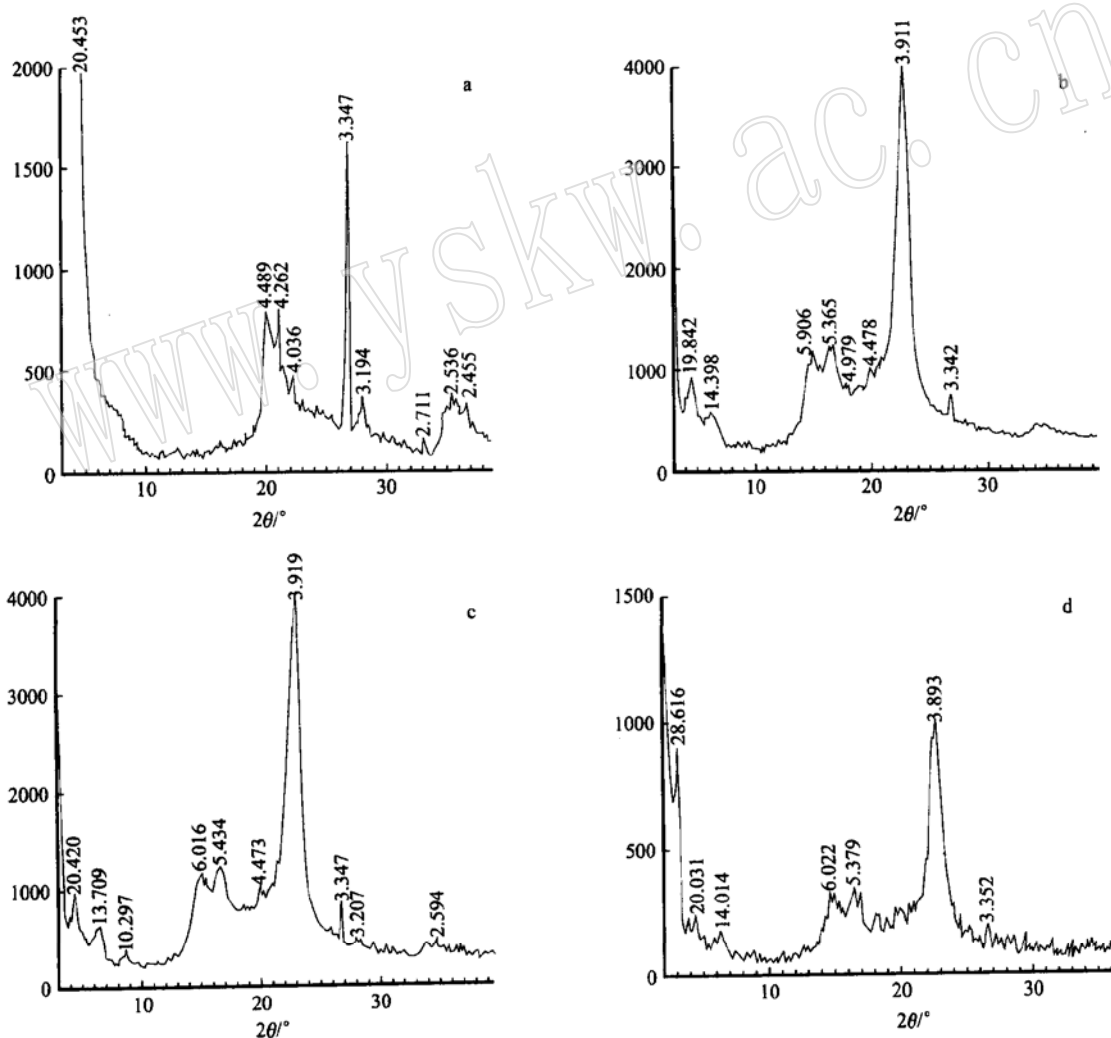


图 1 蒙脱石有机插层复合物样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD spectra of organic substance/montmorillonite composite samples

a—M₁₆₃₁; b—MGAN₁_W; c—MGAN₁_D; d—MGAN₁_K

体苯胺在层间域中的含量和存在状态,样品的干燥只是使没有进入蒙脱石层间域的苯胺大部分挥发。进入到蒙脱石层间域中的苯胺单体不随环境温度的变化而释出,表明已与蒙脱石形成了低温条件下稳定的苯胺单体/蒙脱石插层复合物。

在 MGAN_1_K 样品的衍射图(图 1d)上,在 28.616 Å 衍射峰的低角度区一侧,可以看出还可能存在一个 d 值更大的强衍射峰,但由于测试条件所限尚不能确定。假定 28.616 Å 衍射峰是苯胺单体/蒙脱石-季铵盐插层复合物的 d_{001} 衍射峰,则 d_{002} 衍射峰为 14 Å 左右,而在苯胺处理后样品的衍射图上(图 1b~ d)都出现了 14 Å 左右的衍射峰。

与季铵盐/蒙脱石插层复合物样品相同之处是用苯胺处理后样品的衍射图上也出现了 20 Å 左右的衍射峰。分析认为这是由苯胺单体在插层反应中没有进入所有的季铵盐/蒙脱石插层复合物的层间域中而残留的季铵盐/蒙脱石插层复合物所引起的。

2 苯胺/蒙脱石原位聚合实验

2.1 反应原理

单体苯胺在还原剂过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 的作用下可发生聚合反应形成聚苯胺。根据这一原理,可使插入蒙脱石层间域中苯胺单体在还原剂作用下发生原位聚合反应生成聚苯胺,进而将蒙脱石晶片扩开撑大,使蒙脱石晶片剥离分散于聚苯胺中,形成聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料。

2.2 实验原料及设备

原料:十二烷基苯磺酸钠,分析纯,成都科龙化工试剂厂;过硫酸铵,分析纯,成都化学试剂厂。

实验设备:DLSB_10/30 型低温冷却循环泵,郑州长城科工贸有限公司;SENC D S_212 型恒速搅拌机,上海申胜生物技术有限公司;KQ_50 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。玻沙漏斗、三口烧瓶、电子天平等。

2.3 实验过程

苯胺原位聚合反应采用如下步骤进行:

(1) 用电子天平称 3.75g 十二烷基苯磺酸钠(用作分散剂,不参与反应)溶于 40 mL 蒸馏水后加入三口烧瓶中,将三口烧瓶置于 DLSB_10/30 型低温冷却循环设备中,上面加搅拌装置,温度调节为 3~ 5 °C,用 200 转/min 速度搅拌;

(2) 用 10 mL 量筒量 3 mL 苯胺/蒙脱石插层复

合物 MGAN_1 放入 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 蒸馏水,超声波分散 10 min,转入三口烧瓶中,再用 20 mL 蒸馏水冲洗烧杯,洗液倒入三口烧瓶中;

(3) 称 7.5 g 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 溶于 20 mL 蒸馏水中,置于滴液漏斗中,缓慢滴加到三口烧瓶中,使搅拌机转速提高到 350 转/min;

(4) 控制整个反应过程的温度为 3~ 5 °C,反应时间为 4 h,反应结束后将反应产物取出过滤,用酒精、丙酮各洗涤 3 次,洗去十二烷基苯磺酸钠和还原剂过硫酸铵。滤渣真空干燥后即得固体聚苯胺/蒙脱石复合物,样品编号为 MMGAN_1。

随着上述反应的进行,三口烧瓶中的混合液由最初的橙黄色逐渐向绿色变化,反应结束时变为深墨绿色。

2.4 样品测试分析

2.4.1 X 射线衍射分析

对样品 MMGAN_1 进行了 X 射线衍射分析,测试仪器和测试条件同 1.4,测试结果如图 2 所示。

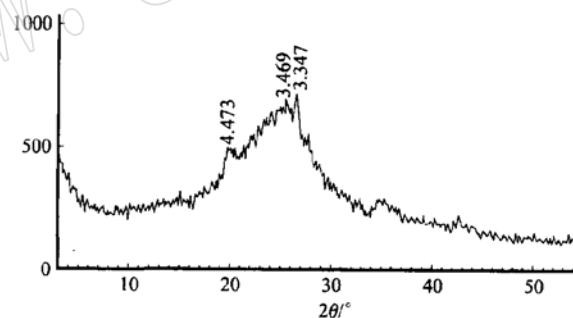


图 2 样品 MMGAN_1 的 X 射线衍射分析图

Fig. 2 XRD of Sample MMGAN_1

由图 2 可以看出,样品 MMGAN_1 既没有出现苯胺单体/蒙脱石-季铵盐插层复合物的衍射峰,也没有出现季铵盐/蒙脱石插层复合物或纯蒙脱石的衍射峰,即在聚合反应后,蒙脱石与有机物形成复合体的晶层周期性重复的晶体学特征在衍射图上完全消失。这是因为苯胺单体在蒙脱石层间域中的聚合反应导致蒙脱石晶层发生剥离与分散,进而使蒙脱石及其复合物晶层结构的周期性重复规律严重破坏,以致于其周期性不足以产生衍射峰,并在 2θ 为 18~ 35° 范围产生一个非晶质产物常出现的衍射带。

在样品 MMGAN_1 的衍射图上,仍然出现了石英的特征衍射峰(4.272 Å、3.347 Å),尽管石英在原样中的含量很低。这表明在聚苯胺/蒙脱石复合物

样品的衍射图上没有出现蒙脱石及其复合产物的衍射峰,并不是由于样品中蒙脱石及其复合物含量减少,而是由于蒙脱石及其复合物的晶层被分散剥离后失去了结晶学上的周期性所致。

根据袁慰顺和林鸿福(2002)的研究,当聚合物大分子插入到蒙脱石层间域后,层间域急剧扩大,原有的 d_{001} 衍射峰消失。如果聚合物大分子在蒙脱石层间插入不充分,则原有 d_{001} 衍射峰仍然保留,只是峰强度减弱。样品 MMGAN_1 的 X 射线衍射图谱表明,聚合物大分子在蒙脱石层间插层充分,在苯胺单体聚合反应过程中,蒙脱石层间域被撑开变大,蒙脱石结构层由于苯胺单体的聚合而剥离分散在聚

苯胺中。衍射图上没有出现蒙脱石及其有机插层复合物的衍射峰,说明蒙脱石晶层被剥离分散得非常充分。

2.4.2 扫描电镜分析

将样品 MMGAN_1 用酒精分散后涂覆在玻璃片上,用扫描电镜进行观察,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,样品在电镜下的形态有细分散不规则颗粒和椭圆形颗粒。未插层的聚苯胺以长轴 $2\ \mu\text{m}$ 、短轴 $0.5\ \mu\text{m}$ 的椭圆形颗粒存在。在 SEM 图片中细分散不规则颗粒已不能区分聚苯胺颗粒和蒙脱石片状晶体,结合 X 射线衍射分析(d_{001} 衍射峰已消失),表明蒙脱石晶层已被剥离分散于聚苯胺中。

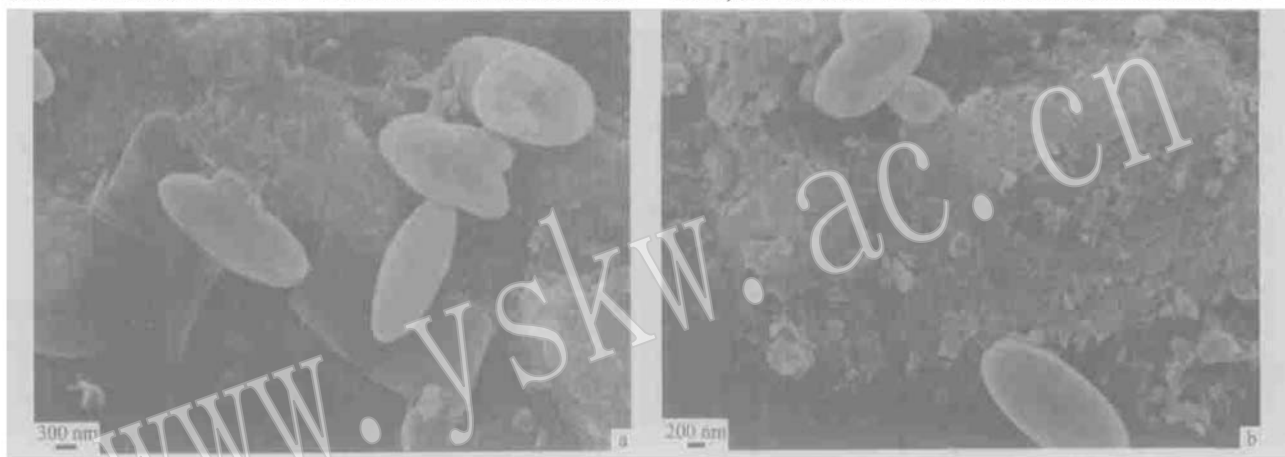


图 3 样品 MMGAN_1 的扫描电镜分析图

Fig. 3 SEM image of sample MMGAN_1

2.4.3 热分析

采用热分析法对聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料进行了差热分析(DTA)和动态热重分析(TG),结果如图 4 所示。从图 4 可看出,样品的 DTA 曲线在 $100\sim 200\ ^\circ\text{C}$ 有一宽缓的吸热峰,这是聚苯胺加热挥发所致,在 $250\sim 320\ ^\circ\text{C}$ 有一强放热峰,峰值为 $280\ ^\circ\text{C}$ 士,这是聚苯胺被氧化所致。从 TG 曲线上可以看出样品一直处于失重状态,在 $250\sim 500\ ^\circ\text{C}$ 范围内样品呈线性失重。从热分析图谱上已看不出蒙脱石脱离层间水和吸附水的吸热谷,表明在插层处理过程中蒙脱石层间水已被全部交换出来。

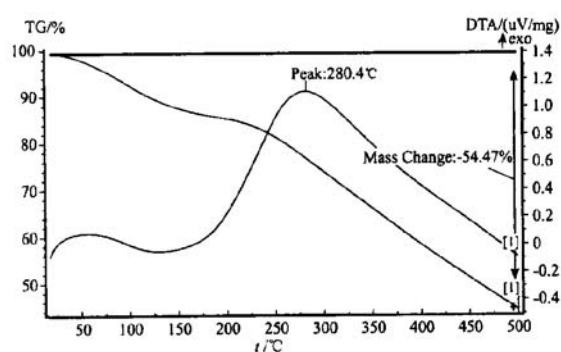


图 4 样品 MMGAN_1 的热分析图谱

Fig. 4 DTA_TG image of sample MMGAN_1

3 结论

通过苯胺单体对季铵盐/蒙脱石插层复合物进行再插层及苯胺单体原位聚合的实验研究获得以下几点结论:

(1) 苯胺单体处理季铵盐/蒙脱石插层复合物可将苯胺单体插入到季铵盐/蒙脱石插层复合物的层间域中,形成稳定的季铵盐阳离子-苯胺单体/蒙脱石插层复合物,并引起蒙脱石晶层的进一步膨胀。

(2) X射线衍射分析表明,苯胺单体与季铵阳离子/蒙脱石插层复合物作用后,使蒙脱石晶层的厚度由钠蒙脱石的12.5 Å和季铵盐/蒙脱石插层复合物的20.45 Å扩大到28.6 Å以上,为蒙脱石晶层纳米化分散和剥离奠定了良好的基础。

(3) 苯胺单体在蒙脱石层间域中原位聚合后,使蒙脱石晶层进一步被剥离和分散,以致于聚苯胺/蒙脱石复合物中蒙脱石及其插层复合物的X射线衍射特征完全消失,表明蒙脱石晶层已被剥离分散在聚苯胺中形成聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料。

(4) 聚苯胺/蒙脱石复合物中蒙脱石及其插层复合物的结晶学特征完全消失不是由于样品中蒙脱石或插层复合物的含量少,而是由于苯胺单体在蒙脱石层间域中原位聚合后蒙脱石晶层被分散和剥离,以至于蒙脱石片层被聚苯胺分开至很大的距离,失去了周期性重复的晶体学特征而造成的。

(5) 聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料的扫描电镜分析图中的细分散颗粒已不能区分聚苯胺颗粒和蒙脱石片状晶体,X射线衍射分析蒙脱石的底面反射峰完全消失,热分析表明蒙脱石在插层处理中层间水已全部被置换出来,表明季铵盐和苯胺单体插层处理非常充分,进一步支持了蒙脱石结构层被聚苯胺剥离分散的结论。

Reference

Fang Qinfang, Chen Cengxi, Lu Anhuai, *et al.* 2001. Modified conditions of organobentonite for adsorbing organic contaminants [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 455~460 (in Chinese with English abstract).

Holly A S, Joseph H K, Vanessa M D, *et al.* 2001. Flame retardant properties of polycarbonate/montmorillonite clay nanocomposite blends [J]. *Polymer Preprints*, 42(2): 50~51.

Jia Lixia. 2002. Preparation and property study of polyurethane/montmorillonite nanocomposite [J]. *Fiber Composites*, (2): 10~12 (in Chinese with English abstract).

Jin Y H, Park H J, Im S S, *et al.* 2002. polyethylene/clay nanocomposite by in_situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene [J]. *Macromolecular rapid communications*, 23(2): 135~140.

Lee D C and Jang L W. 1996. Preparation and characterization of PMMA/clay hybrid composite by emulsion polymerization [J]. *Appl. Poly. Sci.*, (6): 1117~1122.

Lin Wei, Zhuang Xunhai, Li Qingsang, *et al.* 2000. The research of polystyrene/montmorillonite nanocomposite [J]. *Journal of Qiqihar University*, 16(4): 9~12 (in Chinese).

Qiao Fang, Li Qiang, Qi Zongneng, *et al.* 1997. Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites [J]. *Gao Feng Zi Tong Bao*, (3): 131~143 (in Chinese with English abstract).

Rowan W T and Ang C L. 2003. Yield behaviour of a melt-compounded polyethylene-intercalated montmorillonite nanocomposite [J]. *Polymer International*, 52(11): 1790~1794.

Sun Hongjuan, Peng Tongjiang, Liu Fusheng, *et al.* 2002. Treating Na-montmorillonite with quaternary ammonium and preparation of inserted composites of montmorillonite from Xinjiang [J]. *Non-Metallic Mines*, (3): 10~13 (in Chinese).

Wang Lixin, Jian Xigao, Yuan Jinfeng, *et al.* 2000. Preparation of epoxy-montmorillonite nanocomposite and its formation mechanism [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 40(6): 681~684 (in Chinese with English abstract).

Wang M S and Thomas P J. 1994. Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin [J]. *Chem. Mater.*, 6(4): 468~474.

Wang Ying, Shen Shangyue, Gai Guosheng, *et al.* 2003. Study on polymer/montmorillonite nanocomposites [J]. *Chemistry Miner and Process*, (1): 7~10 (in Chinese with English abstract).

Yu Lixiu, Wang Qiuxia, Zhang Jianbin, *et al.* 2003. Synthesis of montmorillonite/nylon 6 nanocomposites and its characterization [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resource*, (1): 15~18 (in Chinese with English abstract).

Yuan Weishun and Lin Hongfu. 2002. The key to industrialization of polymer/montmorillonite nanocomposites [J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, (5): 3~7 (in Chinese).

Zhang Kailiang and Wang Lixing. 2001. Properties of epoxide nanocomposites reinforced and toughened by modified montmorillonite [J]. *China Plastics*, 15(3): 37~39 (in Chinese with English abstract).

Zhou Ninglin, Xia Xiaoxian and Wang Yan. 2002. Study on mechanical property of exfoliated silicone rubber clay nanocomposite [J]. *Acta Polymerica Sinica*, (2): 254~256 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

方勤方, 陈从喜, 鲁安怀, 等. 2001. 有机膨润土制备条件对其吸附有机污染物性能的影响 [J]. *岩石矿物学杂志*, 40(4): 455~460.

贾丽霞. 2002. 聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料制备及其性能研究 [J]. *纤维复合材料*, (2): 10~12.

林蔚, 张循海, 李青山, 等. 2000. 聚苯乙烯-蒙脱石纳米复合材料的研究 [J]. *齐齐哈尔大学学报*, 16(4): 9~12.

乔放, 李强, 漆宗能, 等. 1997. 聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究 [J]. *高分子通报*, (3): 131~143.

孙红娟, 彭同江, 刘福生, 等. 2002. 新疆某地钠蒙脱石的季铵盐处理与插层复合物制备 [J]. *非金属矿*, (3): 10~13.

王立新, 蹇锡高, 袁金凤, 等. 2000. 环氧树脂-蒙脱石纳米复合材料制备与形成机理 [J]. *大连理工大学学报*, 40(6): 681~684.

王莹, 沈上越, 盖国胜, 等. 2003. 聚合物/蒙脱石原位生成纳米复合材料的研究 [J]. *化工矿物与加工*, (1): 7~10.

余丽秀, 王秋霞, 张建斌, 等. 2003. 蒙脱石/尼龙6纳米复合材料制备及性能研究 [J]. *矿产保护与利用*, (1): 15~18.

袁慰顺, 林鸿福. 2002. 影响聚合物/膨润土纳米复合材料产业化的关键问题 [J]. *中国非金属矿导刊*, (5): 3~7.

张楷亮, 王立新. 2001. 材料与性能改性蒙脱石增强增韧环氧树脂纳米复合材料性能研究 [J]. *中国塑料*, 15(3): 37~39.

周宁琳, 夏小仙, 王延. 2002. 剥离型硅橡胶黏土纳米复合材料研究 [J]. *高分子学报*, (2): 254~256.