

文章编号: 1000-3851(2009)05-0093-07

钠基蒙脱土的有机改性及其表征

张 林¹, 陈介南^{*1}, 刘 进¹, 胡进波¹, 于文吉²

(1. 中南林业科技大学 生物环境科学与技术研究所, 长沙 410004; 2. 中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

摘 要: 为了改善蒙脱土的层间结构, 采用十六烷基三甲溴化铵(CTAB)与十八烷基三甲氯化铵(OTAC)对钠基蒙脱土进行有机插层改性, 并且考察了有机阳离子种类、反应温度、pH 值及有机阳离子加入量对插层效果的影响。使用 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)与透射电镜(TEM)对样品进行了系统的分析。结果表明, OTAC 插层效果比 CTAB 好, 适宜的改性温度为 80℃, 在一定的范围内, pH 的减小有利于插层, 有机阳离子加入量为 2 倍于阳离子交换容量(CEC)时插层效果最理想。在此条件下, 成功制备了有序高层间距纳米有机蒙脱土, 晶面间距达到 4.12 nm, 甚至有部分片层剥离。

关键词: 蒙脱土; 有机蒙脱土; 有机阳离子; 插层

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Organic modification and characterization of Na-montmorillonite

ZHANG Lin¹, CHEN Jienan^{*1}, LIU Jin¹, HU Jinbo¹, YU Wenji²

(1. Institute of Biological and Environmental Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: In order to improve the layer structure of montmorillonite, cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and octedacy trimethyl ammonium chloride (OTAC) were used as organic intercalating cations to modify sodium montmorillonite. The effects of modification by the type and amount of organic cation added, reaction temperature, and pH were investigated, and the samples were systemically characterized with XRD, FTIR, TGA, SEM and TEM. The results showed that OTAC had a better intercalating effect than CTAB. It was found that a reaction temperature of 80℃ and low pH favored intercalation, and the best intercalating effect was observed when the amount of organic cation added was twice the cation exchange capacity (CEC). Under the above reaction conditions, ordered and high layer spacing organic nano-montmorillonite was successfully obtained, with a basal spacing of 4.12 nm and even exfoliated parts of silicate layer.

Keywords: montmorillonite; organic montmorillonite; organic cation; intercalation

聚合物/黏土纳米复合材料 (Polymer/nano clay composites, PCN^[1]), 主要是聚合物/纳米蒙脱土复合材料, 作为一种新型的复合材料, 因其重大的理论与应用价值而受到越来越多的科学家们的重视^[2-5]。1987 年丰田中央研究所成功制备了尼龙 6/黏土纳米复合材料, 真正实现了无机相在有机相中的纳米级分散、无机/有机强界面结合, 因而具有常规聚合物/无机复合材料无法比拟的优点^[6]。由于蒙脱土 (MMT) 的特殊结构, 特别是它的层间阳离子的可交换性, 使得被改性的有机蒙脱土

(OMMT) 被广泛用于 PCN 的制备中, 包括大分子熔体插层、大分子溶液插层、单体熔融插层原位聚合、单体溶液插层原位溶液聚合^[7]。随着越来越多 PCN 产品的开发、推广及应用, 为了保证 PCN 产品的质量和性能, 保证有机蒙脱土的质量和性能显得尤为重要。对蒙脱土进行有机改性的目的旨在改变钠基蒙脱土表面的高极性, 使蒙脱土层间由亲水转变为疏水, 降低硅酸盐表面能, 且将蒙脱土层间距增大, 使得高分子链或单体能够进入层间, 从而制备出纳米复合材料。因此, 蒙脱土的有机改性对

收稿日期: 2008-09-18; 收修改稿日期: 2008-12-03

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划 (2006BAD07A07-08)

通讯作者: 陈介南, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米复合材料 E-mail: chenj@besti.org

纳米蒙脱土/聚合物复合材料的制备起到决定性的作用。

目前有机改性蒙脱土的方法有微波法^[8]、超声波法^[9]与溶液搅拌法。微波法与超声波法均需要特殊的仪器装置,而溶液搅拌法只采用实验室常用的电动搅拌器等简单仪器、装置,且无噪音污染,通过高速剪切来完成有机改性。为了使蒙脱土层间距充分地增大,制备高层间距疏水有机蒙脱土,本文中采用溶液搅拌法,选用2种简单易得的长链季铵盐(十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与十八烷基三甲基氯化铵(OTAC))对钠基蒙脱土进行有机改性,并且考察了各制备条件对有机改性的影响,成功制备了有序高层间距纳米有机蒙脱土。另外,通过X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)与透射电镜(TEM)对样品进行了系统的检测分析,对插层机制及效果进行了讨论。

1 实验

1.1 原料及仪器

钠基蒙脱土(Na-MMT):浙江丰虹黏土化工有限公司,阳离子交换容量(CEC)为90 mmol/100 g,粒径 $\leq 74\ \mu\text{m}$,纯度80%~90%;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):生工生物工程(上海)有限公司,纯度 $>99\%$;十八烷基三甲基氯化铵(OTAC):厦门先端科技有限公司,纯度 $\geq 99.5\%$ 。

采用德国 Bruker D8 - Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行小角度衍射检测, CuK_α 射线($\lambda=0.154\ \text{nm}$),管压40 kV,管电流40 mA,步长 0.02° ,扫描速度 $1.2^\circ/\text{min}$ 。采用美国 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)检测样品的官能团结构变化。采用德国 Netzsch sta 449 c 型同步热分析仪检测样品的热稳定性。用日本 JEOL JSM - 6380LV 型扫描电子显微镜(SEM)与美国 FEI Tecnai G2 20AEM 型透射电镜(TEM)观察样品的微观形貌。

1.2 有机蒙脱土的制备

取10 g Na-MMT与200 mL去离子水混合,置于 80°C 超级恒温水浴锅内,高速搅拌30 min后,于 80°C 水浴中静置2 h。取18 mmol有机阳离子溶于去离子水中,再将该阳离子溶液加入到钠基蒙脱土的水溶液中, 80°C 超级恒温水浴,高速搅拌2 h。将反应液抽滤,清洗至用 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 AgNO_3 未

能检测出有 Cl^- 的存在。将滤饼置于 100°C 烘箱中干燥24 h。经玛瑙研钵研磨,过筛,备用。

采用OTAC改性Na-MMT,通过改变水浴温度,分别为 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C ,控制其它反应条件不变,检测温度对蒙脱土改性的影响。

采用OTAC改性Na-MMT,控制其它反应条件不变,使用HCl和NaOH来调节溶液的pH值分别为3.0、4.0、5.0、7.0、9.0、11.0,检测pH值对插层的影响。

实验中,OTAC的加入量分别为9、13.5、18、22.5 mmol,对Na-MMT进行改性,控制其它反应条件不变,检测有机阳离子浓度对蒙脱土改性的影响。

2 实验结果与讨论

2.1 不同有机阳离子对插层的影响

图1是Na-MMT与经CTAB和OTAC分别插层改性后的XRD结果图谱。根据布拉格定律有 $2d\sin\theta = n\lambda$ (1)

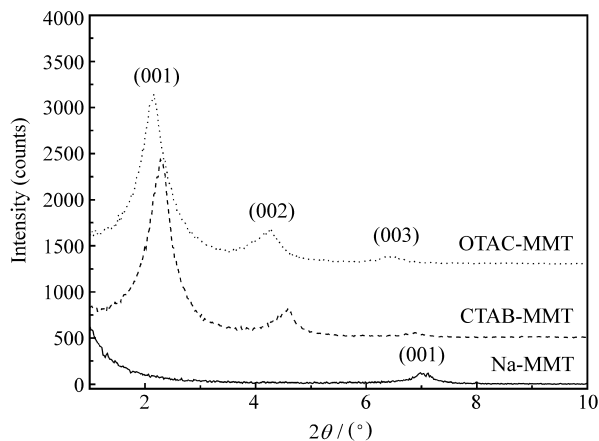


图1 不同有机阳离子处理蒙脱土的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the MMT modified with different organic cations (Na-MMT; unmodified MMT; CTAB-MMT; OMMT modified with CTAB; OTAC-MMT; OMMT modified with OTAC)

表1列出了由式(1)得出的(001)晶面间距 d_{001} 值。由表1可看出,经CTAB与OTAC改性后的蒙脱土,其晶面间距比Na-MMT明显增大,由1.258 nm分别增大到了3.85 nm和4.12 nm。这说明有机阳离子已经进入到蒙脱土的硅酸盐片层间,形成了高层间距有序的有机蒙脱土结构,将有利于高聚物的插入。

本文中选用的Na-MMT其 $\text{CEC}=90\ \text{mmol}/100\ \text{g}$,即每100 g Na-MMT有90 mmol的可交换

阳离子。当 Na-MMT 在水中因表面水化膨胀和渗透水化膨胀后,其晶面间距可达到 1.7~4.0 nm^[10],且在溶液中有有机阳离子的浓度较大,在此种条件下,有机阳离子很容易与 Na⁺ 等层间水合阳离子进行交换。由于溶液中的被交换出来的阳离子离子半径小,水化能力强,离子周围水化膜较厚,阻碍其与蒙脱土间的吸附。因此当有机阳离子被交换到蒙脱土片层表面后,将很难被别的离子所交换。

另外,从表 1 结果来看,经 OTAC 处理的蒙脱土的 d_{001} 值比经 CTAB 处理的蒙脱土的 d_{001} 值大 0.28 nm。这是因为 OTAC 比 CTAB 的烷基部分多 2 个亚甲基(—CH₂—),当有机阳离子的氨基部分进入到蒙脱土片层当中时,其烷基链也会跟着进入层间,进而将片层撑开;而 OTAC 的烷基链比 CTAB 多 2 个亚甲基,其链长增加 0.255 nm^[11],因此 OTAC 的插层效果好于 CTAB。这也证明了在蒙脱土层间,OTAC 的长链没有扭曲,而是以正交直立的方式排列。

表 1 不同有机阳离子处理蒙脱土的 d_{001} 值
Table 1 d_{001} of the MMT modified with different organic cations

Sample	Na-MMT	CTAB-MMT	OTAC-MMT
$2\theta_{001}/(^{\circ})$	7.019	2.293	2.143
d_{001}/nm	1.258	3.950	4.120

2.2 温度对插层的影响

不同水浴温度所制得的有机蒙脱土其 XRD 图谱为图 2,按式(1)计算所得 d_{001} 值列于表 2。

表 2 不同水浴温度所得有机蒙脱土的 d_{001} 值
Table 2 d_{001} of the OMMT with different temperatures of the water bath

$T/^{\circ}\text{C}$	40	50	60	70	80	90
$2\theta_{001}/(^{\circ})$	2.208	2.209	2.175	2.163	2.143	2.163
d_{001}/nm	3.997	3.995	4.059	4.081	4.120	4.081

从表 2 中可看出,随着温度的升高,蒙脱土 d_{001} 值先增大后减小,但总体上在选定的温度范围内(40~90℃),有机蒙脱土的制备效果变化不明显。在有机阳离子与蒙脱土片层间的负电荷进行吸附时,有一个吸附平衡。温度从 40℃ 升高到 80℃ 时,分子的运动能力增强,有机阳离子与蒙脱土片层间负电荷间的碰撞机会增加,有利于有机阳离子

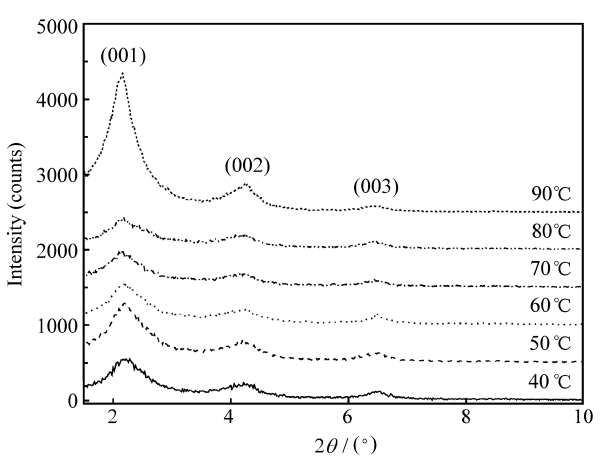


图 2 不同水浴温度所得有机蒙脱土的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the OMMT with different temperatures of the water bath

与水合阳离子(Na⁺)的交换;当温度再增加,升高到 90℃ 时,高温破坏了有机阳离子与蒙脱土片层间负电荷的静电平衡,使得吸附的有机阳离子较易的发生解离,减少了有机阳离子的吸附量。本实验的结果与吕文华^[12] 的文献是完全一致的。

2.3 pH 值对插层的影响

调节不同 pH 值所制得的有机蒙脱土,其 XRD 图谱如图 3,由式(1)计算所得 d_{001} 值列于表 3。

表 3 不同 pH 值所得有机蒙脱土的 d_{001} 值
Table 3 d_{001} of the OMMT with different pH values

pH	3.0	4.0	5.0	7.0	9.0	11.0
$2\theta_{001}/(^{\circ})$	2.100	2.107	2.128	2.151	2.169	2.192
d_{001}/nm	4.206	4.190	4.148	4.104	4.070	4.027

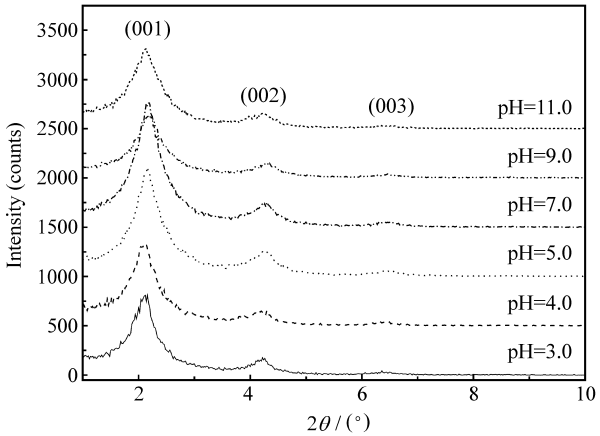


图 3 不同 pH 值所得有机蒙脱土的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the OMMT with different pH values

蒙脱土是一种薄片状黏土颗粒，在颗粒的表面所带电荷有 3 种^[8, 11, 13]：永久负电荷、可变负电荷和正电荷。永久负电荷是由蒙脱土本身性质决定的，其电荷数不随介质的 pH 值变化而改变，这类电荷一般占 95% 以上。因此，介质的酸碱性变化对其总电荷的影响不大，OTAC 的改性效果变化不明显，如图 3 及表 3。可变负电荷是指在碱性介质中蒙脱土解离出的 H⁺ 与介质中的 OH⁻ 生成 H₂O，使蒙脱土产生的负电荷。正电荷是指在酸性介质中，蒙脱土解离出的 OH⁻ 与介质中的 H⁺ 结合生成 H₂O，从而使蒙脱土表面带上正电荷。本文研究结果表明：改变介质的酸碱性，对 OTAC 的插层还是有细微的影响，在介质 pH=3 时，有机插层的效果较好；而当 pH=11 时，*d*₀₀₁ 值最小。产生这种现象可作如下分析：在碱性条件下，季铵盐离子受到端面负电荷的影响而吸附在片层的两端，导致有机阳离子进入层间的难度增大；而在酸性介质中，带正电的季铵盐离子受端面正电荷排斥，较容易地进入到蒙脱土片层中间，取代水合阳离子，产生了较好的插层效果。因此，碱性溶液不利于有机阳离子的插层。

2.4 有机阳离子加入量对插层的影响

图 4 为不同阳离子加入量所得有机蒙脱土的 XRD 图谱，由式(1)计算所得 *d*₀₀₁ 值列于表 4。

表 4 不同 OTAC 加入量所得有机蒙脱土的 *d*₀₀₁ 值

Table 4 *d*₀₀₁ of OMMT with different amounts of OTAC added

<i>n</i> (OTAC)/mmol	9	13.5	18	22.5
2θ ₀₀₁ /(°)	3.347	2.572	2.143	2.140
<i>d</i> ₀₀₁ /nm	2.638	3.432	4.120	4.125
Δ <i>d</i> */nm	1.687	2.472	3.160	3.165

* Δ*d*=*d*₀₀₁ - 0.96 (0.96 nm is the thickness of montmorillonite single layer)

蒙脱石对有机物的吸附有离子交换吸附和疏水键吸附 2 种。当加入的有机阳离子量小于或等于蒙脱土的 CEC 即 9 mmol 时，所有的阳离子基本上都通过离子交换吸附在蒙脱土的层间域中，即使在高离子浓度的盐溶液中，也很难置换出有机阳离子^[14-15]。有机蒙脱阳离子量大于蒙脱土的 CEC 时，已存在于蒙脱土层间的有机阳离子通过疏水键吸附溶液中的有机物，故插层剂用量达到 200% 时方才达到饱和。此后进一步增加改性剂的用量，有机蒙脱土层间距不会再增大，反而会降低有机蒙脱土的

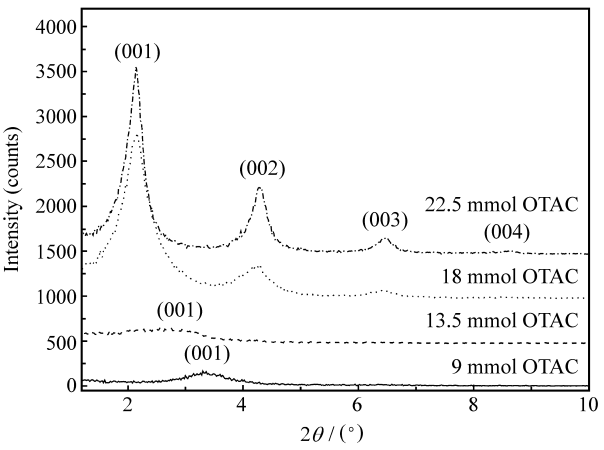


图 4 不同 OTAC 加入量所得有机蒙脱土的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the OMMT with different amounts of OTAC added

稳定性及增加产品洗涤的难度。

有机阳离子在蒙脱土片层之间的排列方式有平卧单层、双层、准三层、斜交及正交等多种形式^[11, 14]。十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)的极性端直径为 0.51 nm，非极性端直径为 0.46 nm，整个分子直立长度为 2.86 nm^[16]。从表 4 数据可分析出：有机阳离子的量为 9 mmol 时，Δ*d* 是 1.687 nm，此时 OTAC 在蒙脱土片层间的排列形式是介于平卧准三层(>1.38 nm)与斜交(<2.86 nm)之间的；有机阳离子的量为 13.5 mmol 时，Δ*d* 是 2.472 nm，此时 OTAC 在蒙脱土片层间的排列形式为斜交；而当有机阳离子的量为 18 mmol 及 22.5 mmol 时，Δ*d* 均是 3.16 nm，此时 OTAC 在蒙脱土片层间的排列形式均为正交(≥2.86 nm)，且其在蒙脱土片层之间的排列是稳定而有序的，这一点从 XRD 图谱中可以看出，其衍射峰为尖锐的高强度峰，且存在着多级衍射峰。而 OTAC 的量为 0.9 mmol 及 13.5 mmol 时，其衍射峰是强度较弱的、宽化的单级衍射峰，说明按照该浓度下制备的有机蒙脱土层间距比较混乱，这主要是由于 OTAC 在片层间形成了平卧准三层或斜立的排列方式，而这 2 种排列方式都不够稳定。

2.5 FTIR 检测分析

图 5 是钠基蒙脱土、OTAC 和 OTAC-MMT 的 FTIR 检测结果。

在 1035 cm⁻¹ 处的强烈吸收峰为 Si—O—Si 骨架振动；在 800~400 cm⁻¹ 为蒙脱土中硅氧四面体和铝氧八面体的内部振动；在 2919、2850、1475 cm⁻¹ 处为季铵盐上有机集团的吸收峰；其中

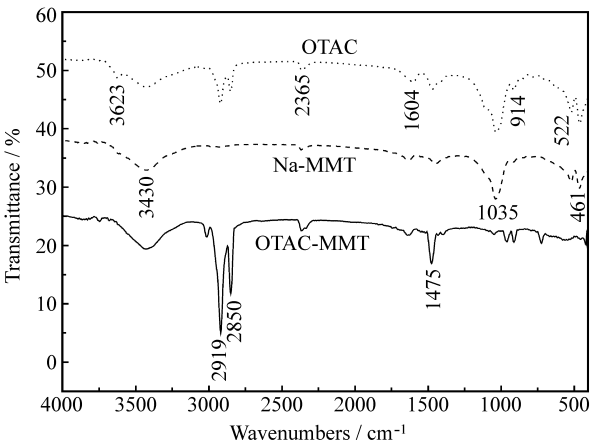


图 5 OTAC、Na-MMT 及 OTAC-MMT 的 FTIR 图
Fig. 5 FTIR patterns of OTAC、Na-MMT and OTAC-MMT

2919、2850 cm^{-1} 的吸收峰是分别归属于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 1475 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰, 表明季铵盐的有机链进入了蒙脱土的硅酸盐片层之间; 在曲线中 3400~3650 cm^{-1} 的 $-\text{OH}$ 吸收带表明试样中含微量水分。

2.6 热重分析

图 6 为经 OTAC 改性的有机蒙脱土的热重分析(TGA)结果。

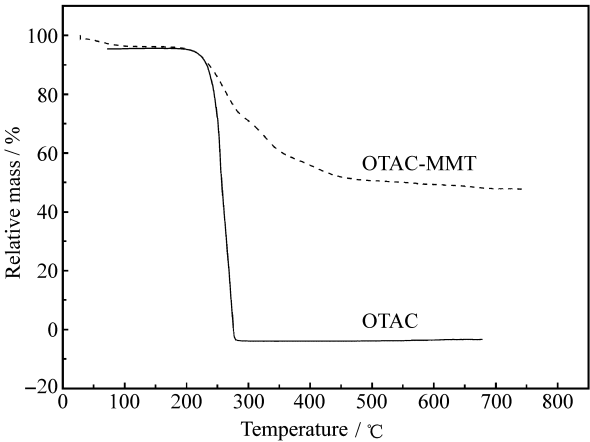


图 6 OTAC 与 OTAC-MMT 的 TGA 曲线
Fig. 6 TGA curves of OTAC and OTAC-MMT

从图 6 可以看出, 在 $<100^\circ\text{C}$ 时, OTAC-MMT 有失重现象, 为脱除蒙脱土上的吸附水; 在 205°C 左右, OTAC-MMT 与 OTAC 均开始失重, 说明在起始失重温度上, 蒙脱土的作用不明显, 因为最先开始失重的有机分子是吸附于蒙脱土片层表面的

相对自由的有机阳离子; OTAC 在 281°C 时就已分解完全了, 而 OTAC-MMT 从 205°C 开始失重一直延续到 700°C 才失重完全, 说明 OTAC 已插入到蒙脱土片层之间, OTAC 分子的活动性受到限制, 且受片层结构的阻隔作用的影响, 有机阳离子的分解被延缓了, 而且片层间气体流通不畅, 进一步抑制了 OTAC 的热分解。

2.7 SEM 与 TEM 检测分析

图 7 为蒙脱土改性前后的扫描电镜(SEM)图。从图 7 中可以看出, 原钠基蒙脱土为致密的片层晶体颗粒, 表面结构平坦规整, 端面无卷曲现象。经 CTAB、OTAC 改性后, 蒙脱土变成了疏松的片层晶体, 层间距明显增大, 表面结构卷曲松散, 凹凸不平, 这种形态有利于有机介质与蒙脱土片层作用, 插入层间。

图 8 是 OTAC-MMT 不同角度的 3 张透射电镜(TEM)图。改性后的蒙脱土为长、宽约 100 nm、厚不超过 50 nm 的方块晶体结构, 甚至有部分片层已经完全剥离。

3 结 论

(1) 通过有机阳离子改性钠基蒙脱土, 成功制备了有序高层间距纳米有机蒙脱土。经有机改性所得的蒙脱土, 晶面间距达到 4.12 nm, 晶层高度有序, 插层效果好于陈海群等^[4]及杨娇萍等^[5]的研究结果。

(2) 通过比较分析, 因 OTAC 碳链较长, 其插层效果好于 CTAB。温度升高有利于插层, 当温度达到 80°C 时, 插层效果最好。较低的 pH 值有利于插层。有机阳离子最佳加入量为 2 倍于蒙脱土的阳离子交换量。

(3) 通过 XRD 的检测, 说明改性后的蒙脱土具有均一有序的高层间距。经 FTIR 分析, 证明了有机阳离子成功进入蒙脱土片层之间。TGA 结果显示, 蒙脱土与有机阳离子的复合极大地增加了有机阳离子的热稳定性。SEM 与 TEM 检测结果显示, 经有机阳离子插层改性后, 蒙脱土层间距明显增大, 且层间距非常均一, 蒙脱土表面较粗糙, 有利于有机蒙脱土与高聚物之间的复合。

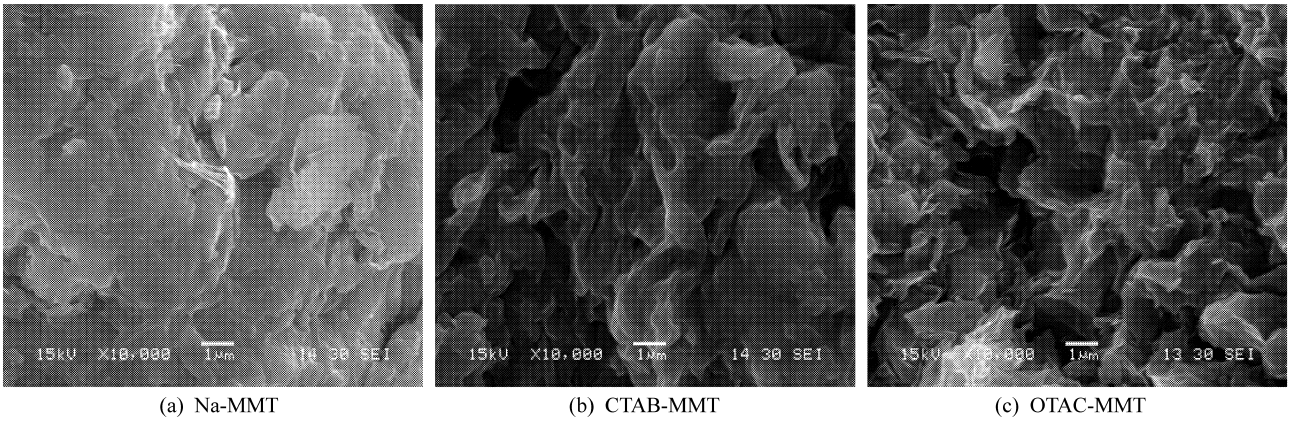


图 7 样品的 SEM 图

Fig. 7 SEM graphs of samples

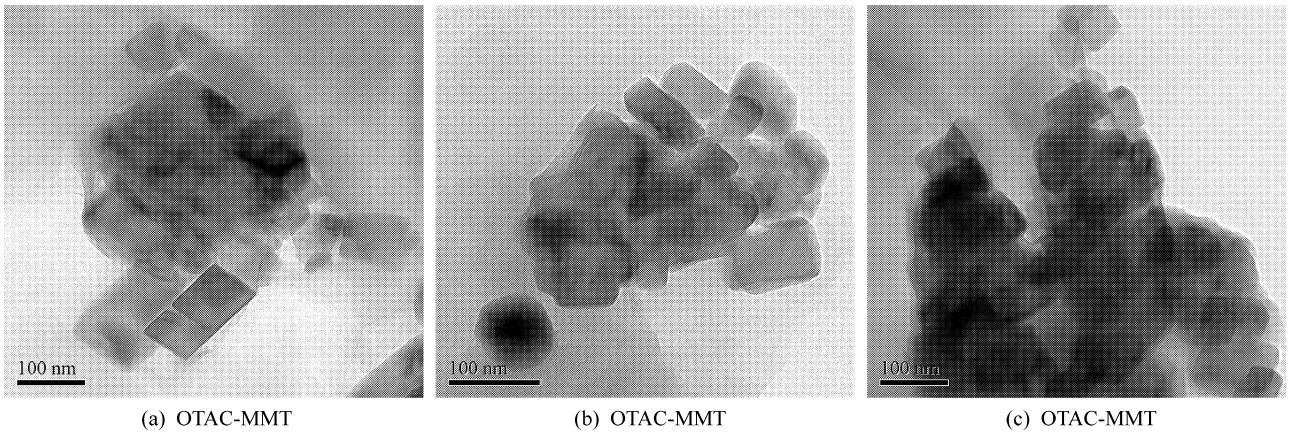


图 8 OTAC-MMT 的 TEM 图

Fig. 8 TEM graphs of OTAC-MMT

参考文献:

[1] Okada A, Usuki A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291(12): 1449-1476.

[2] Chen Bin, Liu Jia, Chen Haibin, et al. Synthesis of disordered and highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites using organo-clay with catalytic function via acetone-clay slurry method [J]. *Chem Mater*, 2004, 16(24): 4864-4866.

[3] Arup K G, Woo E M. Analyses of crystal forms in syndiotactic polystyrene intercalated with layered nano-clays [J]. *Polymer*, 2004, 45(14): 4749-4759.

[4] 陈海群, 李英勇, 朱俊武, 等. 十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的制备与表征 [J]. *无机化学学报*, 20(3): 251-255.

Chen Haiqun, Li Yingyong, Zhu Junwu, et al. Preparation and characterization of the organic montmorillonite with sodium laurylsulfonate [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 20(3): 251-255.

[5] 杨娇萍, 付绍云, 刘生, 等. 2, 4, 6-三(二甲氨基甲基)苯酚有机改性蒙脱土 [J]. *复合材料学报*, 2007, 24(2): 50-54.

Yang Jiaoping, Fu Shaoyun, Liu Sheng, et al. On the organic modification of Na - montmorillonite by 2, 4, 6-tris-(dimethylaminomethyl) phenol [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(2): 50-54.

[6] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid [J]. *Polym Prepr*, 1987, 28(2): 447-448.

[7] 漆宗能, 尚文字. 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: 20-22.

[8] Lan T, Westphal E K. A nanocomposite composition comprises an intercalated layered silicate material dispersed uniformly throughout a matrix polymer: US, 6251980 [P]. 2001-06-26.

[9] Eastman Chem Co, Trexler J W, Piner R L, et al. Polyester platelet particle composite production, used in bottles for beer comprises dispersing clay in water dispersible polymer, and mixing with polyester: US, 6359052 [P]. 2002-05-19.

[10] 孙维林, 王铁军, 刘庆旺. 粘土理化性能 [M]. 北京: 地质出版社, 2002: 1-10.

版社, 1992: 127-159.

[11] 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 等. 不同链长烷基季铵离子在蒙脱石层间域内排列方式的对比 [J]. 矿物学报, 2003, 23(3): 193-198.

Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao, et al. Comparative study on the aggregation of different long-chain alkylammonia in montmorillonite [J]. Acta Mineralagica Sinica, 2003, 23(3): 193-198.

[12] 吕文华. 木材蒙脱土纳米插层复合材料的制备 [D]. 北京: 北京林业大学, 2004: 46-47.

[13] 叶 玲. 蒙脱土的改性及应用研究 [D]. 厦门: 华侨大学, 2005: 13-19.

[14] 吴平霄, 廖宗文. 蒙脱石层间域的性质及其环境意义 [J]. 地球科学进展, 2000, 15(2): 184-189.

Wu Pingxiao, Liao Zongwen. Character of montmorillonite interlayer and its environmental significance [J]. Advance in Earth Sciences, 2000, 15(2): 184-189.

[15] Stadler M, Schindler P W. Modeling of H^{+} and Cu^{2+} adsorption on calcium montmorillonite [J]. Clays and Clay Mineral, 1993, 41(3): 288-296.

[16] 邱 俊. 有机蒙脱石的结构、凝胶性能及应用研究 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2006: 10.

KEYWORDS FOR COMPOSITES			
A: MATERIAL	plates	buckling	interface/interphase
	polymer(textile)fibre	chemical properties	internal friction/damping
	polymer-matrix composites (PMCs)	corrosion	magnetic properties
	preform	creep	mechanical properties
	prepreg	cure behaviour	microstructure
	recycling	damage tolerance	optical properties/techniques
	resins	debonding	physical properties
	smart materials	defects	plastic deformation
	strand	delamination	porosity
	tape	directional orientation	residual/internal stress
	thermoplastic resin	elasticity	rheological properties
	thermosetting resin	electrical properties	strength
	thin films	embrittlement	stress concentrations
	tow	environmental degradation	stress relaxation
	3-dimensional reinforcement	fatigue	stress transfer
	wood	fibre/matrix bond	surface properties
	yarn	fracture	thermal properties
	B: PROPERTY	fracture toughness	thermomechanical
		fragmentation	transverse cracking
		hardness	vibration
		high-temperature properties	wear
	adhesion	impact behaviour	wettability
	anisotropy		