

蒙脱土/碳纳米管组成对聚乙烯 复合材料性能的影响

Effect of Composition of MMT/MWCNTs
on Mechanical Properties of Polyethylene
Nanocomposite

代士维¹, 张乐天^{1,2}, 李 俊¹, 乔新峰², 马 跃¹

(1 上海应用技术学院, 上海 201418; 2 上海化工研究院 有机化
工研究所 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062)

DAI Shi-wei¹, ZHANG Le-tian^{1,2}, LI Jun¹, QIAO Xin-feng², MA Yue¹

(1 Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2 Shanghai Key Laboratory of Polyolefin Catalysis Technology,

Organic Chemistry Division, Shanghai Research Institute

of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

摘要: 将改性的纳米蒙脱土(MMT)和官能化的多壁碳纳米管(MWCNTs)进行复合,然后负载 TiCl_4 催化组分,制备出纳米载体 Ziegler-Natta 催化剂,最后进行乙烯原位聚合得到含有多维纳米材料的聚乙烯基复合材料。通过调控纳米载体中两种材料的组成,研究蒙脱土/碳纳米管组成对纳米复合材料性能的影响。结果表明:纳米蒙脱土、改性碳纳米管复合作为催化剂的载体,能够得到高活性的乙烯聚合催化剂。两种纳米材料组成的改变,会影响聚乙烯复合材料的力学性能。当多壁碳纳米管与蒙脱土比例为 1 : 1 时,所得到的复合材料的拉伸强度为 38.7MPa。

关键词: 蒙脱土;多壁碳纳米管;原位聚合;拉伸性能;聚乙烯;复合材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.10.002

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)10-0007-07

Abstract: Several heterogeneous Ziegler-Natta catalysts were prepared by loading TiCl_4 using mixture of modified montmorillonite (MMT) and functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as effective composite nanofillers. The polyethylene nanocomposites were produced by *in-situ* polymerization with these catalysts. The effect of composition of MMT and MWCNTs on the mechanical properties of polyethylene nanocomposite was investigated. The results show that highly active polymerization catalyst with the nanofillers containing MMT and modified MWCNTs can be obtained. The composition of nanofiller has a remarkable influence on mechanical properties of polyethylene nanocomposite. The maximum tensile strength of polyethylene nanocomposite is 38.7MPa using the mass ratio of MMT to MWCNTs of 1 : 1.

Key words: montmorillonite; multi-walled carbon nanotube; *in-situ* polymerization; tensile property; polyethylene; composite

聚烯烃是产量最大、用途最广的高分子材料品种,是国民生活和现代国防不可或缺的基础原材料。但由于自身化学结构上的特点,聚烯烃与 ABS、PC 等工程塑料相比,其刚性不足,低温脆性也较明显,因此很难作为结构材料使用。1984 年 Roy 等首次提出了纳米复合材料的概念^[1],纳米技术的出现为聚烯烃材料性能的提高提供了广阔的空间。纳米复合材料中由于纳米级尺寸无机分散相均匀分散于聚合物中,存在纳米

尺寸效应、超大的比表面积以及很强的界面相互作用,其性能往往明显优于相同组分的常规复合材料的性能,具有比强度高、可设计性强、抗疲劳性能好等优点,并赋予材料新的功能特性,这引起了研究工作者的广泛关注^[2-11]。

在制备有机/无机纳米复合材料中,黏土和碳纳米管的应用报道最多^[2-6]。黏土晶体结构多呈层片状,具有巨大的比表面积,存在大量的非晶质微畴或无序

畴,使其具有储藏能量然后再释放出来的能力,成为以增强、增刚及提高耐热性能和阻隔性能为目的的聚合物纳米改性剂^[2-4]。碳纳米管(CNTs)是近年来出现的一种新型纳米材料,由于其内在的特有的结构(长径比、手性等),表现出奇特的物理性质,其强度高,并具有超高的韧性和可弯曲性。碳纳米管与其他材料复合,可以起到三维增强作用,大幅度提高复合材料的强度、韧性、耐磨性和润滑性^[5,6]。近期,研究人员将在蒙脱土片层中生长出的碳纳米管所得多维材料填充到PA6中,促进了MMT和MWCNTs在聚合基体中的分布,显著提高了复合材料的力学性能^[7]。

目前国内制备的黏土和碳纳米管增强的材料多采用直接掺混增强,或者对纳米材料改性再掺混增强。但是,纳米材料在范德华力的作用下容易在基体中团聚,难分散,导致纳米材料自身优异的性能不能在复合材料中充分显现出来,最终增强效果不是很明显。

为了解决纳米材料在聚合体系中分散不均匀、团聚的问题,许多研究者采用将纳米材料作为烯烃聚合催化剂的载体,将烯烃聚合活性中心负载在纳米表面或片层之间,原位进行烯烃聚合反应,来实现纳米材料均匀分散在聚合物中的目的^[12,13]。对于纳米黏土增强复合材料,可以通过富集于黏土片层之间的烯烃聚合催化活性中心来原位进行烯烃聚合反应,避免了由聚烯烃和蒙脱土极性差异而导致的热力学的苛刻要求,进而成功制备纳米黏土增强聚烯烃复合材料^[14-20]。对于碳纳米管增强复合材料,利用在碳纳米管表面上的烯烃聚合活性中心进行原位烯烃聚合反应,实现碳纳米管均匀分散在聚合物的网络中,避免碳纳米管在聚合物体系中分散不均匀、团聚的现象^[21-23]。但大多研究主要是利用纳米材料作为催化剂的载体^[16-20,23],发挥其负载特性,制备高效烯烃聚合催化剂,而聚烯烃材料中纳米材料的增强优势发挥不明显。同时,很少研究关注在产业化应用过程中的问题,如聚烯烃复合材料的颗粒表现形态,以及纳米材

料尺度及组成与材料结构性能的规律等都没有建立,这些问题都影响聚烯烃纳米复合材料的产业化应用前景,是急需解决的关键问题。本工作通过原位聚合制备含有多维纳米材料的聚乙烯复合材料,研究蒙脱土/碳纳米管组成对聚乙烯复合材料性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂与原料

钠基蒙脱土:浙江丰虹新材料产品,使用前 200℃真空处理 2h;羟基碳纳米管:纯度大于 90%,羟基(—OH)含量 1.63%,20~40nm,中科时代纳米产品,长径比为 500~1500,使用前 200℃真空处理 2h;TiCl₄:分析纯,上海美兴化工有限公司;无水氯化镁:纯度 99%,日本丸安产业株式会社;无水乙醇:分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司;三乙基铝(TEA):纯度 98%,阿克苏诺贝尔有限公司。

1.2 多维纳米掺杂复合载体的制备

多维纳米掺杂复合载体催化剂的制备见文献^[24]。将反应瓶进行真空烘烤并用高纯氮气充分置换,加入无水 MgCl₂、硅油和一定量的无水乙醇,100℃下磁力搅拌一定时间,得到可溶氯化镁醇合物溶液。然后加入一定量的有机改性的钠基纳米蒙脱土和羧基碳纳米管,继续搅拌一定时间。然后通过乳化机乳化,制备得到包含有纳米材料的氯化镁醇合物,正己烷洗涤数次,然后在氯化镁醇合物中再加入一定量的三乙基铝,搅拌反应 2h。然后用无水正己烷洗涤数次,真空干燥,得到流动性好的颗粒载体。

1.3 纳米载体负载型催化剂的制备

在高纯氮气保护下,在上述所得载体中加入正己烷和一定量的 TiCl₄,—20℃下搅拌 1h,然后 60℃下搅拌反应 1h。然后除去上层清液,再用大量正己烷洗涤 4 次,真空干燥,得到纳米负载催化剂。催化剂钛含量采用可见分光光度计比色测定。表 1 为纳米载体催化剂的组成配比及其相应的组分含量。

表 1 纳米载体催化剂的组成及其相应的钛含量

Table 1 Compositions of nano-supported catalysts and their titanium content

Sample	Mass fraction of nano fillers/%			EtOH/MgCl ₂ (mole ratio)	Mass fraction of Ti/%
	MgCl ₂	MMT	CNTS(—OH)		
Cat1	33.3	66.7	0	3	2.72
Cat2	33.4	58.3	8.3	3	2.00
Cat3	33.3	50.0	16.7	3	2.09
Cat4	33.3	33.3	33.4	3	2.03
Cat5	33.3	16.7	50.0	3	2.56
Cat6	33.3	0	66.7	3	2.12
Cat7	100	0	0	3	2.72

1.4 聚乙烯基纳米复合材料的合成

在 2L 钢制耐压水循环控温反应釜中进行乙烯加压聚合反应。将 1L 正己烷和一定量的催化剂、助催化剂加入到充满氮气的反应釜中,乙烯置换 4 次,除去氮气,补入设定压力的乙烯,85℃下进行聚合反应。反应一定时间后,终止反应,降至室温,出料,干燥,获得聚乙烯基纳米复合产品,最后称重,测量堆密度,计算催化剂活性。

1.5 材料力学性能测试

复合材料的拉伸强度与断裂伸长率根据 GB 1040—1993 标准在电子万能试验机上进行测试。室温,拉伸速率为 50mm/min。

1.6 表征

分子量的测定:采用乌氏黏度计法,十氢萘为溶剂,测试温度 135℃。含 MMT 的产物经过 HF/HCl 混合酸浸泡 24h 处理。

载体及催化剂比表面积的测定:在 micromeritics 比表面积仪上测定,脱气温度为 200℃。

载体及催化剂的形貌测定:利用 S-3400N 型扫描电镜观察形貌,载体样品需迅速放入扫描电镜观察室。利用 Tecnai G20 型投射电镜观察载体的微观组织。

WAXS:使用 D/max-2200 型 X 射线衍射仪测定,测定条件:Cu/Ni 辐射,管电压/管电流 = 40kV/100mA,扫描范围 2~40°,扫描速率 2(°)/min。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合载体催化剂性能

纳米载体催化剂引发乙烯进行聚合的活性组分包括负载在氯化镁上的 TiCl_4 和纳米材料表面及层间表面负载的 TiCl_4 。前者属于高活性的催化组分,后者活性很低,表 2 为纳米载体催化剂的乙烯聚合结果。研究发现^[25],不经过氯化镁醇溶液处理的蒙脱土和碳纳米管,直接负载 TiCl_4 所制备的催化剂,其催化活性非常低。但是经过氯化镁醇溶液处理的蒙脱土和碳纳米管所制备的催化剂,活性虽然低于纯氯化镁为载体的催化剂活性,但是已具备载体催化剂的高活性特征。这是由于氯化镁的引入可以与纳米材料表面羟基发生作用,从而降低了催化组分直接与纳米材料表面上的羟基直接作用,减少了用于生成低活性或无活性的催化组分。

在 2L 反应釜中,85℃下进行聚合反应,反应一定时间后,得到相同产率($A=7000\text{gPE/gcat}$)的聚合物,聚合结果见表 2。从表 2 可以看出,当采用相同的催化剂配方时,随着碳纳米管含量的增加,催化剂活性表现为先提高,后逐步下降的规律;产物堆密度也随碳纳米管含量先提高后下降。当采用 MMT : CNTS 质量比为 1 : 1 时,催化剂的活性最高,聚乙烯产物的粒子形态好,堆密度最高。

表 2 纳米载体催化剂的组成及其聚合结果

Table 2 Compositions of nano-supported catalysts and their results of polymerization

Sample	PE	Nano fillers mass ratio (MMT : CNTs)	Productivity/ $\text{kg} \cdot (\text{g Ti} \cdot \text{h})^{-1}$	Bulk Density/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	BET surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Cat1	PE1	4 : 0	283.3	0.23	318
Cat2	PE2	7 : 1	345.2	0.26	—
Cat3	PE3	3 : 1	611.1	0.32	286
Cat4	PE4	2 : 2	785.1	0.35	226
Cat5	PE5	1 : 3	596.8	0.31	—
Cat6	PE6	0 : 4	337.0	0.34	130
Cat7	PE7	0 : 0	820.0	0.32	100

纳米材料作为载体制备的纳米烯烃聚合催化剂,在乙烯聚合中表现出较高的活性,这是由于载体组分中含有一定量的氯化镁,催化剂组分能够有效的负载在氯化镁表面上,保持了较高的活性。图 1 为纯氯化镁载体和纳米载体负载的催化剂的动力学曲线。从图 1 可以看出,这几种纳米载体负载的催化剂的动力学曲线都表现出先上升后缓慢衰减型的动力学趋势。

在乙烯聚合过程中,随着聚乙烯在蒙脱土层间和碳纳米管表面增长,使蒙脱土片层和碳纳米管能够均匀地分散在聚乙烯基树脂中,形成纳米材料分散均匀的聚乙烯复合材料,分散效果优于共混填充等方式。

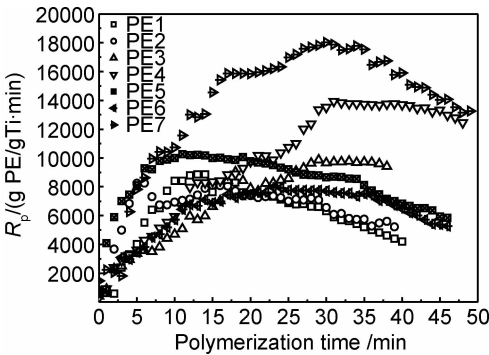


图 1 乙烯聚合反应的动力学曲线

Fig. 1 Polymerization curves of ethylene homopolymerization

同时,改性的部分碳纳米管经过分散能够穿插在剥离的蒙脱土片层中,协同增强了聚乙烯的强度。

2.2 纳米载体的分散状态

广角 X 射线衍射是表征无机载体组成和蒙脱土插层结构的有效手段之一。图 2 为 MMT,MWCNT,聚乙烯纳米复合材料和纳米复合载体催化剂的

WAXD 谱图。从图 2 可以看出,MMT 经过剥离和扩层后,其特征峰强度几乎消失。改性的碳纳米管的 2θ 特征峰位于 25.82°处。利用碳纳米管和扩层的有机蒙脱土与氯化镁复合制备出的系列复合载体催化剂,随着组成中碳纳米管含量的增多,其 X 射线衍射谱图特征峰中碳纳米管的特征峰逐渐增强。

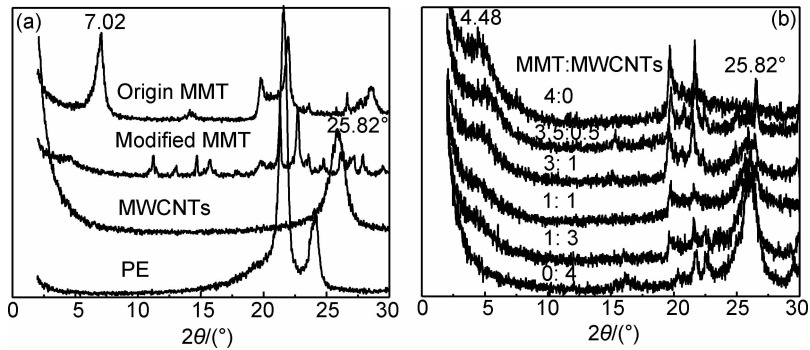


图 2 MMT,MWCNT,聚乙烯纳米复合材料和纳米复合载体催化剂的 WAXD 谱图
(a)MMT,MWCNT,聚乙烯纳米复合材料;(b)纳米复合载体催化剂

Fig. 2 WAXD pattern of MMT,MWCNT,nanocomposite catalyst and polyethylene nanocomposites
(a) MMT,MWCNT,polyethylene nanocomposite;(b) nanocomposites catalyst

图 3 是蒙脱土和碳纳米管组成的复合载体的电镜照片。从图 3(a)可以看出,经过乳化法得到的载体颗粒接近球形,碳纳米管和剥离的蒙脱土片层包裹在一起,形成“蚕茧”状颗粒形态。从图 3(b)看出,经过乳化法制备的颗粒表面是相互缠绕在一起的碳纳米管,里面包裹着片层的蒙脱土,最终形成大比表

面积和大孔隙率的载体颗粒。从表 2 可以看出,复合载体的比表面积大于 200m²/g。这种大比表面积的载体颗粒,既有助于负载烯烃催化组分,得到高活性的烯烃聚合催化剂。同时,在原位聚合过程中,大比表面积有助于两种纳米材料在聚乙烯基体中的分散和协同作用。

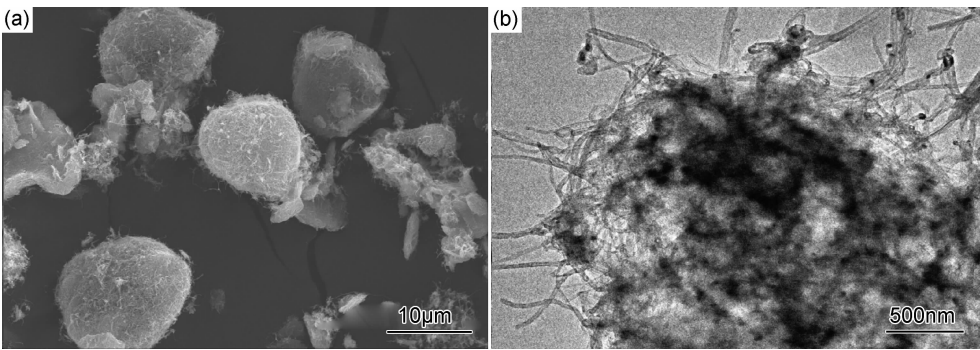


图 3 MMT/MWCNTs/MgCl₂载体的 SEM(a)和 TEM 照片

Fig. 3 SEM (a) and TEM (b) images of MMT/MWCNTs/MgCl₂ supports

利用碳纳米管和蒙脱土复合载体的催化剂进行原位聚合,所得聚乙烯复合材料 PE 的衍射峰中纳米材料的特征峰完全消失。在制备催化剂的过程中,催化剂组分均匀分散在纳米材料表面,通过原位聚合得到聚乙烯复合材料,聚乙烯大分子均匀生长在纳米蒙脱土和碳纳米管表面,将纳米材料包裹分散在聚乙烯基体中,没有成集束状或团聚的纳米材料的存在。图 4

是复合载体和聚乙烯生长在碳纳米管和蒙脱土表面的投射电镜照片。

2.3 复合材料拉伸性能

由于改性载体表面含有羟基官能团,催化剂活性中心能够“锚定”在纳米载体表面,随着乙烯聚合的进行,聚乙烯长链能够与纳米材料表面“锚接”,形成化学的交联点,增强了纳米材料与聚乙烯基体之间的相互

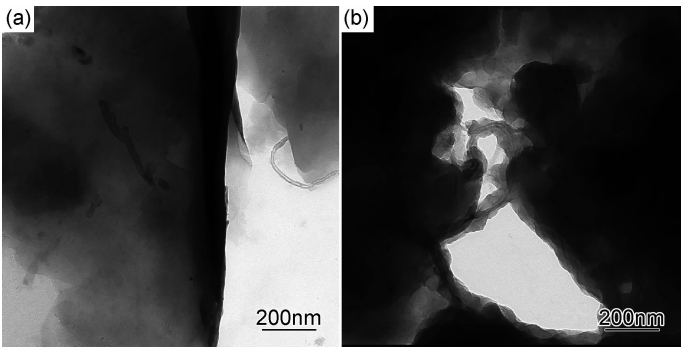


图 4 MMT/MWCNTs 载体(50 : 1)和 PE/MMT/MWCNTs 的 TEM 图
(a)MMT/MWCNTs 载体(50 : 1);(b)PE/MMT/MWCNTs
Fig. 4 TEM images of MMT/MWCNTs supports and PE/MMT/MWCNTs nanocomposites
(a)MMT/MWCNTs nanocomposite support(50 : 1);(b)PE/MMT/MWCNTs PE nanocomposites

作用,提高了纳米增强效果^[20]。下面考察了两种纳米材料组成对复合材料性能的影响,两种纳米材料组成的改变将影响复合材料的力学性能,表 3 是改变载体中两种纳米材料组成配方,聚乙烯和纳米复合聚乙烯材料的力学性能的数据。

从表3可以看出,所得聚乙烯复合材料中两种纳

表 3 聚乙烯和聚乙烯/MMT/MWCNT 复合材料的力学性能						
Table 3 Mechanical properties of polyethylene and PE/MMT/MWCNT nanocomposites						
Sample	Nano fillers ratio (MMT : CNTs)	Mass fraction of MMT/%	Mass fraction of MWCNT/%	M_v / ($10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%
PE1	4 : 0	0.0010	0	1.48	31.1	472
PE2	3.5 : 0.5	0.0088	0.0012	1.46	32.5	523
PE3	3 : 1	0.0075	0.0025	1.35	33.8	534
PE4	2 : 2	0.0050	0.0050	1.43	38.7	538
PE5	1 : 3	0.0025	0.0075	1.29	33.1	522
PE6	0 : 4	0	0.0010	1.03	31.6	489
PE7	0 : 0	0	0	1.00	26.6	529

米组分总含量只有万分之一。但是,相比空白样品聚乙烯,聚乙烯复合材料的拉伸强度均大幅度提高,从空白聚乙烯的 26.6MPa,提高到复合材料的 38.7MPa。并且研究发现,复合材料的拉伸强度随着多维纳米材料中碳纳米管含量的增大表现为先增大后降低的规律,当 MMT : CNTs = 1 : 1 时,材料的拉伸强度最大。单独利用蒙脱土作为载体或者碳纳米管作为载体,所得到的聚乙烯复合材料其拉伸性能都小于两种纳米材料复合时所得到的复合材料的拉伸强度。

这说明了,复合材料中含有两种纳米材料,除了两种纳米材料的单独增强作用,同时两种纳米材料之间存在协同增强效应,这种协同作用可能是由于碳纳米管与蒙脱土存在相互穿插或连接作用,使纳米复合材料最终的增强效果好于单独增强的效果^[26,27],如图 4 所示。

从表 3 还可以看出,当 MMT 和 MWCNT 单独与聚乙烯复合时,复合材料的断裂伸长率有明显的下降。但是将两种纳米材料复配,通过改变两种纳米材料的

组成,可以有效改善复合材料的断裂伸长率。当 MMT 和 MWCNT 共同使用时,特别是当 MMT : CNTs = 1 : 1 时,不仅能大幅度提高拉伸强度,复合材料的断裂伸长率也有增加和改善。这说明了两种纳米材料的存在,不仅发挥纳米材料自身的纳米效应,改善了聚乙烯材料的性能;并且作为催化剂的新型载体,有可能改变了活性中心的性质,在原位聚合中,聚乙烯长链与纳米材料的纳米级晶须之间形成了少量的类似交联网状结构“有机/无机凝胶”,这种凝胶结构的存在使所得纳米复合材料的性能更加优异^[25,28]。

3 结论

- (1) 纳米蒙脱土和改性多壁碳纳米管两种纳米材料可以与氯化镁复合作为载体,负载烯烃聚合催化组分,得到高活性的聚合催化剂。当多壁碳纳米管与蒙脱土质量比为 1 : 1 时,活性最高。
- (2) 纳米蒙脱土和多壁碳纳米管组成的复合载体

型催化剂所得的聚乙烯其力学性能优于纳米材料单独负载型催化剂所得的聚乙烯树脂。当多壁碳纳米管与蒙脱土质量比为 1:1 时,所得到的复合材料的拉伸强度为 38.7MPa。

参考文献

- [1] ROY R. Ceramics by the solution-sol-gel route [J]. Science, 1987, 238(4834):1664—1669.
- [2] KUO S W, HUANG W J, HUANG S B, et al. Syntheses and characterizations of *in situ* blended metallocene polyethylene/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44(25):7709—7719.
- [3] SHIN S Y A, SIMON L C, SOARES J B P, et al. Polyethylene-clay hybrid nanocomposites: *in situ* polymerization using bifunctional organic modifiers[J]. Polymer, 2003, 44(25): 5317—5321.
- [4] KAWASUMI M. The discovery of polymer-clay hybrids [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(5): 819—824.
- [5] SPITALSKY Z, TASIS D, PAPAGELIS K, et al. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 357—401.
- [6] RAHMAN A, ALI I, ZAHRANI S M A, et al. A review of the applications of nanocarbon polymer composites. [J]. Nano, 2011, 6(3): 185—203.
- [7] ZHANG W D, PHANG I Y, LIU T X. Growth of carbon nanotubes on clay: unique nanostructured filler for high-performance polymer nanocomposites [J]. Advanced Materials, 2006, 18(1): 73—77.
- [8] 孙莉莉, 钟艳莉. 碳纳米纤维/高密度聚乙烯复合材料结晶行为和介电性能的研究[J]. 材料工程, 2013, (4):17—22.
SUN Li-li, ZHONG Yan-li. Crystallization and dielectric properties of carbon nanofiber/high-density polyethylene composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2013, (4):17—22.
- [9] 杜彦, 季铁正, 张教强, 等. 石墨烯/高密度聚乙烯导电复合材料的制备与表征[J]. 航空材料学报, 2013, 33(1): 68—71.
DU Yan, JI Tie-zheng, ZHANG Jiao-qiang, et al. Preparation and characterization of graphene nanosheets/high density polyethylene conductive composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(1): 68—71.
- [10] 梁兴泉, 袁道升, 李克文, 等. 有机改性蒙脱土对聚乙烯稳定性影响[J]. 材料工程, 2008, (12): 70—72,77.
LIANG Xing-quan, YUAN Dao-sheng, LI Ke-wen, et al. Effect of organic montmorillonite on stability of PE composite[J]. Journal of Materials Engineering, 2008, (12): 70—72,77.
- [11] 张广成, 何庆龙, 刘铁民, 等. 硅烷交联聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料的研究[J]. 材料工程, 2003, (11):3—6.
ZHANG Guang-cheng, HE Qing-long, LIU Tie-min, et al. Study on polyethylene cross-linked with silane/nano-montmorillonite composite[J]. Journal of Materials Engineering, 2003, (11):3—6.
- [12] HE F A, ZHANG L M. Using inorganic POSS-modified lapo-
- nite clay to support a nickel alpha-diimine catalyst for *in situ* formation of high performance polyethylene nanocomposites [J]. Nanotechnology, 2006, 17(24): 5941—5946.
- [13] TRUJILLO M, ARNAL M L, MULLER A J, et al. Thermal and morphological characterization of nanocomposites prepared by *in-situ* polymerization of high-density polyethylene on carbon nanotubes [J]. Macromolecules, 2007, 40(17): 6268—6276.
- [14] REN C Y, DU X H, MA L, et al. Preparation of multifunctional supported metallocene catalyst using organic multifunctional modifier for synthesizing polyethylene/clay nanocomposites *via in situ* intercalative polymerization[J]. Polymer, 2010, 51(15): 3416—3424.
- [15] LEONE G, BERTINI F, CANETTI M, et al. *In situ* polymerization of ethylene using metallocene catalysts: Effect of clay pretreatment on the properties of highly filled polyethylene nanocomposites[J] Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46(16): 5390—5403.
- [16] MANESHI A, SOARES J B P, SIMON L C. Polyethylene/clay nanocomposites made with metallocenes supported on different organoclays[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, 212(3): 216—228.
- [17] WEI L M, TANG T, HUANG B T. Synthesis and characterization of polyethylene/clay-silica nanocomposites: a montmorillonite/silica-hybrid-supported catalyst and *in situ* polymerization [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(4): 941—949.
- [18] LIU C B, TANG T, ZHAO Z F, et al. Preparation of functionalized montmorillonites and their application in supported zirconocene catalysts for ethylene polymerization[J] Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(11): 1892—1898.
- [19] YANG K, HUANG Y, DONG J Y. Efficient preparation of isotactic polypropylene/montmorillonite nanocomposites by *in situ* polymerization technique *via* a combined use of functional surfactant and metallocene catalysis [J]. Polymer, 2007, 48(21): 6254—6261.
- [20] YAMAMOTO K, ISHIHAMA Y, SAKATA K. Preparation of bimodal HDPEs with metallocene on Cr-montmorillonite support [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(17):3722—3728.
- [21] LI L J, KHLOBYSTOV A N, WILTSHIRE J G, et al. Diameter-selective encapsulation of metallocenes in single-walled carbon nanotubes [J]. Nature Materials, 2005, 4(6):481—485.
- [22] KIM J, KWAK S, HONG S M, et al. Nonisothermal crystallization behaviors of nanocomposites prepared by *in situ* polymerization of high-density polyethylene on multiwalled carbon nanotubes [J]. Macromolecules, 2010, 43(24): 10545—10553.
- [23] PARK S, CHOI I S. Production of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/pristine MWCNT composites by half-titanocene catalysts[J]. Advanced Materials, 2009, 21(8): 902—905.
- [24] 张乐天, 乔新峰, 叶晓峰, 等. 生产增强聚乙烯的纳米载体催化剂及其制备方法和应用[P]. 中国专利: ZL201310211103. 8, 2013-12-18.

ZHANG Le-tian, QIAO Xin-feng, YE Xiao-feng, et al. Preparation method of polyethylene nano-supported catalysts for reinforced polyethylene and its applications [P]. China Patent: ZL201310211103.8, 2013-12-18.

[25] 张乐天, 乔新峰, 代士维, 等. 蒙脱土/碳纳米管多维增强的聚乙烯复合材料的制备[J]. 化工学报, 2013, 64(10): 3865—3870.

ZHANG Le-tian, QIAO Xin-feng, DAI Shi-wei, et al. Preparation of polyethylene/MMT/MWCNTs nanocomposite by *in-situ* polymerization[J]. CIESC Journal, 2013, 64(10): 3865—3870.

[26] FENG J D, WANG Q W. Fabrication of nanocomposite powders of carbon nanotubes and montmorillonite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(3): 975—978.

[27] TANG C Y, XIANG L X, SU J X, et al. Largely improved tensile properties of chitosan film *via* unique synergistic reinforcing effect of carbon nanotube and clay [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(13): 3876—3882.

[28] RONG J F, JING Z H, LI H Q, et al. A polyethylene nanocomposite prepared *via in-situ* polymerization[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2001, 22(5): 329—334.

基金项目:上海市创新计划纳米专项资助(11nm0502000)

收稿日期:2014-10-29;修订日期:2015-03-12

通讯作者:张乐天(1978—),男,高级工程师,博士,主要从事烯烃聚合催化剂、纳米增强聚烯烃材料等方面的研究工作,联系地址:上海市云岭东路 345 号 1 号楼 221 室(200062),E-mail:zhanglt78@163.com