

熔体插层聚合物/粘土纳米复合材料

朱结东¹, 廖明义^{1*}, 李杨², 徐宏德²

(1. 大连理工大学 高分子材料系, 大连 116012;

2. 北京燕山石化公司研究院, 北京 102500)

摘要:对国内外熔体插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料(PCN)的研究进展进行了综述。介绍了影响 PCN 结构形态的各种因素;对熔体插层法制备 PCN 的热力学、动力学研究进行了总结;详细讨论了熔体插层的机理研究及理论模型。并对熔体插层法制备 PCN 提出了展望。

关键词:聚合物; 粘土; 熔体插层; 纳米复合材料

引言

自 1987 年日本丰田中央研究所^[1]首次报道成功制备尼龙 6/粘土插层型纳米复合材料以来, 聚合物/粘土纳米复合材料(PCN)的研究引起了国内外的广泛关注。PCN 是指粘土片层以纳米级(1~100nm)分散在聚合物基质中的一种新型复合材料。由于粘土片层的纳米效应及其与聚合物基质间强的界面相互作用等, 使得只要加入 1%~10%(wt)粘土, 纳米复合材料就表现出比基质更优异的力学性能、热性能及阻隔性能等。因而其被称为 21 世纪最有前途的材料之一。

熔体插层法制备 PCN 首次由 Giannelis 等^[2]报道, 该法首先将有机粘土与聚合物混合, 再将混合物加热到聚合物软化点以上, 实现聚合物插层进入粘土层间, 从而形成纳米复合材料。与原位插层聚合及溶液法相比较, 它不需任何其他介质, 不污染环境, 适用面广, 是近年来研究的热点。本文对近年来国内外熔体插层法制备 PCN 的研究进展进行了综述, 对其理论研究进行了总结;并提出展望。

1 聚合物/粘土纳米复合材料实例

1.1 聚酰胺(PA)/粘土纳米复合材料

聚酰胺/粘土纳米复合材料是目前研究最多、也是最成功的 PCN 之一。利用双螺杆挤出机熔融挤出可制备 PA6/粘土纳米复合材料^[3,4]。当加入粘土量<10%(wt)时, 纳米复合材料的结构呈剥离型; >10%(wt)时, 出现插层型结构。材料的结构强烈影响 PA6 的晶型, 基质中 PA6 为 α 型, 而复合材料中还出现 γ 型; 剥离型的粘土片层具有异相成核效应, 大大提高了 PA6 的结晶速度。同时, 复合材料的热变形温度由 62℃升高到 112℃(5%(wt)); 拉伸强度较 PA6 增大了 34%, 弯曲强度增大了 60%(3%(wt)); 同时材料延展性降低, 断裂伸长率降低。郝向阳等^[5]研究 PA66/蒙脱土(MMT)纳米复合材料, 发现 MMT 对 PA66 起增韧作用, 加入 MMT 5%(wt)时冲击强度提高了 47.7%; 加入 9%(wt)时弯曲强度提高了 31.4%。同时纳米材料具有低熔滴、抑烟、难引燃等阻燃特性。

作者简介:朱结东, 男, 大连理工大学高分子材料系在读硕士研究生, 研究方向为聚合物/粘土纳米复合材料;

* 通讯联系人。

1.2 聚丙烯(PP)/粘土纳米复合材料

采用顺丁二酸酐改性的聚丙烯作为相容剂,与有机粘土、聚丙烯熔融处理可制备剥离型的 PP/粘土纳米复合材料^[6~9]。研究发现顺丁二酸酐的含量是影响纳米复合材料结构的重要因素,相容剂与有机土最佳质量配比为 3:1。在 T_g 至 90°C 的温度范围内,此纳米复合材料表现出比纯 PP 更高的储存模量,同时具有较好的阻隔性能。将有机化 MMT 直接与聚丙烯混炼可制得插层型的 PP/MMT 纳米复合材料^[10~12]。研究发现材料的冲击强度在为 MMT 3%(wt)时出现最大值,较纯 PP 提高了 85%;MMT 对聚丙烯起到了异相成核的作用, T_c 提高,结晶度略有上升。Liu 等^[13]在研究时采用十六烷基铵盐和甲基丙烯酸环氧丙基酯有机化粘土,用不饱和单体插层剂是为了与 PP 发生接枝反应,引起更大的层间距及反应热,从而提高粘土片层在 PP 基质中的分散程度。所得材料储存模量有大幅度提高。

1.3 聚苯乙烯(PS)/粘土纳米复合材料

PS/粘土纳米复合材料是 Giannelis 等首先用熔体插层法制备出的纳米复合材料^[2,14,15]。漆宗能等^[16~19]用烷基铵盐有机化蒙脱土后,利用熔体插层法制备 PS/MMT 纳米复合材料,研究发现所得复合材料拉伸强度、抗冲击强度都大幅度降低,但耐热性、阻燃性、抗溶性均有所提高。同时复合材料中存在剪切诱导有序结构,并发现蒙脱土的初级粒子取向及其内部片层的有序化是此剪切诱导有序结构的主要来源。

1.4 其它聚合物/粘土纳米复合材料

利用熔体插层法制备 PCN 的聚合物除了上述之外,目前还有聚乙烯(PE)^[13]、环氧树脂^[21~24]、丁苯三嵌段共聚物(SBS)^[25]、丁腈胶(NBR)^[26]、硅橡胶^[27,28]、氟弹性体^[29]等。例如:环氧树脂/粘土纳米复合材料中,粘土的加入对复合材料实现了增韧增强,抗冲击强度提高了 60.67%,抗张强度提高了 11.78%,热变形温度也提高了 87°C ^[24]。用有机铵盐改性粘土与 SBS 熔融插层可制备 SBS/粘土纳米复合材料^[25],热分析显示随粘土量的增加,PS 段的 T_g 增大,PB(聚丁二烯)段的 T_g 不变。

2 影响纳米复合材料结构的因素

根据 PCN 中粘土层片在聚合物内部的分散相尺寸及分散状态的不同,可将其复合结构分为插层型(intercalated)和剥离型(exfoliated),如图 1。材料的复合结构受许多因素影响。一般来说,粘土的性质、插层剂种类及结构、聚合物性质、加工条件以及聚合物、插层剂与粘土间的相互作用等都影响纳米材料的复合结构。

2.1 粘土性质

阳离子交换量(CEC)是粘土的一个重要参数,也是影响纳米材料复合结构的一个重要因素。当聚合物与粘土直接熔融插层时,随着粘土 CEC 的增加,插入层间的聚合物量先增加后减少^[30];当粘土有机化后再与聚合物,如环氧树脂熔融插层时^[31],材料中低 CEC 的粘土层间距更大,并且低 CEC 的有机粘土在环氧树脂固化前已膨胀开。这是因为低的 CEC 有机土含相对少量的插层剂,层间有更多的空间允许环氧树脂进入,从而引起层间更大的膨胀,到一定程度,就会生成剥离型结构。粘土表面能吸附环氧类极性分子,如无固化时,体系将保持热、动力学平衡,固化时,环氧树脂极性

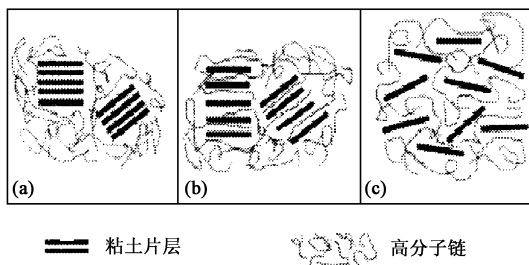


图 1 不同类型的复合材料结构示意图
(a)普通复合;(b)一插层型纳米复合;(c)一剥离型纳米复合

的降低将打破平衡,新的环氧树脂极性分子进入层间来保持平衡,从而有更多的环氧树脂进入层间。当 CEC 一定时,粘土片层负电荷分布对 PCN 的结构没有影响^[32]。

2.2 插层剂

在制备 PCN 时,常采用有机阳离子(插层剂)进行离子交换而使层间距增大,并改善层间微环境,降低粘土表面能,以利于单体或聚合物插入粘土层间。目前插层剂较多采用长链烷基铵盐,一般来说,烷基链长短及铵盐结构对 PCN 结构有一定影响。Vaia^[14]研究 PS 基 PCN 时发现,采用十八烷基铵盐所得插层型复合材料结构的有序度高于采用十二烷基铵盐。而采用十八烷基三甲基铵盐作插层剂时,所得插层型纳米材料粘土层间距比采用十八烷基铵盐的大^[32],这与三甲基造成离子大小有关。漆宗能等^[33]研究用 4,4'-二胺基二苯甲烷(DDM)作为固化剂制备环氧/粘土纳米复合材料,当采用十八烷基铵盐改性粘土时,在固化阶段容易剥离,而用十八烷基三甲基铵盐时,只能形成插层型 PCN。十八烷基铵离子在环氧树脂固化阶段起催化剂的作用,层间环氧固化速度快于层外,便于形成剥离型;但十八烷基三甲基铵离子无催化作用,层外环氧固化速度快,结果粘土片层无法剥离^[34]。

2.3 聚合物基质

聚合物的极性影响其与粘土之间的相互作用,而这种相互作用决定聚合物能否顺利插层,进而影响纳米材料的复合结构。在非极性的聚合物(如 PP、PE)中,有机土不能很好的分散^[35]。当马来酸酐对 PE、PP 改性后,能制备出 PE、PP/粘土纳米复合材料^[9,20]。将 3-溴苯乙烯与有机土熔融插层可制得剥离型的 PCN,而采用 PS 时,为插层型结构^[14]。比较聚乙烯基环己烷、聚苯乙烯、聚 3-溴苯乙烯和聚乙烯基吡咯烷酮与有机土熔融插层时发现,所得插层型 PCN 中,聚乙烯基吡咯烷酮为基质时层间距最大,聚 3-溴苯乙烯次之,而聚乙烯基环己烷没有插层。一般来说,基质侧基的电荷密度及极性越大,分子间相互作用越大,越能形成无规的插层型复合结构。

基质分子量对粘土片层在基质中分散状态的影响要分熔体插层时的状态而定。对于静态熔体插层,基质分子量对材料结构基本没有影响^[32];混合熔体插层时^[36],高分子量可使复合体系中粘土片层更好的分散。加工过程中分子量越高的基质,熔融粘度越高,转移给粘土片层的应力与能量越大,从而使粘土叠片更好的分层;而低分子量的 PA6 所产生的低的剪切应力只能使叠片产生倾斜而不能分离。图 2 为不同分子量的 PA6 纳米复合材料 X 射线衍射图。低分子量 PA(16400 (M_n))的 PCN 复合结构呈插型,而中(22000)、高分子量(29300)的呈剥离型。

2.4 加工条件

熔体插层法制备 PCN 材料可采用静态熔融插层和混合熔融插层法加工。静态熔融插层中,粘土片层依靠布朗运动进入聚合物熔体,主要受动力学控制^[14]。熔融温度高有利于插层的实现。混合熔融插层一般在挤出机中进行,一般认为制备剥离型的纳米复合材料需要混料在挤出机内有足够长的滞留时间及合适的剪切行为。在挤出机内低温、长时间的混料有利于制备剥离型的纳米复合材料^[37]。由此可见粘土片层在基质中的分散状态受挤出机的型号及螺杆设计影响^[38]。Cho 等^[4]

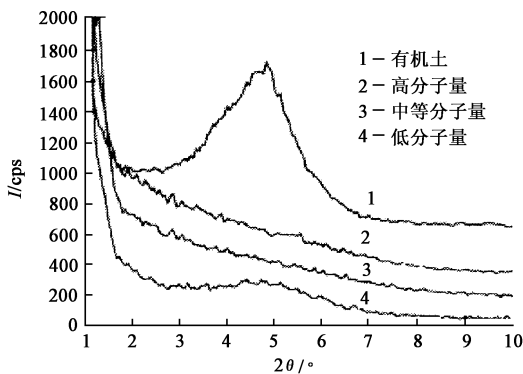


图2 不同分子量的 PA6/粘土纳米复合材料的 XRD 图

在对 PA6/粘土熔融插层研究发现,单螺杆机不能制备出完全剥离型的复合材料,而双螺杆机则可以。可能是因为混料在单螺杆机中不能剪切充分及滞留时间不够。一般来说,随在挤出机内滞留时间的增加,粘土分散状态越好。但过大的剪切强度及过长的反混时间将造成较差的分散状态,因而存在一最佳的反混程度。在分散过程中,需一定的剪切强度将粘土粒子分离成叠片以及在适中的剪切环境下一定的滞留时间,以便高分子链进入粘土层间。

3 热力学和动力学研究

3.1 热力学研究

要实现聚合物熔体插层,在热力学上需要该过程中的 Helmholtz 自由能变化值 $\Delta F < 0$ 。一般熔体插层是在一定温度下(略高于聚合物的软化点)进行的,则

$$\Delta F = F(h) - F(h_0) = \Delta E - T\Delta S$$

式中 h 为聚合物插层后的层间距; h_0 为聚合物插层前的层间距; ΔE 为内能改变值; ΔS 为熵变值; T 为温度。其中 ΔE 主要由插层体系中高分子链、插层剂和粘土片层之间相互作用来决定;熵变值 ΔS 与插层前后插层剂和聚合物的熵变有关。所以要对熔体插层进行热力学分析,必须综合分析体系中各种因素如何影响 ΔE 、 ΔS ,进而影响 ΔF 的正负,从而决定插层是否能进行。一般来说,对熔体插层热力学上的分析不仅要考虑各组分的内在构型还要考虑组分间的相互作用及不同组分构象间的相互依赖关系。聚合物熔体直接插层进入粘土层间,损失了构象熵,是一个熵减过程。插层在热力学上是否能进行,关键在于高分子链受限时的熵减能否在层剥离过程中插层剂的构象自由能的增加来得到补偿^[32,39]。熔体插层是靠焓驱动的,粘土片层与高分子链间的强大的焓驱动力使得分子链插层进入层间^[40]。总的来说, ΔF 的值主要受高分子链、插层剂和粘土片层间的相互作用及高分子链、插层剂构象的改变来决定。

3.2 动力学研究

Vaia 等^[15]对 PS 插层动力学进行了系统研究,认为高分子插层分两步,首先高分子链传质进入粘土初级粒子(primary particles),再扩散进入晶块层间(crystallites gallery)。研究发现,插层程度受初级粒子大小影响。高分子熔体从初级粒子表面渗透时,首先插层进入边缘晶块的层间,逐步向粒子内部渗透;而不是先完全渗透粒子,包裹晶块,再进入层间。由于插层进入层间的速率较快,材料的形成在动力学上受第一步控制^[16]。所以物料预混合程度是形成纳米材料的关键,一般来说,利用挤出机会缩短插层时间。研究还发现 PS/蒙脱土纳米复合材料形成的活化能与纯聚合物熔体的分子链扩散活化能相近,高分子链在层间的扩散行为与在本体熔体中相当,因此复合材料在加工成型后就已经形成。所以可利用与常规聚合物相同的工艺条件,如挤出进行加工,不需要额外的热处理时间^[41]。

Manias 等^[42]用高分子的有效扩散系数(D_{eff})来描述插层动力学。随着粘土片层表面与聚合物之间作用力增大, D_{eff} 迅速减少,这种相互作用可以通过改变插层剂和增加高分子链的功能化程度来改变。例如向 PS 苯环上引入溴。插层剂也强烈影响着 D_{eff} ,插层剂长链导致更少的片层表面与高分子接触,从而有效的减少了相互吸引的密度点,而 D_{eff} 与点密度成倒数关系,所以随插层剂链长的增大, D_{eff} 急剧增大。总的来说,减小粘土片层与高分子链间的相互作用力或降低作用点密度将导致较快的插层速度。

4 理论研究

4.1 机理研究

Fornes 等^[36]提出了熔体插层的层层剥离机理(layer by-layer peeling)。认为插层过程分3步(如图3): (a)熔融混合条件下,在剪切应力作用下,使大颗粒粘土破裂成分散的粘土片层聚集体; (b)熔融聚合物向粘土片层聚集体传递应力,使其分散成更小的粘土叠片; (c)由于剪切作用和高分子链深入粘土层间,使叠片完全分离。该机理认为单个的粘土片层具有一定柔性,当高分子链与粘土表面接触时,处于叠片顶部和底部的片层可以脱离开来。高分子的熔融粘度越高,对聚集体施加的剪切应力就越大,剪切成的叠片越小。剥离的最后一步要求高分子链对粘土表面有足够的亲和力同时又能润湿其表面,这在一定程度上受插层剂性质控制。粘土叠片越小,剥离的时间越短;时间一定时,应力越高,剥离程度越高。该模型表示,仅仅有应力,如果基质高分子链缺少与有机土的足够相容性,也不能得到剥离型结构。

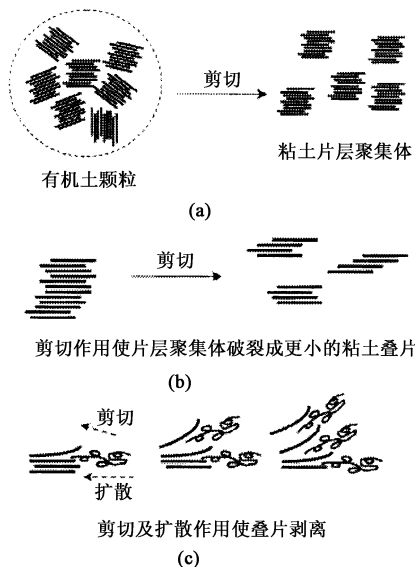


图3 层层剥离机理示意图

4.2 理论模型

4.2.1 格子模型(Lattice Model) 格子模型^[39]是利用平衡场理论来模拟熔体插层过程,分别从 ΔE 、 ΔS 及其影响因素对熔体插层热力学进行讨论。该模型认为高分子受限所引起的熵减可以通过插层剂构象自由度在层间距扩大时增加而得到补偿,当整个熵减很小时,体系内能较小的变化决定是否可能插层。但要使片层分离将依赖于聚合物与粘土之间的相互作用来抵销熵减。对于烷基铵盐改性的有机土,尽可能减小高分子基质与插层剂之间的非极性作用和尽可能增大基质与粘土的相互作用将有利于插层。因相互作用的焓较弱,可以通过增大粘土片层的有序性及拉长高分子链来增加其相互作用面积来增大其相互作用^[2]。格子模型

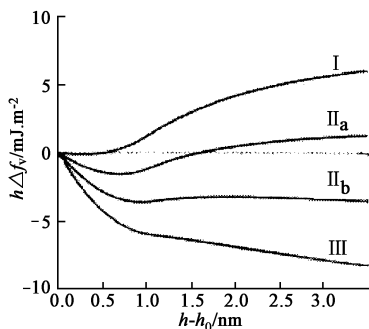


图4 自由能与层间距关系示意图

对体系的要求大致分两方面^[32],其一,要求有机土具有理想的片层结构,插层剂在层间的排列最好稍宽于假双层(pseudo-bilayer)结构。其二,要求高分子链具有极性基团和路易斯酸/碱基团。格子模型自由能曲线(如图4)和自由能对熵和能量的依赖性揭示了插层材料三种平衡态——不相容(I)、插层型(IIa, IIb)、剥离型(III)结构,为纳米复合材料的制备提供了一定的参考。

4.2.2 自平衡场模型(Self-Consistent Field Model) 自平衡场模型^[43,44]从体系中各组分的相互作用出发,通过改变高分子基质、插层剂、粘土片层的特性系统分析了各组分之间的相互影响程度,从而指导制备具有理想结构的热稳定性的纳米复合材料。该模型指出采用端部功能化的二嵌段链有利于形成剥离型纳米复合材料。短的功能化段相当于粘着剂,可以强烈吸附在片层上,长段部分将使片层分离。这样设计聚合物的关键是使聚合物一部分能吸附在片层上而另一部分与片层无相互吸引。当片层分离后,高分子链将在空间阻止片层间聚集。结果表明,要获得稳定的剥离型材料,高分子链上应接有对胶态悬浮体的最佳空间稳定剂基团。

Ginzburg 等^[45]将密度泛函理论(density functional theory)与 SCF 模型结合起来,讨论了插层剂特征(密度、长度)及高分子与插层剂相互作用能对聚合物/粘土相态的影响。研究表明依赖这些参数值及粘土体积分数 ϕ 的不同,体系可呈剥离态、插层态以及不相容等平衡态。当插层剂链长或密度增加时,粘土片层与聚合物相容性增加,使得在很大范围内可形成剥离态。材料相平衡对粘土与粘土、粘土与聚合物及聚合物与插层剂之间相互作用特征敏感。为获得体系定量描述,必须借助于分子模拟技术^[46]。

4.2.3 Onsager 模型(Onsager Model) Onsager

模型^[47]主要模拟 PCN 的相行为。它将粘土粒子设想为刚性圆盘,推导出聚合物/圆盘的相图(如图 5)。研究发现,高分子链长度 N 与体积分数 ϕ 对复合材料热力学稳定性有影响。基于高分子链段与圆盘表面相互作用的 Flory-Huggins 系数 χ 不同,对高分子插层进入粘土层间进行了两种情况考虑:当 $\chi \geq 0$

时,聚合物与圆盘之间无相互吸引,聚合物能

分离圆盘而链仍保持其线团状构象从而获得熵;当 $\chi < 0$ 时,高分子链与圆盘之间存在相互吸引作用力,此时,高分子链插入层间,最大化两相接触面积。所有高分子链被拉直,熵值的减少可被链与圆盘接触后相互作用焓增加来补偿。对于这两种情况材料最终的结构显然不同,当 $\chi \geq 0$ 时,圆盘全部分离开并无规分布在高分子基质中,即为剥离型;当 $\chi < 0$ 时,圆盘间仍保持平行,即为插层型。

4.2.4 分子动力学模型(Molecular Dynamic Model) 分子动力学模型^[44, 48, 49]主要解决熔体插层纳米复合材料的原子级结构和动力学问题,以及受限环境下高分子链的构象,模拟了高分子链从熔体进入受限区的扩散过程。它揭示了一种无序液体结构的纳米材料,用压力计算法解释了层间距一定和某些构象不稳定等现象。Hackett 等^[48]将 Monte Carlo 方法和分子动力学模型结合起来研究了熔体插层纳米复合材料的原子级结构和插层动力学问题。发现环氧树脂链在层间呈层状、无规液状排列。在无水的纳米复合材料中,阳离子基本上位于片层表面附近而不与环氧树脂配位结合。水合材料中,大部分阳离子保留在层间,处于片层表面附近,一部分进入片层的空穴中,还有极少数出现在晶区空隙里。处于片层表面附近阳离子移动得比层间中央的快,水分子一般比阳离子运动得快,阳离子基本上与水中的氧离子配位结合,一小部分与片层表面上的氧原子配位。在水合材料中,环氧树脂的氧原子不与阳离子配位结合。在层间中央,因阳离子运动快,水合环境改变也最快,而水合环境的改变与离子运动能力有关,所以促进水合条件与离子的运动有关。

5 结束语

熔体插层法作为最具工业化前景的制备 PCN 的方法,国内外科研工作者已经对其进行了深入研究,在复合材料结构和性能的影响因素、流变性能与结构形态的关系以及分散机理方面都提出了有意义和值得借鉴参考的方法和理论。但总体来说,聚合物/粘土纳米复合材料的研究开始较晚,熔体插层法的研究也处于起步阶段,在许多方面还没有统一的结论,如对于一个给定性能的复合材料系统如何合理地优化其加工操作条件、加工操作条件如何影响最终的复合材料的结构和性能以及粘土在聚合物基质中的剥离程度及分散形态如何影响其性能都需要进一步的研究。另外,目前

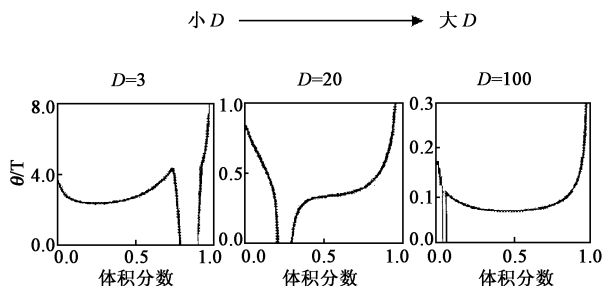


图 5 不同直径的圆盘/聚合物相图

的研究大多集中在改善聚合物的机械性能上,在其它性能方面,如光、电、磁等方面的研究相对较少,开发这些方面的用途也是 PCN 的研究领域之一。

参考文献:

- [1] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. *Polym Prepr*, 1987, 28(2):447.
- [2] Vaia R A, Ishii H, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1993, 5(12):1 694.
- [3] Liu L M, Qi Z N, Zhu X G. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(7):1133.
- [4] Cho J W, Paul D R. *Polymer*, 2001, 42(3):1083.
- [5] 郝向阳, 刘吉平, 冯顺山. *胶体与聚合物*, 2001, 19(1):28.
- [6] Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, et al. *Macromolecules*, 1997, 30(20):6333.
- [7] Kato M, Usuki A, Okada A. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(9):1781.
- [8] Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, et al. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67(1):87.
- [9] Nam P H, Maiti P, Okamoto M, et al. *Polymer*, 2001, 42(23):9633.
- [10] 欧育湘, 吴俊浩, 王建荣. *中国工程科学*, 2001, 3(2):86.
- [11] 徐卫兵, 戈明亮, 何平笙. *中国塑料*, 2000, 14(11):27.
- [12] 陈中华, 龚克成, 刘书银. *合成树脂及塑料*, 2000, 17(1):44.
- [13] Liu X H, Wu O J. *Polymer*, 2001, 42(25):10013.
- [14] Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, et al. *Chem Mater*, 1996, 8(11):2628.
- [15] Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, et al. *Macromolecules*, 1995, 28(24):8080.
- [16] 王胜杰, 李强, 王新宇, 等. *高分子学报*, 1998, (2):129.
- [17] 林蔚, 张循海, 李青山, 等. *齐齐哈尔大学学报*, 2000, 12(4):9.
- [18] 陈光明, 漆宗能. *高等学校化学学报*, 1999, 20(12):1987.
- [19] 陈光明, 沈德言, 陈士娟, 等. *高等学校化学学报*, 2000, 21(4):657.
- [20] Wang K H, Chio M H, Koo C M, et al. *Polymer*, 2001, 42(24):9819.
- [21] Che W, Xu Q, Yuan R Z. *Materials Science and Engineering*, 2000, B77, 15.
- [22] Liao B, Song M, Hao J L, et al. *Polymer*, 2001, 42(25):10007.
- [23] 柯毓才, 王玲, 漆宗能. *高分子学报*, 2000(6):768.
- [24] 张楷亮, 王立新. *中国塑料*, 2001, 15(3):37.
- [25] Laus M, Francesangeli O, Sandrolini F. *J Mater Res*, 1997, 12(11):3134.
- [26] Okada A, Fukumori K, Usuki A, et al. *Polym Prep*, 1991, 32(3):540.
- [27] Wang S J, Long C F. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69(8):1557.
- [28] 漆宗能, 王胜杰, 李强, 等. *高分子学报*, 1998, (2):149.
- [29] Badesha S S, Henry A W, Maliborski J B, et al. *PUS 5840796A*. 1998
- [30] Bujdak J, Hackett E, Giannelis E P. *Chem Mater*, 2000, 12(8):2168.
- [31] Kornmann X, Lindberg H, Berglund L A. *Polymer*, 2001, 42(4):1303.
- [32] Vaia R A, Giannelis E P. *Macromolecules*, 1997, 30(25):8000.
- [33] Lu J K, Ke Y C, Qi Z N, et al. *J Polym Sci Part B:Polym Phys*. 2001, 39(1):115.
- [34] Wang M S, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1994, 6:2216.
- [35] Jeon H G, Jung H T, Lee S W, et al. *Polym Bull*. 1998, 41(1):107.
- [36] Fornes T D, Yoon P J, Keskkula H. *Polymer*, 2001, 42(25):9929.
- [37] Kim S W, Jo W H, Lee M S, et al. *Polymer*, 2001, 42(24):9837.

- [38] Dennis H R, Hunter D L, Chang D, et al. *Polymer*, 2001, 42(23):9513.
- [39] Vaia R A, Giannelis E P. *Macromolecules*, 1997, 30(25):7990.
- [40] Limary R, Swinnea S, Green P f. *Macromolecules*, 2000, 33(14):5227.
- [41] Giannelis E P. *Adv Mater*, 1996, 8(1):29.
- [42] Manias E, Chen H, Krishnamoorti R, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(21):7955.
- [43] Balazs A C, Singh C, Zhulina E. *Macromolecules*, 1998, 31(23):8370.
- [44] Balazs A C, Singh C, Zhulina E, et al. *Chem Res*, 1999, 32(8):651.
- [45] Ginzburg V V, Singh C, Balazs A C. *Macromolecules*, 2000, 33(3):1089.
- [46] Hackett E, Manias E, Giannelis E P. *J Chem Phys*, 1998, 108(17):7410.
- [47] Lyatskaya Y L, Balazs A C. *Macromolecules*, 1998, 31(19):6676.
- [48] Hackett E, Manias E, Giannelis E P. *Chem Mater*, 2000, 12(8):2161.
- [49] Lee J Y, Baljon A R C, Loring R F. *J Chem Phys*, 1998, 109(23):10321.

Research Advances of Nanocomposites based on Polymer Melting Intercalation

ZHU Jie-dong¹, LIAO Ming-yi¹, LI Yang², XU Hong-de²

(1. *Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;*

2. *Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Corporation, Beijing 102500, China)*

Abstract: In this paper, research advances of Polymer/layered clay nanocomposites(PCN) by melting intercalation are reviewed. All factors affecting the structure of PCN are introduced. Research of polymer melting intercalation based on the thermodynamics and kinetics consideration is summarized. The mechanism research and theoretical models of polymer melting intercalation are discussed in detail. And some suggestions of polymer melting intercalation are also proposed.

Key words: Polymer; Clay; Melting intercalation; Nanocomposites