

原位聚合技术制备纳米复合聚烯烃材料研究的现状与趋势

秦亚伟, 黄英娟, 董金勇*

中国科学院化学研究所, 高分子科学与材料联合实验室和工程塑料实验室, 北京 100190

*联系人, E-mail: jydong@iccas.ac.cn

2008-07-02 收稿, 2008-10-08 接受

国家自然科学基金(批准号: 50373048)和国家重点基础研究发展计划(批准号: G2003CB615600)资助项目

摘要 作为一种经济、有效的聚烯烃高性能化的途径, 聚烯烃的纳米复合改性应用前景广阔。由于聚烯烃具有不同于大多数其他聚合物的以化学惰性为特征的结构特异性, 通过原位聚合手段实现纳米复合对聚烯烃具有特殊的意义。本文综合介绍了以原位聚合技术实现聚烯烃纳米复合的研究进展, 着重分析了聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的研究现状, 明确提出了今后的研究发展方向。

关键词
聚烯烃
纳米复合材料
原位聚合
现状与趋势

聚烯烃(以聚乙烯、聚丙烯为主)是通用高分子材料的最大品种, 其应用极其广泛, 消费量巨大, 因而在国民经济中占有非常重要的地位^[1]。近年来随着经济发展, 我国通用高分子材料的消费量迅速增长, 对聚烯烃树脂的需求也越来越大。目前我国已经成为世界上最大的聚烯烃树脂消费市场之一。可以预测, 随着国民经济的持续高速发展, 我国对聚烯烃树脂的需求量与消费量还要进一步大幅度增加。

与此同时, 世界范围内各种产业都在面临能源危机与环保问题的严峻挑战, 聚烯烃领域也不例外。实际上, 由于聚烯烃的单体原料主要来源于石油, 并且其几乎不可能降解, 因此对于聚烯烃, 能源与环保问题更加突出。目前看来, 回收并加以多次利用是解决此问题的最佳方案。但是, 在实际应用中, 聚烯烃通常与其他高分子材料同时使用, 其回收存在很大困难。

品种的单一化是解决塑料回收问题的最有效方法^[2]。近年来, 随着催化聚合以及增强、增韧和功能化改性方面技术的进步, 全面升级聚烯烃树脂性能已经成为可能, 以其代替包括ABS, PVC, PU等其他品种的塑料也已经逐步实现。以分子与材料设计为方法, 制备新型聚烯烃材料, 将能够实现聚烯烃性能的进一步突破, 促进聚烯烃高性能化和功能化, 满足不同及更

高端应用领域的需求, 从而最大限度地代替其他聚合物材料在塑料领域的应用, 其意义重大。

众多的聚合物高性能化研究结果表明, 以无机或有机纳米粒子与聚合物进行复合, 制备纳米复合材料, 是具有高度经济性和有效性的最佳途径之一。在聚合物纳米复合材料中, 纳米粒子具有纳米尺度效应、宏观量子效应、隧道效应、大的比表面积以及强的界面相互作用, 在填充量很小时(通常低于10%质量分数), 即可以改善聚合物的许多性能, 如提高机械强度、改善刚性、提高热变形温度、改善加工性能, 同时对聚合物比重的增加很小。另外, 通过选择具有功能性的纳米粒子种类, 材料还可以表现出许多特殊功能性, 如气体阻隔性能、阻燃性能以及导电性能等。纳米复合实现尼龙、聚酯等一些通用高分子材料高性能化的研究报道非常多, 部分甚至已经实现了工业化; 但有关聚烯烃纳米复合的研究报道却相对较少, 工业化的例子更少, 其主要原因, 相较其他极性聚合物而言, 非极性的聚烯烃的纳米复合难度非常大。

众所周知, 聚烯烃是化学惰性聚合物, 如何将表面大多带有大量极性基团的无机或有机纳米粒子以纳米尺度均匀、稳定地分散于聚烯烃基体中形成纳米复合材料, 是一个巨大的挑战; 同时, 如何使非极性

的聚烯烃基体与分散的高度极性纳米粒子之间产生强的界面相互作用也是决定纳米复合能否有效展示出纳米效应的关键因素。综合考虑纳米尺度与纳米效应两项因素,通过原位聚合手段实现与纳米粒子的复合,对于聚烯烃无疑是最佳选择。不同于熔融和溶液等聚合物直接复合方法,原位聚合是通过单体在纳米粒子表面的聚合而实现聚合物与纳米粒子的复合,纳米粒子以纳米尺度分散是聚合反应在每一个纳米粒子表面进行的结果,通过聚合反应的设计完全可以实现。以聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的制备为例,其纳米复合过程即为聚烯烃在蒙脱土中的插层而使纳米片层在基体中的剥离和分散过程。熔融复合要求聚烯烃分子链与纳米片层相互作用产生的焓变能够补偿插层复合过程中熵的损失,溶液复合要求蒙脱土在溶剂中分散时的溶剂化热要补偿溶剂小分子插层复合过程中熵的损失。作为非极性的聚合物,聚烯烃很难满足上述两项热力学要求,因此聚合物直接复合不是制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的有效方法。原位聚合方法可以通过将烯烃聚合催化剂置于蒙脱土片层间,利用单体聚合过程中释放出来的能量及不断增长的聚烯烃链的物理作用,使纳米片层有效剥离并均匀分散于聚烯烃基体中。由于原位聚合方法成功避开了聚合物熔融和溶液插层对热力学的苛刻要求,成为制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料行之有效的方法。除了纳米尺度的易于实现,原位聚合允许在复合的过程中对聚烯烃基体进行分子设计,因此不但可以灵活调节聚烯烃组成与结构,获得不同的聚烯烃纳米复合材料,扩大性能范围,还可以在聚烯烃基体上引入可以导致与纳米粒子形成强界面相互作用的功能基团,从而对界面进行设计,有效体现纳米复合对聚烯烃性能改善的纳米效应。

总之,纳米复合是聚烯烃高性能化的重要手段,而原位聚合是实现聚烯烃纳米复合的有效方法,开辟了聚烯烃纳米复合材料的可控制备新途径,也给聚烯烃的高性能化增添了新的活力。利用原位聚合技术制备微观结构可控和宏观性能优异并多样化的聚烯烃纳米复合材料,已成为聚烯烃高性能化研究的热点之一。本文致力于探讨原位聚合技术制备纳米复合聚烯烃材料的发展前景,拟首先总览技术发展现状,然后集中于应用前景最为明朗的聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料,探讨原位聚合技术制备高性能

纳米复合聚烯烃材料今后的研究走向。

1 原位聚合技术制备纳米复合聚烯烃材料的研究现状

纳米复合聚烯烃的目的或者是为了弥补聚烯烃的性能不足以及进一步增强其已有优良性能,实现聚烯烃高性能化;或者是为了赋予聚烯烃以新的功能性能,实现其功能化。根据不同目标选择不同性质的纳米粒子,已有报道的利用原位聚合手段与聚烯烃实现纳米复合的典型纳米粒子包括蒙脱土^[3~5]、纳米碳酸钙^[6]、碳纳米管^[7]、六面体倍半硅氧烷(POSS)^[8~10]以及一些金属氧化物^[11]等。总体来看,目前原位聚合技术制备纳米复合聚烯烃材料尚处于基础研究阶段,大部分文献报道仍集中于解决纳米粒子在聚烯烃基体中纳米尺度实现的化学问题上。

就聚烯烃高性能化而言,以具有片层结构的蒙脱土实现聚烯烃的纳米复合,应用潜力最大。实际上,在不同纳米粒子中,蒙脱土由于来源丰富,价格相对低廉,对聚烯烃综合性能的改善最全面,性价比最高,因而研究报道也最多。蒙脱土是一种层状硅酸盐,其结构片层为纳米尺度,厚度大约为 1 nm,长宽约为 100 nm,径厚比超过 100,比表面积超过 700 m²/g。蒙脱土片层由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体所构成,四面体和八面体之间共用氧原子形成高度有序的准二维晶片,片层之间通过范德华力结合,片层之间可以实现剥离^[3]。其片层结构如图 1 所示。

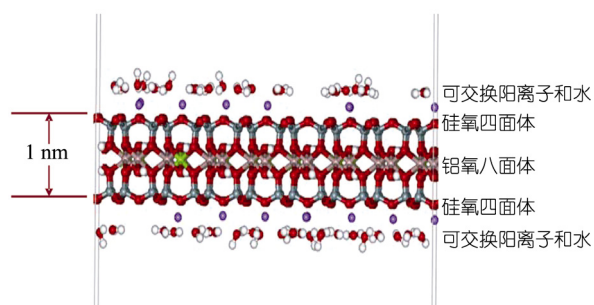


图 1 蒙脱土片层的结构

在聚合物中引入一定量片层剥离的蒙脱土形成聚合物/蒙脱土纳米复合材料,可以在非常低的蒙脱土填充量下(一般在 10%以下,通常为 3%~5%),全面提升聚合物性能,所得的聚合物/蒙脱土纳米复合材料将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物

的韧性、可加工性及介电性完美地结合起来. 由于填充量低, 因而相对密度低, 聚合物/蒙脱土纳米复合材料制品的质(重)量轻. 同时, 由于纳米粒子尺寸小于可见光波长, 制品光泽度高, 透明性好. 通过控制纳米片层的平面取向, 聚合物/蒙脱土纳米复合材料制品还可以表现出良好的气(液)阻隔性能等^[5].

以原位聚合方法制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的关键是实现烯烃聚合反应在蒙脱土纳米片层间隙进行, 目前文献报道最多的方法是通过烯烃聚合催化剂在蒙脱土中的插层而实现^[12~29]. 采用不同方法, 将烯烃聚合催化剂引入蒙脱土片层间隙, 引发原位烯烃聚合反应, 都可以实现蒙脱土纳米片层的有效剥离, 制备以纳米尺度分散的蒙脱土复合聚烯烃材料. 到目前为止, 无论是传统的Ziegler-Natta多相聚烯烃催化剂, 还是以茂金属为代表的均相聚烯烃催化剂, 以及最近 10 年内开发出来的结构更为多样的非茂金属催化剂, 都可用于原位聚合制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料. 就纳米尺度而言, 几乎所有文献的研究结果均显示出原位聚合方法相较于熔融共混方法的优越性; 相应地, 纳米蒙脱土对聚烯烃性能改善的纳米效应更突出, 复合材料的综合性能更好.

将碳纳米管^[7]和一些金属氧化物^[10]以原位聚合方法分散于聚烯烃基体中, 制备功能性纳米聚烯烃材料, 也取得了很好的效果, 非常值得关注. 例如, 最近Marks等人^[11]将茂金属催化剂负载于BaTiO₃和TiO₂等纳米粒子上, 制备了等规聚丙烯/BaTiO₃和等规聚丙烯/TiO₂纳米复合材料. 由于原位聚合能够使金属氧化物纳米粒子高度分散于等规聚丙烯基体中, 在较低的纳米粒子体积分数下, 材料即可显示出很高的介电常数和击穿强度, 从而使聚丙烯在高脉冲电容器领域获得潜在应用前景.

POSS是一种合成纳米粒子, 具有三维的无机-有机杂化结构, 其化学组成为(RSiO_{1.5})_{Σn}, 当Σn等于 8 时, 分子呈稳定的刚性立方体结构, 称为六面体倍半硅氧烷. POSS的典型结构式如图 2 所示^[8~10].

POSS具有(Si₈O₁₂)核, 核外围绕取代基, 其笼形结构的尺寸为 0.7~3.0 nm, 外观呈球形. POSS的一大特点是其外围取代基可为能参与聚合反应的反应性基团, 因此通过原位聚合反应, 可将POSS引入到聚合物中制备杂化的无机-有机纳米复合材料, 使聚合物性能得以增强, 包括提高聚合物硬度和模量, 提高聚合物玻璃化转变温度, 降低可燃性, 提高氧透过率,

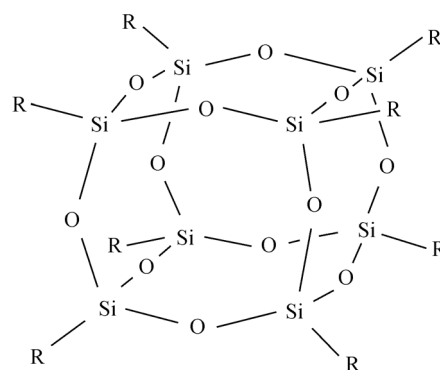


图 2 POSS 的结构

降低热导率等, 同时保持原聚合物的加工性能、低密度和低黏度等. Coughlin等人^[8~10]以茂金属催化剂催化乙烯、丙烯与取代基为环烯烃双键的POSS共聚合, 制备了不同聚烯烃基体的POSS复合材料. 材料显示出了强烈的纳米增强效应.

综上所述, 可以看到, 多种多样的天然和合成纳米粒子已用于与聚烯烃的复合, 制备高性能/功能化聚烯烃新材料, 而且, 新的纳米粒子还在不断开发中, 在不远的将来也将用于与聚烯烃的复合, 进一步丰富聚烯烃的性能. 但是, 目前经济性最好、对聚烯烃综合性能改善和提高最全面的纳米粒子非蒙脱土莫属. 因此, 除了继续开发新型纳米粒子以为未来进一步丰富纳米复合聚烯烃材料性能外, 集中力量深入研究聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的原位聚合制备技术, 争取早日实现其产业化, 是当前通过纳米复合途径实现聚烯烃高性能化研究的重心.

2 原位聚合制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的研究进展

从O'Hare研究组^[12]第一次报道将烯烃聚合催化剂插层于有机黏土片层间隙从而以原位聚合的方法制备出聚乙烯/黏土纳米复合材料以来, 原位聚合制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料就一直是从从事烯烃聚合催化剂和聚合反应的科研工作者关注的焦点, 人们专注于探索有效的聚合反应方法, 实现在烯烃聚合过程中蒙脱土的充分剥离, 从而以纳米尺度将具有独特片层结构的硅酸盐纳米粒子分散于聚烯烃基体中, 获得性能优越的蒙脱土纳米复合聚烯烃材料.

综合文献报道, 目前最成功原位聚合制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的方法均采用以下步骤实现: (1) 将烯烃聚合催化剂(传统 Ziegler-Natta、茂金

属、非茂及后过渡金属催化剂等)插层于有机改性蒙脱土片层间隙,制备蒙脱土负载(插层)催化剂;(2)在悬浮聚合体系中引入烯烃(乙烯、丙烯、苯乙烯或混合单体)单体,原位聚合得到纳米复合材料,如图3所示。

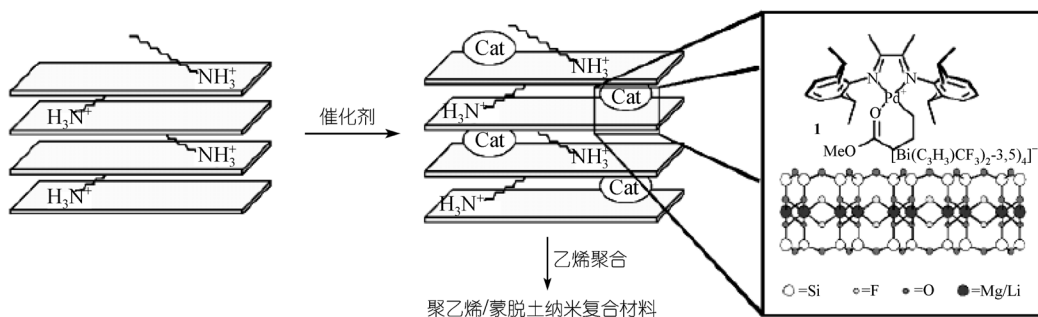
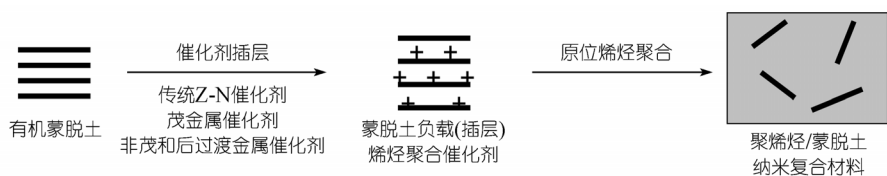
从图3中可以明显看出,烯烃聚合催化剂是否在蒙脱土纳米片层中选择性插层对于能否使蒙脱土有效剥离至纳米尺度至关重要,也是迄今为止原位聚合制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料化学研究的核心所在。归纳起来,文献中主要采用了两类方法使催化剂插层于蒙脱土纳米片层中。其一是利用茂金属、非茂和后过渡金属催化剂阳离子活性中心的特点,直接使催化剂阳离子与蒙脱土表面钠、钾、锂等阳离子进行交换实现催化剂插层。这方面最具代表性的工作由Giannelis等人^[20]报道,他们考虑到蒙脱土层间含有很多可能对催化剂阳离子活性中心有毒化作用的杂质,因此在O'Hare等人工作的基础上,改进了催化剂离子交换插层方法,采用即使在路易斯碱甚至是水存在环境中仍非常稳定的Brookhart型单组分后过渡金属催化剂(图4),在有机改性的蒙脱土中实现了催化剂插层,并以较高的催化效率制备了片层剥离的聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料。

催化剂离子交换插层方法对不同催化剂不具有通用性。使催化剂在蒙脱土中实现插层更多采用的方法是催化剂前体插层法,这种方法利用蒙脱土片

层表面所存在的羟基等功能基团与烯烃聚合催化剂体系中的主催化剂或助催化剂之间的反应而将催化剂前体化学吸附于纳米片层表面,在原位聚合过程中,在外加的助催化剂存在下,在蒙脱土片层间形成催化剂活性种,引发原位聚合,制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料。这方面具有代表性的工作见文献[26~28]等的报道。

最近,通过对前人工作的全面考察,以及对原位聚合制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的深入理解,我们课题组以催化剂前体插层方法为基础,提出了通过层间催化剂富集高效制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的新途径^[30]。这种方法的关键是通过蒙脱土有机化在片层间引入大量催化剂负载点(如羟基),然后通过直接负载或首先用助催化剂保护然后进行催化剂负载的方法,实现催化剂在蒙脱土纳米片层间的富集,从而使原位聚合的插层选择性得到提高,更有效地使蒙脱土纳米片层实现剥离。典型的例子如图5所示,以一个羟基功能化的表面活性剂通过离子交换反应在蒙脱土层间引入羟基,然后以烷基铝氧烷(MAO)保护纳米片层间隙,通过MAO与茂金属催化剂之间的配位作用在层间富集茂金属催化剂;再以MAO活化茂金属催化剂,制备高效剥离与分散的聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料。

总之,随着人们对蒙脱土纳米片层在原位聚合过程中剥离与分散机理的认识与理解不断深入,聚



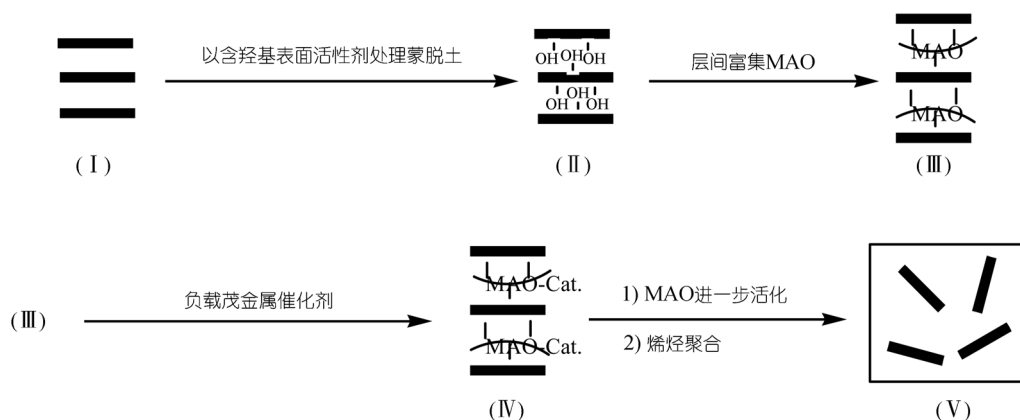


图5 通过层间催化剂富集高效制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料新途径^[30]

合方法得到不断改进, 纳米片层的剥离越来越充分, 分散越来越均匀, 复合材料的性能得以不断提高, 原位聚合技术制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的可行性越来越强。在这一背景下, 原位聚合技术制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料进一步走向实用化, 以蒙脱土纳米复合实现聚烯烃高性能化的研究向产业化推进, 成为必然的趋势。

3 原位聚合技术制备纳米复合聚烯烃材料今后的研究走向

如前所述, 当前通过纳米复合途径实现聚烯烃高性能化研究的重心是集中力量深入研究聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的原位聚合制备技术, 争取早日实现其产业化。目前来看, 抛开工程问题不谈, 原位聚合技术制备聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料进一步走向实用化的进程中还有 3 个关键化学问题需要解决。

第一个问题仍然与纳米尺度相关, 即蒙脱土虽然可通过原位聚合实现充分剥离和以纳米尺度均匀分散于聚烯烃基体中, 但材料在高温下进行加工时, 蒙脱土纳米片层由于巨大的比表面积, 片层之间具有强烈的界面相互作用, 即使片层表面覆有长链烷烃表面改性剂, 但其或者不能提供足够的包覆作用, 或者由于高温造成分解, 在聚合物分子链由于熔融而能够运动后, 由于非极性的聚烯烃基体与强极性的蒙脱土纳米片层界面的相互作用弱, 片层趋向于重新聚集, 造成纳米复合结构不稳, 纳米尺度难以得到保障。

第二个问题与纳米效应有关, 即在聚烯烃基体中实现蒙脱土片层的纳米尺度剥离与分散后, 由于

聚烯烃基体与纳米片层界面的作用力弱, 如何使纳米硅酸盐片层充分表达出其对聚烯烃各种性能影响的纳米效应, 是必须考虑的问题。通过在聚烯烃基体上引入可以导致与纳米粒子形成强界面相互作用的功能基团, 从而对界面进行设计, 将是解决此问题的有效手段。

第三个问题是原位聚合技术制备所有纳米复合聚烯烃材料向实用化推进过程中都不可回避的问题, 即聚合物粒子形态问题。原位聚合制备纳米复合聚烯烃材料归根结底还是聚烯烃树脂的聚合制备过程, 因此必须考虑聚合过程中的黏釜与聚合物粒子在聚合装置中的流动与传输问题。良好的聚合物粒子形态与一定的堆积密度是原位聚合技术制备纳米复合聚烯烃材料实用化的关键。

4 结语

纳米复合作为最经济、有效的聚烯烃高性能化的途径, 发展前景广阔。原位聚合是实现聚烯烃纳米复合的最有效方法, 开辟了聚烯烃纳米复合材料可控制备新途径, 也给聚烯烃的高性能化增添了新的活力。利用原位聚合技术制备微观结构可控和宏观性能优异并多样化的聚烯烃纳米复合材料, 已成为聚烯烃高性能化研究的热点之一。在当前阶段, 除了继续开发新型纳米粒子以便未来进一步丰富纳米复合聚烯烃材料性能以外, 集中力量深入研究聚烯烃/蒙脱土纳米复合材料的原位聚合制备技术, 解决其实用化进程中尚存在的关键化学问题, 争取早日实现其产业化, 是当前通过纳米复合途径实现聚烯烃高性能化研究的重心。

参考文献

- Galli P, Vecellio G. Technology: Driving force behind innovation and growth of polyolefins. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(8): 1287—1336[DOI]
- Pasquini N, Addeo A. *Polypropylene Handbook*. Munich: Hanser Gardner Publications, 2005
- 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. 北京: 化学工业出版社, 2002
- Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(11): 1539—1641[DOI]
- Usuki A, Hasegawa N, Kato M. Polymer-clay nanocomposites. *Adv Polym Sci*, 2005, 179: 135—195
- Scharlach K, Kaminsky W. PE/CaCO₃-nanocomposites synthesized by *in-situ* polymerization. *J Zhejiang Univ Sci A*, 2007, 8(7): 987—990[DOI]
- Funck A, Kaminsky W. Polypropylene carbon nanotube composites by *in situ* polymerization. *Composit Sci Tech*, 2007, 67(5): 906—915[DOI]
- Zheng L, Farris R J, Coughlin E B. Novel polyolefin nanocomposites: synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers. *Macromolecules*, 2001, 34(23): 8034—8039[DOI]
- Zheng L, Farris R J, Coughlin E B. Synthesis of polyethylene hybrid copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane prepared with ring-opening metathesis copolymerization. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2001, 39(17): 2920—2928[DOI]
- Zheng L, Kasi R M, Farris R J, et al. Synthesis and thermal properties of hybrid copolymers of syndiotactic polystyrene and polyhedral oligomeric silsesquioxane. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2002, 40(7): 885—891[DOI]
- Guo N, DiBenedetto S A, Kwon D K, et al. Supported metallocene catalysis for *in situ* synthesis of high energy density metal oxide nanocomposites. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(7): 766—767[DOI]
- Tudor J, Willington L, O'Hare D, et al. Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propene polymerisation catalysts. *Chem Commun*, 1996, (17): 2031—2032
- Hwu J M, Jiang G J. Preparation and characterization of polypropylene-montmorillonite nanocomposites generated by *in situ* metallocene catalyzed polymerization. *J Appl Polym Sci*, 2005, 95(5): 1228—1236[DOI]
- Ma J S, Qi Z N, Hu Y L. Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(14): 3611—3617[DOI]
- Weiss K, Wirth P C, Hofmann M, et al. Polymerization of ethylene or propylene with heterogeneous metallocene catalysts on clay minerals. *J Mol Catal A-Chem*, 2002, 182-3: 143—149[DOI]
- He A H, Hu H Q, Huang Y J, et al. Isotactic poly(propylene)/monoalkylimidazolium-modified montmorillonite nanocomposites: preparation by intercalative polymerization and thermal stability study. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(24): 2008—2013[DOI]
- He A H, Wang L M, Li J X, et al. Preparation of exfoliated isotactic polypropylene/alkyl-triphenylphosphonium-modified montmorillonite nanocomposites via *in situ* intercalative polymerization. *Polymer*, 2006, 47(6): 1767—1771[DOI]
- Yang K F, Huang Y J, Dong J Y. Preparation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites by intercalative polymerization: Effect of *in situ* polymer matrix functionalization on the stability of the nanocomposite structure. *Chin Sci Bull*, 2007, 52(2): 181—187
- Ray S, Galgali G, Lele A, et al. *In situ* polymerization of ethylene with bis(imino)pyridine iron (II) catalysts supported on clay: The synthesis and characterization of polyethylene-clay nanocomposites. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2005, 43(2): 304—318[DOI]
- Bergman J S, Chen H, Giannelis E P, et al. Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: A catalyst intercalation and *in situ* polymerization approach. *Chem Commun*, 1999, (21): 2179—2180
- Zhang X Q, Yang F, Zhao H C. Clay-titanium tetrachloride catalyst and the preparation thereof. *US* 6, 613, 711 B2(2003)
- Huang Y J, Yang K F, Dong J Y. Copolymerization of ethylene and 10-undecen-1-ol using a montmorillonite-intercalated metallocene catalyst: synthesis of polyethylene/montmorillonite nanocomposites with enhanced structural stability. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(15): 1278—1283[DOI]
- Jeong D W, Hong D S, Cho H Y, et al. The effect of water and acidity of the clay for ethylene polymerization over Cp₂ZrCl₂ supported on TMA-modified clay materials. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, 206(1-2): 205—211[DOI]
- Lee D H, Kim H S, Yoon K B, et al. Polyethylene/MMT nanocomposites prepared by *in situ* polymerization using supported catalyst systems. *Sci Technol Adv Mater*, 2005, 6(5): 457—462[DOI]
- Alexandre M, Dubois P, Sun T, et al. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: Synthesis and mechanical properties. *Polymer*, 2002, 43(8): 2123—2132[DOI]
- Liu C B, Tang T, Wang D, et al. *In situ* ethylene homopolymerization and copolymerization catalyzed by zirconocene catalysts entrapped inside functionalized montmorillonite. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2003, 41(14): 2187—2196[DOI]
- 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 Polym Sci A-Polym Chem*, 2002, 40(11): 1892—1898[DOI]
- Sun T, Garcés J. High-performance polypropylene-clay nanocomposites by *in situ* polymerization with metallocene/clay catalysts. *Adv Mater*, 2002, 14(2): 128—130[DOI]
- Jin Y H, Park H J, Im S S, et al. Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23(2): 135—140[DOI]
- Yang K F, Huang Y J, 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. *Polymer*, 2007, 48(21): 6254—6261[DOI]