

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.023

蒙脱土改性研究进展

赖登旺^{1,2}, 李笃信¹, 杨军², 刘爱学², 王进²

(1. 中南大学粉末冶金研究院, 长沙 410000; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412000)

摘要: 概括了蒙脱土(MMT)的结构与基本性质,综述了近几年国内外复合材料中MMT改性的研究进展。主要讨论了有机改性剂分子结构和改性工艺对MMT层间距的影响,并探讨了不同有机改性剂对MMT热稳定性的影响,展望了MMT改性研究前景。

关键词: MMT; 改性; 层间距; 热稳定性

中图分类号: TD985 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0106-05

Research Development on Modification of Montmorillonite

Lai Dengwang^{1,2}, Li Duxin¹, Yang Jun², Liu Aixue², Wang Jin²

(1. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410000, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Structure and elementary property of montmorillonite (MMT) were introduced, and research development on modification of MMT in composites at home and abroad in recent years were summarized. Effects of molecular structure of organic modifier and modification technic on interlayer spacing of MMT were discussed mainly. Moreover, effects of organic modifier on thermostability of MMT were also discussed and then researching prospect was proposed.

Keywords: montmorillonite; modification; interlayer spacing; thermostability

向聚合物基复合材料中添加一些合成的或是天然的无机填料,可以达到提高性能或降低成本的目的。这些无机填料包括粒状(碳酸钙)、纤维状和片层状[云母、蒙脱土(MMT)]。虽然无机填料或增强材料广泛地应用于聚合物很多领域,但报道表明无机填料也给聚合物基复合材料带来诸如质量增加,韧性变差等缺点^[1-5]。通过改性MMT制备的聚合物/MMT复合材料能克服此缺点,而聚合物/MMT纳米复合材料性能的好坏关键在于MMT的改性及其在聚合物基体中的分散程度,以及是否达到插层或剥离的纳米层状结构。由于MMT自身的面面堆砌晶体团聚态和亲水性,使其很难均匀地分散在疏水性的聚合物基体中。所以首先要对MMT进行有机化改性,从而使其与聚合物具有较好的相容性。笔者首先介绍MMT的结构和特征,然后具体介绍了近几年各国学者和研究机构对MMT改性的各种方法,以及这些方法对改性MMT层间距和热稳定性的影响。

1 MMT 结构与特征

MMT由数层硅酸盐晶体组成,分子式为 $M_x[Al_{4-x}Mg_x](Si_8O_{20}(OH)_4)$, M为阳离子, x为铝与镁同晶取代程度。这些硅酸盐晶体厚1 nm,层面积为100 nm²,所以其比表面积非常大^[1,7-9]。单层的硅酸盐晶体由2层四面体夹中间的八面体组成,四面体是以硅原子为中心围绕4个氧原子,八面

体以铝或镁原子为中心围绕8个氧原子。原始MMT层间距为0.9~1.8 nm(产地和层间离子各异引起)。层间含Li, Na, Rb, Cs, Ca等阳离子水合物以平衡晶体的电负性,由于这些离子不适合于四面体而导致层间结合力非常弱,水和极性单体能进入层间使层间距扩大。

2 MMT 的改性

日本丰田技术和发展中心实验室于1985年首先把MMT用于尼龙(PA)6树脂中制备PA6/MMT纳米复合材料^[6],1989年将其实现产业化,用于汽车、电子和食品包装等领域。而在此后二十几年中,国内外对MMT的应用研究不仅限于PA6也应用于其它树脂。最常用的有机改性剂通常是长链烷基季铵盐,季铵盐阳离子用来提高MMT与特定树脂的相容性。改性剂的分子结构,如烷基链的链长、链数和未饱和态都是决定MMT在复合材料中相容性、分散程度和剥离程度的关键因素^[10]。

2.1 改性剂分子结构对MMT层间距的影响

改性剂的链长、基团类型等分子结构均对MMT的剥离具有重要的影响。Li Huaming等^[11]先用十六烷基三甲

联系人: 赖登旺, 博士研究生, 主要研究方向为复合材料摩擦性能和热稳定性研究

收稿日期: 2012-12-12

基溴化铵 (CTAB) 改性 MMT, 然后制备了聚 *N-n*- 丁基丙二脂 / 改性 MMT 复合材料。X 射线衍射 (XRD) 结果表明, 改性 MMT 层间距为 1.607 nm, 原始钠基 MMT (Na-MMT) 层间距为 0.99 nm。C.A.G. Beatrice 等^[12] 用二乙醇 - 甲基 - 十八烷基氯化铵通过离子交换对 MMT 进行改性, 结果表明改性 MMT 的层间距为 1.87 nm。Gong Fangling 等^[13] 用二甲基双十二烷基氯化铵改性 Na-MMT。改性后的 Na-MMT 层间距由原来的 0.98 nm 扩大到 1.89 nm, 说明链长基团较多的季铵盐更有利于 MMT 层间距的增大。Yang Yong 等^[14] 分别用 6- 氨基乙酸, *p*- 氨基苯甲酸, 乙醇胺, 1- 双葵胺, 1- 十六烷基胺和季铵盐类对 Na-MMT 进行有机改性。结果表明氨基酸改性的 Na-MMT 层间距由对氨基苯甲酸改性时的 1.27 nm 扩大到由 6- 氨基乙酸改性时的 4.96 nm; 脂肪胺改性的 Na-MMT 层间距由十二烷基胺改性时的 1.47~2.87 nm 扩大到由 1- 十六烷基胺改性时的 1.50~3.70 nm; 相同的趋势同样表现于季铵盐系列, *N,N*- 二甲基氨基乙基丙烯酸酯改性的 Na-MMT 层间距为 1.42~2.16 nm, 而十六烷基三甲基胺改性 Na-MMT 的层间距扩大到 1.89~4.05 nm。由此可见层间距的增大与改性剂的链长有密切关系。

另外, 有研究表明利用含有反应基团的季铵盐能更好地把聚合物引入 MMT 层间, 从而提高 MMT 的剥离分散程度。Lv Shichang 等^[15] 先用 CTAB 与 Na-MMT 进行离子交换, 而后加入异氰脲酮二异氰酸酯 (IPDI) 和 2- 羟乙基丙烯酸酯 (HEA) 在 70℃ 氮气保护下激烈搅拌反应, 与传统的阳离子交换方法改性 MMT 不同, 该有机改性过程的最后一步动力来自于 IPDI-HEA 与 Na-MMT 表面的羟基团的化学反应。结果表明当有机化程度为 48% 时, 层间距扩大到 3.32 nm, 而且 IPDI-HEA 改性的 Na-MMT 表现为更好的亲油性。S. Zulficar 等^[16] 用对苯二胺 (PPDA) 为改性剂对 Na-MMT 进行有机改性。先分散 Na-MMT 于 80℃ 水中, 再把酸化的 PPDA 与之混合, 进行离子交换, 从而把 PPDA 引入 Na-MMT 层间。最后把碳酰氯封端的芳香族聚酰胺与层间 PPDA 的氨基反应制得芳香族聚酰胺 / PPDA-MMT 纳米复合材料。结果表明, Na-MMT 的层间距为 1.006 nm, PPDA-MMT 层间距为 1.486 nm, 而芳香族聚酰胺 / PPDA-MMT 纳米复合材料中 Na-MMT 的层间距大于 4~5 nm 或是完全剥离于基体中。Zeng Ke 等^[17] 用含有 Cl⁻ 和 -COOH 结构基团的季铵盐与 Na-MMT 进行离子交换。改性后的 Na-MMT 含有 -COOH 结构基团, 其能在聚合物缩合过程中与对苯二甲酸二乙二醇反应, 从而把聚对苯二甲酸乙二醇酯引入 MMT 层间。XRD 表明改性后的 Na-MMT 的层间距为 2.74 nm, 超过了 2.0 nm。以此制备的薄膜复合材料的 XRD 谱图显示 2 θ 在 2°~10° 处无明显特征峰, 说明 MMT 完全剥

离分散。X. Fu 等^[18] 用自制的乙烯基二甲基双十烷基氯化铵 (VDAC) 与 MMT 进行离子交换使之官能化。结果表明改性的 Na-MMT 的层间距从 0.99 nm 扩大到 1.92 nm, 改性的钙基 MMT (Ca-MMT) 从 1.32 nm 扩大到 2.22 nm。无论是 VDAC-Na-MMT 或是 VDAC-Ca-MMT 在聚苯乙烯 (PS) 中都得到了很好的剥离。而且 PS / VDAC-MMT 纳米复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 得到了明显提高, 当 VDAC-MMT 质量分数为 7.6% 时, 复合材料的 T_g 达到 394℃。E. Zengeni 等^[19] 也用含有乙烯基反应基团的乙烯基苯基十二烷基氯化铵来改性 MMT, 再用于制备 PS / MMT 纳米复合材料。结果发现, 与 CTAB 这种无反应基团的改性剂相比, 含有反应基团的乙烯基苯基十二烷基氯化铵改性的 MMT 与基体的相容性更好, 因为乙烯基能参与到苯乙烯的聚合反应中, 从而使 MMT 完全剥离于基体中。而 CTAB 改性的 MMT 在基体中只能形成插层结构。

有些研究还用金属离子或复配酸化的甲壳素对 MMT 进行改性使其层间距增大。H. J. Salavagione 等^[20] 用硫酸先对 Na-MMT 进行酸化制得 H-MMT, 再把 H-MMT 分散于 CuCl₂ 溶剂中搅拌 24 h, 而后离心、水洗、110℃ 干燥从而制得 Cu 插层的 MMT (Cu-MMT)。结果表明, Na-MMT 层间距为 1.23 nm, H-MMT 层间距为 1.32 nm, Cu-MMT 层间距为 1.38 nm。制备的聚甲基苯胺 / H-MMT 复合材料和聚甲基苯胺 / Cu-MMT 复合材料中的 MMT 层间距分别为 1.43 nm 和 1.58 nm。Fu Huakang 等^[21] 先用硝酸铁改性 MMT 使 Fe³⁺ 插层到 MMT 层间, 再用化学气相沉积法利用 Fe³⁺ 的催化作用在 MMT 表面生成碳纳米管使层间距进一步扩大。S. Pandey 等^[22] 用季铵盐 (二甲基 - 苯甲基 - 氯化脂氯化铵) 改性的 MMT 与脱乙酰壳多糖合成聚脱乙酰壳多糖 / MMT 纳米复合材料 (CCN), 同时与有机改性 MMT 复配铬 Cr(VI) 改性聚脱乙酰壳多糖复合材料进行对比。结果表明, MMT 的层间距由原来的 1.54 nm 扩大到 CCN 的 1.92 nm, 而用 Cr(VI) 填充改性的复合材料的 XRD 谱图上无特征峰, 可能是由于 Cr 吸附于 MMT 硅酸盐层表面而且进入层间, 使层间距增大。而 G. Lanfer 等^[23] 直接把甲壳素酸化成脱乙酰壳多糖, 再与 MMT 进行叠层组装使脱乙酰壳多糖进入 MMT 层间, 将该乳液涂覆于聚氨酯泡沫塑料表面, 使其具有很好的阻隔氧气和阻燃性能, 这说明 MMT 的剥离分散非常均匀。

2.2 改性工艺对 MMT 分散剥离程度的影响

MMT 与聚合物的复合工艺包括原位聚合和熔融混合等方法, 这些工艺中的 MMT 含量、温度、时间、剪切强度及热历史均对 MMT 的分散剥离有重要的影响, 有些研究也通过新型工艺如超临界方法或添加其它助剂如马来酸酐来协同提高

MMT的分散剥离程度。

Lv Shichang等^[15]在IPDI-HEA与MMT表面羟基团的化学反应中发现随反应时间的延长MMT层间距逐渐扩大。Jing Chaojun等^[24]用三元铵盐改性MMT,原位聚合制备聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基乙撑]/MMT纳米复合材料。结果表明,MMT剥离效果与单体和MMT的质量比有关,MMT所占比例越小剥离效果越好。L.Urbanczyk等^[25]用二甲基双十八烷基铵盐阳离子和二羟乙基十八烷基甲基铵盐阳离子通过离子交换对MMT进行改性。结果发现,当改性MMT质量分数为3%时达到了剥离的效果,但改性MMT含量进一步增加,降低了聚合动力从而阻碍了MMT的剥离。

R.Seltzer等^[26]将甲基十八烷基双-2-羟乙基季铵盐改性MMT用于PA6的注射成型。结果表明注射成型过程中熔体黏度越大越有利于提高剪切力而得到更好的MMT剥离效果。M.Paci等^[27]用甲基双2-羟乙基烷基氯化铵[M(HE)₂TNCL]和Na-MMT进行离子交换,其中烷基链段由65%十八烷基、30%十六烷基和5%的十四烷基组成。将改性后的Na-MMT分别通过熔融共混和溶液共混与PA6复合制备了PA6/Na-MMT复合材料,并对比了急速淬火和静态退火2种后处理方法对复合材料中Na-MMT剥离程度的影响。结果表明,熔融共混制备的并经过急速退火的复合材料XRD谱图无Na-MMT *d*001的峰,说明Na-MMT的剥离程度很高且比较稳定。相对应的在熔融共混制备的并经过静态退火到室温的复合材料中,当Na-MMT质量分数增加到20%时,在 $2\theta=2.4^\circ$ 处出现了峰(*d*001=3.7 nm)。其因为在缓慢退火过程中Na-MMT易于在熔融态的基体中团聚,Na-MMT含量越高团聚的几率越大。而急速淬火有利于限制Na-MMT的团聚,把Na-MMT固定在剥离态。

Liu Andong等^[28]发明了一种制备PA6/Na-MMT纳米复合材料新方法。该方法是用水为插层相,直接把Na-MMT分散于水中,再用己内酰胺单体在层间通过原位阴离子开环聚合剥离Na-MMT,从而制备浇铸PA6(MCPA6)/Na-MMT纳米复合材料,并与由十八烷基二甲基氯化铵改性MMT(O-MMT)制备的复合材料进行了对比。XRD数据表明,原始Na-MMT层间距为1.2 nm;含质量分数为1%的水插层Na-MMT的复合材料在 2θ 为 $2^\circ\sim 8^\circ$ 之间无明显特征峰,说明Na-MMT完全剥离分散于己内酰胺单体中;而由相同含量O-MMT制备的复合材料在 2θ 为 $2^\circ\sim 8^\circ$ 之间也无明显特征峰。但当Na-MMT或O-MMT质量分数为2%时,在 2θ 为 $4^\circ\sim 5^\circ$ 之间出现了微弱的Na-MMT特征峰,表明层间距在2.0 nm左右,其原因为当Na-MMT含量增加时的絮凝作用引起部分Na-MMT团聚。

V.Molajavadi等^[29]直接将水注入到双螺杆挤出机中作为Na-MMT的插层剂,然后将PA6和Na-MMT通过双螺杆挤出制备复合材料。XRD表明,原始Na-MMT的层间距为0.96~1.18 nm,无水注入的PA6/Na-MMT复合材料中的MMT层间距为1.92 nm,有水注入一次挤出的Na-MMT层间距为2.05 nm,有水注入二次挤出的Na-MMT层间距扩大到2.45 nm。另外,水与PA6/Na-MMT复合材料的接触时间是获得高度剥离相的一个重要参数。

除了直接用水作为插层剂外,也有研究者直接用离子气体处理改性MMT。H.S.Jeon等^[30]用离子气体法把异戊二烯充入等离子体反应器中,形成异戊二烯等离子气体,然后用其改性MMT。结果表明,原始MMT和季铵盐改性的MMT层间距分别为1.2 nm和2.0 nm,等离子气体处理的季铵盐改性MMT层间距为2.7 nm。

L.Urbanczyk等^[31]以超临界CO₂为介质制备有机化改性MMT填充复合材料。结果表明,超临界CO₂是有机化改性MMT和聚乳酸原位聚合的良好媒介。S.Livi等^[32]同样认为水、离子液体和超临界CO₂都适用于MMT的改性,而且超临界CO₂的改性效果更佳。

3 有机改性剂对MMT热稳定性的影响

虽然季铵盐已经非常成功地用于制备聚合物/MMT纳米复合材料,但它们共同的缺点是热稳定性差。有机改性剂对MMT热稳定性的影响非常关键,因为多数复合材料的成型加工均采用双螺杆熔融混合或单体原位聚合,改性MMT在高温下被分散到基体中。在复合材料的成型过程中,如果加工成型温度高于改性MMT中有机改性剂的热分解温度,就会产生有机改性剂的降解使MMT与聚合物界面相容性降低。

3.1 铵盐类

不同类型的铵盐类改性剂插层改性的MMT分解过程不相同。R.Greene-Kelly等^[33]研究认为原始MMT热失重曲线主要由2部分组成:100℃~300℃区间自由水和层间水蒸发,以及500~1000℃结合水散失。Xie Wei等^[34]研究表明长链季铵盐改性MMT起始分解温度为180℃左右。他们发现硅酸盐层间的有机物热分解温度范围为200℃~500℃,进一步研究发现,原始Na-MMT在该温度范围内无明显失重,而有机改性的MMT有明显失重。由二甲基双十八烷基季铵盐改性的MMT比三甲基十八烷基季铵盐改性的MMT在200℃~350℃下失重更多。该现象表明,前者比后者包含更多有机物改性剂,正好与二甲基双十八烷基铵盐更有利于扩大MMT层间距的现象相对应。

J.M.Hwu等^[35]研究发现有机层状硅酸盐的分解分为2个阶段。分解第1阶段在200℃,降解比例最大的产物主要

为长链含氯烷基和胺基团;第2阶段的主要降解产物为长短碳链烯烃但不含氯。有机层状硅酸盐在200℃和220℃分解产生的气体和纯十八烷基三甲基氯化铵分解产生的气体一样,而在300℃和400℃则不同。认为首先产生裂解的有机改性剂在硅酸盐层间外,在200℃时发生N—C键断裂。因为层间外的有机改性剂没有受到硅酸盐层的阻隔作用,能很快地挥发而不进一步分解。层间的有机改性剂在更高的温度分解,且分解反应比层间外的更复杂。由于硅酸盐层的阻隔,层间的有机改性剂挥发较慢导致进一步的裂解,且裂解发生在C—C键间的断裂。研究发现在160℃下季铵盐改性MMT的分解产物为少量的水、 C_3H_8O 、十六烷基-氯和N,N-二甲基十三烷基。表明十八烷基三甲基氯化铵改性MMT在160℃时已不稳定,故季铵盐改性MMT的热稳定性偏低。

铵盐类改性MMT会降低其填充的聚合物的热稳定性。M.Tarameshlou等^[36]用甲基脂双-2-羟乙基铵改性MMT,发现随改性MMT含量的增加,复合材料的起始分解温度由纯PA66的220℃降低到190℃,但是最大降解温度由纯PA66的246.5℃提高到270℃,认为有机改性剂与MMT表面的键合在200℃左右断裂是起始降解温度下降的原因,而有机改性MMT良好的分散与阻隔作用使分解的产物逃逸得到限制,从而提高了最大降解温度。A.N.Wilkinson等^[37]用十八烷基季铵盐对MMT进行改性,然后用双螺杆挤出机制备了PA6/改性MMT复合材料。对复合材料的热稳定性研究结果亦表明十八烷基季铵盐改性的MMT会降低复合材料的热稳定性。

3.2 咪唑盐类和磷酸盐类

为消除季铵盐改性MMT带来的热稳定性低等不利影响,有些研究者用烷基咪唑盐与Na-MMT进行离子交换,并与传统季铵盐改性MMT进行了比较^[38-39]。W.H.Awad等^[38]研究了不同类型的阳离子对咪唑盐热稳定性的影响。结果发现,六氟磷酸盐(PF₆)、四氟硼酸盐(BF₄)、双三氟甲磺酰亚胺盐[N(SO₂CF₃)₂]的起始分解温度比卤素盐高100℃,热稳定性高低排序为PF₆>N(SO₂CF₃)₂>BF₄>Cl,Br。H.Ngo等^[40]和C.G.Begg等^[41]发现烷基和芳基咪唑在低于600℃时不发生热重排中的环分裂,表明咪唑阳离子比季铵盐阳离子具有更好的热稳定性。咪唑盐的热稳定性还受烷基基团的异构体类型影响,如1-丁基-2,3-二甲基咪唑四氟硼酸盐和六氟磷酸盐的起始分解温度比1,2-二甲基-3-异丁基咪唑四氟硼酸盐和六氟磷酸盐高。

研究表明,甲基取代咪唑上2个N原子间的C原子能够提高其热稳定性^[42],该效果可能是由两个N原子间C2质子的高酸化特征引起的。研究结果表明,咪唑盐改性MMT的热稳定性比季铵盐改性MMT高很多。而且二甲基十六

烷基咪唑改性MMT的热稳定性比二甲基十六烷基咪唑氯化盐和溴化盐改性MMT的高,原因是卤素的移除有利于热稳定性的提高。然而四氟硼酸盐和六氟磷酸盐改性MMT的热稳定性与盐本身的热稳定性相比没有明显提高,这是由BF₄⁻和BF₆⁻弱亲核性导致的。研究结果还表明,咪唑改性的MMT热氧化稳定性随烷基链长的增加而降低^[43]。

S.Livi等^[43]合成十八烷基三苯基磷盐和N-十八烷基-N'-十八烷基咪唑盐用于与MMT进行阳离子交换。结果发现,咪唑盐改性的MMT层间距为2.7 nm,磷酸盐改性的MMT层间距为2.1 nm,相对应的由2种季铵盐改性的MMT层间距分别为2.4 nm和1.9 nm,而与季铵盐改性的MMT相比较,咪唑盐和磷酸盐改性的MMT热分解温度急剧提高。季铵盐改性的MMT在220℃开始分解,在300℃~400℃直接表现为季铵盐在MMT层间的解。磷酸盐改性的MMT在220℃还相当稳定,在340℃为磷酸盐离子液体的蒸发,而其层间磷酸盐的分解在500℃左右。二甲基吡啶盐改性的MMT开始分解温度为320℃,MMT层间插层的二甲基吡啶盐在420℃~490℃分解。

4 结语

综上所述,各种MMT的改性方法具有以下特点:

(1) 传统的铵盐类改性MMT已很成熟,且确实能提高MMT与聚合物的相容性,铵盐类中的烷基链长、链数和未饱和和态都是决定MMT在复合材料中的相容性、分散程度和剥离程度的关键因素,MMT插层和剥离效果与改性MMT在复合材料中的含量有关,少量的MMT有利于其在基体中的分散,而高含量则会引起团聚;

(2) 虽然季铵盐已经非常成功地用于制备聚合物/MMT纳米复合材料,但它们共同的缺点是热稳定性差,为消除季铵盐改性MMT带来的热稳定性低的不利影响,咪唑盐和磷酸盐改性MMT得到了应用,其改性的MMT热起始分解温度比铵盐类提高了100℃;

(3) 以超临界CO₂为介质改性MMT、以单体等离子气体改性MMT和以金属离子改性MMT都能使其层间距进一步扩大,但效果一般。而在上述改性的基础上把聚合物单体或低聚物引入MMT层间进行原位聚合或与MMT表面的羟基团反应再聚合,能得到更大的MMT层间距或使MMT分散剥离;

(4) 以水为插层剂改性MMT用于PA6复合材料的制备,虽然方便又经济,但必需考虑到一些弊端。如用于MCPA6则可能使浇铸过程中反应物水分含量过高而引起团聚;用于PA6的双螺杆挤出时则可能因水引起降解而使其性能下降。

至今已有很多关于改性MMT与聚合物的相容性、在聚合物中的分散程度及热稳定性的研究,MMT的改性研究在

传统的铵盐类改性基础上,向层间距更大、热稳定性更高、与基体相容结合更好方向发展。但仍有一些问题有待研究,如有机改性 MMT 在复合材料中能否实际达到完全剥离、插层和剥离的界定是以层间距达到何值为标准等仍是科研工作者的研究重点。

参考文献

- [1] Alexandre M, et al. Materials Science and Engineering:R, 2000, 28:1-63.
- [2] Fischer H. Materials Science and Engineering:C, 2003, 23:763-772.
- [3] Lagaly G. Applied Clay Science, 1999, 15:1-9.
- [4] Giannelis E P. Advance Materials, 1996, 8:29-35.
- [5] Varlot K, et al. Journal of Polymer Science:Polymer Physical, 2001, 39:1 360-1 370.
- [6] Okada A, et al. Composite material and process for manufacturing same:US, 4739007[P]. 1998-04-19.
- [7] Beyer Dr G. Plastics, Additives and Compounding, 2002, 4(10):22-28.
- [8] McNally T, et al. Polymer, 2003, 44(9):2 761-2 772.
- [9] Solomon M J, et al. Macromolecules, 2001, 34:1 864-1 872.
- [10] Xie Wei, et al. Thermochimica Acta, 2001, 367-368:339-350.
- [11] Li Huaming, et al. Materials Letters, 2003, 57:3 000-3 004.
- [12] Beatrice C A G, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116 (6):3 581-3 592.
- [13] Gong Fangling, et al. Polymer Testing, 2004, 23(7):847-853.
- [14] Yang Yong, et al. Polymer, 1999, 40(15):4 407-4 414.
- [15] Lv Shichang, et al. European polymer Journal, 2008, 44(6):1 612-1 619.
- [16] Zulfiqar S, et al. Surface Interface Analysis, 2008, 40(8):1 195-1 201.
- [17] Zeng Ke, et al. Materials Letters, 2005, 59(27):3 348-3 351.
- [18] Fu X, et al. Polymer, 2001, 42(2):807-813.
- [19] Zengeni E, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 6 957-6 968.
- [20] Salavagione H J, et al. European Polymer Journal, 2008, 44:1 275-1 284.
- [21] Fu Huakang, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 1 981-1 989.
- [22] Pandey S, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361:509-520.
- [23] Laufer G, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 1 643-1 649.
- [24] Jing Chaojun, et al. European Polymer Journal, 2005, 41:2 388-2 394.
- [25] Urbanczyk L, et al. European Polymer Journal, 2009, 45:643-648.
- [26] Seltzer R, et al. Composites Science and Technology, 2009, 69: 1 093-1 100.
- [27] Paci Massimo, et al. European Plymer Journal, 2010, 46:838-853.
- [28] Liu Andong, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207:701-707.
- [29] Molajavadi V, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119:736-743.
- [30] Jeon H S, et al. Polymer, 2003, 44:5 749-5 758.
- [31] Urbanczyk L, et al. European Polymer Journal, 2009, 45:643-648.
- [32] Livi S, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 353:225-230.
- [33] Mackenzie R C, et al. The Differential Thermal Investigation of Clays[M]. London:Mineralogical Society, 1957.
- [34] Xie Wei, et al. Chemistry of Materials, 2001, 13(9):2 979-2 990.
- [35] Hwu J M, et al. Applied Polymer Science, 2002, 83(8):1 702-1 710.
- [36] Tarameshlou M, et al. Polymer Composites, 2007, 28(6):733-738.
- [37] Wilkinson A N, et al. Macromolecular Materials Engineering, 2006, 291:917-928.
- [38] Awad W H, et al. Thermochimica Acta, 2004, 409 (1):3-11.
- [39] Gilman J W, et al. Chemistry of Materials, 2002, 14(9):3 776-3 785.
- [40] Ngo H L, et al. Thermochimica Acta, 2000, 357:97-102.
- [41] Begg C G, et al. Australian Journal of Chemistry, 1973, 26(11): 2 435-2 446.
- [42] Gaune-Escard M. Molten salts:From fundamentals to applications[M]. Berlin:Springer, 2002.
- [43] Livi S, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349(1): 424-433.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5 000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031

联系电话:0531-85878223 85878057