

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F212/08

C08F 2/44

C08K 9/04

C08K 3/34

C08L 25/04



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03115777.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1216085C

[22] 申请日 2003.3.13 [21] 申请号 03115777.7

[71] 专利权人 上海交通大学

地址 200030 上海市华山路 1954 号

[72] 发明人 戚嵘嵘 周持兴

审查员 王 磊

[74] 专利代理机构 上海交达专利事务所

代理人 毛翠莹

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 纳米蒙脱土-苯乙烯原位插层聚合物的制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种纳米蒙脱土-苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，采用阳离子交换法将层状无机纳米蒙脱土材料与有机插层剂进行修饰，并将修饰过的蒙脱土用分散剂处理，使蒙脱土与苯乙烯形成稳定均匀的胶体溶液，然后进行原位聚合而得到纳米蒙脱土-苯乙烯插层聚合物。本发明工艺简单，不需要特殊设备，成本低，适于大规模生产，而且在材料的性能基本保持了原有的聚苯乙烯的冲击韧性的同时提高了其拉伸强度和增大了分子量，而且热分解温度也明显提高，有着广泛的工业应用前景。

1、一种纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，其特征在于按如下步骤进行：

1) 采用阳离子交换法对无机纳米蒙脱土进行有机插层剂修饰，将纳米蒙脱土粉末 1 份，溶剂 5—50 份高速搅拌，转速为 500—4000 转/分钟，形成稳定的蒙脱土的悬浮液；在 10 份溶剂中加入 0.003—3 份的有机插层剂，搅拌使之充分溶解，然后将此溶液 0.5-3 份加入到蒙脱土的悬浮液中，在 20—90℃ 温度下剧烈搅拌 0.5—2 小时，过滤后将沉淀物用热水洗涤，搅拌 0.5—1.5 小时，过滤，洗涤过程重复 2—5 遍，以除去其中残余的有机物，将最终的产物于 60℃ 下真空干燥；

2) 将步骤 1 中得到的有机蒙脱土 80-99.9 份与 0.1-20 份的分散剂在 30—80℃、转速为 500—6000 转/分的高速混合机上混合 5—60 分钟，从而制得可与苯乙烯形成稳定均匀胶体溶液的蒙脱土；

3) 在聚合反应设备中，将重量百分比为 0.05%-40%的步骤 2 中的纳米蒙脱土材料与重量百分比为 60%-99.95%的苯乙烯单体在室温下用磁力搅拌器搅拌均匀，再加入相当于苯乙烯重量的 0.5‰—5%的引发剂，在 40—150℃ 下等温聚合 4—50 小时，制得纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物。

2、如权利要求 1 所述的纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，其特征在于所述的无机纳米蒙脱土为至少在一维方向上的尺寸为纳米级，其分散相尺度为 1—100 纳米。

3、如权利要求 1 所述的纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，其特征在于所述的溶剂为甲苯、二甲苯、十氢萘、液体石蜡、煤油、水、乙醇、甲醇或丙酮。

4、如权利要求 1 所述的纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，其特征在于所述的有机插层剂为十六烷基溴化铵、n-十六烷基铵、二甲基苯乙基

十二烷基氯化铵、双十二烷基氯化铵、十八烷基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、甲基丙烯酰氧乙基-苄基-二甲基氯化铵、双十八烷基溴化铵、十六烷基-苄基-偶氮吡啶氯化铵、乙烯基苄基-二甲基十二烷基氯化铵、乙烯基苄基-二甲基十六烷基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基-苄基-二甲基溴化铵、双十八烷基溴化铵、二甲基苄基十八烷基氯化铵、二甲基十八烷基氯化铵或乙烯基苄基-二甲基十二烷基溴化铵。

5、如权利要求 1 所述的纳米蒙脱土-苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，其特征在于所述的分散剂为液体石蜡、环氧树脂、硅烷偶联剂、钛酸偶联剂、硅油、二异氰酸酯、甘油或乙二醇。

6、如权利要求 1 所述的纳米蒙脱土-苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，其特征在于所述的引发剂为偶氮二异丁腈（AIBN）、过氧化二异丙苯（DCP）、过氧化苯甲酰（BPO）或特丁基过氧化物（TBP）。

纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物的制备方法

技术领域：

本发明涉及一种纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，尤其涉及一种用有机插层剂对蒙脱土进行修饰并将修饰过的蒙脱土用分散剂处理，使蒙脱土与苯乙烯形成稳定均匀的胶体溶液，然后进行原位聚合而得到蒙脱土—苯乙烯插层聚合物的新方法。本发明属于聚合物合成技术领域。

背景技术：

聚合物中加入矿物填料是为了提高聚合物的强度、模量、阻隔性、耐热性、尺寸稳定性和降低成本等，但往往会使材料变脆、透明度下降等。而纳米复合材料能够克服通常复合材料的缺陷，在保持材料原有韧性和透明度的同时，还可以提高材料的其他性能如拉伸强度、模量、阻隔性、耐热性、尺寸稳定性等，所以纳米复合材料越来越受到广泛的重视。其中纳米蒙脱土是一种典型的天然层状硅酸盐，它由两层硅氧四面体中间夹一铝氧八面体构成的复网层结构，其层间距较大，聚合物分子链易扩散到其层间而形成纳米复合材料。第一个有商业价值的聚合物蒙脱土纳米复合材料是1987年由日本丰田研究发展中心合成的尼龙6/粘土纳米混杂材料，该材料几乎不损失冲击强度、韧性和透明度的前提下，可以大幅度地提高材料的拉伸强度与拉伸模量、抗弯强度和抗弯模量、热变形温度、阻燃性和气体阻隔性等（Usuki A. and Kojoma Y., Polym. Prepr., 28-447, 1987）。蒙脱土与聚合物相容性的好坏直接影响到复合材料的性能，聚苯乙烯是非极性聚合物，它与蒙脱土的相容性较差，难于得到性能优异的纳米复合材料。为了得到聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料，Masami Okamoto 等人（Masami Okamoto, Satoshi Morita, Hideyuki Taguchi, Yong Hoon Kim, Tadao Kotaka and Hiroshi Tateyama, Polymer, 41: 3887-3890, 2000）和 Syed Qutubuddin 等人（Xaoan Fu and Syed Qutubuddin, Materials Letters, 42:12-15, 2000）用有机插层剂对蒙脱土进行改性的同时，采用超声波的方法使苯乙烯与蒙脱土进行原位复合而得到

纳米复合材料，他们都采用了超声设备使蒙脱土与苯乙烯混合均匀然后再聚合的方法，设备要求高，噪音污染大，混合时间长，效率低，只适于实验室规模，而不适合大批量生产。

发明内容：

本发明的目的在于针对现有技术的不足，提出一种纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物的制备方法，工艺简单，不需要特殊设备，成本低，适于大规模生产，而且材料的性能基本保持原有的聚苯乙烯的冲击韧性，同时还能提高其拉伸强度和增大分子量。

为实现这样的目的，在本发明的技术方案中，采用了先将蒙脱土用有机插层剂进行修饰，修饰过的蒙脱土再用分散剂处理，最后与苯乙烯进行原位复合的制备方法，从而制备出纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物。

发明方法按如下步骤进行：

1、采用阳离子交换法对无机纳米蒙脱土进行有机插层剂修饰，将纳米蒙脱土粉末 1 份，溶剂 5—50 份高速搅拌，转速为 500—4000 转/分钟，形成稳定的蒙脱土的悬浮液；在 10 份溶剂中加入 0.003-3 份的有机插层剂，搅拌使之充分溶解，然后将此溶液 0.5-3 份加入到蒙脱土的悬浮液中，在 20—90℃ 温度下剧烈搅拌 0.5—2 小时。过滤后将沉淀物用热水洗涤，搅拌 0.5—1.5 小时，过滤。洗涤过程重复 2—5 遍，以除去其中残余的有机物，将最终的产物于 60℃ 下真空干燥。

2、将步骤 1 中得到的有机蒙脱土 80-99.9 份与 0.1-20 份的分散剂在 30—80℃、转速为 500—6000 转/分的高速混合机上混合 5—60 分钟，从而制得可与苯乙烯形成稳定均匀胶体溶液的蒙脱土。

3、在聚合反应设备中，将重量百分比为 0.05%-40%的步骤 2 中的纳米蒙脱土材料与重量百分比为 60%-99.95%的苯乙烯单体在室温下用磁力搅拌器搅拌均匀，再加入相当于苯乙烯重量的 0.5%—5%的引发剂，在 40—150℃ 下等温聚合 4—50 小时，制得纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物。

本发明所述的无机纳米蒙脱土为至少在一维方向上的尺寸为纳米级，其分散

相尺度为 1—100 纳米。

本发明所述的溶剂为甲苯、二甲苯、十氢萘、液体石蜡、煤油、水、乙醇、甲醇或丙酮。

本发明所述的有机插层剂为十六烷基溴化铵、n-十六烷基铵、二甲基苯乙基十二烷基氯化铵、双十二烷基氯化铵、十八烷基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、甲基丙烯酰氧乙基-苄基-二甲基氯化铵、双十八烷基溴化铵、十六烷基-苄基-偶氮吡啶氯化铵、乙烯基苄基-二甲基十二烷基氯化铵、乙烯基苄基-二甲基十六烷基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基-苄基-二甲基溴化铵、双十八烷基溴化铵、二甲基苄基十八烷基氯化铵、二甲基十八烷基氯化铵或乙烯基苄基-二甲基十二烷基溴化铵。

本发明所述的分散剂为液体石蜡、环氧树脂、硅烷偶联剂、钛酸偶联剂、硅油、二异氰酸酯、甘油或乙二醇。

本发明所述的引发剂为偶氮二异丁腈 (AIBN)、过氧化二异丙苯 (DCP)、过氧化苯甲酰胺 (BPO) 或特丁基过氧化物 (TBP)。

本发明克服了苯乙烯与蒙脱土难于混合的弱点，工艺简单，不需要特殊设备，成本低，适于大规模生产，而且在材料的性能基本保持了原有的聚苯乙烯的冲击韧性的同时提高了其拉伸强度和增大了分子量，而且热分解温度也明显提高 20-80°C，有着广泛的工业应用前景。

具体实施方式：

下面实施例是对本发明的进一步说明，而不是限制本发明的范围。

实施例 1：

在 500ml 的烧杯中加入 0.387mol 二甲基十八烷基氯化铵，0.047mol 浓盐酸和 100ml 去离子水，将此溶液加热到 80°C，制成二甲基十八烷基氯化铵插层剂。另外，将 50 克蒙脱土分散在 400ml 80°C 的溶剂去离子水中，搅拌均匀。然后将该蒙脱土的分散液加入到含二甲基十八烷基氯化铵插层剂的溶液中，并剧烈搅拌 1 小时。过滤后将白色沉淀置于 500ml 的烧杯中，加入 400ml 热水，搅拌 1 小时，并过滤。这一过程重复三遍以上，以除去其中残留的铵盐。将最终的产

物过滤并冷却干燥备用。然后将制得的有机蒙脱土 45 克与 0.6 克的分散剂二异氰酸酯在 80°C、转速为 800 转/分的高速混合机上混合 20 分钟，从而制得可与苯乙烯形成稳定均匀胶体溶液的蒙脱土。将上述得到的蒙脱土 5 克与 100ml 苯乙烯在大烧杯中用磁力搅拌器搅拌使之混合均匀，加入 0.5g 引发剂偶氮二异丁氰，再搅拌均匀，恒温 80°C 预聚 30 分钟，然后在 60°C 下恒温聚合 24 小时，得到纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物，该复合物比用同法制备的纯聚苯乙烯拉伸强度提高 20%，分子量提高 2 倍，热分解温度提高了 35°C，而冲击性能基本保持不变。

实施例 2:

在 500ml 的烧杯中加入 0.483mol 甲基丙烯酰氧乙基—苄基—二甲基氯化胺，0.058mol 浓盐酸和 100ml 去离子水，将此溶液加热到 90°C，制成甲基丙烯酰氧乙基—苄基—二甲基氯化铵插层剂。另外，将 45 克蒙脱土分散在 500ml 90°C 的溶剂去离子水中，搅拌均匀。然后将该蒙脱土的分散液加入到含甲基丙烯酰氧乙基—苄基—二甲基氯化铵插层剂的溶液中，并剧烈搅拌 1 小时。过滤后将白色沉淀置于 1000ml 的烧杯中，加入 700ml 热水，搅拌 1 小时，并过滤。这一过程重复三遍以上，以除去其中残留的铵盐。将最终的产物过滤并冷却干燥备用。然后将制得的有机蒙脱土 30 克与 0.4 克的分散剂液体石蜡在 70°C、转速为 600 转/分的高速混合机上混合 15 分钟，从而制得可与苯乙烯形成稳定均匀胶体溶液的蒙脱土。将上述得到的蒙脱土 3 克与 100ml 苯乙烯在大烧杯中用磁力搅拌器搅拌使之混合均匀，加入 0.5g 引发剂过氧化苯甲酰，再搅拌均匀，恒温 100°C 预聚 30 分钟，然后在 80°C 下恒温聚合 30 小时，得到纳米蒙脱土—苯乙烯原位插层聚合物，该复合物比用同法制备的纯聚苯乙烯拉伸强度提高 30%，分子量提高 1.6 倍，热分解温度提高了 48°C，而冲击性能基本保持不变。

实施例 3:

在 500ml 的烧杯中加入 0.437mol 十八烷基溴化胺，0.053mol 浓盐酸和 250ml 去离子水，将此溶液加热到 70°C，制成十八烷基溴化铵插层剂。另外，将 45 克

蒙脱土分散在 500ml 90°C 的溶剂乙醇中，搅拌均匀。然后将该蒙脱土的分散液加入到含十八烷基溴化铵层剂的溶液中，并剧烈搅拌 2 小时。过滤后将白色沉淀置于 1000ml 的烧杯中，加入 750ml 热水，搅拌 1.5 小时，并过滤。这一过程重复三遍以上，以除去其中残留的铵盐。将最终的产物过滤并冷却干燥备用。然后将制得的有机蒙脱土 45 克与 0.6 克的分散剂硅烷偶联剂在 75°C、转速为 700 转/分的高速混合机上混合 30 分钟，从而制得可与苯乙烯形成稳定均匀胶体溶液的蒙脱土。将上述得到的蒙脱土 4 克与 100ml 苯乙烯在大烧杯中用磁力搅拌器搅拌使之混合均匀，加入 0.5g 引发剂过氧化二异丙苯(DCP)，再搅拌均匀，恒温 110°C 预聚 50 分钟，然后在 90°C 下恒温聚合 48 小时，得到纳米蒙脱土-苯乙烯原位插层聚合物，该复合物比用同法制备的纯聚苯乙烯拉伸强度提高 24%，分子量提高 1.4 倍，热分解温度提高了 70°C，而冲击性能基本保持不变。

实施例 4:

在 500ml 的烧杯中加入 0.461mol 双十二烷基氯化胺，0.057mol 浓盐酸和 300ml 去离子水，将此溶液加热到 70°C，制成双十二烷基氯化胺插层剂。另外，将 50 克蒙脱土分散在 400ml 85°C 的溶剂甘油中，搅拌均匀。然后将该蒙脱土的分散液加入到含双十二烷基氯化胺插层剂的溶液中，并剧烈搅拌 0.5 小时。过滤后将白色沉淀置于 1000ml 的烧杯中，加入 650ml 热水，搅拌 1 小时，并过滤。这一过程重复三遍以上，以除去其中残留的铵盐。将最终的产物过滤并冷却干燥备用。然后将制得的有机蒙脱土 35 克与 0.4 克的分散剂环氧树脂在 70°C、转速为 800 转/分的高速混合机上混合 40 分钟，从而制得可与苯乙烯形成稳定均匀胶体溶液的蒙脱土。将上述得到的蒙脱土 3.5 克与 100ml 苯乙烯在大烧杯中用磁力搅拌器搅拌使之混合均匀，加入 0.3g 引发剂偶氮二异丁腈，再搅拌均匀，恒温 90°C 预聚 20 分钟，然后在 70°C 下恒温聚合 72 小时，得到纳米蒙脱土-苯乙烯原位插层聚合物，该复合物比用同法制备的纯聚苯乙烯拉伸强度提高 20%，分子量提高 1.6 倍，热分解温度提高了 72°C，而冲击性能基本保持不变。