

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 9/00 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480011798.4

[43] 公开日 2006 年 5 月 31 日

[11] 公开号 CN 1780879A

[22] 申请日 2004.4.28

[21] 申请号 200480011798.4

[30] 优先权

[32] 2003. 5. 2 [33] US [31] 10/428,348

[86] 国际申请 PCT/IB2004/001275 2004.4.28

[87] 国际公布 WO2004/096736 英 2004.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.1

[71] 申请人 芝加哥大学

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 D·J·蔡科 S·G·尼约吉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称

有机页硅酸盐纳米复合材料组合物的制备

[57] 摘要

本发明提供了在水性有机页硅酸盐浆料或滤饼中使用单体、低聚物或聚合物取代与有机页硅酸盐缔合的水制备低水含量有机页硅酸盐组合物的方法。本发明还提供了通过将所述组合物分散于聚合物基体中而由浓缩的有机页硅酸盐组合物制备有机页硅酸盐纳米复合材料的方法。

1. 一种制备浓缩有机页硅酸盐组合物的方法, 包括:

(a)将包含有机页硅酸盐的水性浆料或滤饼与能够取代水分子的材料混合, 以从有机页硅酸盐中分离至少一部分水, 所述有机页硅酸盐具有与其缔合的水分子, 其中所述材料选自单体和低聚物; 和

(b)从所述浆料或滤饼除去至少一部分被取代的水以形成浓缩有机页硅酸盐组合物。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述材料是单体。

3. 权利要求 2 的方法, 其中所述单体选自苯乙烯、丙烯酸酯、丁二烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、异戊二烯、乙烯基吡啶、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、丙烯酰胺单体及其混合物。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述材料是低聚物。

5. 权利要求 4 的方法, 其中所述低聚物具有不超过 20000 的分子量。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述材料是选自蜡、树脂和油的低聚物。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述材料是多元醇低聚物。

8. 权利要求 6 的方法, 其中所述材料是选自石蜡、微晶蜡、植物蜡、费-托蜡、聚丙烯蜡、聚乙烯蜡、聚乙二醇蜡或其组合的蜡。

9. 权利要求 1 的方法, 其中所述材料是熔点为约 10℃-约 160℃的低聚物。

10. 权利要求 6 的方法, 其中所述材料是聚烯烃树脂。

11. 权利要求 1 的方法, 其中所述有机页硅酸盐与所述材料的重量比为约 90:10-约 25:75。

12. 权利要求 1 的方法, 其中所述有机页硅酸盐与所述材料的重量比为约 75:25-约 40:60。

13. 权利要求 1 的方法, 其中所述浓缩的有机页硅酸盐包括不超过约 10wt% 的水。

14. 权利要求 1 的方法, 其中所述浓缩的有机页硅酸盐不经薄膜干燥或喷雾干燥制造。

15. 权利要求 1 的方法, 还包括将所述浓缩的有机页硅酸盐组合

物分散于聚合物中以形成有机页硅酸盐纳米复合材料。

16. 权利要求 2 的方法，还包括在浓缩有机页硅酸盐组合物的存在下聚合所述单体以形成有机页硅酸盐纳米复合材料。

5 17. 权利要求 16 的方法，还包括在聚合前用另外的单体稀释所述浓缩的有机页硅酸盐。

18. 权利要求 4 的方法，还包括在浓缩有机页硅酸盐组合物的存在下交联所述低聚物以形成有机页硅酸盐纳米复合材料。

19. 权利要求 18 的方法，还包括在交联前用另外的低聚物、可交联聚合物或其混合物稀释所述浓缩的有机页硅酸盐。

10 20. 权利要求 1 的方法，还包括加热所述浓缩的有机页硅酸盐至足以蒸发掉至少一部分被取代的水的温度。

有机页硅酸盐纳米复合材料组合物的制备

关于联邦资助研究的声明

5 本发明是在美国能源部给予的合同号为 W-31-109-ENG-38 的政府资助下进行的。政府在本发明中具有一定的权利。

技术领域

本发明主要涉及用于加工有机页硅酸盐纳米复合材料的方法。更具体而言，本发明涉及使用有机单体、低聚物和聚合物增加有机页硅
10 酸盐浆料和滤饼的脱水效率的方法。

技术背景

在纳米复合材料、亲有机粘土在聚合物中的纳米尺寸分散体的制造中的新近进展产生了很多引人注目之处，其中所述纳米尺寸分散体形成聚合杂化体。已证明纳米复合材料在力学性能、耐热性、热稳定性以及降低原料聚合物透气性而不损失冲击强度方面能够产生显著的
15 改进。由于增强的阻透性和透明性，纳米复合材料非常适合用作包装应用中的气体输送阻透剂。例子包括用于食品和饮料包装的尼龙基纳米复合材料，其在单或多层膜中混入了纳米复合材料层。气体扩散的降低归因于粘土颗粒的存在，粘土颗粒的作用是增加扩散路径长度。

20 通常，用于纳米复合材料的有机粘土通过使纯化粘土的水基浆料与各种有机化合物如水溶性聚合物和表面活性剂接触而制备。在有机粘土可被进一步加工之前，现有加工技术需要从浆料中回收有机粘土并将其干燥至低含水量。薄膜干燥和喷雾干燥是获得有机粘土中低含水量的常用方法。但是，有机粘土对水的保持能力非常强，将有机粘
25 土干燥到适合于进一步加工的水含量是困难、热能密集、耗时且昂贵的。实际上，用于蒸发与有机粘土浆料和滤饼缔合的大量水份的能量占用于使用常规技术制造纳米复合材料的有机粘土制造成本的约三分之一。

因此，需要一种制造纳米复合材料的方法，该方法消除或降低在
30 将有机粘土混入纳米复合材料基体之前干燥有机粘土的需要。

发明简述

本发明的一个方面提供一种通过将水性有机页硅酸盐浆料或滤饼

与能够取代与有机页硅酸盐缔合的水的单体、低聚物或聚合物混合在一起而制备浓缩有机页硅酸盐组合物的方法。在该方法中所述单体、低聚物或聚合物从浆料或滤饼中的粘土聚集物中物理取代水份，从而减少了在进一步加工之前干燥有机页硅酸盐所需的时间和能量。

- 5 本发明的一个实施方案提供了制备低水含量浓缩有机页硅酸盐组合物的方法，所述方法通过如下步骤进行：将有机页硅酸盐滤饼或浆料与能够取代与有机页硅酸盐缔合的水分子的单体、低聚物或聚合物混合在一起，然后除掉至少一部分被取代的水。该实施方案可以提供具有少于约 10 wt% 水含量的浓缩有机页硅酸盐组合物，而无须使用
- 10 常规的能量密集的干燥工艺，例如薄膜干燥或喷雾干燥。这包括其中所得浓缩页硅酸盐组合物具有少于约 5 wt% 水含量的实施方案，和进一步包括其中浓缩页硅酸盐组合物具有少于约 1 wt% 水含量的实施方案。在该实施方案中，加入到滤饼或浆料的单体、低聚物或聚合物的量足以从页硅酸盐中取代至少一些水分子，从而降低有机页硅酸盐的
- 15 水保留并促进水的去除。通常，对于该目的，页硅酸盐与单体、低聚物或聚合物的重量比为约 1:99-约 95:1 是足够的。这包括其中页硅酸盐与单体、低聚物或聚合物的重量比为约 90:10-约 25:75 的实施方案，并进一步包括其中页硅酸盐与单体、低聚物或聚合物的重量比为约 75:25-约 40:60 的实施方案。单体、低聚物或共聚物可作为液体加入，
- 20 并且可以与有机页硅酸盐浆料或滤饼在研磨机或挤出机中一起混合。

- 本发明的方法可以使用能够取代与有机粘土缔合的水的任何单体、低聚物或聚合物。一类合适的低聚物是疏水低聚物。在一个实施方案中，低聚物是聚烯烃树脂。在另一个实施方案中，低聚物是蜡。在另一个实施方案中，低聚物是油。在各种优选实施方案中，低聚物
- 25 具有介于约 10℃和约 160℃之间的熔点。合适单体的非限制性例子包括苯乙烯单体、丙烯酸酯单体如甲基丙烯酸甲酯、醋酸酯单体如醋酸乙烯酯、丙烯腈单体、丁二烯单体及其混合物。

- 当用于干燥步骤的单体是可聚合的时，在进行初始干燥后单体可以在有机页硅酸盐的存在下聚合。类似地，当用于干燥步骤的低聚物
- 30 是可交联的时，在初始干燥步骤后低聚物可以在有机页硅酸盐的存在下交联。

本发明的第二方面通过将上述浓缩的有机页硅酸盐组合物之一分

散于聚合物基体中而提供一种制备有机页硅酸盐纳米复合材料的方法。

附图简述

图 1 是根据实施例 1 制备的聚苯乙烯纳米复合材料的透射电子显微照片。

图 2 是显示在根据实施例 2 制备的粘土/聚氨酯纳米复合材料中缺乏基面间距的 x-射线衍射图。

图 3 是聚丙烯纳米复合材料和聚丙烯参比的粘度对剪切速率的图。

发明详述

本发明基于使用与有机页硅酸盐缔合的单体、低聚物和聚合物以便不需要能量密集和昂贵的干燥步骤而促进将有机页硅酸盐有效地混入聚合物纳米复合材料中。

如本领域的技术人员将理解的那样，此处所讨论的页硅酸盐本身具有基岩顶面并且排列成彼此逐层堆叠的颗粒层。页硅酸盐颗粒的堆叠在页硅酸盐层之间提供了夹层或通道(galleries)。这些通道正常地由阳离子占据，所述阳离子通常包括钠、钾、钙和镁离子或其组合。水也存在于通道中，并且倾向于与阳离子缔合。

有机页硅酸盐是页硅酸盐，例如粘土，其基岩顶面已经用有机表面活性剂改性以便粘土更容易通过剥离单独的粘土小片而分散在水性或有机混合物中。

适合用于本发明方法的有机页硅酸盐在本领域中是公知的。通常，疏水有机粘土由绿土-粘土通过与高分子量季铵的表面交换制备，所述季铵为例如二甲基二氢化牛油基氯化铵、二甲基苄基氢化牛油基氯化铵和甲基苄基二氢化牛油基氯化铵。描述于文献中的用于制造有机粘土的另一种方法包括通过镧离子交换然后插入亲水或疏水聚合物熔体来制造疏水有机粘土。其它适合的有机粘土描述于美国专利申请 10/078992 和 10/100381 中，其全部公开内容引入此处作为参考。

虽然任何页硅酸盐都适合用于本发明，但优选的页硅酸盐是绿土粘土矿物例如蒙脱土、锂蒙脱石、皂石、贝得石、斯皂石和蒙脱石。还包括合成绿土粘土例如可商购的 Laponite[®]。滑石、天然和合成云母以及水滑石也可用于根据本发明制造的纳米复合材料中。

为了本公开的目的，术语“水性有机页硅酸盐浆料”仅仅是指具有较低的有机页硅酸盐颗粒浓度的有机页硅酸盐颗粒水悬浮液。在有机页硅酸盐浆料中的有机页硅酸盐的浓度可在一个很宽的范围内变化，但其特征在于该浓度太低以至于不能允许有机页硅酸盐不经至少一定的干燥而被容易地混入聚合物纳米复合材料中。在本发明的各种实施方案中，有机页硅酸盐浆料是有机页硅酸盐浓度少于约 60 wt% 的浆料。这包括有机页硅酸盐浓度少于约 40 wt% 的浆料并进一步包括有机页硅酸盐浓度少于约 20 wt% 的浆料。

为了本公开的目的，“有机页硅酸盐滤饼”是从水性有机页硅酸盐浆料中分离并在加压过滤后仍保留在过滤器上的压缩固体或半固体有机页硅酸盐材料。虽然已经从浆料中除去了部分水以形成滤饼，但通常希望在将有机页硅酸盐混入纳米复合材料之前除去至少一些剩余的水。

本发明的一个方面使用挤水操作而不需要使用能量密集的干燥操作例如薄膜干燥或喷雾干燥来制造具有高有机页硅酸盐浓度的低水份有机页硅酸盐组合物。在这些方法中，可以是疏水性的一种或多种单体、低聚物或聚合物与水性有机页硅酸盐浆料或滤饼混合，其中它们润湿有机页硅酸盐的表面，从而从有机页硅酸盐颗粒的表面释放物理截留的水。从页硅酸盐取代的水形成了作为蒸汽或液体被容易地从有机页硅酸盐分离的分离相，这节约了能量并制造了可容易地分散于聚合物中以形成纳米复合材料的浓缩有机页硅酸盐组合物。在一些实施方案中，浓缩有机页硅酸盐组合物的有机页硅酸盐浓度至少为约 50 wt%。这包括其中浓缩有机页硅酸盐组合物的有机页硅酸盐浓度至少为约 60 wt% 的实施方案并进一步包括其中浓缩有机页硅酸盐组合物的有机页硅酸盐浓度至少为约 70 wt% 的实施方案。对于水含量，优选的浓缩有机页硅酸盐组合物将具有少于约 10 wt% 的水含量。这包括其中浓缩有机页硅酸盐组合物的水含量少于约 50 wt% 的实施方案并进一步包括其中浓缩有机页硅酸盐组合物的水含量少于约 10 wt% 的实施方案。

根据混合发生时的温度和该混合是否在开放或闭合系统中进行，从有机页硅酸盐取代的水可以是液体或气体的形式。取代的水可以通过本领域已知的任何常规方式去除。例如，水可以通过简单地将水滗

析出去而物理分离。可选择地，可通过在混合时加热或通过对混合物施加真空而将水蒸发掉。当可聚合单体被用于干燥步骤的时候，在取代的水被除掉后在有机页硅酸盐的存在下单体可以聚合以产生纳米复合材料。聚合可在另外的单体被加入系统中以后进行。相似地，当可交联低聚物被用于干燥步骤的时候，在取代的水被除掉后在有机页硅酸盐的存在下低聚物可以交联以产生纳米复合材料。同样，交联可在另外的低聚物被加入到系统中以后进行。为了促进聚合或交联过程可向混合物中加入各种聚合和交联引发剂。聚合和交联引发剂的精确性质将依赖于使用的单体和低聚物，但是，很多合适的引发剂是公知的并且是可商购的。

用于本发明的低聚物优选具有约 10℃-约 160℃的熔点。这包括其中低聚物具有约 30℃-约 120℃熔点的实施方案并进一步包括其中低聚物具有约 40℃-约 100℃熔点的实施方案。在各种实施方案中，所述低聚物具有不超过 20000 的平均分子量。这包括其中低聚物具有不超过 10000 的平均分子量的实施方案并进一步包括其中低聚物具有不超过 5000 的平均分子量的实施方案。低聚物可以是树脂、蜡或油。在各种实施方案中，低聚物是聚烯烃。用于本发明方法的合适的蜡的例子包括石蜡、微晶褐煤蜡、植物蜡、费-托(Fisher-Tropsch)蜡、聚丙烯蜡、聚乙烯蜡、聚乙二醇蜡或其组合。石蜡，优选具有介于约 25℃和约 100℃之间的熔点，特别适合用于本发明的方法。聚丙烯蜡和聚丙烯油也特别适合用于本发明的方法。具有高熔体指数并且能够在低于约 175℃且优选低于约 150℃的温度被减低粘度来制造低粘度材料的聚丙烯树脂是用于本发明的特别适合的低聚物。

单体、低聚物或聚合物可以通过本领域已知的任何适当的方式以液体形式与水性有机页硅酸盐浆料或滤饼混合。在一个实施方案中，通过将单体、低聚物或聚合物和滤饼或浆料一起加入研磨机例如捏合研磨机或挤出机中而将单体、低聚物或聚合物与有机页硅酸盐浆料或滤饼混合在一起。在该实施方案的一个变化方式中，研磨机或挤出机在约 100℃或更高，优选约 100℃-约 130℃运行，并且通过对系统施加真空将水以水蒸汽的形式去除。

在本发明的一个实施方案中，通过使聚丙烯与有机过氧化物反应而直接在挤出机的机筒中制备聚丙烯蜡，由此聚丙烯链断裂以提供更

低分子量或更高熔体指数的材料。然后将有机页硅酸盐滤饼在该过程中反应已经结束的点加入到挤出机中。

本发明也提供用上述浓缩有机页硅酸盐组合物制造的有机页硅酸盐纳米复合材料。这些纳米复合材料通过将浓缩有机页硅酸盐组合物分散于聚合物基体中以产生复合材料而制造。因为页硅酸盐的单独小片具有纳米范围的厚度，所以这些小片分散于其它材料例如聚烯烃中的复合材料就被称为纳米复合材料。由于分散于整个聚烯烃基体中的页硅酸盐小片通常小于可见光的波长，所以聚烯烃纳米复合材料的光学性质几乎完全不受影响。但是，纳米复合材料可以提供出众的紫外线保护和改进的对紫外辐射降解作用的抵抗性，因为单独的页硅酸盐小片具有适当的尺寸来散射和吸收较短波长的紫外辐射。应当指出的是，虽然最理想的是本发明的页硅酸盐是完全剥离的，其中单独的小片均匀地分散于整个聚合物基体中并且没有附聚作用存在，但是术语纳米复合材料，如在本发明中所使用，也包括其中页硅酸盐基本均匀地分散于整个聚烯烃聚合物中的组合物。虽然术语“基本均匀地分散”本身不具有精确的定义，但本领域的技术人员将理解显示出纳米复合材料性质的页硅酸盐小片的所有分散体都意味着包含在本发明的范围内。

根据本发明制造的聚合物纳米复合材料适合用于大量的商业产品中，特别是其中早就使用这些聚合物的产品中。这些产品包括包装材料、汽车车体面板、汽车内面板、薄膜等。

可以通过将浓缩有机页硅酸盐组合物分散于能够溶剂化有机页硅酸盐的任何热塑性或热固性聚合物中而制造纳米复合材料。这包括弹性体和非极性聚合物，例如聚烯烃。将浓缩有机页硅酸盐组合物分散于聚合物熔体中的方法在本领域中是公知的并且包括各种混合设备和挤出机。通常加入聚合物中的有机页硅酸盐是约 0.1 wt% - 约 10 wt%。

本发明的有机页硅酸盐可以分散于其中的聚合物包括聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元聚合物，共聚物例如乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，和弹性体例如聚异丁烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯

腈-丁二烯-苯乙烯共聚物, 聚苯乙烯, 聚氯乙稀, 醋酸纤维素, 醋酸丁酸纤维素, 丙酸纤维素等。本发明的有机页硅酸盐也可以分散于各种单体和单体混合物中, 然后这些单体可以通过本领域技术人员公知的适当方法聚合, 所述单体包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、异戊二烯、
5 丁二烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、乙烯基吡啶、1-乙烯基-2-吡咯烷酮 (pyrrolidinone)、丙烯酰胺等。

下面的非限制性实施例用于进一步举例说明本发明的优点。

10 实施例 1:

该实施例说明了使用苯乙烯单体从有机粘土滤饼挤去水和盐的本发明的用途。用另外的单体进一步稀释有机粘土浓缩物并聚合来制造纳米复合材料。

有机粘土由 Na⁺ 蒙脱土 (Cloisite Na, Southern Clay Products) 制
15 造。将粘土以 2.5 重量 % (wt %) 固体浓度分散于去离子水中。通过与 1-羟基椰油基-1,1-二膦酸盐的铵盐 (Solutia) 反应使所述粘土小片的边缘变成疏水性的。相对于干燥粘土的重量, 二膦酸盐的加入量是 3 wt %。然后将粘土浆料的温度从室温升至 70℃, 在此之后通过每 100 g 粘土与 110 毫当量 (meq) 的苜基二甲基 (氯化牛油基) 氯化铵 (Arquad
20 DMHTB-75, Akzo Nobel) 进行交换而对粘土的基岩顶面进行改性。和所述季铵混合在一起的是浓度为每 100 g 粘土 4 g 的聚(乙烯醇)。聚(乙烯醇)通过增加有机粘土的基面间距而有助于有机粘土的粘土表面的溶剂化。它以类似于低分子量极性活化剂的作用方式发挥作用, 所述活化剂在制备高温润滑脂期间用于帮助有机粘土在矿物油中的分散。在
25 将季铵加入粘土浆料之后, 持续搅拌一个小时, 然后过滤所得分散体并用热(70℃)去离子水洗涤。有机粘土作为带有大约 80wt % 水的压制滤饼回收。

通过与足量苯乙烯单体混合来从滤饼去除水以制备 50:50 有机粘土:苯乙烯单体混合物。当有机粘土与单体混合时, 大多数水被从粘土
30 中挤出而形成分离水相, 该分离水相从混合物离析出去。然后将混合物的温度升至 100℃以通过蒸发除去残留的水。随后用另外的苯乙烯单体稀释粘土浓缩物以制造含有 5 wt % 有机粘土的透明粘土分散体。

通过加入 0.5 wt% 过氧化苯甲酰并加热至 120℃ 来引发苯乙烯的聚合。在密封的特氟隆容器中分散体在烘箱中放置过夜。纳米复合材料的压塑薄膜是无色且透明的。采用偏振光对膜进行微观检查表明没有未分散粘土的迹象。即使在静止条件下进行聚合反应，纳米复合材料的透射电子显微照片(例如参见图 1)表明有机粘土的基面间距从 19Å 增加到介于 60Å 和 300Å 之间。这是比现有技术(例如美国专利 6252020)所取得的最大 35Å 的基面间距显著更高的基面间距。

实施例 2:

该实施例举例说明使用本发明制造聚氨酯纳米复合材料。实施例 1 的有机粘土滤饼与可商购的多元醇(Voranol 5287, Dow Chemical Company)混合以产生最终 50:50 的重量比。滤饼在室温与多元醇混合，然后加热至 70℃。在水从滤饼被挤出后将水滗析掉。当不再产生液体水后，将分散体的温度升至 100℃ 并持续搅拌 20 分钟。然后将该分散体与另外的多元醇混合以使有机粘土的浓度为 3 wt%。非常出人意料的，透明分散体的粘度并没有显著高于纯多元醇的。这与通过首先在 45℃ 烘箱过夜干燥有机粘土制造的分散体相反。当干燥的有机粘土分散于多元醇中时，粘度显著增加。实际上，多元醇被转化成不能倾倒或泵送的硬化凝胶。

用甲苯二异氰酸酯在静止条件下在氮气气氛中通过加热至 125℃ 过夜交联多元醇:粘土分散体。纳米复合材料的 x-射线衍射图(参见图 2)不再显示出起始有机粘土的基面反射。

实施例 3:

在该实施例中有机粘土滤饼采用聚乙烯蜡挤水以产生能够分散在聚乙烯(例如线性低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE))和乙烯丙烯共聚物中的有机粘土浓缩物。有机粘土由 Na⁺ 蒙脱土(Cloisite Na, Southern Clay Products)制造。将粘土以 2.5 wt% 固体浓度分散于去离子水中。通过与 1-羟基椰油基-1,1-二膦酸盐的铵盐(Solutia)反应使所述粘土的边缘变成疏水性的。相对于干燥粘土的重量，二膦酸盐的加入量是 0.5 wt%。然后将粘土分散体的温度升至 70℃，在此之后通过每 100 g 粘土与 90 meq 的二甲基二

氯化牛油基氯化铵(Arquad 2HT-75, Akzo Nobel)进行交换而对粘土小片的基岩顶面进行改性。和季铵混合在一起的是相对于粘土重量为 2000 ppm 的 Irganox B225(Ciba)。抗氧化剂(Irganox B225)用于抑制在聚烯烃中进行混合期间对有机粘土的自由基损害。在胺交换完成后, 过滤有机粘土浆料, 重新分散于去离子水(70℃)中并加压过滤以制造含有 35 wt% 固体的滤饼。通过用聚乙烯-聚乙烯醇嵌段共聚物(HLB4, Aldrich)挤水而除去残留的水和盐。该挤水操作使用 L/D 为 52 的双螺杆挤出机(NFM Welding Engineers)进行。将混合有足够共聚物以产生 50:50 混合物的滤饼加入挤出机中, 其中机筒的进料区设定的温度为 100℃。其它区维持在 130℃ 的温度。在挤出机中共有六个加热区。位于第 5 区的真空孔用于从有机粘土浓缩物中除去最后的痕量水。真空管线连接到冷阱以进一步减少有机粘土产物中的残留水。通过从驱动轴除去密封机筒的压盖对挤出机进行改装。在挤水操作期间水相对于有机粘土 + 共聚物逆向流动并且通过由除去压盖产生的开口从机筒收集。

通过在 Brabender Plasticorder 中在 130℃ 和 100 rpm 下混合 20 分钟而将有机粘土浓缩物与 LDPE 混合在一起。有机粘土在最终产品中的浓度是 8 wt%。所述产品是浅绿色透明的纳米复合材料。

通过在 130℃ 压塑制造约 5 密耳厚的透明无色薄膜。在 30℃ 0% 湿度下测量氧气传输速率(OTR)。从所测量的 OTR 和薄膜厚度计算氧气透气性, 并且与从不含加入的有机粘土的参比 LDPE 薄膜测量的值进行了对比。相对于参比薄膜纳米复合材料的透气性降低了 14 倍。

实施例 4:

在该实施例中有有机粘土滤饼采用聚乙烯蜡挤水以产生能够分散在聚乙烯(例如 LLDPE, LDPE, HDPE)和乙烯丙烯共聚物中的有机粘土浓缩物。有机粘土由 Na⁺ 蒙脱土(Cloisite Na, Southern Clay Products)制造。将所述粘土以 2.5 wt% 固体浓度分散于去离子水中。通过与 1-羟基椰油基-1,1-二膦酸盐的铵盐(Solutia)反应使所述粘土的边缘变成疏水性的。相对于干燥粘土的重量, 二膦酸盐的加入量是 3 wt%。然后将粘土分散体的温度升至 70℃, 在此之后通过每 100 g 粘土与 110 meq 的二甲基二氯化牛油基氯化铵(Arquad 2HT-75, Akzo Nobel)进

- 行交换而对粘土小片的基岩顶面进行改性。和季铵混合在一起的是相对于干燥粘土重量为 4 wt%、分子量为 1000 的聚丙二醇和相对于粘土重量为 2000 ppm 的 Irganox B225(Ciba)。抗氧化剂(Irganox B225)用于抑制在聚烯烃中进行混合期间对有机粘土的自由基损害。在胶交换完成后, 过滤有机粘土浆料, 在 70℃重新分散于去离子水中并加压过滤以制造含有 35 wt% 固体的滤饼。通过用石蜡(熔点 55-60℃, Aldrich)挤水而除去残留的水和盐。该挤水操作使用 L/D 为 52 的双螺杆挤出机(NFM Welding Engineers)进行。将与石蜡混合以产生 75:25 混合物的滤饼加入挤出机中, 其中机筒的进料区设定的温度为 70℃。
- 10 所有其它区维持在 100℃的温度。在挤出机中共有六个加热区。位于第 5 区的真空孔用于从有机粘土浓缩物除去最后的痕量水。真空管线连接到冷阱以进一步减少有机粘土产物中的残留水。通过从驱动轴除去密封机筒的压盖对挤出机进行改装。在挤水操作期间从有机粘土释放的水相对于有机粘土 + 蜡逆向流动并且通过由除去压盖产生的开口
- 15 从机筒收集。

通过在双螺杆挤出机中在 130℃和 150 rpm 下混合而将有机粘土浓缩物与 LDPE 混合在一起。有机粘土在最终产品中的浓度是 4 wt%。所述产品是浅绿色透明的纳米复合材料。

- 20 通过在 130℃压塑制造透明的无色薄膜。对压缩的薄膜进行动态力学热分析以测量玻璃化转变温度(Tg)和力学性能。纳米复合材料的 Tg 是 -20.8℃, 与此相比参比薄膜是 -23.3℃。纳米复合材料和参比薄膜的储能模量值列于表 1 中。

表 1. LDPE 纳米复合材料和 LDPE 参比的储能模量(KPSI)

25

温度, °C	LDPE 参比	LDPE 纳米复合材料
-75	302	338
-50	242	277
-25	148	180
0	50	73
25	17.8	26.7
50	0.9	0.9

实施例 5:

该实施例举例说明了本发明制造用于聚丙烯和聚丙烯共聚物的有机粘土浓缩物的用途。实施例 5 的有机粘土滤饼采用减小粘度的聚丙烯(v-PP)来挤水。通过差示扫描量热法来测量 v-PP 的熔点并发现熔点是 140℃。v-PP 由在 230℃和 2.16 kg 下熔体流动指数为 3.5 以及熔点为约 160℃的 PP 制造。v-PP 通过将 PP 与 7 wt % Irganox 101(Akzo Nobel)混合并加入机筒温度设定在 170℃转速为 50 rpm 的双螺杆挤出机而制造。

滤饼用 v-PP 在用于实施例 4 的同样条件下进行挤水,除了机筒温度设定在 140℃以适应 v-PP 的稍高的熔融温度以外。如在实施例 4 中一样,进料区保持在 130℃。v-PP 浓缩物中的最终有机粘土浓度是 75 wt%。有机粘土浓缩物然后与熔体指数为 3.5 的 PP 混合来制备含有 5 wt%有机粘土的纳米复合材料。杨氏模量、储能模量、损耗模量、断裂伸长率、氧气透气性和玻璃化转变温度的测量表明与参比聚合物相比没有可检测出的变化。但是,有机粘土对熔体粘度具有极大的影响。相对于纯聚合物低剪切粘度显著增加(参见图 3),这使得该纳米复合材料理想地适合用于热成型应用中。

本领域的技术人员将会理解,对于任何和所有目的,特别是对于提供书面说明书,本发明中公开的所有范围也包括任何和所有的可能子范围及其子范围的组合。任何列出的范围都可容易的被认为已经充分描述并使得同一范围可被分成至少相等的二分之一、三分之一、四分之一、五分之一、十分之一等。作为非限制性实施例,本文中所讨论的每一个范围都可容易的分成下三分之一、中间三分之一和上三分之一等。本领域的技术人员也将会理解所有诸如“高达”、“至少”、“大于”、“少于”等的用语都包括所引用的数字并涉及如上所讨论地可继续划分的子范围。

虽然已经说明并描述了优选的实施方案,但应当理解根据本领域的普通常识可在其中进行变化和修改,而不会偏离下面的权利要求所限定的本发明更宽的方面。



图 1

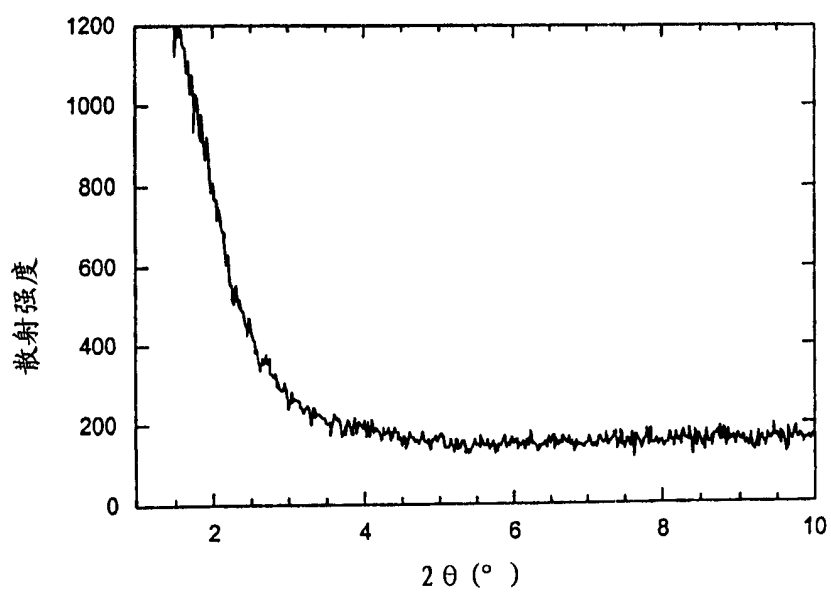


图 2

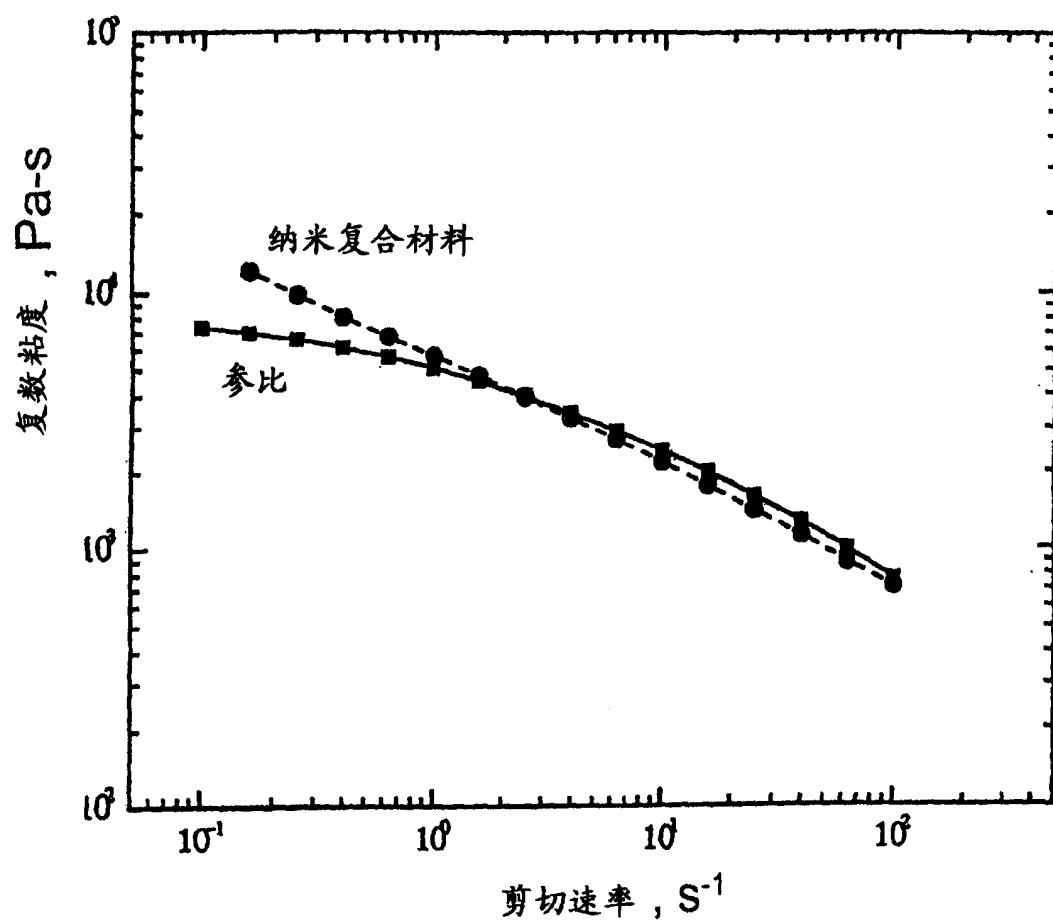


图 3