



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101868421 B

(45) 授权公告日 2014.01.15

(21) 申请号 200880117270.3

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008.11.20

CN 1780879 A, 2006.05.31,

(30) 优先权数据

CN 1817954 A, 2006.08.16,

10-2007-0119238 2007.11.21 KR

US 7037562 B2, 2006.05.02,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 7015398 B2, 2006.03.21,

2010.05.21

US 6117932 A, 2000.09.12,

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 王珏

PCT/KR2008/006848 2008.11.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/066942 EN 2009.05.28

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金鲁马 李奉根 张锡基 李在官

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

代理人 师杨 朱梅

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

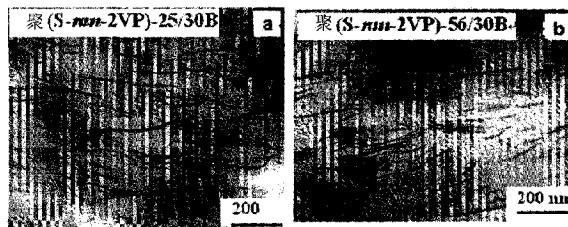
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

纳米复合物、包含该纳米复合物的聚合物组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种纳米复合物，该纳米复合物包含层状无机材料和含有疏水性单体与亲水性单体的无规共聚物；包含该纳米复合物的聚合物组合物；和制备该聚合物组合物的方法。该无规共聚物可在低成本下以简单步骤制备，并以少量用作增容剂以维持纳米复合物的优异性能，包括优异的机械性能，如抗磨性、硬度、拉伸模量和抗撕裂性；优异的热性能；高液体和气体渗透性和低可燃性。



1. 一种纳米复合物,其包括 :

层状无机材料 ;和

通过共聚合 30 至 90 重量份的疏水性单体、10 至 70 重量份的亲水性单体和 0.1 至 15 重量份含官能团的单体而制备的无规共聚物,其中,所述疏水性单体为选自烯键式不饱和烃、硅氧烷、卤化烯烃、和(甲基)丙烯酸烷基酯中的至少一种,所述亲水性单体为具有烯键式不饱和键的含氮杂环化合物,所述含官能团的单体为选自含羟基的单体、含羧基的单体和含缩水甘油基的单体中的至少一种,

其中,由公式(1)表示的亲水性单体的竞聚率(r_1)和由公式(2)表示的疏水性单体的竞聚率(r_2)满足由公式(3)和(4)给出的关系:

$$\text{公式 (1)} : r_1 = k_{11}/k_{12} ;$$

$$\text{公式 (2)} : r_2 = k_{22}/k_{21} ;$$

$$\text{公式 (3)} : r_1 - r_2 \geq 0.5 ;$$

$$\text{公式 (4)} : r_1 > 1 \text{ 且 } r_2 < 1 ,$$

其中, k_{11} 是亲水性自由基($M_1 \cdot$)和亲水性单体(M_1)的反应速率常数, k_{12} 是亲水性自由基($M_1 \cdot$)和疏水性单体(M_2)的反应速率常数, k_{21} 是疏水性自由基($M_2 \cdot$)和亲水性单体(M_1)的反应速率常数, k_{22} 是疏水性自由基($M_2 \cdot$)和疏水性单体(M_2)的反应速率常数。

2. 根据权利要求 1 所述的纳米复合物,其中,所述层状无机材料包含具有 0.5 ~ 5nm 的厚度、25 ~ 2000nm 的长度和 50 ~ 2000 的长宽比的小片。

3. 根据权利要求 2 所述的纳米复合物,其中,在所述层状无机材料中包含的小片之间的距离为 1nm 以上。

4. 根据权利要求 1 所述的纳米复合物,其中,所述层状无机材料包含选自天然层状硅酸盐和合成层状硅酸盐中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的纳米复合物,其中,所述层状无机材料包含有机粘土。

6. 根据权利要求 5 所述的纳米复合物,其中,所述有机粘土通过选自中性有机化合物和离子有机化合物中的至少一种插层剂改性。

7. 根据权利要求 6 所述的纳米复合物,其中,所述中性有机化合物包括选自酰胺、酯、腈、脲和硝基化合物中的至少一种的单体化合物或聚合物;且所述离子有机化合物包括阳离子表面活性剂。

8. 根据权利要求 1 所述的纳米复合物,其中,所述疏水性单体是烯键式不饱和烃。

9. 根据权利要求 1 所述的纳米复合物,其中,基于所述纳米复合物的总重量,所述层状无机材料的含量为 0.1 ~ 80 重量份。

10. 一种聚合物组合物,其包括 :

聚合物树脂 ;和

根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的纳米复合物,所述纳米复合物分散在聚合物树脂中。

11. 根据权利要求 10 所述的聚合物组合物,其中,所述聚合物树脂包括选自热塑性树脂和热固性树脂中的至少一种。

12. 根据权利要求 10 所述的聚合物组合物,其中,相对于 100 重量份的所述聚合物树脂,所述纳米复合物的含量为 1 ~ 40 重量份。

13. 一种制备聚合物组合物的方法,该方法包括:

通过将层状无机材料与无规共聚物混合而制备纳米复合物的步骤,其中,所述无规共聚物通过共聚合 30 至 90 重量份的疏水性单体、10 至 70 重量份的亲水性单体和 0.1 至 15 重量份含官能团的单体而制备,其中,所述疏水性单体为选自烯键式不饱和烃、硅氧烷、卤化烯烃、和(甲基)丙烯酸烷基酯中的至少一种,所述亲水性单体为具有烯键式不饱和键的含氮杂环化合物,所述含官能团的单体为选自含羟基的单体、含羧基的单体和含缩水甘油基的单体中的至少一种;以及

将所述纳米复合物和聚合物树脂混合的步骤,

其中,由公式(1)表示的亲水性单体的竞聚率(r_1)和由公式(2)表示的疏水性单体的竞聚率(r_2)满足由公式(3)和(4)给出的关系:

$$\text{公式 (1)} : r_1 = k_{11}/k_{12} ;$$

$$\text{公式 (2)} : r_2 = k_{22}/k_{21} ;$$

$$\text{公式 (3)} : r_1 - r_2 \geq 0.5 ;$$

$$\text{公式 (4)} : r_1 > 1 \text{ 且 } r_2 < 1 ,$$

其中, k_{11} 是亲水性自由基($M_1 \cdot$)和亲水性单体(M_1)的反应速率常数, k_{12} 是亲水性自由基($M_1 \cdot$)和疏水性单体(M_2)的反应速率常数, k_{21} 是疏水性自由基($M_2 \cdot$)和亲水性单体(M_1)的反应速率常数, k_{22} 是疏水性自由基($M_2 \cdot$)和疏水性单体(M_2)的反应速率常数。

纳米复合物、包含该纳米复合物的聚合物组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米复合物，该纳米复合物包含层状无机材料和含有疏水性单体与亲水性单体的无规共聚物；包含该纳米复合物的聚合物组合物；以及制备该聚合物组合物的方法。

背景技术

[0002] 随着 20 世纪 90 年代起人们对纳米技术兴趣的增加，对纳米复合物的研究也得到积极进展。纳米复合物是指一种复合物，其中大小为 1 ~ 100nm 的填料如聚合物、无机材料和 / 或金属粒子均匀分散在聚合物母体中。

[0003] 由于其中含有的组分具有非常大的表面积（界面面积）以及粒子之间的距离显著减少，纳米复合物与在其中分散有 1 ~ 100 μm 的粒子的常规聚合物复合物相比具有显著改进或新颖的性质。与传统无机填料或增强剂相比，即使仅加入少量的分散粒子，纳米复合物仍具有大大提高的热和机械性能、高的液体和气体渗透性和低可燃性的优点，因此它们已经引起了研究人员和公司的注意。

[0004] 广泛用于制备纳米复合物的纳米尺寸的粒子（填料或增强剂）包括层状硅酸盐（如页硅酸盐）。该纳米复合物通常由以下步骤制备：通过纯化或合成层状硅酸盐制备高纯度的添加剂，预处理添加剂以使其在聚合物树脂中良好分散，以及将预处理的添加剂与聚合物树脂混合。在纳米复合物的制备中，最重要的部分是纳米尺寸的添加剂，如层状硅酸盐在树脂中的均匀分散。为了实现均匀分散，人们提出了各种技术。

[0005] 欧洲专利第 1801158 号公开了一种使用胶乳形式的嵌段聚合物制备插层的和 / 或片层的天然或合成粘土化合物的方法，其中，使用 4- 乙烯基吡啶和苯乙烯的二嵌段共聚物作为嵌段共聚物。此外，美国专利公开第 2006-74167 号公开了一种纳米复合物，其包含层状硅酸盐和与该硅酸盐相容的嵌段共聚物，其中，也使用了苯乙烯和 4- 乙烯基吡啶的二嵌段共聚物作为嵌段共聚物。

[0006] 所有上述提到的现有技术都使用包含特定单体作为剥落增容剂的嵌段共聚物，所述剥落增容剂插入在硅酸盐的层之间。然而，由于非常复杂和昂贵的制备过程，嵌段共聚物难以有效地制备。因此，在这些现有技术文件中公开的技术难以商业化，因为它们很难与实际的纳米复合物制备工艺兼容。

发明内容

[0007] 【技术问题】

[0008] 本发明致力于提供一种使用无规共聚物制备的纳米复合物，包含该纳米复合物的聚合物组合物和制备该聚合物组合物的方法，所述纳米复合物可以通过简单的方法以低成本制备，且具有优异的性能，包括改进的机械性能和热性能、高液体和气体渗透性以及低可燃性。

[0009] 【技术方案】

[0010] 本发明的一个方案提供了纳米复合物,该纳米复合物包括:层状无机材料;以及包含疏水性单体和亲水性单体的无规共聚物。

[0011] 本发明的另一个方案提供了包含聚合物树脂和根据本发明的纳米复合物的聚合物组合物。

[0012] 本发明的另一个方案提供了制备聚合物组合物的方法,该方法包含以下步骤:通过混合层状无机材料与含有亲水性单体和疏水性单体的无规共聚物而制备纳米复合物;以及混合该纳米复合物和聚合物树脂。

[0013] 【有益效果】

[0014] 由于所述纳米复合物含有层状无机材料且无规共聚物可以以简单步骤低成本地制备,本发明提供了一种即使在少量存在的情况下也能赋予聚合物组合物优异的机械性能和热性能、高液体和气体渗透性以及低可燃性的纳米复合物。本发明还提供了包含该纳米复合物的聚合物组合物及其制备方法。

附图说明

[0015] 图1和图2是在本发明的实施例中制备的纳米复合物的TEM图像;以及

[0016] 图3是在本发明的实施例中制备的纳米复合物的XRD图谱。

具体实施方式

[0017] 以下将详述本发明的示范实施方式。然而,本发明并不限于以下公开的实施方式,而是可以以不同的方式实施。介绍了下面实施方式以使所属领域的普通技术人员能够实施和实践本发明。

[0018] 本发明涉及一种纳米复合物,其包括层状无机材料;以及包含疏水性单体和亲水性单体的无规共聚物。在纳米复合物中,由于无规共聚物的单体的竞聚率具有很大不同,层状无机材料有很大程度的剥落。因此,由于本发明的纳米复合物具有优异的分散性质,当它被添加到聚合物中时,即使是少量添加,它也可显示出优异的性能,包括优异的机械性能和热性能,高液体和气体渗透性以及低可燃性。

[0019] 以下,将更加详细地描述本发明的纳米复合物。

[0020] 术语“纳米复合物”是指包括均匀分散在树脂中的纳米尺寸无机材料的一种材料。在此,包含在纳米复合物中的层状无机材料的种类并无特别的限制,并可包括粘土矿物,如层状硅酸盐(如页硅酸盐)。层状硅酸盐是一种无机化合物,其中,由硅、铝、镁和氧组成的片状的硅酸盐堆积起来。在本发明中,包含在层状硅酸盐中的每个小片可能具有0.5~5nm的厚度、25~2000nm的长度和50~2000的长宽比(aspect ratio),但这些尺寸并无特别地限制。术语“小片”是指组成层状硅酸盐的每一层,且当小片的尺寸落在上述范围以外时,认为该纳米复合物的性能劣化。

[0021] 在本发明的纳米复合物中,优选用以下描述的无规共聚物插入或剥落层状无机材料。因此,在聚合物树脂中的层状硅酸盐小片的分散度和溶混性可以得到改善。本文使用的术语“插入”是指这样的状态:其中,组成无机材料的小片扩展并破裂彼此分离,以及术语“剥落”是指这样的状态:其中,小片完全分开,并以纳米尺度分散。具体而言,本发明的层状

无机材料的小片之间的间距可能为 1nm 以上,且优选为 3nm 以上。当小片之间的间距小于 1nm 时,认为纳米复合物中的分散度和溶混性劣化。

[0022] 层状硅酸盐可以很容易地由自然界或由二氧化硅等合成获得,且在合成中可以很容易地控制其种类和性能,如纯度。本发明可用的层状硅酸盐的种类并无特别的限制,因此,如果其满足上述条件,可以使用任何硅酸盐,例如,天然或合成层状硅酸盐或有机改性层状硅酸盐,如有机黏土。

[0023] 天然或合成层状硅酸盐可包括云母、氟云母、叶蜡石、海绿石、蛭石、海泡石、水铝英石 (allophane)、伊毛缟石、滑石、伊利石 (illite)、索博克石 (sobockite)、斯温福德石 (svinfordite)、高岭石、地开石、珍珠石、富硅高岭石、绢云母、伊利石 (ledikite)、绿脱石 (montronite)、准埃洛石、蛇纹石粘土 (serpentine clay)、温石棉、叶蛇纹石、绿坡缕石 (attapulgite)、坡缕石 (palygorskite)、木节土 (Kibushi clay)、蛙目粘土、硅铁石、绿泥石、蒙脱石、钠蒙脱石、镁蒙脱石、钙蒙脱石、绿脱石 (nontronite)、膨润土、贝得石、锂蒙脱石、钠锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、氟锂蒙脱石、硅镁石、铬岭石、麦羟硅钠石 (magadiite)、水羟硅钠石 (kenyaite)、埃洛石、水滑石、绿土 (smectite) 和绿土型层状硅酸盐 (smectite-type layered silicate),但不限于此。层状硅酸盐可以以天然形式由自然中获得或者通过现有技术中公知的方法合成获得。本发明还可包括通过在美国专利第 3,252,757、3,666,407、3,671,190、3,844,978、3,844,979、3,852,405 和 3,855,147 号中公开的水热方法合成的层状硅酸盐,以及现有技术中已知的大多数常见的层状硅酸盐,其还可以为市售可得的名为 Laponite(南方粘土产品公司 (Southern Clay Product))、Laponite D(南方粘土产品公司) 和 Laponite RD(南方粘土产品公司) 的产品。

[0024] 考虑到与无规共聚物和 / 或以下描述的聚合物树脂的相容性,优选通过将这些层状硅酸盐之一有机改性而制备的有机粘土用于本发明,然而,其并不限于此。有机粘土是指通过用至少一种插层剂 (intercalant) 处理非官能化粘土而制备的绿土或绿土型粘土。在此,插层剂通常可以为中性或者离子有机化合物。中性有机化合物可以是极性化合物的单体化合物、寡聚物或聚合物,所述极性化合物如酰胺、酯、内酰胺、腈、脲、碳酸酯、磷酸酯、膦酸酯、硫酸酯、磺酸酯或硝基化合物。中性有机化合物可通过氢键而不是完全由粘土的电荷平衡离子取代而插入在粘土层之间。离子有机化合物可以是鎓化合物,如伯、仲、叔或季铵、𬭸、锍衍生物、芳香胺或脂肪胺、磷化氢或硫化物;或阳离子表面活性剂,如鎓离子,例如,具有至少有一个连接到四价氮原子的长链脂肪基 (例如,十八烷基、十四烷基或油烯基) 的季铵离子 (quaternary ammonium ion)。这些有机粘土以 Cloisite(南方粘土产品公司;由层状镁铝硅酸盐得出;例如, Cloisite 6A、Cloisite 15A 和 Cloisite 20A), Claytöne(南方粘土产品公司;由天然钠膨润土得出;例如, Claytöne HY 和 Claytöne AF) 和 Nanomer(Nanocor) 的商品名分销。

[0025] 在本发明中,该纳米复合物包括含有疏水性单体和亲水性单体的无规共聚物,以及上述的层状无机材料。在此,包含在共聚物中的亲水性和 / 或疏水性单体与层状无机材料有亲和力,因此,共聚物插入在层状无机材料的小片之间,以使其扩展或剥落。

[0026] 在本发明的无规共聚物中,由公式 (1) 表示的亲水性单体的竞聚率 (r_1) 和由公式 (2) 表示的疏水性单体的竞聚率 (r_2) 可满足由公式 (3) 和 (4) 给出的关系,但本发明并不限于此。

[0027] 公式 (1) : $r_1 = k_{11}/k_{12}$

[0028] 公式 (2) : $r_2 = k_{22}/k_{21}$

[0029] 公式 (3) : $r_1 - r_2 \geq 0.5$

[0030] 公式 (4) : $[r_1 > 1 \text{ 且 } r_2 < 1] \text{ 或 } [r_1 < 1 \text{ 且 } r_2 > 1]$

[0031] 在公式 (1) 和 (2) 中, k_{11} 是亲水性自由基 ($M_1 \cdot$) 和亲水性单体 (M_1) 的反应速率常数, k_{12} 是亲水性自由基 ($M_1 \cdot$) 和疏水性单体 (M_2) 的反应速率常数, k_{21} 是疏水性自由基 ($M_2 \cdot$) 和亲水性单体 (M_1) 的反应速率常数, k_{22} 是疏水性自由基 ($M_2 \cdot$) 和疏水性单体 (M_2) 的反应速率常数。

[0032] 如果在本发明的无规共聚物中包含的单体的竞聚率的差异 (公式 (3)) 小于 0.5, 则疏水性单体的反应性太高, 以至于共聚物在无机材料中的溶混性可能劣化。

[0033] 如果满足上述条件, 本发明可无限制地使用现有技术中公知的任何疏水性或亲水性单体。

[0034] 疏水单体可包括烯键式不饱和烃, 如丙烯、异戊二烯、苯乙烯或丁二烯; 硅氧烷, 如十甲基环戊硅氧烷或十甲基四硅氧烷; 卤化烯烃, 如二氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、氯氟乙烯或六氟丙烯; 或 (甲基) 丙烯酸烷基酯, 如 (甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸异辛酯、(甲基) 丙烯酸十二烷基酯或 (甲基) 丙烯酸十八酯, 且优选为烯键式不饱和烃如苯乙烯。

[0035] 亲水性单体可包括能够向共聚物引入亲水性单元的单体, 所述亲水性单元例如为如 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 或 $-PO_3H$ 的酸基; $-OH$; $-SH$; 伯、仲或叔胺; 铵; N-取代或未取代的酰胺或内酰胺; N-取代或未取代的硫代酰胺或硫代内酰胺; 酸酐; 线性或环状醚或聚醚; 异氰酸酯; 氰酸酯; 脍; 氨基甲酸酯; 脲; 或硫脲或杂环胺, 如吡啶或咪唑。亲水性单体可包括选自以下化合物中的至少一个:(甲基) 丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、含有亲水性官能团的(甲基) 丙烯酸酯, 如(甲基) 丙烯酸 2-羟基乙酯;(甲基) 丙烯酰胺; 含有烯键式不饱和键的胺或酰胺, 如(甲基) 丙烯酰胺或 N-取代的(甲基) 丙烯酰胺(如 N-烷基(甲基) 丙烯酰胺, N, N-(二烷基氨基) 烷基(甲基) 丙烯酰胺, N, N-二烷基(甲基) 丙烯酰胺, N, N-二烷基(甲基) 丙烯酰胺和 N-二烷基-N-二羟基(甲基) 丙烯酰胺); 脂肪族胺, 如 3-二烷基氨基烷基胺和 N, N-二烷基亚烷基二胺; 以及具有烯键式不饱和键的含氮杂环化合物, 如乙烯基氨基丙啶、乙烯基吖丁啶、乙烯基二氢吡咯、乙烯基四氢吡咯、乙烯基吡咯、乙烯基哌啶、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷、乙烯基奎宁环、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、氨基烷基吡啶和氨基烷基吡咯烷, 且优选为含氮且具有烯键式不饱和键的杂环化合物, 如乙烯基吡啶。用以举例说明单体的术语“烷基”和“亚烷基”可以是直链或支链的、取代或未取代的、含有 1~12 个碳原子, 优选为 1~8 个碳原子, 更优选为 1~4 个碳原子的烷基和亚烷基, 但本发明不限于此。

[0036] 本发明的无规共聚物可包含 10 重量份以上, 或优选 20 重量份以上的亲水性单体; 和最高至 90 重量份, 或者优选地, 最高至 80 重量份的疏水性单体。当亲水性单体的含量小于 10 重量份时, 或者疏水性单体的含量大于 90 重量份时, 层状无机材料在聚合物树脂中的剥落度和 / 或分散度可能劣化。亲水性单体的上限和疏水性单体的下限无特别限制, 但它们分别优选为 70 重量份和 30 重量份。

[0037] 在具有亲水性单体和疏水性单体的同时, 从赋予聚合物树脂的反应性和相容性的

角度出发,无规共聚物可进一步包括含有官能团的单体。含有官能团的单体的例子包括,但不限于,含羟基的单体,含羧基的单体和 / 或含缩水甘油基单体,且优选为含缩水甘油基的单体。含羟基的单体的例子包括,但不限于,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙二醇酯(2-hydroxyethyleneglycol(meth)acrylate)和(甲基)丙烯酸2-羟基丙二醇酯;含羧基的单体的例子,但不限于,(甲基)丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙酸、3-(甲基)丙烯酰氧基丙酸、4-(甲基)丙烯酰氧基丁酸、丙烯酸二聚体、衣康酸、马来酸和马来酸酐;以及含缩水甘油基的单体的例子包括,但不限于,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0038] 在本发明中,相对于总共100重量份的亲水性单体和疏水性单体,无规共聚物可包含0.1~15重量份,或优选为1~10的重量份含量的含有官能团的单体。当该单体的含量小于0.1重量份时,认为纳米复合物和聚合物之间的分散度劣化,而当该单体的含量大于15重量份时,认为层状无机材料的剥落或分散度劣化。

[0039] 在本发明中,包含在纳米复合物中的每个组分的含量无特殊限制。例如,相对于总共100重量份的固体部分(层状无机材料和无规共聚物的总和),纳米复合物可包括0.1~80重量份,优选1~60重量份含量的层状无机材料。当层状无机材料的含量小于0.1重量份时,认为通过层状无机材料的分散得到的性能改进是微不足道的。相反,如果该含量大于80重量份,认为无机材料团聚,从而劣化在纳米尺寸级别的分散,且减少性能的改进。

[0040] 本发明还涉及了一种包含聚合物树脂和分散在该聚合物树脂中的根据本发明的纳米复合物的聚合物组合物。如上所述,由于层状无机材料的高剥落度,本发明的纳米复合物在聚合物树脂中具有优异的分散性和溶混性。因此,聚合物组合物可以保持优异的性能,包括优异的机械性能和热性能,高液体和气体渗透性和低可燃性。因此,本发明的聚合物组合物,可有效地用于各种汽车零件、瓶、截止膜和 / 或不燃性材料中。

[0041] 在聚合物组合物中包含的聚合物树脂的种类无特别限制,且本发明可无限制地使用任何现有技术中通常使用的热塑性和 / 或热固性树脂。

[0042] 热塑性树脂可包括聚内酯,如聚(新戊内酯)和聚(己内酯);由二异氰酸酯[例如,1,5萘二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基异亚丙基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、二茴香胺二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯和4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷](4,4'-diisocyanatediphenylmethane)和线性长链二醇[例如,聚(四亚甲基己二酸酯)(poly(tetramethylene adipate))、聚(亚乙基己二酸酯)(poly(ethylene adipate))、聚(1,4-亚丁基己二酸酯)、聚(亚乙基丁二酸酯)、聚(2,3-亚丁基丁二酸酯)和聚醚二醇]得到的聚氨酯;聚碳酸酯,如聚(甲烷二(4-苯基)碳酸酯)、聚(1,1-醚二(4-苯基)碳酸酯)、聚(二苯甲烷二(4-苯基)碳酸酯)、聚(1,1-环己烷二(4-苯基)碳酸酯)和聚(2,2-(二-4-羟基苯基)丙烷)碳酸酯;聚砜;聚醚醚酮;聚酰胺,如聚(4-氨基丁酸酯)、聚(六亚甲基己二酰二胺)、聚(6-氨基己酸酯)、聚(间苯二亚甲基己二酰二胺)、聚(对苯二亚甲基癸二酰胺)、聚(间苯二甲酰间苯二胺)和

聚(对苯二甲酰对苯二胺);聚酯,如聚(壬二酸乙二酯)、聚(1,5-萘二甲酸乙二酯)、聚(2,6-萘二甲酸乙二酯)、聚(1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯)、聚(亚乙基氧苯甲酸酯)、聚(对羟基苯甲酸酯),聚(1,4-亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯)(顺式)(poly(1,4-cyclohexylidene dimethylene terephthalate) (cis)),聚(1,4-亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯)(反式),聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯;聚(亚芳基氧),如聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基氧)和聚(2,6-二苯基-1,1-亚苯基氧);聚(亚芳基硫),如聚苯硫;聚醚酰亚胺;乙烯基聚合物,如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚偏二氯乙烯和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,及其共聚物;基于丙烯酸的聚合物,如聚((甲基)丙烯酸乙酯)、聚((甲基)丙烯酸正丁酯)、聚((甲基)丙烯酸甲酯)、聚((甲基)丙烯酸正丙酯)、聚(甲基)丙烯酰胺、聚(甲基)丙烯腈、聚((甲基)丙烯酸酯)、乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物和乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物;丙烯腈共聚物,如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯-丙烯腈共聚物;基于苯乙烯的聚合物,如聚苯乙烯、苯乙烯-马来酸酐共聚物及其衍生物,甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物和甲基丙烯酸酯化丁二烯-苯乙烯共聚物(methacrylated butadiene-styrene copolymer);聚烯烃,如聚乙烯、聚丁烯、聚丙烯、氯化低密度聚乙烯和聚(4-甲基-1-戊烯);离聚物;聚(环氧氯丙烷);聚砜,如2,2-二(4-羟基苯基)丙烷与4,4'-二氯二苯基砜的钠盐反应产物;呋喃树脂,如聚(呋喃);纤维素酯热塑性材料,如乙酸纤维素,乙酸丁酸纤维素和丙酸纤维素;蛋白质热塑性材料;聚亚芳基酯,如聚苯醚;聚酰亚胺;聚偏二氟化乙烯;芳香族聚酮;聚缩醛;聚磺酸盐;聚酯离聚物;聚烯烃离聚物;热塑性弹性体聚合物,如聚丁二烯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、磺化乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、聚氯乙烯、聚(2,3-二甲基丁二烯)、丁二烯-戊二烯共聚物、氯磺化聚乙烯、多硫化弹性聚合物、玻璃或结晶嵌段(例如,聚苯乙烯、聚(乙烯基甲苯)、聚(叔丁基苯乙烯)和聚酯)与弹性聚合物嵌段(如聚丁二烯,聚异戊二烯,乙烯-丙烯共聚物,乙烯-丁烯共聚物和聚醚酯)的嵌段共聚物(例如,聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物;**KRATON®**,壳牌化学公司);或含氟聚合物(例如THV 220、THV 400G、THV 500G、THV 815、THV 610X、PVDF、PFA、HTE、ETFE和FEP(Dyneon公司);KYNAR(Atofina化学公司);HYLAR和HALAR ECTFE(Solvay Solexis)等)。

[0043] 热固性树脂可包括选自环氧树脂;苯氧树脂;不饱和聚酯树脂;乙烯基酯树脂;醇酸树脂;丙烯酸树脂;单组分聚氨酯树脂(one-part urethane resin);双组分聚氨酯树脂(two-part urethane resin);氰酸酯树脂;酚醛树脂和氨基塑料树脂中的至少一种。

[0044] 相对于100重量份的聚合物树脂,本发明的聚合物组合物可包括1~40重量份的纳米复合物。当该含量小于1重量份时,因添加纳米复合物产生的效果可能无法获得,而当该含量超过40重量份时,经济效益可能会降低。

[0045] 除了上述的聚合物树脂和纳米复合物,本发明的聚合物组合物可进一步包含选自表面活性剂、阻燃剂、填充物、紫外线吸收剂、抗氧化剂、增稠剂、着色剂、芳香剂和抗菌剂中的至少一种添加剂。

[0046] 本发明还涉及制备聚合物组合物的方法,该方法包括:通过混合层状无机材料与含有亲水性单体和疏水性单体的无规共聚物而制备纳米复合物的步骤;以及混合该纳米复合物和聚合物树脂的步骤。

[0047] 在本发明中,第一步骤是通过混合层状无机材料和无规共聚物制备纳米复合物。在此,可用于本发明的层状无机材料的具体种类列于上文。所述无规共聚物可使用上述单体通过常规自由基聚合,如通过无规共聚合而制备。

[0048] 用于本发明第一步骤的无规共聚物在具有亲水性单体和疏水性单体的同时可进一步包括含有官能团的单体。

[0049] 混合层状无机材料和无规共聚物的方法并无特别限制,且可通过现有技术中公知的方法完成,例如,可通过溶液混合法或熔融混合法完成。在溶液混合法中,可使用水溶剂、有机溶剂或其混合溶剂作为溶剂,且优选为水溶剂和有机溶剂的混合溶剂。溶剂用以帮助层状无机材料到无规共聚物中的分散。因此,在本发明中,期望使用能够扩展无机材料和/或共聚物的溶剂,但并不限于此。此外,在本发明中,当使用熔融共混法时,无机材料和无规共聚物的混合可使用普通单螺杆或双螺杆挤出机、搅拌机或捏合机通过熔融混合和捏合进行。在该步骤中,纳米复合物可在上述溶剂的存在下通过混合共聚物和无机材料制备,或者通过在熔融状态下直接混合这些材料以使其有效地混合。

[0050] 在本步骤中,用无规共聚物插入和/或剥落层状无机材料。所属领域的普通技术人员可通过调整参数很容易地控制插入和/或剥落度,所述参数包括各成分的浓度,组分,混合压力,在工艺中的温度分布(等温或升温类型),材料的添加顺序,应用的剪切力的强度和/或速率,以及混合过程中的持久性。

[0051] 在第二步骤中,将通过上述方法制备的纳米复合物分散到聚合物树脂中。该纳米复合物可在合适溶剂的存在下或无溶剂下通过挤出、搅拌和/或捏合分散,但本发明不限于此。

[0052] 在本发明的一个方案中,纳米复合物和/或聚合物共聚物可在颗粒状态或熔融状态下混合。此外,纳米复合物也可在如双螺杆挤出机的混合设备中与熔融状态的聚合物树脂混合,然后将混合物挤出并固化。

[0053] 【发明方式】

[0054] 以下,将参考下述实施例更加详细地描述本发明,但本发明的范围并不限于以下实施例。

[0055] 制备实施例 1 :无规共聚物的制备

[0056] 通过文献(例如, Alberda van Ekenstein et al., Macromolecules 2000, 33, 3752)中公开的通常的自由基聚合,使用苯乙烯作为疏水性单体,并使用 2- 乙烯基吡啶作为亲水性单体制备分别制备含有 25wt% 和 56wt% 的 2- 乙烯基吡啶的无规共聚物(以下将分别称为“聚(S-ran-2VP)-25”和“聚(S-ran-2VP)-56”)。具体而言,在真空中蒸馏并纯化的苯乙烯(AldrichChemical)和 2- 乙烯基吡啶(Aldrich Chemical)用作单体,且由丙酮重结晶的 2,2- 偶氮二(异丁腈)(AIBN),用作聚合引发剂。将 75 毫升干甲苯(溶剂)添加到每个烧瓶中以溶解 15.7mL(或 9.2mL)的纯化的苯乙烯和 5.3mL(或 11.8mL)的纯化的 2- 乙烯基吡啶。随后,从每个烧瓶中去除气体,将烧瓶加热到 60°C,然后相对于 100 重量份的单体,将 0.25 重量份(0.04785gm)溶于甲苯中的 AIBN 加入到每个烧瓶中。反应维持约 16 小时,达到约 10% 的转换。加入对苯二酚以终止聚合,将制备的共聚物在己烷中沉淀,过滤,然后在 40°C 下真空干燥。分析合成的共聚物的性质,并在表 1 中列出。

[0057] 【表 1】

[0058]

	2-VP 的含量 (wt%)	Mw ¹	Mn	T _g (°C)
聚(S-ran-2VP)-25	25	5.53 × 10 ⁴	4.02 × 10 ⁴	93
聚(S-ran-2VP)-56	56	6.31 × 10 ⁴	5.40 × 10 ⁴	93

¹: 使用凝胶渗透色谱根据聚苯乙烯测量

[0059] 制备实施例 2 :无规共聚物的制备

[0060] 通过使用苯乙烯作为疏水性单体、2- 乙烯基吡啶作为亲水性单体以及甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 作为含有官能团的单体,通过通常的聚合反应制备含有 22 ~ 25wt% 的 2- 乙烯基吡啶和 4 ~ 12wt% 的甲基丙烯酸缩水甘油酯的无规共聚物。具体而言,在真空中蒸馏并纯化的苯乙烯 (Aldrich Chemical)、2- 乙烯基吡啶 (Aldrich Chemical) 和甲基丙烯酸缩水甘油酯用作单体,且由丙酮重结晶的 2,2- 偶氮二 (异丁腈) (AIBN),用作聚合引发剂。将 75 毫升干甲苯 (溶剂) 添加到每个烧瓶中以溶解纯化的苯乙烯、2- 乙烯基吡啶和甲基丙烯酸缩水甘油酯。随后,从每个烧瓶中去除气体,将烧瓶加热到 60°C,然后相对于 100 重量份的单体,将 0.25 重量份 (0.04785gm) 溶于甲苯中的 AIBN 加入到每个烧瓶中。反应维持约 24 小时,达到约 30 ~ 40% 的转换。加入对苯二酚以终止聚合,将制备的共聚物在己烷中沉淀,过滤,然后在 40°C 下真空干燥。分析合成的共聚物的性质,并在表 2 中列出。

[0061] 【表 2】

[0062]

	2-VP 的含 量(wt%)	GMA 的 含 量 (wt%)	Mw ¹	PDI
聚(S-ran-2VP)-24-GMA-4	24	4	5.28 × 10 ⁴	2.67
聚(S-ran-2VP)-23-GMA-8	23	8	4.80 × 10 ⁴	2.42
聚(S-ran-2VP)-22-GMA-12	22	12	4.47 × 10 ⁴	2.32

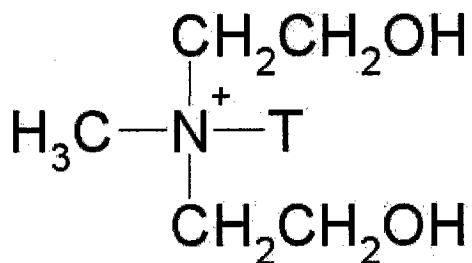
¹: 使用凝胶渗透色谱根据聚苯乙烯测量

[0063] 实施例 1 和 2

[0064] 纳米复合物使用天然粘土 (蒙脱石 MMT ; 南方粘土产品公司) 和有机粘土 (Cloisite 30B ; 南方粘土产品公司) 制备。在有机粘土表面的表面活性剂 (MT2EtOH) 的化学结构由化学式 1 表示 :

[0065] [化学式 1]

[0066]



[0067] 在化学式 1 中, N^+ 离子为季铵盐, T 为由 65% 的 C18、30% 的 C16 和 5% 的 C14 组成的动物油脂。

[0068] 在有机粘土 (Cloisite 30B) 表面的表面活性剂的含量为 26wt% (90meq/100g), 且在天然粘土 (蒙脱石 MMT) 中 Na^+ 被 100% 交换。使用粘土和在制备实施例 1 中制备的无规共聚物 (聚 (S-ran-2VP)-25 (实施例 1), 聚 (S-ran-2VP)-56 (实施例 2)), 通过溶液混合法制备纳米复合物。具体而言, 将每个无规共聚物溶解在 THF 和水 (90 : 10v : v) 的混合溶液中, 然后在快速搅拌的同时将粘土缓慢加入到溶液中。此步骤在室温下进行 30 分钟, 然后以恒定速度搅拌溶液, 从而使溶剂从混合物中缓慢蒸发, 持续 2 天。随后, 将纳米复合物在高于溶剂熔点的温度下在真空烘箱中完全干燥, 然后在高于共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 约 20°C 的温度下再次干燥, 直到检测不到重量变化为止。

[0069] 实施例 3 ~ 5

[0070] 使用与在实施例 1 和 2 中所用的相同的层状无机材料, 和在制备实施例 2 中制备的无规共聚物 (聚 (S-ran-2VP)-24-GMA-4 (实施例 3)、聚 (S-ran-2VP)-23-GMA-8 (实施例 4)、聚 (S-ran-2VP)-22-GMA-12 (实施例 5)) 制备纳米复合物。

[0071] 用粘土和制备实施例 1 中制备的无规共聚物, 通过溶液混合法制备纳米复合物。具体而言, 将每个无规共聚物溶解在 THF 和水 (90 : 10 v : v) 的混合溶液中, 然后在快速搅拌的同时将粘土缓慢加入到溶液中。此步骤在室温下进行 30 分钟, 然后以恒定速度搅拌溶液, 从而使溶剂从混合物中缓慢蒸发, 持续 2 天。随后, 将纳米复合物在高于溶剂熔点的温度下在真空烘箱中完全干燥, 然后在温度约为共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 以上 20°C 的温度下再次干燥, 直到检测不到重量变化为止。

[0072] 测试实施例 1 : 纳米复合物的透射电子显微镜 (TEM) 分析

[0073] 将实施例 1 ~ 3 中制备的纳米复合物用碘蒸汽染色, 以在室温下得到 TEM 图像。具体而言, 通过低温超切片法在室温下在 Reichert Ultracut S 低温切片系统上使用钻石刀对纳米复合物试样进行超切片 (50~70nm)。使用在 120kV 下操作的透射电子显微镜 (JEM1200EX II, JEOL) 记录 TEM 图像。

[0074] 图 1 显示了实施例 1 和 2 中的纳米复合物的 TEM 图像, 且图 2 显示了实施例 3 中的纳米复合物的 TEM 图像。参考图 1 可以看出, 聚 (S-ran-2VP)/Cloisite 30B 纳米复合物显示出优异的分散性能 (高剥落度), 尤其是, 分散性能随着 2- 乙烯基吡啶含量的增加而显著提高。随着亲水性单体含量增加的剥落度的增加与基于嵌段共聚物的由常规纳米复合物得到的结果相反。可以得出结论, 此结果基于以下几个原因。(1) 在无规共聚物中, 无规分布在聚合物链上的吡啶环与在嵌段共聚物中的情况 (其中, 吡啶环规则的位于 P2VP 嵌段的链上) 相比, 其分子内相互作用 (自缔合的形成) 的机会减少了。(2) 由于无规共聚物中 2- 乙烯基吡啶含量的增加, 在聚合物链上的更多吡啶环能够与在有机粘土 (Cloisite

30B) 上的表面活性剂中的带正电荷的 N^+ 离子相互作用, 从而出现加强的离子偶极作用, 并因此提高了有机粘土团聚体的剥落程度。

[0075] 测试实施例 2 : 纳米复合物的 X 射线衍射 (XRD) 分析

[0076] 使用 Rigaku X 射线发生器在 40kV 及 40mA 下操作, 得到了 XRD 图谱以确定在实施例中制备的各个纳米复合物的 (001) 面 (d_{001}) 的平均层间距。波长 (λ) 为 0.1542nm 的 X- 射线束以石墨晶体单色化为 $Cu\ K_{\alpha}$ 。所用的 X 射线强度的 2θ 扫描范围为 $1.5\text{--}10^\circ$ 。

[0077] 图 3 显示了基于实施例 1 和 2 的纳米复合物的 XRD 图谱。图 3 显示了无特征图像。因此, 我们得出结论, 图 3 中给出的 XRD 图谱与实施例 1 和 2 中的相同的纳米复合物的 TEM 图像是一致的。

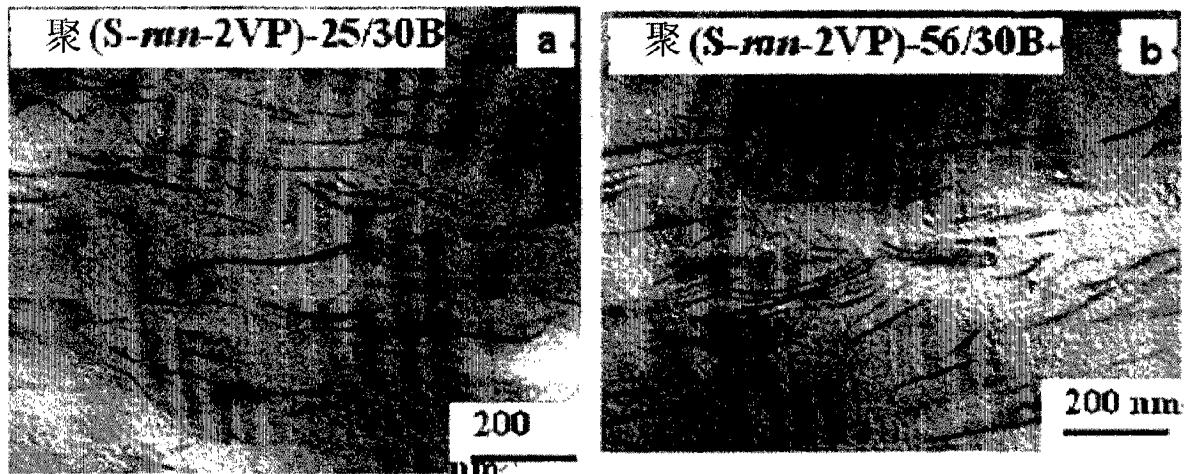


图 1



图 2

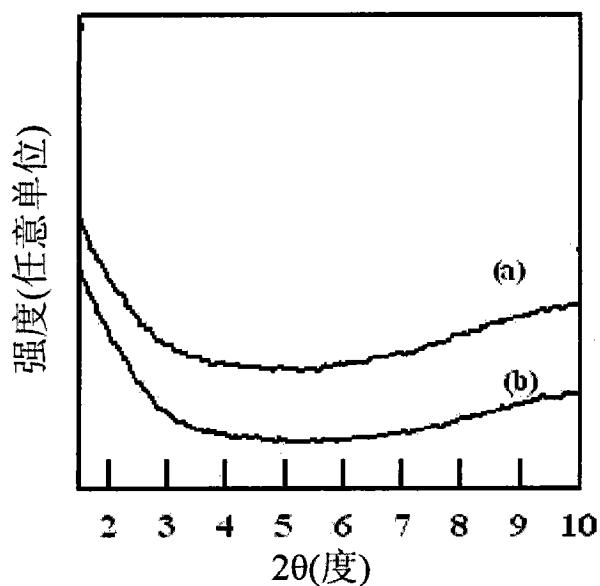


图 3