



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101080445 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号	200580042923.2	<i>C08J 3/22</i> (2006.01)
(22) 申请日	2005.10.25	<i>C08J 5/04</i> (2006.01)
(30) 优先权数据		<i>C08J 5/10</i> (2006.01)
	11/011,538 2004.12.14 US	<i>C08J 5/00</i> (2006.01)
		<i>C08J 5/18</i> (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		<i>C08J 7/00</i> (2006.01)
	2007.06.14	<i>C08J 9/00</i> (2006.01)
(86) PCT申请的申请数据		(56) 对比文件
	PCT/US2005/038586 2005.10.25	US 2004162379 A1, 2004.08.19, 全文.
(87) PCT申请的公布数据		CN 1587308 A, 2005.03.02, 全文.
	W02006/065357 EN 2006.06.22	US 2003004250 A1, 2003.01.02, 全文.
(73) 专利权人	3M 创新有限公司	审查员 田野
	地址 美国明尼苏达州	
(72) 发明人	瑞安·E·马克思 詹姆士·M·纳尔逊 杰弗里·J·切尔诺豪斯	
(74) 专利代理机构	北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112	
	代理人 丁业平 张天舒	
(51) Int. Cl.		
	<i>C08K 3/00</i> (2006.01)	
	<i>C08K 3/34</i> (2006.01)	
	<i>C08K 9/04</i> (2006.01)	
	<i>C08K 9/08</i> (2006.01)	

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

纳米级复合材料的制备方法

(57) 摘要

将可脱保护的聚合物、活化剂和层状硅酸盐混合,并使所述的可脱保护的聚合物至少部分地脱保护,从而形成复合材料。该复合材料与聚合物树脂混合,从而形成纳米级复合材料。

1. 一种复合材料的制备方法,该方法包括:

将包含可脱保护的聚合物、活化剂和层状硅酸盐的组分混合,其中所述可脱保护的聚合物具有主链和多个与该主链相连的受保护的极性侧基,所述活化剂能够增加受保护的极性基团发生脱保护反应的速率;并且

使至少一个受保护的极性基团脱保护进而形成具有与 N 原子、O 原子或 S 原子共价键合的氢原子的极性基团或其盐,从而提供脱保护的聚合物;并且

形成复合材料,其中所述层状硅酸盐至少部分地经所述脱保护的聚合物插层,或所述层状硅酸盐至少部分地剥离,或以上两种情况均存在,

其中,经插层的层状硅酸盐和经剥离的层状硅酸盐的总量占所述复合材料的至少 30 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的层状硅酸盐具有第一层间距 d,并且所述的至少部分地经所述脱保护的聚合物插层的层状硅酸盐具有第二层间距 d,该第二层间距 d 大于所述的第一层间距 d。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的脱保护的聚合物还反应生成衍生物。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的脱保护的聚合物还反应生成酸酐。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的脱保护的聚合物不具有与杂原子共价键合的氢原子。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的活化剂包括路易斯酸或路易斯碱。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的活化剂包括布朗斯台德酸。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的活化剂包括布朗斯台德碱。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的具有与 N 原子、O 原子或 S 原子共价键合的氢原子的极性基团包含下列基团中的至少一种:羟基、氨基或羧基。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的使所述受保护的极性基团脱保护的过程产生气体。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的受保护的极性基团包括:受保护的羧基、受保护的巯基、受保护的硫代羧基、受保护的磺酰基、受保护的亚磺酰基、受保护的羟基、受保护的氨基、受保护的酰氨基或它们的组合。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的受保护的极性基团包括下列基团中的至少一种:叔丁氧基羰基氧基、叔丁基氨基甲酰基和三烷基甲硅烷氧基。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的可脱保护的聚合物优选通过使单体聚合来制备,所述单体包含: α -烯烃、乙烯酯、乙烯基醚、脂肪族 1,3-二烯、苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯腈、四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、环硅氧烷、环氧化物、[n]-金属茂番或它们的组合。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述层状硅酸盐包括:蒙脱土、绿脱石、膨润土、贝得石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、氟锂蒙脱石、富镁蒙脱石、铬岭石、麦羟硅钠石、水羟硅钠石、埃洛石和水滑石、合成的层状硅酸盐、有机粘土或它们的组合。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中大于 90 重量%的所述的层状硅酸盐被剥离。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的复合材料含有占该复合材料总重量的小于或等于 1 重量%的溶剂。

17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的形成复合材料的过程包括素炼所述的层状硅酸盐和所述的至少部分地脱保护的聚合物。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中经插层的层状硅酸盐的总量占所述复合材料的至少 30 重量%。

19. 根据权利要求 1 所述的方法,其中经插层的硅酸盐和经剥离的硅酸盐薄片的总量占所述复合材料的至少 60 重量%。

20. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述方法以连续方式实施。

21. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的层状硅酸盐含有有机粘土。

22. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法还包括将所述的复合材料与聚合物树脂混合,以提供纳米级复合材料。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述的聚合物树脂包括热塑性树脂。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中所述的热塑性树脂包括:聚烯烃、聚氨酯、聚酰胺、含氟聚合物、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚砜、聚内酯、聚缩醛、丙烯腈类共聚物、聚苯醚、聚苯硫醚、聚苯乙烯、芳族聚酮或它们的组合。

25. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述聚合物树脂包括热固性树脂。

26. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述的聚合物树脂与所述的经剥离的硅酸盐薄片的重量比为 20 到 200,其中该范围包括两个端值。

27. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述的纳米级复合材料所包含的所述经剥离的硅酸盐薄片占该纳米级复合材料总重量的 1 重量%到 5 重量%,其中该范围包括两个端值。

28. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法还包括使单体聚合,进而提供可脱保护的聚合物,所述单体包括至少一种具有受保护的基团的单体。

纳米级复合材料的制备方法

背景技术

[0001] 用不溶性材料（例如，纤维或颗粒状材料）增强的聚合物材料通常被称为“聚合物复合材料”或简称为“复合材料”。近年来，一种被称为“纳米级复合材料”的复合材料已得到广泛的应用。根据定义，纳米级复合材料包含具有一个或多个纳米级维度的增强材料。一类纳米级复合材料具有剥离的层状硅酸盐作为增强材料，其中该硅酸盐的层状结构破裂并且一片一片单独的硅酸盐薄片分散在整个聚合物树脂中。

[0002] 层状硅酸盐通常由堆叠的硅酸盐薄片组成。该硅酸盐薄片的厚度通常为大约一纳米的级别，并且其纵横比通常为至少大约 100。这些薄片之间的空间称作层间域（gallery space）。在适当条件下，该层间域可以被诸如聚合物之类的材料填充。该材料会使所述的层状硅酸盐溶胀，从而以被称为“插层”的方法增大硅酸盐薄片之间的距离。如果层状硅酸盐溶胀得过大以致于多个硅酸盐薄片中的至少一些不再构成叠堆，则这些单独的硅酸盐薄片被说成是“剥离的”薄片。

[0003] 使聚合物插入和 / 或剥离特定的层状硅酸盐的程度通常取决于聚合物与该层状硅酸盐的相容性。例如，具有与层状硅酸盐相容的基团的聚合物可以插入和 / 或剥离层状硅酸盐。另一方面，一些诸如非极性聚合物（例如，聚乙烯、聚丙烯）之类的聚合物由于不具有与层状硅酸盐的相容性而不易于插入或剥离层状硅酸盐。

[0004] 发明概述

[0005] 在一个方面中，本发明提供一种复合材料的制备方法，该方法包括：

[0006] 将包含可脱保护的聚合物、活化剂和层状硅酸盐的组分混合，其中所述的可脱保护的聚合物具有主链和多个与该主链相连的受保护的极性侧基；并且

[0007] 使至少一个受保护的极性基团脱保护以形成具有与 N 原子、O 原子或 S 原子共价键合的氢原子的极性基团或其盐，从而提供脱保护的聚合物；并且

[0008] 形成复合材料，其中所述的层状硅酸盐至少部分地经所述的脱保护的聚合物插层，或所述的层状硅酸盐至少部分地剥离，或以上两种情况均存在。

[0009] 在一些实施方案中，所述方法还包括使单体聚合，从而提供可脱保护的聚合物，所述单体包括至少一种具有受保护的基团的单体。

[0010] 在一些实施方案中，所述方法还包括将所述的复合材料与聚合物树脂混合，以便提供纳米级复合材料。

[0011] 本发明的方法用于（例如）制备与层状硅酸盐充分相容的聚合物，该聚合物可以插入和 / 或剥离层状硅酸盐。该方法尤其用于由诸如聚（ α -烯烃）聚合物之类的聚合物形成纳米级复合材料，其中所述的聚合物是在具有与 N 原子、O 原子或 S 原子共价键合的氢原子的极性基团的存在会介入聚合的条件下通过阴离子聚合而制备的。

[0012] 如本文所用：

[0013] 对基团使用的术语“可脱保护的”与“受保护的”为同义；

[0014] 术语“脱保护的聚合物”是指至少部分地脱保护从而产生具有与 N 原子、O 原子或 S 原子共价键合的氢原子的至少一个极性基团的聚合物；

[0015] 术语“(甲基)丙烯酰基”包括丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基;和对聚合物使用的术语“侧基”包括端基。

[0016] 发明详述

[0017] 有用的层状硅酸盐包括(例如):天然的层状硅酸盐、合成的层状硅酸盐、有机改性的层状硅酸盐(例如,有机粘土)和它们的组合。

[0018] 天然的层状硅酸盐的实例包括绿土和绿土粘土,如蒙脱土、绿脱石、膨润土、贝得石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、氟锂蒙脱石、富镁蒙脱石、铬岭石、麦羟硅钠石、水羟硅钠石、埃洛石、水滑石和它们的组合。

[0019] 合成的层状硅酸盐的实例包括:如美国专利 No. 3, 252, 757 (Granquist)、3, 666, 407 (Orlemann)、3, 671, 190 (Neumann)、3, 844, 978 (Hickson)、3, 844, 979 (Hickson)、3, 852, 405 (Granquist) 和 3, 855, 147 (Granquist) 所公开的通过水热法制备的那些。许多合成的层状硅酸盐是市售可得的;例如,由位于美国德克萨斯州 Gonzales 市的 Southern Clay Products 公司出售的商品名为“LAPONITE”的产品。其实例包括“LAPONITE B”(合成的层状氟硅酸盐)、“LAPONITE D”(合成的层状硅酸镁)和“LAPONITE RD”(合成的层状硅酸盐)。

[0020] 有机粘土通常是通过将粘土与一种或多种合适的插层剂相互作用而制成的绿土或绿土粘土。这些插层剂通常是有机化合物,它们是中性的或离子型的。中性的有机插层剂的实例包括: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、硝基化合物等。中性有机插层剂可以是单体、低聚物或聚合物,并且其可以通过氢键插入粘土的层中但没有完全代替原始的电荷平衡离子。合适的离子型插层剂通常是阳离子表面活性剂,例如鎘类化合物,如芳族或脂族胺衍生的铵(伯铵、仲铵、叔铵和季铵)、芳族或脂族膦衍生的磷鎘和芳族或脂族硫化物衍生的鎘。鎘类化合物包括(例如)具有至少一个与季氮原子键接的长链脂烃基(例如,十八烷基、肉豆蔻基或油烯基)的季铵离子。涉及有机粘土及其制备方法的更多细节可以参见,例如,美国专利 No. 4, 469, 639 (Thompson 等人)、6, 036, 765 (Farrow 等人)和 6, 521, 678B1 (Chaiko)。

[0021] 各种有机粘土可以从商业渠道获得。例如,Southern Clay Products 公司提供商品名为“CLOISITE”(衍生自层状硅酸镁铝)和“CLAYTONE”(衍生自天然的钠膨润土)的各种有机粘土,包括“CLAYTONE HY”、“CLAYTONE AF”、“CLOISITE 6A”(改性剂浓度为 140 毫当量/100g)、“CLOISITE 15A”(改性剂浓度为 125 毫当量/100g)和“CLOISITE 20A”(改性剂浓度为 95 毫当量/100g)。有机粘土也可以购自位于美国伊利诺伊州 Arlington Heights 市的 Nanocor 公司,商品名为“NANOMER”。

[0022] 通常,层状硅酸盐具有可以通过众所周知的技术(例如 X 射线衍射 (XRD) 和/或透射电子显微术 (TEM)) 来测定的层间距 d 。根据本发明,层间距 d 通常随着脱保护的聚合物在各个硅酸盐层之间插入而增大,直到这些层变得相互分隔得很开以致它们被认为是剥离的并且通过 XRD 或 TEM 观察不到层间距 d 为止。

[0023] 可脱保护的聚合物具有主链和与该主链共价键合的受保护的极性侧基。脱保护后,受保护的极性基团形成具有与 N 原子、O 原子或 S 原子键合的氢原子的极性基团。例如,叔丁酯可以在酸催化剂的存在下脱保护从而形成相应的羧酸和异丁烯。具有与 N 原子、O 原子或 S 原子共价键合的氢原子的极性基团的实例包括:—SH、—OH、—CO₂H、—NHOR、—NROH、N

HNHR、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_2\text{H}$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}$ 和 $-\text{SO}_2\text{NHR}$, 其中 R 代表 H 或可任选地被取代的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。当然, 许多具有与 N 原子、O 原子或 S 原子共价键合的氢原子的其它极性基团也是可用的。这些极性基团的盐 (例如, 碱金属盐、碱土金属盐) 可以通过 (例如) 与合适的碱发生反应而容易地获得。

[0024] 受保护的极性基团可包括 (例如): 可脱保护的羧基、可脱保护的巯基、可脱保护的硫代羧基、可脱保护的磺酰基、可脱保护的亚磺酰基、可脱保护的羟基、可脱保护的氨基、可脱保护的酰氨基或它们的组合。

[0025] 可脱保护的聚合物可以通过任何合适的方法 (例如通过保护相应聚合物的极性基团) 制备。通常, 具有一个或多个与 N 原子、O 原子或 S 原子键合的氢原子的极性基团可通过与可与极性基团反应 (即, 保护极性基团) 的合适试剂反应而转化为可脱保护的形式 (即, 受到保护), 并将其转化为不具有与 N 原子、O 原子或 S 原子键合的氢原子的极性基团或其盐的形式。随后进行的脱保护使最初的极性基团再生。保护具有一个或多个与 N 原子、O 原子或 S 原子键合的氢原子的极性基团的方法和使这些相应的受保护的极性基团脱保护的方法是公知的, 并在 (例如) 由 P. J. Kocienski 所著的 “Protecting Groups”, 3rd ed., Stuttgart: Thieme, c2004 和 T. W. Greene 和 P. G. M. Wuts 所著的 “Protective groups in Organic Synthesis” 2nd ed., New York: Wiley-Interscience, c1991 中有所描述。

[0026] 具有受保护的羟基的化合物的实例包括: 醚, 如叔丁基醚、苄基醚、对甲氧基苄基醚、3,4-二甲氧基苄基醚、三苯甲基醚、烯丙基醚、苄基醚、烷氧基甲醚、甲氧基甲醚、2-甲氧基乙氧基甲醚、苄氧基甲醚、对甲氧基苄氧基甲醚、硅醚 (例如, 三甲基硅醚、三乙基硅醚、叔丁基二甲基硅醚、叔丁基二苯基硅醚、三异丙基硅醚、二乙基异丙基硅醚、2,3-二甲基-2-丁基二甲基硅醚 (thexyldimethylsilyl ether)、三苯基硅醚、二叔丁基甲基硅醚和 2-(三甲基甲硅烷基)乙氧基甲醚)、四氢吡喃醚和甲基硫代甲醚; 酯, 如乙酸酯、苯甲酸酯、新戊酸酯、甲氧基乙酸酯、氯乙酸酯和乙酰丙酸酯; 以及碳酸酯, 如碳酸苄酯、碳酸对硝基苄酯、碳酸叔丁酯、碳酸 2,2,2-三氯乙酯、碳酸 2-(三甲基甲硅烷基)乙酯和碳酸烯丙酯。可用的羟基保护基团包含 (例如): 叔丁氧基羰基氧基、叔丁基氨基甲酰基和三烷基甲硅烷氧基。大多情况下, 叔丁基衍生物 (例如, 叔丁酯、碳酸叔丁酯) 是特别有用的, 这是因为它们产生通常易于除去的气体副产物 (异丁烯)。

[0027] 具有受保护的二醇基的化合物的实例包括: 0,0-缩醛, 如亚异丙基缩醛、亚环戊基缩醛、亚环己基缩醛、芳基亚甲基缩醛、亚甲基缩醛和二苯基亚甲基缩醛; 1,2-二缩醛, 如环己烷-1,2-二缩醛和丁烷-2,3-二缩醛; 和亚甲硅基衍生物, 如 1,1,3,3-四异丙基二亚甲硅烷氧基 (1,1,3,3-tetraisopropylidisiloxanylidene) 衍生物。

[0028] 具有受保护的硫醇基的化合物的实例包括: 硫醚, 如叔丁基硫醚、苄基硫醚和取代的苄基硫醚 (例如三苯甲基硫醚); 2-(三甲基甲硅烷基)乙基硫醚; 2-氰乙基硫醚; 9-芴甲基硫醚和硫代碳酸酯衍生物。

[0029] 具有受保护的羧基的化合物的实例包括: 酸酐, 如 C_2 - C_5 链烷酸酐衍生物; 酯, 如甲酯、叔丁酯、苄酯、烯丙酯、苯乙酮酯、烷氧基烷醇酯、酯、2,2,2-三氯乙酯、2-(三甲基甲硅烷基)乙酯、2-对苯磺酰基乙酯、三烷基甲硅烷醇酯; 以及 2-取代-1,3-噁唑啉。

[0030] 具有受保护的磷酸基的化合物的实例包括: 烷醇酯, 如甲酯、异丙酯和叔丁酯; 苄酯; 烯丙酯; 对羟基苯乙酮酯; 2-氰乙酯; 9-芴甲酯; 2-(三甲基甲硅烷基)乙酯; 2-(甲基

磺酰基)乙酯;以及 2,2,2-三氯乙酯。

[0031] 具有受保护的氨基的化合物的实例包括:酰亚胺和酰胺,如邻苯二甲酰亚胺、四氯邻苯二甲酰亚胺、二硫代琥珀酰亚胺和三氟乙酰胺;氨基甲酸酯,如氨基甲酸甲酯、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸叔丁酯、氨基甲酸苄酯、氨基甲酸烯丙酯、氨基甲酸 9-芴甲酯、氨基甲酸 2-(三甲基甲硅烷基)乙酯和氨基甲酸 2,2,2-三氯乙酯;磺酰基衍生物,如芳基磺酰胺(例如,对甲苯磺酰胺);N-亚磺酰基衍生物;N, O-缩醛,如甲氧基甲基胺;三嗪酮(triazinane),如 1,3-二甲基-1,3,5-三嗪-2-酮;N-甲硅烷基衍生物,如 N-三甲基甲硅烷基胺衍生物、2,2,5,5-四甲基-1-氮杂-2,5-二硅环戊烷衍生物;和亚胺衍生物和烯胺衍生物,如 N-二(甲基硫代)亚甲基亚胺和 N-二苯基亚甲基胺。

[0032] 更通常的是,可脱保护的聚合物可通过使一种或多种可聚合的单体聚合而制备,其中所述单体中的至少一种具有受保护的极性基团。制备具有一个或多个受保护基团(如上述的那些)的可聚合单体的易理解的合成方法有很多。例如,可将具有一个或多个受保护基团的部分键接到可聚合部分上。这种方法对其中极性基团与可聚合部分不相容的单体是特别有用的。在另一个示例性方法中,可以直接保护具有极性基团的单体中(例如,(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯)的极性基团。

[0033] 具有至少一个受保护的极性基团的自由基聚合型单体的实例包括:具有受保护的羧基的自由基聚合型单体,如(甲基)丙烯酸的叔丁酯或(甲基)丙烯酸的三烷基甲硅烷醇酯和(甲基)丙烯酸的四氢吡喃酯;具有受保护的羟基的自由基聚合型单体,如三氟乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸羟烷醇酯的甲硅烷醚、叔烷基醚、叔丁基碳酸酯、和叔丁基醚或烷氧基烷基醚;具有受保护的氨基的自由基聚合型单体,如(甲基)丙烯酸叔丁基氨基甲酰基丙酯和氨基甲酸 N-乙烯基-叔丁酯;具有受保护的酰氨基的自由基聚合型单体,如 N,N-二(三甲基甲硅烷基)(甲基)丙烯酰胺、N-烷基-N-三甲基甲硅烷基(甲基)丙烯酰胺及相关化合物;和具有受保护的巯基的自由基聚合型单体,如包括由(甲基)丙烯酸巯基烷醇酯衍生的甲硅烷基硫醚、叔烷基硫醚、和烷氧基烷基硫醚。

[0034] 具有至少一个受保护的极性基团的阴离子聚合型单体的实例包括:具有受保护的羧基的阴离子聚合型单体,如(甲基)丙烯酸的叔丁酯、(甲基)丙烯酸的三烷基甲硅烷醇酯和(甲基)丙烯酸的四氢吡喃酯;具有受保护的羟基的阴离子聚合型单体,如(甲基)丙烯酸羟基烷醇酯的甲硅烷醚、(甲基)丙烯酸羟基烷醇酯的叔烷基醚、和(甲基)丙烯酸羟基烷醇酯的烷氧基烷基醚;具有受保护的氨基的阴离子聚合型单体,如(甲基)丙烯酸叔丁基氨基甲酰基烷醇酯和氨基甲酸 N-乙烯基-叔丁酯;具有受保护的酰氨基的阴离子聚合型单体,如 N,N-二(三烷基甲硅烷基)(甲基)丙烯酰胺、N-烷基-N-三烷基甲硅烷基(甲基)丙烯酰胺及相关化合物;和具有受保护的巯基的阴离子聚合型单体,如(甲基)丙烯酸巯基烷醇酯的甲硅烷基硫醚、(甲基)丙烯酸巯基烷醇酯的叔烷基硫醚、和(甲基)丙烯酸巯基烷醇酯的烷氧基烷基硫醚。

[0035] 具有至少一个受保护的极性基团的阳离子聚合型单体的实例包括:具有受保护的羟基的阳离子聚合型单体,如叔丁基乙烯醚、三烷基甲硅烷基乙烯醚和四氢吡喃基乙烯醚;乙烯酯(例如,苯甲酸乙烯酯);碳酸亚乙烯酯;和碳酸烷醇酯乙烯酯。具有受保护的巯基的阳离子聚合型单体的实例包括:叔丁基乙烯基硫醚、三烷基甲硅烷基乙烯基硫醚和四氢吡喃基乙烯基硫醚;乙烯基硫酯(例如,乙烯基硫代苯甲酸酯);和硫代碳酸烷醇酯乙烯酯。

[0036] 虽然通常可通过使含有一种或多种可脱保护的单体聚合来制备可脱保护的聚合物,但是也可以通过保护聚合物上的侧基(例如,具有一个或多个其氢原子与 N 原子、S 原子或 O 原子键合的侧基的聚合物或其盐)来制备可脱保护的聚合物。

[0037] 受保护的单体可以均聚或与一种或多种其它单体(包括其它受保护的单体)共聚。此类其它单体的实例包括: α -烯烃(例如,乙烯、丙烯)、乙烯酯、乙烯基醚、脂肪族 1,3-二烯、苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酸酯单体(例如,(甲基)丙烯酸 C1-C8 烷醇酯)、丙烯腈、四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯(vinylidene difluoride)、环硅氧烷、环氧化物、[n]-金属茂番([n]-metallocenophanes)和它们的组合。

[0038] 合适的聚合方法包括(例如):阳离子聚合法、阴离子聚合法、自由基聚合法、易位聚合法、缩合聚合法、及它们的组合。在许多此类的聚合技术中,加入具有氨基、羟基或巯基的单体可引起不利的副反应,例如,迈克尔加成反应、链转移反应和/或终止反应。例如,在阴离子聚合的情况下,很难或不可能使具有与 N 原子、O 原子或 S 原子键合的一个或多个氢原子的单体聚合或共聚,这是因为聚合常常由于氢原子被引发剂和/或增长的聚合物夺取而终止。

[0039] 制备可脱保护的聚合物的其它方法和设备在(例如)美国专利申请公开 No. 2004/0024130 A1(Nelson 等)中有所描述。例如,可用在以下仪器内实施的方法合成可脱保护的聚合物,所述仪器为:间歇式反应器或半间歇式反应器;连续搅拌釜式反应器;管式反应器;带搅拌的管式反应器;塞流式反应器;温控型带搅拌的管式反应器,如(例如)美国专利申请公开 No. 2004/0024130 A1(Cernohous 等)和 2003/0035756 A1(Nelson 等)所述;静态混合器;连续循环式反应器;挤出机;包覆挤出机,如(例如)美国专利 No. 5,814,278(Maistrovich 等)所述;和袋式反应器,如 PCT 公开 W0 96/07522(Hamer 等)和美国专利 No. 5,902,654(Davidson 等)所述。聚合可以在本体中、溶液中、悬浮液中、乳液中和/或离子流体或超临界流体中进行。制备可脱保护的聚合物体系的具体方法包括:原子转移自由基聚合、可逆加成-分裂链段转移聚合和硝酰基或硝基氧化物(稳定的自由基或持久的自由基)中介的聚合。

[0040] 通常,可脱保护的聚合物应当是可熔融加工的,但这不是必需的。例如,如果可脱保护的聚合物可溶于溶剂中,那么可将这些组分混合在溶剂中。可脱保护的聚合物可以具有任何形式,只要该聚合物不共价交联而形成既不可熔融加工的也不可被溶剂溶解的三维聚合物网络结构即可,其中所述的形式例如:直链或支链均聚物、无规共聚物、递变或梯度共聚物、或嵌段共聚物(例如,二嵌段共聚物和三嵌段共聚物),该嵌段共聚物包括线型嵌段共聚物、梳型嵌段共聚物、梯型嵌段共聚物和星型嵌段共聚物。

[0041] 虽然可脱保护的聚合物可以不含有与杂原子(例如, N、S、O)共价键合的氢原子,但是,可脱保护的聚合物也可以含有与杂原子共价键合的氢原子。

[0042] 脱保护方法通常取决于所选择的具体的保护基团,并且脱保护方法可以包括(例如)酸或碱催化的脱保护和/或一个或多个受保护的极性基团的水解。此类方法通常涉及活化剂,例如,水和/或酸或碱催化剂、或氧化剂、或还原剂。无论活化剂的具体化学组成如何,其通常起到了增加受保护的极性基团发生脱保护的速率的作用。活化剂的性质可根据(例如)可脱保护的聚合物上的具体受保护的极性基团的变化而改变。热和/或光也可以与活化剂组合使用。受保护的极性基团脱保护后可进行随后的反应。例如,聚(甲基)

丙烯酸酯通过酸催化的脱酯反应或改性反应形成聚甲基丙烯酸,随后可以通过缩合反应形成聚甲基丙烯酸酐,或者通过脱保护反应而暴露的基团可以接着通过(例如)将其它部分接枝到该脱保护的极性基团上而生成衍生物。

[0043] 在一些实施方案中,活化剂可以是催化剂,例如包括布朗斯台德酸和布朗斯台德碱在内的路易斯酸或路易斯碱。本文中所用的术语“布朗斯台德酸”是指可以作为质子供体的任何分子或离子;“路易斯酸”是指可以作为电子对受体的任何分子或离子;“布朗斯台德碱”是指可以作为质子受体的任何分子或离子;“路易斯碱”是指可以作为电子对供体的任何分子或离子。

[0044] 路易斯酸的实例包括: H^+ 、任何带正电荷的金属离子(例如, Ti^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Na^+ 、 K^+)、 BH_3 、 BF_3 、 BCl_3 、 AlCl_3 和所有布朗斯台德酸。布朗斯台德酸的实例包括无机酸(例如,硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢溴酸和它们被部分中和的盐)、有机酸(例如,甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、甲苯磺酸、二氯乙酸、苯基膦酸、乙基次膦酸、甲磺酸、乙磺酸、2-丙磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸和对甲苯磺酸)以及它们的组合。

[0045] 在一些实施方案中,可以通过将合适的前体材料(例如)通过熔融挤出机上的玻璃端口暴露于光化辐射,从而原位制备路易斯酸催化剂。此类前体材料的实例包括在(例如)美国专利 No. 4,318,766(Smith)、4,173,476(Smith等)和 4,378,277(Smith)中所述的鎏盐(例如,二芳基碘鎏盐或三芳基铊盐)。

[0046] 路易斯碱的实例包括: PF_3 、 PCl_3 、任何带负电荷的离子(例如, Br^- 、 Cl^- 、 F^- 或 SO_3^{2-})和所有布朗斯台德碱。布朗斯台德碱的实例包括: Br^- ; Cl^- ; F^- ; OH^- ; $\text{O}_2\text{CCO}_2^{2-}$; NH_3 ;有机伯胺、有机仲胺和有机叔胺(包括聚胺);苯氧化物和它们的组合。

[0047] 通常,活化剂应该与可脱保护的聚合物和层状硅酸盐均匀混合,以确保受保护的极性基团迅速和/或均匀地脱保护,但是这不是必需的。

[0048] 在将所述组分进行混合时,活化剂通常以有利于使可脱保护的聚合物中的至少一部分受保护的极性基团脱保护的有效量与层状硅酸盐和该可脱保护的聚合物混合。例如,如果所述组分在熔融挤出机中混合,那么通常选择活化剂的量,使得在这些组分在挤出机中的停留时间内可脱保护的聚合物达到所需的脱保护的度。

[0049] 通常,相对于每重量份的可脱保护的聚合物,将活化剂以 0.001 重量份到 10 重量份的量与层状硅酸盐和该可脱保护的聚合物混合,但是也可以使用较高的量或较少的量。更通常的是,相对于每重量份的可脱保护的聚合物,将活化剂以 0.01 重量份到 5 重量份的量与层状硅酸盐和该可脱保护的聚合物混合。

[0050] 在可脱保护的聚合物至少部分地脱保护并且层状硅酸盐被插层和/或剥离之前或之后,该可脱保护的聚合物、层状硅酸盐和活化剂可以与一种或多种其它聚合物(例如,包括其它可脱保护的聚合物)混合。因此,含有可脱保护的聚合物、经插层和/或剥离的层状硅酸盐和活化剂的混合物可以包含适于掺入单一聚合物中或多种聚合物材料中的母料。通常,该母料中的经插层和/或剥离的层状硅酸盐的含量相对较高。例如,经插层的硅酸盐和经剥离的硅酸盐薄片的总量占复合材料的至少 30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%或更多。可将该复合材料加入聚合物树脂中(即,与聚合物树脂混合),从而形成纳米级复合材料。

[0051] 可脱保护的聚合物、活化剂和层状硅酸盐可以按任何次序混合(包括一次全部混

合)。通常,可将各组分同时混合,但是在一些情况下,可能需要在添加各个组分之间间隔一段时间(例如,通过将可脱保护的聚合物与活化剂混合,使得它们在与层状硅酸盐和/或其它可任选的组分混合之前发生反应,以便生成脱保护的聚合物)。

[0052] 通常,将可脱保护的聚合物、层状硅酸盐和活化剂在高剪切速率的条件下(例如,在捏合机或挤出机中)混合,特别是在不存在溶剂的条件下尤其如此。可任选的是,将可脱保护的聚合物、层状硅酸盐和活化剂在与环境温度相比的较高或较低的温度(例如,30℃到160℃的温度)下混合。较高的温度通常会增加脱保护的速率,有利于混合,并且有助于除去挥发性组分,但是,较高的温度往往也增加聚合物组分的降解。

[0053] 在一些实施方案(例如,在溶剂与可脱保护的聚合物、层状硅酸盐和活化剂都存在的那些实施方案)中,需要在用于混合可脱保护的聚合物、层状硅酸盐和活化剂的任何混合设备上配备通风口。可将这些通风口保持在减压条件下,以有利于除去挥发性组分。例如,2004年9月27日提交的美国专利申请 No. 10/950,834(Nelson 等)中描述了一种此类方法。

[0054] 在除去可任选的溶剂之后,所得的复合材料包含占所述复合材料总重量的小于或等于5重量%的溶剂。例如,复合材料可以包含占该复合材料总重量的小于或等于4重量%、3重量%、2重量%、1重量%乃至小于0.1重量%的溶剂。

[0055] 根据脱保护的程度,脱保护的聚合物通常至少部分地插入层状硅酸盐和/或至少部分地使层状硅酸盐剥离。一般而言,脱保护的程度越大,在至少部分地脱保护的聚合物上具有N-H键、O-H键和/或S-H键的极性基团的数量就越多,这种情况往往会提高层状硅酸盐的插层和/或剥离的速率和/或程度。插层和/或剥离的速率和/或程度还可能受到诸如溶剂的存在与否、温度、剪切条件、组分(例如,可脱保护的聚合物、层状硅酸盐和/或活化剂)的化学性质和/或浓度、混合程度和混合的持续时间之类的变量的影响。

[0056] 因此,经插层和/或经剥离的层状硅酸盐的总量占复合材料的至少30重量%、40重量%、50重量%、或甚至60重量%、或更多。相似地,层状硅酸盐的至少30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、或甚至90重量%、或更多是经剥离的。

[0057] 对复合材料和聚合物树脂进行混合可以通过任何合适的技术来完成,但这通常取决于聚合物树脂的性质。此类技术包括(例如)挤出、搅拌和捏合,可任选地在溶剂存在条件下进行。

[0058] 根据本发明形成的复合材料可以在螺杆挤出机的机体内与流体聚合物树脂混合,于是它形成流体(例如,熔融)复合材料,该材料在从挤出机取出之后可以硬化(例如,通过冷却或固化)。通常,挤出机温度可以在100℃到180℃的范围内,但是也可以采用该范围以外的温度。

[0059] 虽然可将复合材料和聚合物树脂按步骤依次混合(如上述的那样),但是,可在单一步骤中进行聚合物树脂、层状硅酸盐、可脱保护的聚合物和活化剂的混合以及层状硅酸盐的剥离。可采用适用于将可脱保护的聚合物、活化剂和层状硅酸盐混合的方法(如本文所述的那些)进行此类单一步骤的操作。

[0060] 可以将任意量的复合材料(例如,母料)掺混到任意量的聚合物树脂中,这取决于(例如)所得纳米级复合材料的预期的物理性质。例如,聚合物树脂与剥离的层状硅酸盐薄片的重量比可以为20-200(包括端值)。

[0061] 在本发明的实际操作中,可以使用任何有机聚合物树脂。例如,有用的聚合物树脂可以是热塑性树脂、热固性树脂或它们的组合。通常,根据本发明的方法非常适合采用热塑性聚合物树脂。

[0062] 有用的热塑性聚合物树脂包括(例如):聚内酯,例如聚(新戊内酯)和聚(己内酯);聚氨酯,例如由二异氰酸酯(如1,5-萘二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基亚异丙基二异氰酸酯(4,4'-diphenylisopropylidene diisocyanate)、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯、联茴香胺二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯或4,4'-二异氰酸基二苯基甲烷)与线性长链二醇(如聚(己二酸丁二酯)、聚(己二酸乙二酯)、聚(己二酸1,4-丁二酯)、聚(丁二酸乙二酯)、聚(丁二酸2,3-丁二酯)、聚醚二醇等)反应而得到的那些;聚碳酸酯,如聚(甲烷双(4-苯基)碳酸酯)(poly(methanebis(4-phenyl) carbonate))、聚(1,1-醚双(4-苯基)碳酸酯)、聚(二苯基甲烷双(4-苯基)碳酸酯)、聚(1,1-环己烷双(4-苯基)碳酸酯)或聚(2,2-双(4-羟苯基)丙烷)碳酸酯;聚砜;聚醚醚酮;聚酰胺,如聚(4-氨基丁酸)、聚(己二酰己二胺)、聚(6-氨基己酸)、聚(己二酰间苯二甲胺)、聚(癸二酰对苯二甲胺)、聚(间苯二甲酰间苯二甲胺)和聚(对苯二甲酰对苯二甲胺);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(对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲酯)、聚(羟基苯甲酸乙二酯)、聚(对羟基苯甲酸酯)、聚(对苯二甲酸1,4-亚环己基二亚甲酯)(顺式)、聚(对苯二甲酸1,4-亚环己基二亚甲酯)(反式)、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯;聚(亚芳基醚),如聚(2,6-二甲基对苯醚)和聚(2,6-二苯基-1,1-苯醚);聚(亚芳基硫醚),如聚苯硫醚;聚醚酰亚胺;乙烯基聚合物和它们的共聚物,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;丙烯酸类聚合物,如聚(丙烯酸乙酯)、聚(丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸正丙酯)、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物;丙烯腈共聚物(例如,聚(丙烯腈-co-丁二烯-co-苯乙烯)和聚(苯乙烯-co-丙烯腈));苯乙烯类聚合物,如聚苯乙烯、聚(苯乙烯-co-马来酸酐)聚合物和它们的衍生物、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;聚烯烃,如聚乙烯、聚丁烯、聚丙烯、氯化低密度聚乙烯、聚(4-甲基-1-戊烯);离子聚合物;聚(环氧氯丙烷);聚砜,如2,2-双(4-羟苯基)丙烷的钠盐和4,4'-二氯二苯砜的反应产物;呋喃树脂,如聚(呋喃);纤维素酯塑料,如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和丙酸纤维素;蛋白质塑料;聚亚芳基醚,如聚苯醚;聚醚酰亚胺;聚偏二卤乙烯;聚碳酸酯;芳族聚酮;聚缩醛;聚磺酸酯;聚酯离子聚合物;和聚烯烃离子聚合物。也可以使用上述这些聚合物的共聚物和/或组合。

[0063] 有用的弹性聚合物树脂(即弹性体)包括热塑性和热固性弹性聚合物树脂,例如,聚丁二烯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物、磺化乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物、聚氯丁二烯、聚(2,3-二甲基丁二烯)、聚(丁二烯-co-戊二烯)、氯磺化聚乙烯、聚硫化物弹性体、有机硅弹性体、聚(丁二烯-co-腈)、氢化的腈-丁二烯共

聚物、丙烯酸类弹性体、乙烯-丙烯酸酯共聚物。

[0064] 有用的热塑性弹性聚合物树脂包括嵌段共聚物,其由包括玻璃态或结晶态嵌段(如聚苯乙烯、聚(乙烯基甲苯)、聚(叔丁基苯乙烯)和聚酯)和弹性嵌段(如聚丁二烯、聚异戊二烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、聚醚酯等)在内的嵌段构成,如由位于美国德克萨斯州 Houston 市的 Shell Chemical 公司以商品名“KRATON”售出的聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物。也可以使用上述这些弹性聚合物树脂的共聚物和/或混合物。

[0065] 有用的聚合物树脂还包括含氟聚合物,即至少部分地氟化的聚合物。有用的含氟聚合物包括(例如)可由包括以下物质在内的单体制备(例如,通过自由基聚合制备)的那些:三氟氯乙烯、2-氯五氟丙烯、3-氯五氟丙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、1-氢五氟丙烯、2-氢五氟丙烯、1,1-二氯氟乙烯、二氯二氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、全氟化乙烯基醚(例如,全氟(烷氧基乙烯基醚)(如 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$)或全氟(烷基乙烯基醚)(如全氟(甲基乙烯基醚)或全氟(丙基乙烯基醚)))、固化部位单体(例如含腈单体(例如, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_t\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ 或 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$,其中 $L=2-12$; $q=0-4$; $r=1-2$; $y=0-6$; $t=1-4$;和 $u=2-6$)、含溴单体(例如, $\text{Z-R}_f\text{-O}_x\text{-CF}=\text{CF}_2$,其中 Z 是 Br 或 I, R_f 是取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 氟代亚烷基,它们可以是全氟化的并且可以包含一个或多个醚氧原子,并且 x 是 0 或 1);或它们的组合,可任选的是它们与另外的非氟化单体(如乙烯或丙烯)形成的组合。此类含氟聚合物的具体实例包括:聚偏二氟乙烯;四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物;四氟乙烯、六氟丙烯、全氟丙基乙烯基醚和偏二氟乙烯的共聚物;四氟乙烯-六氟丙烯共聚物;四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(例如,四氟乙烯-全氟(丙基乙烯基醚));和它们的组合。

[0066] 有用的市售可得的热塑性含氟聚合物包括(例如):由位于美国明尼苏达州 Oakdale 市的 Dyneon LLC 公司以商品名“THV”(例如,“THV 220”、“THV 400G”、“THV 500G”、“THV 815”和“THV610X”)、“PVDF”、“PFA”、“HTE”、“ETFE”和“FEP”出售的那些;由位于美国宾夕法尼亚州 Philadelphia 市的 AtofinaChemicals 公司以商品名“KYNAR”(例如,“KYNAR 740”)出售的那些;由位于美国新泽西州 Thorofare 市的 Solvay Solexis 公司以商品名“HYLAR”(例如,“HYLAR 700”)和“HALAR ETFE”出售的那些。

[0067] 有用的热固性聚合物树脂包括(例如)环氧树脂、醇酸树脂、丙烯酸系树脂、单组分和双组分氨基甲酸乙酯树脂、三嗪 A 树脂、酚醛树脂、氨基树脂(aminoplast resin)和它们的组合。如果使用热固性树脂,则该聚合物树脂中还可以包含用于该树脂的合适的固化剂(例如,热固化剂和/或光固化剂)。

[0068] 可任选的是,该复合材料和/或纳米级复合材料还可以包含一种或多种添加剂,例如表面活性剂、耐火剂、填料、紫外线吸收剂、抗氧化剂、增粘性树脂、着色剂、香料或抗微生物剂。

[0069] 可以按间歇工艺或按连续方式实施本发明的方法。

[0070] 根据本发明制备的复合材料和纳米级复合材料是分散体,通常是经插层的硅酸盐和/或更通常是剥离的硅酸盐薄片在聚合物树脂中的各向同性分散体。剥离的硅酸盐薄片在根据本发明的复合材料和纳米级复合材料中的量可以为任何量,但是在纳米级复合材料

的情况下,其通常占该纳米级复合材料总重量的 0.1 重量%到 10 重量%、更通常为 0.5 重量%到 7 重量%、甚至更通常为 1 重量%到 5 重量%(上述范围均包括端值)。同样,在一些实施方案中,在复合材料和纳米级复合材料中剥离的硅酸盐薄片与层状硅酸盐的重量比可以为至少 1、2、3、4、5、10、50 或更高,但是也可以使用较小的重量比。

[0071] 虽然通常以流体状态(例如,作为熔体或在可任选的溶剂中)对根据本发明的复合材料(包括纳米级复合材料)进行制备和加工,但是它们也可以作为固体使用;例如在冷却之后和/或在除去任何可任选的溶剂之后使用。

[0072] 纳米级复合材料中的聚合物树脂在使用热塑性树脂的情况下可以(例如)通过冷却方法进行硬化,或者在使用热固性聚合物树脂的情况下可以通过至少部分地固化的方法来进行硬化。

[0073] 根据本发明制备的组合物(例如)在阻隔薄膜或瓶子以及阻燃剂材料的制造中是有用的。

[0074] 当本发明的方法与使用带连续搅拌的管式反应器合成的聚合物(例如,在美国专利 No. 6,448,353 B1(Nelson 等)和 2004 年 9 月 1 日提交的美国专利申请 No. 10/931,732(Marx 等)中描述的那些)结合使用时,其是尤其有利的。例如,聚合物合成设备和混合设备可以连续装配,使得可脱保护的聚合物直接进料到与层状硅酸盐和活化剂进行混合的混合设备中。

[0075] 可以按间歇方式或按连续方式实施根据本发明的方法。

[0076] 以下非限制性实施例将进一步说明本发明的目的和优点,但是在这些实施例所述的特定材料及其用量,以及其它条件和细节不应该认为是用来过度限制本发明。

[0077] 例子

[0078] 除非另作说明,否则在例子部分和说明书的其余部分中所有的份数、百分率、比例等按重量计算,各例子中所使用的所有试剂均得自(或可得自)普通化学品供应商(例如位于美国密苏里州 Saint Louis 市的 Sigma-Aldrich 公司),或可以通过常规方法合成。

[0079] 在整个例子部分中使用以下简称:

[0080]

简称	描述
HCl	0.1N 盐酸
LS1	可得自 SouthernClayProducts 公司的商品名为
	“CLOISITE20A”的有机改性的蒙脱粘土(用甲基、牛油(约 65% C ₁₈ ;约 30% C ₁₆ ;约 5% C ₁₄)、季铵氯化物改性);层间距 d = 2.42nm。

简称	描述
LS2	可得自 SouthernClayProducts 公司的商品名为“CLOISITE30B”的有机改性的蒙脱粘土（用甲基、牛油（约 65% C ₁₈ ；约 30% C ₁₆ ；约 5% C ₁₄ ）、双-2-羟乙基、季铵氯化物改性）；认为其层间距 d 为 1.85nm。
LS3	可得自 SouthernClayProducts 公司的商品名为“CLOISITENA ⁺ ”的天然蒙脱粘土；认为其层间距 d 为 1.17nm。
LS4	可得自 SouthernClayProducts 公司的商品名为“CLOISITE93A”的有机改性的蒙脱粘土（用甲基、二氢化牛油（约 65% C ₁₈ ；约 30% C ₁₆ ；约 5% C ₁₄ ）、硫酸季铵改性）；认为其层间距 d 为 2.36nm。
P(I)-BPTMDSCP	末端官能化的聚（异戊二烯），其大体上按照美国专利 No. 6, 448, 353(Nelson 等) 中实施例 10 所述采用带搅拌的管式反应器工艺合成，不同之处在于用 1-(3-溴丙基)-2,2,5,5-四甲基-1-氮杂-2,5-二硅环戊烷对“活性”聚（戊二烯）进行封端，而不使用二甲基氨基（二甲基）氯硅烷；其 M _n = 3.5kg/ 摩尔，PDI = 1.7。
P(I)-DVB-tBDMS	星型支化 / 超支化的、叔丁基二甲基甲硅烷氧基末端官能化的聚（异戊二烯），其大体上按照美国专利 No. 6, 448, 353(Nelson 等) 中实施例 9 所述采用带搅拌的管式反应器工艺合成，不同之处在于使用异戊二烯而不使用苯乙烯；将四氢呋喃用作潜溶剂；并将-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-1-丙基锂用作引发剂，而不使用仲丁基锂；
	其 M _n = 5.8kg/ 摩尔，PDI = 2.3。
P(S-MAn)	聚（苯乙烯-甲基丙烯酸-co-酞），根据实施例 1 的方法由 P(S-tBMA) 合成。

简称	描述
P(S-t-BMA)	二嵌段共聚物, 聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸叔丁酯), 其大体上按照美国专利 No. 6, 448, 353(Nelson 等) 中实施例 6 所述采用带搅拌的管式反应器工艺合成; 其 $M_n = 120\text{kg/摩尔}$, $PDI = 1.45$; 苯乙烯单体单元与甲基丙烯酸叔丁酯单体单元的重量比为 95/5。
P(t-BMA-MeFBSEMA)	二嵌段共聚物, 聚[甲基丙烯酸叔丁酯-b-甲基丙烯酸 2-(N-甲基全氟丁烷亚磺酰氨基)乙酯]; 大体上按照美国专利申请公开 2004/0023016(Cernohous 等) 中实施例 4 所述采用带搅拌的管式反应器工艺合成; 其 $M_n = 65\text{kg/摩尔}$, $PDI = 1.7$; 甲基丙烯酸叔丁酯单体单元与甲基丙烯酸 2-(N-甲基全氟丁烷亚磺酰氨基)乙酯单体单元的重量比为 80/20。
PS	聚苯乙烯, 商品名为“STYRON615APR”, 可得自位于美国密歇根州 Midland 市的 Dow Chemical 公司。
PTSA	对甲苯磺酸一水化物
TBAF	1.0M 的四丁基氟化铵的四氢呋喃溶液
THF	四氢呋喃

[0081] 试验方法

[0082] 分子量和多分散性的测定

[0083] 平均分子量和多分散性通过凝胶渗透色谱 (GPC) 分析进行测定。将大约 25 毫克 (mg) 样品溶于 10 毫升 (mL) 四氢呋喃 (THF) 中以形成混合物。使用孔径大小为 0.2 微米的聚四氟乙烯针筒式过滤器过滤该混合物。然后, 将大约 150 微升的滤液注入可得自位于美国马萨诸塞州 Amherst 市的 PolymerLabs 公司的商品名为“PLGEL-MIXED B”的、长度为 25 厘米而直径为 1 厘米的凝胶填充柱中, 该填充柱是装备有自动取样器和泵的 GPC 系统的一部分。该 GPC 是在室温下使用 THF 洗脱液操作的系统, 该洗脱液以大约 0.95 毫升/分钟的流速移动。折光率检测器用来检测浓度变化。数均分子量 (M_n) 和多分散指数 (PDI) 的计算使用分子量为 7.5×10^6 到 580g/摩尔的多分散性小的聚苯乙烯对照物来校准。实际的计算用可得自 Polymer Labs 公司的商品名为“CALIBER”的软件来进行。

[0084] NMR 波谱分析

[0085] 每个嵌段的相对浓度以及消除或重排的确证通过 ^1H 核磁共振 (NMR) 波谱分析来测定。将试样以大约 10 重量%的浓度溶于氘化氯仿中并放入 500MHz ^1H NMR 波谱分析仪 (可得自位于美国加利福尼亚州 Palo Alto 市的 Varian 公司, 商品名为“UNITY 500MHz NMR SPECTROMETER”) 中。嵌段浓度根据嵌段组分特征波谱的相对面积来计算。

[0086] 使用可得自 Varian 公司的商品名为“INOVA NMR spectrometer”的 400MHz 宽口径 NMR 波谱仪进行 ^{29}Si 魔角旋转 ($^{29}\text{SiMAS}$) NMR 分析。

[0087] X-射线衍射 (XRD) 分析

[0088] 用四圆衍射仪 (可得自 Huber Diffractionstechnik 股份有限公司 (地址 D83253 Rimsting, Germany), 商品名为“HUBER (424/511.1)”) (其中用铜 $\text{K}\alpha$ 射线, 并且用闪烁探测器记录散射射线) 来收集反射式 X 射线散射数据。入射线与 0.70 毫米的圆孔对准。以反射方式、采用 0.05 度的步长和 10 秒的停留时间从 0.5 度扫描到 10 度 (2θ)。使用 40 千瓦和 20 毫安的密封管 X 射线源和 X 射线发生器组。数据分析和峰位确定使用可得自位于美国加利福尼亚州 Livermore 市的 MDI 公司的商品名为“JADE”的 X 射线衍射分析软件进行测定。

[0089] 红外波谱分析

[0090] 用傅立叶变换红外波谱仪 (可得自位于美国马萨诸塞州 Waltham 市的 Thermo Electron 公司, 商品名为“NICOLET MAGNA 750 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETER”) 以透射模式记录各样品薄片上的红外光谱。用可得自 Thermo Electron 公司的商品名为“GRAMS”的波谱分析软件包中的工具对各谱图的复杂羰基区域进行去卷积。

[0091] 母料制备的一般过程

[0092] 母料的制备是使用商品名为“LIST DISCOTHERM B6 HIGH VISCOSITY PROCESSOR”的高粘度加工机 (HVP) (得自位于美国马萨诸塞州 Acton 市的 List AG 公司) 来进行的。HVP 具有水平圆筒形机体, 该机体具有同心搅拌轴。搅拌轴上安装了圆盘状元件 (垂直于搅拌轴延伸), 该圆盘状元件具有安装在机体壳内部的具有倾斜周边的混合捏合杆和静态的钩形杆, 当它们旋转时会与同心搅拌轴和圆盘状元件相互作用并将之清洁。HVP 具有用于除去物料的双螺杆卸料装置。HVP 的总体积是 17.5L、其中工作体积是 12L。机体壳、轴和圆盘状元件都经由热油加热系统加热。反应器内的传热面积是 0.67m^2 。温度在 HVP 内的三个位置处受到控制和监测: (1) 反应器进口区 (区 1)、(2) 反应器中间区 (区 2)、和 (3) 反应器出口区 (区 3)。变速电动机以 1200Nm 的最大转矩驱动搅拌轴。真空泵在区 2 的顶部与反应器连接, 用于蒸汽的除去。

[0093] 双螺杆连续挤出的一般过程

[0094] 使用可得自位于美国新泽西州 Ramsey 市的 Coperion 公司的商品名为“COPERION ZSK-25 WORLD LAB EXTRUDER”的、L/D 为 41 : 1 的 25mm 同向旋转双螺杆挤出机 (TSE) 进行双螺杆挤出。该挤出机的筒区长度是 4D (100mm)。在所有实施例中, 该挤出机都在 320°F (160°C) 下工作, 其中螺杆转速为 300rpm。

[0095] TSE 的筒区 4 具有捏合段以用于在将 LS1 和 / 或 P(S-VP) 添加到挤出机的筒区 3 之后将它们引入熔融的 PS 树脂中。长度为 3D 的捏合段结合有高剪切强度和中剪切强度正向捏合元件以进行分散混合, 以及结合有低剪切强度反向捏合元件以产生熔体密封和分布性混合。位于筒区 5 起始端的长度为 1D 的小排气孔用于排放在筒区 3 的粉末添加料中所

夹带的任何气体。设置三个下游混合段是为了增加用于分散和分布性混合的剪切能量。其中 3.5D 混合段横跨筒区 5 和 6,在筒区 7 内使用 2.5D 混合段,3D 混合段横跨筒区 8 和 9。在所有情况下,都使用中剪切强度到低剪切强度的正向捏合元件和备有窄搅料桨的低剪切强度的反向捏合元件,以产生合适的分散混合和分布性混合。于筒区 9 的 2D(50mm) 真空出口上施加 52 托 (6.9kPa) 的真空以除去任何挥发物。为了获得热均匀性和进一步的分布性混合,在该真空出口的下流使用商品名为“ZME”的齿轮型混合元件(得自 Coperion 公司)。使用具有一定浸入深度的热电偶,分别在筒区 4 和 6 的捏合段监测和记录熔体流温度。使用 1.25 英寸 (3.12 厘米) 单螺杆挤出机 (SSE)(得自位于美国康涅狄格州 Pawcatuck 市的 Davis-Standard 公司,商品名为“KILLION KTS-125SINGLE-SCREW EXTRUDER”)将熔融树脂连续挤入 TSE 的区 1 内,其中该挤出机装备有具有 24 个螺棱的压缩比为 3.0 : 1 的通用螺杆。使用装备有一对螺旋钻杆的重力进料器(可得自位于美国新泽西州 Pitman 市的 K-Tron International 公司,商品名为“K-TRON GRAVIMETRIC FEEDER,KCLKT20 型”)将 LS1 和 / 或 P(S-VP) 进料到与该双螺杆挤出机筒区 3 中的与大气相通的 2D(50mm) 端口中。使 TSE 的挤出物计量通过 10.3mL/ 转的齿轮泵(可得自位于美国北卡罗来纳州 Hickory 市的 Dynisco Extrusion 公司,商品名为“NORMAG”),并由直径为 1/2 英寸 (1.3 厘米) 的管挤出形成条状物。在水浴中于 8°C 下冷却该条状物并造粒。

[0096] 实施例 1-2

[0097] 对所购买的 LS1 进行的 XRD 分析表明其层间距 d 为 2.42 纳米 (nm)。通过将 P(S-t-BMA) 溶解于 THF 中、然后加入 LS1 的方式来改变 THF 中 LS1 和 P(S-t-BMA) 的量,从而制备出进料溶液。

[0098] 通过齿轮泵,将各个 P(S-t-BMA)/LS1 进料溶液以 0.48 升 / 分钟的速度进料到高粘度加工机中,如母料制备的一般过程所述。在 178°C 和 90 托的真空设定条件下加热 HVP。主搅拌轴以 63rpm 的速度搅拌,而卸料螺杆以 155rpm 的速度运转。针对各个样品,将 HVP 内的温度保持恒定:区 1 = 132°C,区 2 = 182°C,区 3 = 175°C。

[0099] 通过 XRD 分析所得的 P(S-MAn)/LS1 复合材料以确定分散质量,并通过红外波谱分析证实甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酐的合成情况。发现这两种复合材料都含有层间距 d 为 3.7nm 的层状硅酸盐,并且表现出二级衍射图案和三级衍射图案。所得复合材料的红外分析表明存在酸和酸酐。

[0100] 然后,根据双螺杆连续挤出的一般过程将实施例 1 中 3 : 1 的 P(S-MAn)/LS1 母料加入到 PS 中,在所述过程中,PS 被熔融并经由单螺杆挤出机以 5.4kg/ 小时 (12 英磅 / 小时) 的速度进料到双螺杆挤出机中,然后将经造粒的母料以 1.4kg/ 小时 (3 英磅 / 小时) 的速度进料到区 3 中。在所得的挤出物中,PS : P(S-MAn) : LS1 的重量比为 80 : 15 : 5。生产量为 6.8kg/hr (15 英磅 / 小时)。将部分挤出物压制成膜,并用 XRD 分析,分析结果表明挤出物中层状硅酸盐的层间距 d 为 3.7nm。

[0101] 表 1

[0102]

实施例	P(S-t-BMA) 与 LS1 之比	P(S-t-BMA) , kg	PTSA, g	LS1, kg	THF, kg	XRD 分析的层 间距 d, nm
1	3 : 1	9.70	97	3.23	48.9	3.7
2	1 : 1	3.00	30	3.00	41.6	3.7

[0103] 实施例 3

[0104] 在 120℃ 下加热得自 IKA Labortechnik GmbH & Co 公司（地址为 KG, D-79219 Staufen, Germany）的商品名为“MKD 0,6-H60 IKAVISCMEASURING KNEADER”的间歇式真空捏合机（BVP）。该 BVP 具有容积为 600ml、工作体积为 300ml 的捏合槽。该槽的底部是双重壁的，使得批料可通过热油循环器加热。用固定到电动机上的两个既能进行水平混合又能进行垂直混合的捏合桨进行捏合。该两个捏合桨连续地擦拭各壁并彼此擦拭。BVP 的盖中具有一个端口，从该端口可以建立真空并且可以引入液体。将恒定输出功率为 160 瓦的 DC 电动机安装在齿轮组件的下游，该齿轮组件能够传输 60Nm 的扭矩以驱动捏合桨。

[0105] 将 P(I)-DVB-tBDMS(100g) 加入到滚筒中。使该混合物熔融，然后将 100g LS1 加入到该滚筒中。将捏合桨以 63rpm 的速度搅拌。使复合材料混合 30 分钟，并取出等分样品（样品 3A）。此时，将 1.0g PTSA 加入到该混合物中。将滚筒密封，并保持在 60 托的真空水平下。30 分钟后，取出等分样品（样品 3B）。对样品 3A 和样品 3B 进行 XRD 分析。测定样品 3A 的层间距 d 为 2.9nm，而样品 3B 的层间距 d 为 3.3nm。对得自样品 3A 和 3B 的复合材料还进行了 ^{29}Si MAS NMR 分析，并且证实受三烷基甲硅烷基保护的羟基（叔丁基 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ）至少部分地脱保护。通过与受保护的端基相关的相对共振强度（在 +17.5ppm 处）的降低（从 11.7%（样品 3A）降到 10.9%（样品 3B））确认脱保护。

[0106] 对比例 A-B 和实施例 4-5

[0107] 用表 2 所示的组成制备对比例 A-B 和实施例 4-5 中的样品。将 P(I)-DVB-tBDMS 和 THF 混合，直到 P(I)-DVB-tBDMS 完全溶解。然后将层状硅酸盐（LS2 或 LS3）加入到上述溶液中，并将得到的物质在震动器上混合 1 小时，直到层状硅酸盐分散到所述溶液中为止。如果表中示出的话，就将 TBAF 加入到含有粘土的溶液中，并将该最终溶液在震动器上混合 24 小时。取出所得溶液的等分样品，并在真空烘箱内除去溶剂。用 XRD 和 ^{29}Si MAS NMR 分析对比例 A-B 和实施例 4-5 中的样品。XRD 分析的结果示于表 2 中。

[0108] ^{29}Si MAS NMR 分析证实对比例 A-B 和实施例 4-5 中的样品至少部分地发生脱保护，该结论可通过受三烷基硅烷保护的羟基（叔丁基 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ）的存在的减少来判断。与受三烷基硅烷保护的羟基有关的 ^{29}Si MAS NMR 共振在 +17.5ppm 处的相对强度示于表 2（如下）中。

[0109] 表 2

[0110]

	P(I)-DVB-t BDMS, g	THF, g	TBAF, ml	LS2, g	LS3, g	XRD 分析 的层间距 d, nm	得自 ^{29}Si MASNMR 分析的在 +17.5ppm 处的相对共 振强度
对比 例 A	50	300	—	50	—	1.5	8.5
实施 例 4	50	300	40	50	—	多元相, 最大值为 2.0nm 和 4.0nm	3.5
对比 例 B	50	300	—	—	50	1.1	6.2
实施 例 5	50	30	40	—	50	多元相, 最大值为 1.7nm 和 3.2nm	5.6

[0111] 对比例 C-D 和实施例 6-7

[0112] 用表 3 所示的组成制备对比例 C-D 和实施例 5-6 中的样品。将 P(I)-BPTMDSCP 和溶剂 (THF 和甲苯) 混合,直到 P(I)-BPTMDSCP 完全溶解。然后将层状硅酸盐 (LS1 或 LS4) 加入到上述溶液中,并将得到的物质在震动器上混合 1 小时,此后,层状硅酸盐分散到所述溶液中。如果表中示出的话,就将 HCl 加到含有粘土的溶液中,并将该最终溶液在震动器上混合 72 小时。取出所得溶液的等分样品,并在真空烘箱内除去溶剂。

[0113] 通过 XRD 分析对比例 C-D 和实施例 5-6 中的样品,并将结果示于表 3 (如下) 中。

[0114] 表 3

[0115]

	P(I)-BPTM DSCP, g	甲苯, g	THF, g	HCl, ml	LS1, g	LS4, g	XRD 分析的层间 距 d, nm
对比 例 C	35	70	240	—	35	—	2.4

	P (I) -BPTM DSCP, g	甲苯, g	THF, g	HCl, ml	LS1, g	LS4, g	XRD 分析的层间 距 d, nm
实施 例 6	35	70	240	5	35	—	2.8
对比 例 D	35	70	240	—	—	35	2.4
实施 例 7	35	70	240	5	—	35	2.6

[0116] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本领域的技术人员可以对本发明做出各种各样的改进和修改,并且应当理解的是,本发明不由本文所列的示例性实施方案过度限制。