

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 2/44



[12] 发明专利申请公开说明书

C08F292/00 C08K 3/34  
C09K 9/00

[21] 申请号 03800146.2

[43] 公开日 2004 年 5 月 19 日

[11] 公开号 CN 1498228A

[22] 申请日 2003.1.22 [21] 申请号 03800146.2

[30] 优先权

[32] 2002.2.4 [33] KR [31] 10-2002-0006216

[32] 2003.1.10 [33] KR [31] 10-2003-0001520

[86] 国际申请 PCT/KR2003/000140 2003.1.22

[87] 国际公布 WO03/066686 英 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.14

[71] 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国汉城

[72] 发明人 金熹正 金东烈

[74] 专利代理机构 北京金信联合知识产权代理有限公司

代理人 张金海

权利要求书 7 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称 有机 - 无机纳米复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种有机 - 无机纳米复合材料及其制备方法，特别涉及一种通过在离子交换层状硅酸盐中添加单体、引发剂、乳化剂，制备能够在多聚体介质中均匀地分散硅酸盐化合物的有机 - 无机纳米复合材料的方法，离子交换层状硅酸盐是通过在层状硅酸盐化合物中添加阳离子引发剂和阳离子链转移因子引起聚合而制备的。

1、一种有机 - 无机纳米复合材料组合物，包含

a) 层状硅酸盐，其中

i) 阳离子引发剂，以及

ii) 阳离子链转移因子在层状硅酸盐化合物中进行离子交换；以及

5 b) 多聚体介质。

2、根据权利要求 1 所述的有机 - 无机纳米复合材料组合物，包含

a) 1 - 150 重量份层状硅酸盐，其中

i) 1 - 100 摆尔阳离子引发剂，以及

10 ii) 每 100 摆尔层状硅酸盐化合物与 10 - 100 摆尔阳离子链转移因子进行离子交换；

b) 100 重量份多聚体介质；

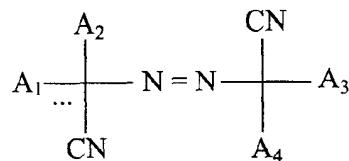
c) 0.01 - 10 重量份引发剂；以及

d) 0.001 - 10 重量份乳化剂。

3、根据权利要求 1 所述的有机 - 无机纳米复合材料组合物，其中所

15 述的 a) i) 阳离子引发剂由下列化学结构式 1 和化学结构式 2 来表示：

【化学结构式 1】



(在化学结构式 1 中,

$A_1$  和  $A_2$  分别是氢,  $C_{1-6}$  烷基基团或氟基基团,

$A_3$  和  $A_4$  分别是氢, 烷基, 烷烯基, 芳基, 杂芳香基或杂环基, 包含或不包含选自酯、酮、醚和酰胺的一组取代基, 以及  $A_3$  和  $A_4$  中至少有一个包含化学结构式 4 或化学结构式 5 表示的铵盐, 其末端有阳离子取代基):

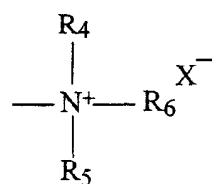
### 【化学结构式 2】



(在化学结构式 2 中,

$T_1$  和  $T_2$  分别是烷基, 烷烯基, 芳基, 杂芳香基, 或杂环基, 包含或不包含选自酯、酮、醚和酰胺的一组取代基, 以及  $T_1$  和  $T_2$  中至少有一个包含化学结构式 4 或化学结构式 5 表示的铵盐, 其末端有阳离子取代基):

### 【化学结构式 4】



(在化学结构式 4 中,

$R^4$ ,  $R^5$  和  $R^6$  分别是含支链的, 常态饱和的或不饱和的烷基, 含芳基取代基, 烷氧基烷基, 氟基烷基或羟基烷基,

$X$  是卤化物或硫酸盐, 有一个能形成盐或阴离子的功能基团。

### 【化学结构式 5】



在化学结构式 5 中，

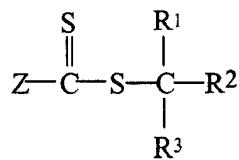
杂环是环形化合物，有 5,6-方形，可分别含烷基或烷烯基，

氮原子可以是 1-3 个，优选第三位是氮的化合物，

5 Q 是卤化物或硫酸盐，有一个能形成盐或阴离子的功能基团。)

4、根据权利要求 1 所述的有机-无机纳米复合材料组合物，其中所述的 a) ii) 本发明中使用的阳离子链转移因子能够使活性自由基聚合，由下列化学结构式 3 表示：

**【化学结构式 3】**



10

(在化学结构式 3 中，

乙是氢、氯、烷基、芳基、硫代烷基、烷氧羰基、芳氧羰基 (-COOR")、羧基 (-COOH)、酰氨基 (-O<sub>2</sub>CR")、cabamoyl (-CONR")、氰基 (-CN)、二烷基膦酸酯基、二芳基膦酸酯基 (-P(=O)OR"<sub>2</sub>)、二烷基亚膦酸酯基、二芳基亚膦酸酯基 (-P(=O)OR"<sub>2</sub>)，包含或不包含取代基，

15 R" 是 C<sub>1-18</sub> 烷基、C<sub>2-18</sub> 烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自环氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、isocyanto、氰基、siyl、卤基 (hal) 和二烷基氨基的一组取代基，

$R^1$  是  $C_{1-18}$  烷基、 $C_{2-18}$  烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自氢、酯、酮、酰胺、醚、硫代基、羟基、氰基、siyl、卤基(haloyl)和二烷基氨基的一组取代基，以及

5       $R^2$  和  $R^3$  分别是  $C_{1-18}$  烷基、 $C_{2-18}$  烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自氢、酯、酮、酰胺、醚、硫代基、羟基、氰基、siyl、卤基(haloyl)和二烷基氨基的一组取代基，以及  $R^2$  和  $R^3$  中至少有一个含化学结构式 4 或化学结构式 5 表示的铵盐，其末端有阳离子取代基)。

10     5、根据权利要求 1 所述的有机-无机纳米复合材料组合物，其中所述的 a) 层状硅酸盐化合物选自由钠蒙脱石、镁蒙脱石、钙蒙脱石、绿脱石、贝得石、铬岭石、汉克特石(hectonite)、皂石、saauconite、magadite、medmonite、kenyaite、vermiculate、sobockite、stevensite、rectonite、tarosovite、ledikite 及其混合物组成的一组。

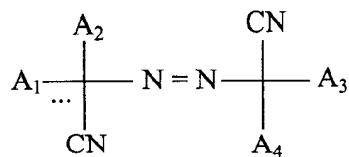
15     6、制备有机-无机纳米复合材料组合物的方法，包括以下步骤：

a) 在层状硅酸盐化合物中添加阳离子引发剂和阳离子链转移因子并引起离子交换反应以制备离子交换层状硅酸盐；以及

b) 在 a) 离子交换层状硅酸盐中添加单体、引发剂、乳化剂并引起聚合。

20     7、根据权利要求 6 所述的有机-无机纳米复合材料组合物的制备方法，其中所述的 a) 阳离子引发剂由下列化学结构式 1 或化学结构式 2 表示：

【化学结构式 1】

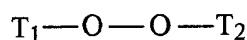


(在化学结构式 1 中,

$\text{A}_1$  和  $\text{A}_2$  分别是氢,  $\text{C}_{1-6}$  烷基基团或氰基基团,

5       $\text{A}_3$  和  $\text{A}_4$  分别是氢, 烷基, 烷烯基, 芳基, 杂芳香基或杂环基, 包含  
或不包含选自酯、酮、醚和酰胺的一组取代基, 以及  $\text{A}_3$  和  $\text{A}_4$  中至少有一个包含化学结构式 4 或化学结构式 5 表示的铵盐, 其末端有阳离子取代基):

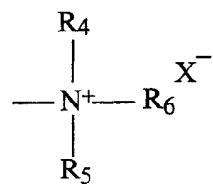
### 【化学结构式 2】



(在化学结构式 2 中,

10      $\text{T}_1$  和  $\text{T}_2$  分别是烷基, 烷烯基, 芳基, 杂芳香基, 或杂环基, 包含或不  
包含选自酯、酮、醚和酰胺的一组取代基, 以及  $\text{T}_1$  和  $\text{T}_2$  中至少有一个包含化学结构式 4 或化学结构式 5 表示的铵盐, 其末端有阳离子取代基):

### 【化学结构式 4】



15     (在化学结构式 4 中,

$\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  分别是含支链的, 常态饱和的或不饱和的烷基, 含芳基  
取代基, 烷氧基烷基, 氰基烷基或羟基烷基,

X 是卤化物或硫酸盐，有一个能形成盐或阴离子的功能基团。

**【化学结构式 5】**



在化学结构式 5 中，

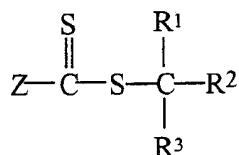
5 杂环是环形化合物，有 5,6-方形，可分别含烷基或烷烯基，

氮原子可以是 1 - 3 个，优选第三位是氮的化合物，

Q 是卤化物或硫酸盐，有一个能形成盐或阴离子的功能基团。)

8、根据权利要求 6 所述的有机 - 无机纳米复合材料组合物的制备方法，其中所述的本发明使用的 a) ii) 阳离子链转移因子能引起活性自由基聚合，由下列化学结构式 3 表示：

**【化学结构式 3】**



(在化学结构式 3 中，

15 Z 是氢、氯、烷基、芳基、硫代烷基、烷氧羰基、芳氧羰基 ( - COOR" )、羧基 ( - COOH )、酰氧基 ( - O<sub>2</sub>CR" )、cabamoyl ( - CONR" )、氰基 ( - CN )、二烷基膦酸酯、二芳基膦酸酯 ( - P( = O)OR" <sub>2</sub> )、二烷基亚膦酸酯、二芳基亚膦酸酯 ( - P( = O)OR" <sub>2</sub> )，包含或不包含取代基，

R”是 C<sub>1-18</sub> 烷基、C<sub>2-18</sub> 烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自环氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、isocyanto、氰基、siyl、卤基(hoal)和二烷基氨基的一组取代基，

5 R<sup>1</sup>是 C<sub>1-18</sub> 烷基、C<sub>2-18</sub> 烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自氢、酯、酮、酰胺、醚、硫代基、羟基、氰基、siyl、卤基(haloyl)和二烷基氨基的一组取代基，以及

10 R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>分别是 C<sub>1-18</sub> 烷基、C<sub>2-18</sub> 烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自氢、酯、酮、酰胺、醚、硫代基、羟基、氰基、siyl、卤基(haloyl)和二烷基氨基的一组取代基，以及 R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup> 中至少有一个含化学结构式 4 或化学结构式 5 表示的铵盐，其末端有阳离子取代基)。

9、根据权利要求 6 所述的有机 - 无机纳米复合材料组合物的制备方法，其中所述的 b) 聚合在 20 到 120℃ 进行。

## 有机 - 无机纳米复合材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种有机 - 无机纳米复合材料及其制备方法，特别涉及一种能够在多聚体介质中均匀地分散层状硅酸盐化合物的有机 - 无机纳米复合材料及其制备方法。  
5

### 背景技术

混合无机物质的方法通常用于合成具有高强度和高硬度的多聚体。在这种方法中，作为添加的有机物质，盘形或乙烯基形的物质比球形的更适合于改善物理性能，因为它能增加每单位质量的表面面积。基于这个原因，  
10 尝试了在层状硅酸盐中插入多聚体的各种努力。最近，美国专利 4,810,734 公开了一种使用层状硅酸盐和尼龙的有机 - 无机复合材料，由于其物理性能和热性能有所改善，因此纳米复合材料的研究引起了更多的关注。

层状硅酸盐的剥离度被认为主要通过有机 - 无机纳米复合材料影响多聚体物理性能的改善。然而，由于它们之间的低相容性，在多聚体介质中完全剥离层状硅酸盐并不是一个简单的工作。因此，为了解决上述问题，  
15 尝试了在多聚体介质中分散层状硅酸盐的多项研究。

在美国专利 No.4,889,885 以及 Macromolecules (大分子) 2000, 33. 2000~2004, Polymer (多聚体) 1994, 35, 3296~3304 中，层状硅酸盐中的钠离子和钾离子与阳离子化合物（有烷基铵离子或合适功能基团的有机  
20 硅烷化合物）进行离子交换以制造有机粘土，以及层之间的距离被加宽然

后添加合适的单体以聚合，或者被融合插入以引起剥离。然而，仍有问题在于，视被插入的多聚体的情况，剥离的程度不同。

5

最近公布了纳米复合材料的合成结果，其中所述的硅酸盐的层状结构通过导入有反应性基团的亲有机物的插入物在多聚体介质中被剥离，然后发生聚合。然而，由于充足的自由基和单体不能连续加入层状结构内，用这些方法很难生产多聚体，而且即使生产了，由于其分子量和结构不能被控制，在剥离层状硅酸盐上也有困难。

10

最近，Sogah 小组通过插入硝基氧以及在无机物质内活性聚合，合成了一种聚苯乙烯 - 无机纳米复合材料，显著地提高了剥离度，其中导入铵取代基到层状硅酸盐中 (J. Am. Chem. Soc. 1999, 121. 1615-1616)。然而，这种方法的缺点在于只能用于某些有限的单体，而且要求高温条件。此外，Moad 等合成了二硫酯化合物，表明活性聚合的方法可用于不同的单体 (Macromolecules 31, 5559(1998), WO 98/01478, WO 99/05099, WO 99/31144, WO 00/35177)，但是用同样的方法制备有机 - 无机纳米复合材料的研究是一片空白。

15

因此，需要研究能够在多种多聚体介质中均匀地分散层状硅酸盐的有机 - 无机纳米复合材料的制备方法。

### 发明内容

20

为了解决这些问题，本发明的目的是提供一种有机 - 无机纳米复合材料组合物，其中层状硅酸盐均匀地分散在多聚体介质中。

本发明的另一个目的是提供一种制备能够在多种多聚体介质中均匀地分散层状硅酸盐的有机 - 无机纳米复合材料的方法。

为了达到这些目的，本发明提供了一种有机 - 无机纳米复合材料，包  
含

- a) 层状硅酸盐，其中
  - i) 阳离子引发剂，以及
  - 5 ii) 阳离子链转移因子在层状硅酸盐化合物中进行离子交换；以及
- b) 多聚体介质

此外，本发明还提供了一种有机 - 无机纳米复合材料的制备方法，包  
括以下步骤

- 10 a) 在层状硅酸盐化合物中添加阳离子引发剂和阳离子链转移因子并引起离子交换反应以制备离子交换层状硅酸盐；以及
- b) 在步骤 a) 中制备的离子交换层状硅酸盐中添加单体、引发剂、乳化剂并引起聚合。

#### 附图简要说明

15 图 1 为显示根据本发明实施例 1 所述的有机 - 无机纳米复合材料，在有机多聚体介质中硅酸盐层的剥离度的照片，透射电子显微镜 ( $\times 10,000$ )。

图 2 为显示根据本发明实施例 1 所述的有机 - 无机纳米复合材料，在有机多聚体介质中硅酸盐层的剥离度的照片，透射电子显微镜 ( $\times 100,000$ )。

20 图 3 为显示根据比较实施例 1 制备的有机 - 无机纳米复合材料，在有机多聚体介质中硅酸盐层的剥离度的照片，透射电子显微镜 ( $\times 10,000$ )。

图 4 为显示根据比较实施例 1 制备的有机 - 无机纳米复合材料，在有机多聚体介质中硅酸盐层的剥离度的照片，透射电子显微镜（ $\times 100,000$ ）。

### 具体实施方式

现在将详尽地解释本发明。

5 本发明人在研究在多聚体介质中均匀地分散层状硅酸盐化合物的方法时，在层状硅酸盐化合物中添加阳离子引发剂和阳离子链转移因子并引起离子交换反应以制备离子交换层状硅酸盐，然后在离子交换层状硅酸盐中添加单体、引发剂、乳化剂并使之聚合。其结果是通过测定层状硅酸盐化合物能够在多种多聚体介质中均匀地分散，本发明得以完成。

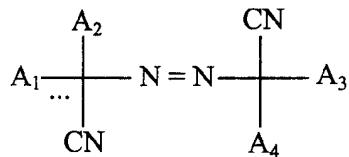
10 本发明提供了一种有机 - 无机纳米复合材料组合物，包含包含阳离子引发剂、阳离子链转移因子以及层状硅酸盐化合物的离子交换层状硅酸盐和多聚体介质，以及一种有机 - 无机纳米复合材料组合物进一步包含加入上述成分中的引发剂和乳化剂。

更加特别地，本发明的组合物包含

- 15 a) 1 - 150 重量份离子交换层状硅酸盐，其中  
i) 10 - 100 摩尔阳离子引发剂，以及  
ii) 每 100 摩尔层状硅酸盐化合物与 10 - 100 摩尔阳离子链转移因子进行离子交换；  
b) 100 重量份多聚体介质；  
c) 0.01 - 10 重量份引发剂；以及  
d) 0.001 - 10 重量份乳化剂。

本发明中使用的 a) i) 阳离子引发剂由下列化学结构式 1 或化学结构式 2 来表示:

**【化学结构式 1】**



5 在化学结构式 1 中,

$A_1$  和  $A_2$  分别是氢,  $C_{1-6}$  烷基基团或氰基基团,

$A_3$  和  $A_4$  分别是烷基, 烷烯基, 芳基, 杂芳香基或杂环基, 包含或不包含选自酯、酮、醚和酰胺的一组取代基, 以及  $A_3$  和  $A_4$  中至少有一个包含化学结构式 4 或化学结构式 5 表示的铵盐, 其末端有阳离子取代基:

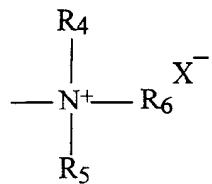
10 **【化学结构式 2】**



. 在化学结构式 2 中,

$T_1$  和  $T_2$  分别是氢, 烷基, 烷烯基, 芳基, 杂芳香基, 或杂环基, 包含或不包含选自酯、酮、醚和酰胺的一组取代基, 以及  $T_1$  和  $T_2$  中至少有一个包含化学结构式 4 或化学结构式 5 表示的铵盐, 其末端有阳离子取代基:

15 **【化学结构式 4】**



在化学结构式 4 中，

$R^4$ ,  $R^5$  和  $R^6$  分别是含支链的，常态饱和的或不饱和的烷基，含芳基取代基，烷氧基烷基，氰基烷基或羟基烷基，

X 是卤化物或硫酸盐，有一个能形成盐或阴离子的功能基团，

5

### 【化学结构式 5】



在化学结构式 5 中，

杂环是环形化合物，有 5,6-方形，可分别含烷基或烷烯基，

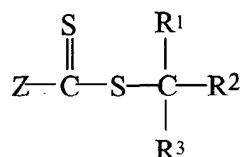
氮原子可以是 1 - 3 个，优选第三位是氮的化合物，

10

Q 是卤化物或硫酸盐，有一个能形成盐或阴离子的功能基团。

本发明中使用的 a) ii) 阳离子链转移因子能够使活性自由基聚合，由下列化学结构式 3 表示：

### 【化学结构式 3】



15

在化学结构式 3 中，

Z 是氢、氯、烷基、芳基、硫代烷基、烷氧羰基、芳氧羰基 ( -COOR" )、羧基 ( -COOH )、酰氨基 ( -O<sub>2</sub>CR" )、cabamoyl ( -CONR" )、氰基 ( -

CN)、二烷基膦酸酯、二芳基膦酸酯( $-P(=O)OR''_2$ )、二烷基亚膦酸酯、二芳基亚膦酸酯( $-P(=O)OR''_2$ )，包含或不包含取代基，

R''是 $C_{1-18}$ 烷基、 $C_{2-18}$ 烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自环氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、isocyanto、氰基、siyl、卤基(hoal)和二烷基氨基的一组取代基，

R<sup>1</sup>是 $C_{1-18}$ 烷基、 $C_{2-18}$ 烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自氢、酯、酮、酰胺、醚、硫代基、羟基、氰基、siyl、卤基(haloyl)和二烷基氨基的一组取代基，以及

R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>分别是 $C_{1-18}$ 烷基、 $C_{2-18}$ 烷烯基、芳基、杂环基、芳烷基或烷芳基，包含或不包含选自氢、酯、酮、酰胺、醚、硫代基、羟基、氰基、siyl、卤基(haloyl)和二烷基氨基的一组取代基，以及R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中至少有一个含化学结构式4或化学结构式5表示的铵盐，其末端有阳离子取代基。

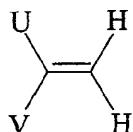
本发明中使用的a)层状硅酸盐化合物是一种层状无机物，能在水中膨胀，由于它的高纵横比(长/宽的比率)加入少量就能增加其遮断性。本发明中使用的层状硅酸盐是天然的或合成的，有能进行离子交换反应的阴离子。硅酸盐的形状可以是平坦的或相当弯曲的。代表性的实施例选自由钠蒙脱石、镁蒙脱石、钙蒙脱石、绿脱石、贝得石、铬岭石、汉克特石(hectonite)、皂石、sauconite、magadite、medmonite、kenyaite、vermiculate、sobockite、stevensite、rectonite、tarosovite、ledikite及其混合物组成的一组。

层状硅酸盐混合物优选每100重量份多聚体介质中的含有量为1到150重量份，更加优选的量为1到100重量份，以及最优选的量为1到30重量份。

本发明中使用的 a) 离子交换层状硅酸盐包含 X 摩尔层状硅酸盐的阳离子引发剂和 Y 摩尔层状硅酸盐的阳离子链转移因子，其中层状硅酸盐的 X 的摩尔数 + Y 的摩尔数 ≥ 离子交换当量 (CEC)，以及优选 Y 的摩尔数 ≥ X 的摩尔数 × 0.6。

5 本发明中使用的 b) 多聚体介质包含乙烯基单体，有下列化学结构式 6 表示：

**【化学结构式 6】**



在化学结构式 6 中，

10 U 是氢、卤素、C<sub>1-4</sub>烷基，含有如羟基、烷氧基、芳氧基、羧基、酰氧基、芳酰氧基、烷氧基-羧基、芳氧基-羧基的取代基，以及

V 是氢、烷基、羧酸、氰基、烷基酰胺、烷氧基酰胺、羧基芳酰氧基或芳氧基羧基。

多聚体介质优选乙烯基单体，以及代表性的实施例包括苯乙烯、α-15 甲基苯乙烯、乙烯基甲苯及其异构体；乙基苯乙烯及其异构体；丙烯苯乙烯、异丙烯苯乙烯、二苯基乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-氨基苯乙烯、氨基苯乙烯、t-丁基苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、氰基苯乙烯、硝基苯乙烯、chloromotheylstyrene、磺酰苯乙烯钾、磺酰苯乙烯钠、有羧基的不饱和单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、甲叉丁二酸、顺丁烯二酸或反丁烯20 二酸；C<sub>2-8</sub>羟烷基甲基丙烯酸酯，如 2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-羟丙基甲基

丙烯酸酯、3-羟丙基甲基丙烯酸酯或羟丁基甲基丙烯酸酯；缩水甘油基甲基丙烯酸酯、乙酸、丙酸、脂肪酸和4-丁基甲基苯酸的结合物；乙二醇和顺丁烯二酸酐或甲叉丁二酸酐的单酯或二酯；含氟或羟基单体，如3-氯-2-羟丙基甲基丙烯酸酯；C<sub>1-24</sub>烷基甲基丙烯酸酯或环烷基甲基丙烯酸酯，如5  
5 甲基甲基丙烯酸酯、异丙基甲基丙烯酸酯、n-, i-, t-丁基甲基丙烯酸酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯、异冰片基甲基丙烯酸酯、n-辛基甲基丙烯酸酯、癸基甲基丙烯酸酯、十八烷基甲基丙烯酸酯、十二烷基甲基丙烯酸酯或环甲基丙烯酸酯；直链烷基乙烯基醚；环烷基乙烯基醚；烯丙基乙烯基醚；烯丙基烷基乙烯基醚；烷基醚，如烯丙基缩水甘油基醚或烷基乙基醚；烯10  
10 烃或二烯如乙烯、丙烯、丁烯(butylkene)、丁二烯、异戊二烯或氯丁二烯；以及有烃基环的非饱和单体，如环己基甲基丙烯酸酯；含氮的烷基甲基丙烯酸酯；含氮的芳基单体；腈单体，如N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N-n-丁基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、丙烯腈或甲基丙烯腈；含缩水甘油基的乙15  
15 烯基单体；含烷氧基甲硅烷基的乙烯基单体，如三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺、三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺、三丁氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺、二乙氧基甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺、二丁氧基甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺、二异丙氧基甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺、二丁氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺、二甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺、二乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺或二甲氧基甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰胺；乙烯基醋酸；20  
20 乙烯基丁酸；乙烯基苯甲酸；乙烯基氯化物；乙烯基氟化物；乙烯基溴化物；N-苯基顺丁烯二酰亚胺；N-丁基顺丁烯二酰亚胺；N-乙烯基吡咯烷酮或N-乙烯基咔唑。  
25

本发明中使用的 c) 引发剂在聚合温度有合适的半衰期，可以使用那些由热衍生的，那些同时由单体产生的或那些光化学反应产生的。可以用于自由基聚合的引发剂的代表性实施例是过氧化物或偶氮类。

实施例包括苯甲酰过氧化物、二叔丁基氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、异丙苯基过氧化物、异丙基苯氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物、二叔丁基过氧苯甲酸盐、十二烷基过氧化物、氢过氧化物、偶氮二异丁腈、偶氮二二甲基戊腈、偶氮二环己烯腈、2,2-偶氮二(异丁腈)、2,2-偶氮二(2-氰基-2-丁烷)、二甲基 2,2-偶氮二甲基异丁酸酯、4,4-偶氮二(4-氨基戊酸)、1,1-偶氮二(环己烷腈)、2-(叔丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2-偶氮二[2-甲基-N-(1,1)-二(羟甲基)-2-羟乙基丙酰胺]、2,2-偶氮二-(2-甲基-N-羟乙基)丙酰胺、2,2-偶氮二(N,N-二甲基异丁基脒)-二盐酸盐、2,2-偶氮二(2-脒丙烷)二盐酸盐、2,2-偶氮二(N,N-二亚甲基异丁胺)、2,2-偶氮二[2-甲基-N-(1,1)-二(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺、2,2-偶氮二(2-甲基-N-[(1,1)-二(羟甲基)乙基]丙酰胺]、2,2-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]、2,2-偶氮二(异丁酰胺)二水合物、2,2-偶氮二(2,2,4-三甲基戊烷)、2,2-偶氮二(2-甲基丙烷)、叔丁基过氧乙酸酯、叔丁基过氧辛酸酯、叔丁基过氧新癸酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、叔戊基过氧三甲基乙酸酯、叔丁基过氧三甲基乙酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯、二环己基过氧二碳酸酯、二异丙苯基过氧化物、过氧二硫酸钾、过氧二硫酸铵、二-t-丁基连二次硝酸盐和二异丙苯基连二次硝酸盐。

d) 乳化剂用于增加聚合过程中形成的颗粒的稳定性，实施例包括阴离子乳化剂，如磷酸烷基酯、磺基丁二酸烷基酯、磺酸烯丙基酯、磺酸乙烯基酯、磺酸烷基芳基酯、磺酸烷基酯、硫酸 ethyoxylated 烷基酯、烷基硫酸盐或脂肪酸盐；阳离子乳化剂，如卤化物烷基铵、烷基铵、乙烯基铵、

烷基芳基铵、烷基锍或烷基膦；以及非离子乳化剂，如多羟基乙醇、丙三醇或聚乙烯乙二醇。

本发明中的有机-无机纳米复合材料的制备方法，其特征在于在层状  
5 硅酸盐化合物中添加阳离子引发剂和阳离子链转移因子，并引起离子交换  
反应以在层状硅酸盐化合物中插入阳离子引发剂和阳离子链转移因子，然后  
在其中添加单体、引发剂、乳化剂以引起聚合。

现在将对本发明的制备方法进行详尽的解释。

(离子交换层状硅酸盐的制备)

通过离子交换反应，在能在水中膨胀的层状硅酸盐化合物中取代能使  
10 阳离子活性聚合的阳离子引发剂和阳离子链转移因子。阳离子引发剂和阳  
离子链转移因子充分插入层状硅酸盐化合物之后，经离子交换未取代的有  
机物和产生的盐用水清洗以清除它们。

为了可行的乳化剂聚合，未反应的有机物和产生的盐需要被清除。

(聚合)

15 为了清除反应器内的氧，在其中注入氮30分钟或更长时间，在100重量份单体、50-1000重量份水、1-100重量份与能使活性自由基聚合的引发  
剂和阳离子链转移因子进行了离子交换的层状硅酸盐的基础上，加入0.01  
到10重量份引发剂和0.5到10重量份乳化剂以引发反应。搅拌速度优选  
10到1000rpm，温度优选20到120℃，更加优选30到100℃。

20 为了增加稳定性，乳化剂可以在反应前或反应中加入，可以使用常用的  
的乳化聚合方法，如间断聚合、半间断聚合和连续聚合。

反应中止后，得到了分散在水中的多聚体乳胶和无机颗粒的混合物。水中产生的多聚体乳胶的量可以通过反应条件进行控制，在本发明中不进行特别的限定。

经凝聚过程、清洗过程和干燥过程后，得到的乳胶是粉末；为了得到 5 终颗粒，在多聚体加工过程中使用的多种添加剂，如热稳定剂、UV 稳定剂等在挤压机中混合并融化。

同时，如果在聚合的过程中，无机物和硅酸盐化合物的含量很高，通过混合有相同成分的树脂，有机多聚体中硅酸盐化合物的含量可以控制到所需的浓度，就生产率来说，上述方法更加有利。

10 用透射电子显微镜来证实通过本发明的方法制备的有机-无机纳米复合材料中无机颗粒的分散度。

现在参照下列实施例和比较实施例对本发明进行更加详尽的解释。然而，这些是为了阐明本发明，本发明并不限于此。

### 【实施例】

#### 15 实施例 1

##### (离子交换层状硅酸盐的制备)

400 克(2.5wt%)在水中膨胀的合成云母(Si:Mg:Al:Na=26.5:15.6:0.2:4.1 (wt%))的泥浆的温度维持在 10℃。在 3 wt% 的水溶液中分别制备 4.8 克(6 mmol)的阳离子引发剂[二(3-二甲基苯甲基氨基丙基)4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)二溴化物]和 3.5 克(7 mmol)能使活性自由基聚合的阳离子链转移因子，即 4-氰基-4(硫代苯甲基硫基)戊酸三甲基铵乙基酯氯化物，然后将两种溶液 20 混合。混合后的溶液在 2 小时内滴入维持在 10℃ 的合成云母的分散泥浆中，

然后再进一步将其搅拌 1 小时。清洗溶液以去除溴化钠(NaBr)和氯化钠(NaCl)并保留其余产物(有机改性的合成云母 A(SM-A))。

(有机 - 无机纳米复合材料的制备)

将 26 克制备的 SM-A(无机含量 7.7 wt%) 导入反应器，然后加入 176  
5 克水和 40 克多聚体介质甲基丙烯酸甲酯(MMA)。室温下搅拌混合物 20  
分钟，在 80°C 聚合 2 小时。然后在其中分别加入 6.67 克(3 wt% 水溶液)  
过硫酸钾(KPS)溶液和 6.67 克(3 wt% 水溶液)碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)溶  
液作为引发剂以及 16 克(5 wt% 水溶液)十二烷基硫酸钠溶液，再进一步  
聚合 12 小时以完成反应。反应终止后，分散在水中的多聚体乳胶和无机颗  
10 粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机 - 无机混合物。

实施例 2

在反应器中导入 26 克实施例 1 中制备的 SM-A(无机含量 7.7 wt%)，  
并在其中导入 176 克水、39.72 克多聚体介质甲基丙烯酸甲酯和 0.28 克丙  
烯酰胺。室温下搅拌混合物 20 分钟，在 80°C 聚合 2 小时。然后在其中分  
15 别加入 6.67 克(3 wt% 水溶液)过硫酸钾溶液和 6.67 克(3 wt% 水溶液)  
碳酸氢钠溶液作为引发剂以及 16 克(5 wt% 水溶液)十二烷基磺酸钠溶液，  
再进一步聚合 12 小时以完成反应。反应终止后，分散在水中的多聚体乳胶  
和无机颗粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机 - 无  
机混合物。

20 实施例 3

(离子交换层状硅酸盐的制备)

400 克(2.5wt%)在水中膨胀的合成云母(Si:Mg:Al:Na=26.5:15.6:0.2:4.1 (wt%))的泥浆的温度维持在 10°C。在 2 wt% 的水溶液中分别制备 1.9 克 2,2-偶氮二-[2-(2-咪唑啉-2-基-N-甲基)丙烷]二盐酸盐和 3.5 克(7 mmol)的 4-氨基-4(硫代苯甲基硫基)戊酸三甲基铵乙基酯氯化物作为阳离子引发剂，然后 5 将两种溶液混合。混合后的溶液在 2 小时内滴入维持在 10°C 的合成云母的分散泥浆中，然后再进一步将其搅拌 1 小时。清洗溶液以去除 NaBr 和 NaCl 并保留其余产物（有机改性的合成云母 B(SM-B)）。

#### (有机 - 无机纳米复合材料的制备)

将 26 克制备的 SM-B (无机含量 7.7 wt%) 导入反应器，然后在其中 10 加入 176 克水以及作为多聚体介质的 39.72 克甲基丙烯酸甲酯和 0.28 克丙烯酰胺。室温下搅拌混合物 20 分钟，在 60°C 聚合 4 小时。然后在其中分别加入 4 克 (3 wt% 水溶液) 过硫酸钾溶液和 4 克 (3 wt% 水溶液) 碳酸氢钠溶液作为引发剂以及 16 克 (5 wt% 水溶液) 十二烷基磺酸钠溶液，再进 15 一步聚合 4 小时以完成反应。反应终止后，分散在水中的多聚体乳胶和无机颗粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机 - 无机混合物。

#### 实施例 4

在反应器中导入 20 克 (10wt%) 实施例 3 中制备的 SM-B、并在其中 20 导入 176 克水和 36 克甲基丙烯酸甲酯，4 克甲基丙烯酸盐和 0.28 克丙烯酰胺作为多聚体介质。室温下搅拌混合物 20 分钟，在 60°C 聚合 4 小时。然后在其中分别加入 3.5 克 (2wt%) 过硫酸钾溶液和 3.5 克 (3 wt%) 碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 溶液作为引发剂以及 12 克 (5 wt%) 十二烷基磺酸钠溶液，再进一步聚合 4 小时以完成反应。反应终止后，分散在水中的多聚体乳胶

和无机颗粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机-无机混合物。

#### 实施例 5

在反应器中导入 40 克 (10wt%) 实施例 3 中制备的 SM-B、并在其中  
5 导入 176 克水和 29 克甲基丙烯酸甲酯和 10 克丁基丙烯酸盐作为多聚体介  
质。室温下搅拌混合物 30 分钟，在 55℃ 聚合 4 小时。然后将 0.015 克 AIBN  
融入 1 克甲基丙烯酸甲酯中加入其中，加入 12 克 (5 wt% 溶液) 十二烷苯  
磺酸钠溶液作为乳化剂。混合物的温度升至 80℃，再进一步聚合 12 小时  
10 以完成反应。反应终止后，分散在水中的多聚体乳胶和无机颗粒被凝聚、  
清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机-无机混合物。

#### 实施例 6

在反应器中导入 80 克实施例 3 中制备的 SM-B (10wt%)、然后在其中  
加入 176 克水和 37.36 克甲基丙烯酸甲酯、2 克丙烯酸苯甲酯和 0.64 克丙  
烯酰胺。室温下搅拌混合物 20 分钟，在 60℃ 聚合 4 小时。然后在其中分  
15 别加入 3.34 克 (3wt% 溶液) 过硫酸钾溶液和 3.34 克 (3 wt% 溶液) 碳酸氢  
钠 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 溶液作为引发剂以及 12 克 (5 wt% 溶液) 十二烷苯磺酸钠  
溶液，在 80℃ 进一步聚合 6 小时以完成反应。反应终止后，分散在水中的  
多聚体乳胶和无机颗粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状  
20 的有机-无机混合物。

#### 实施例 7

(离子交换层状硅酸盐的制备)

400 克在水中膨胀的钠蒙脱石 (Na-MMT) 的泥浆的温度维持在 15°C。在 2 wt% 的水溶液中分别制备 3.5 克(7 mmol) 4-氨基-4(硫代苯甲基硫基)戊酸三甲基铵乙基酯氯化物和 1.9 克 2,2-偶氮二-[2-(2-咪唑啉-2-基-N-甲基)丙烷] 二氯化合物作为能使活性自由基聚合的阳离子链转移因子，然后将 5 两种溶液混合。混合物在 2 小时内滴入维持在 15°C 的钠蒙脱石的分散泥浆中，然后再进一步将其搅拌 60 分钟。清洗混合物以去除氯化钠(NaCl)并保留其余产物 (有机改性的蒙脱石 C (MMT-C))。

#### (有机 - 无机纳米复合材料的制备)

将 23.5 克 (17 wt%) 制备的 MMT-C 导入反应器，然后在其中导入 176 10 克水、38 克甲基丙烯酸甲酯、2 克丙烯酸乙酯和 0.28 克丙烯酰胺作为多聚体介质，8 克 (5 wt%) 十二烷硫酸钠溶液作为乳化剂。室温下搅拌混合物 20 分钟，在 60°C 聚合 4 小时。然后在其中分别加入 3.34 克 (3 wt%) 过硫酸钾溶液和 3.34 克 (3 wt%) 碳酸氢钠 (NaHCO<sub>3</sub>) 溶液，在 80°C 进一步 15 聚合 6 小时以完成反应。反应终止后，分散在水中的多聚体乳胶和无机颗粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机 - 无机混合物。

#### 实施例 8

将 85 克 (7 wt%) 在实施例 7 中制备的离子交换 MMT-C 导入反应器，然后在其中导入 123 克水和 25 克甲基丙烯酸甲酯、15 克苯乙烯和 0.28 克 20 丙烯酰胺作为多聚体介质。室温下搅拌混合物 40 分钟，在 60°C 聚合 4 小时。然后在其中分别加入 3.34 克 (3 wt%) 过硫酸钾溶液和 3.34 克 (3 wt%) 碳酸氢钠溶液作为引发剂以及 15 克 (5 wt%) 十二烷苯磺酸钠溶液，在 80 °C 进一步聚合 6 小时以终止反应。反应终止后，分散在水中的多聚体乳胶

和无机颗粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机-无机混合物。

### 实施例 9

400 克在水中膨胀的 Na-MMT 的泥浆的温度维持在 15°C。作为能使活性自由基聚合的阳离子链转移因子，在 2 wt% 的水溶液中分别制备 3.4 克 5 4-氟基-4(硫代苯甲基硫基)戊酸三甲基铵丙基酯氯化物和 2.2 克 [4-[(叔丁基二氧化物) 羰基] 苯甲基] 三乙基铵氯化物 (J Org. Chem 1995, 60, 5341)，然后将两种溶液混合。混合物在 2 小时内滴入维持在 15°C 的 Na-MMT 的分散泥浆中，然后再进一步将其搅拌 60 分钟。清洗混合物以去除 NaCl 并保 10 留其余产物（有机改性的蒙脱石 P (MMT-P)）。

### (有机-无机纳米复合材料的制备)

将 12 克 (33 wt%) 制备的 MMT-P 导入反应器，然后在其中导入 176 克水、37.72 克甲基丙烯酸甲酯、2 克丙烯酸乙酯和 0.28 克丙烯酰胺作为多聚体介质，8 克 (5 wt%) 十二烷硫酸钠溶液作为乳化剂。室温下搅拌混合物 15 20 分钟，在 60°C 聚合 4 小时。此外，在其中加入 3.34 克 (3 wt%) 过硫酸钾溶液和 3.34 克 (3 wt%) 碳酸氢钠溶液作为引发剂，在 80°C 进一步聚合 6 小时以完成反应。终止反应后，分散在水中的多聚体乳胶和无机颗粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机-无机混合物。

### 比较实施例 1

20 400 克在水中膨胀的合成云母(Si:Mg:Al:Na=26.5:15.6:0.2:4.1)的泥浆的温度维持在 10°C。在 2wt% 的水溶液中制备 3.8 克 2,2'-偶氮二-[2-(2-咪唑啉-2-基-N-甲基) 丙烷] 二氯化物作为阳离子引发剂。把溶液在 2 小时内滴入维持在 10°C 的合成云母的分散泥浆中，然后进一步将其搅拌 40 分钟。

然后通过过滤过程去除 NaCl 并保留其余产物（有机改性的合成云母 (SM-C)）。

将 40 克 (15 wt%) 制备的 SM-C 导入反应器，然后加入 134 克水和 39.7 克甲基丙烯酸甲酯和 0.28 克丙烯酰胺。室温下搅拌混合物 20 分钟，  
5 在 70°C 聚合 2 小时。在其中加入 6.67 克 (3 wt%) 过硫酸钾溶液和 6.67 克 (3 wt%) 碳酸氢钠溶液作为引发剂以及 24 克 (5 wt%) 十二烷基磺酸钠溶液，在 80°C 进一步聚合 6 小时以完成反应。反应终止后，分散在水中的多聚体乳胶和无机颗粒被凝聚、清洗去除乳化剂、然后干燥以制备粉末状的有机 - 无机混合物。

10

## 实验

15

在实施例 1 到 9 和比较实施例 1 中制备的有机 - 无机多聚体混合物与和在聚合中制备的多聚体有相似成分的多聚体混合，使硅酸盐的总含量为 1 到 5 wt%。分别加入 0.1 重量份 15:57:28wt% 的 HP2215FF[5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3-氯-苯并呋喃-2-on: 三(2,4-二叔丁基苯基磷酸盐: 戊赤四-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸盐的混合物作为抗氧化剂以及 0.1 重量份甘油单体硬脂酸盐。将其在双螺旋挤压机中于 240°C 融合挤压以制备有机 - 无机纳米复合材料颗粒。这些颗粒被融化制成圆形样本，厚 2mm，直径 50mm。

20

根据下列方法测定制备的样本的分散度和透明度，结果如图 1 到图 4 和表 1 所示。

分散度 - 用透射电子显微镜观察有机多聚体介质中硅酸盐层的剥离度。

透明度 - 用紫外可见光分光镜检查 (cary 3E, Varian Company)。

【表 1】

	在 680nm 时的透明度	用电子显微镜测定的分散度
实施例 1	82	优
实施例 2	83	优
实施例 3	75	正常
实施例 4	84	优
实施例 5	79	好
实施例 6	82	优
实施例 7	83	优
实施例 8	76	正常
实施例 9	85	优
比较实施 例 1	56	极差

5

从表 1 中可以证实实施例 1 到 9 中通过在离子交换层状硅酸盐中添加单体、引发剂、乳化剂制备的有机 - 无机纳米复合材料而制备的，离子交换层状硅酸盐是通过在层状硅酸盐中添加阳离子引发剂和阳离子链转移因子引起离子交换反应而制备的，与比较实施例 1 中的有机 - 无机纳米复合材料相比，实施例 1 到 9 中的有机 - 无机纳米复合材料的分散度和透明度显著提高。

10

此外，如图 1 和图 2 所示，实施例 1 中制备的有机 - 无机纳米复合材料中最大面积沉积的硅酸盐的厚度为 50nm，大部分被剥离，如图 3 和图 4 所示，比较实施例 1 中制备的有机 - 无机纳米复合材料不发生剥离。

如上所述，根据本发明制备的有机 - 无机纳米复合材料能在多种多聚体介质中均匀地分散层状硅酸盐化合物。

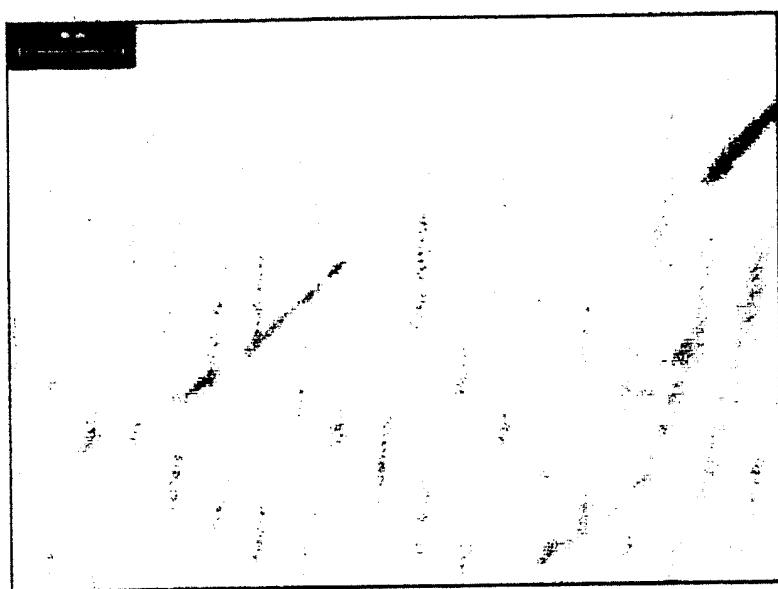


图 1

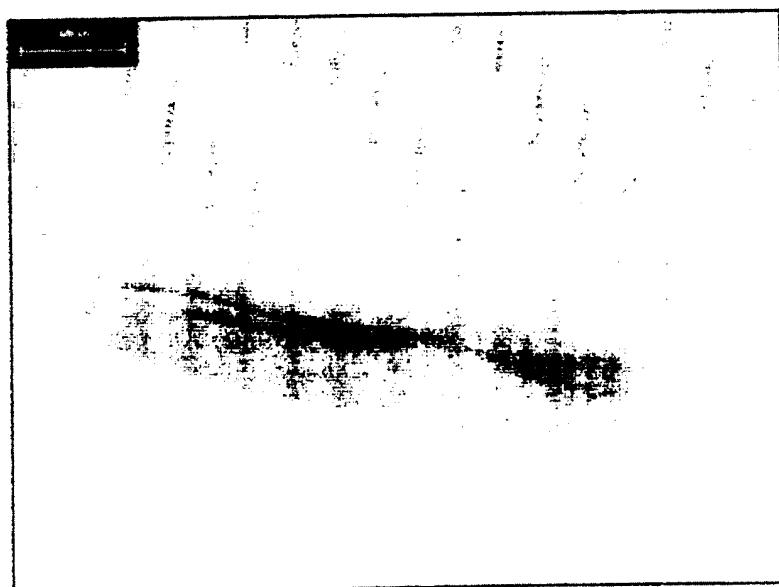


图 2



图 3

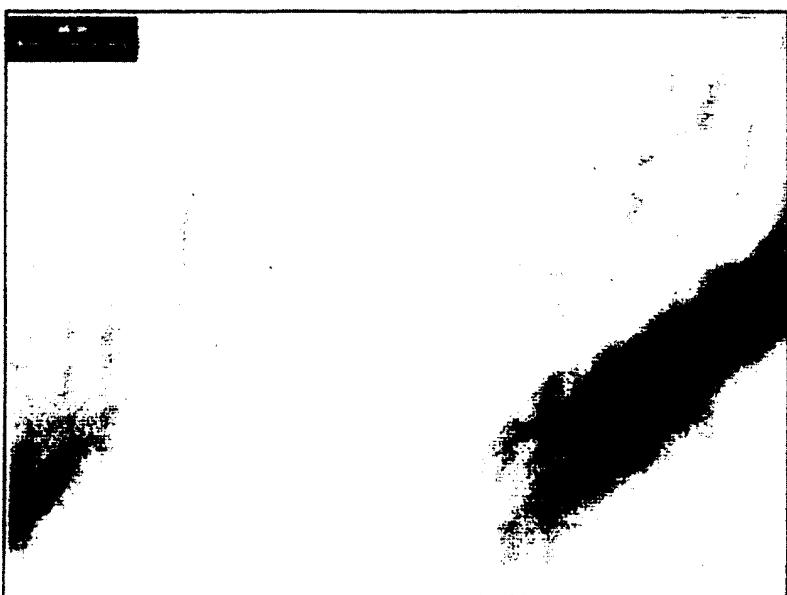


图 4