



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114456552 B

(45) 授权公告日 2023.08.04

(21) 申请号 202210178779.0

C08L 67/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.02.25

C01B 39/48 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114456552 A

(56) 对比文件

US 4518731 A, 1985.05.21

(43) 申请公布日 2022.05.10

CN 109438932 A, 2019.03.08

(73) 专利权人 复旦大学

CN 106222822 A, 2016.12.14

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

CN 104479075 A, 2015.04.01

(72) 发明人 刘鹏 张宏斌

CN 111253722 A, 2020.06.09

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

审查员 姜方志

专利代理人 陆惠中

(51) Int.Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

C08K 9/04 (2006.01)

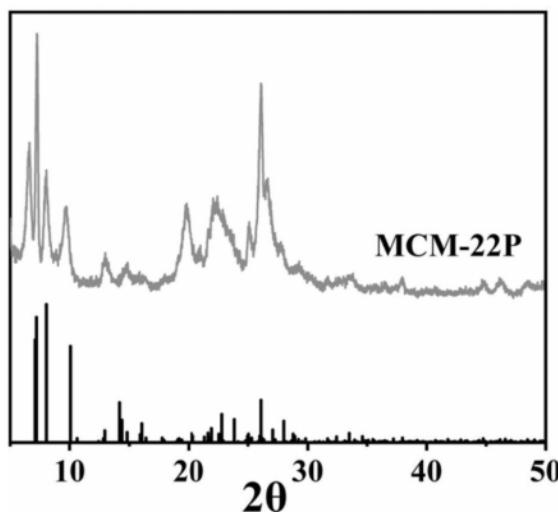
C08K 7/26 (2006.01)

(54) 发明名称

一种利用二维沸石提高聚合物结晶温度和韧性的方法

(57) 摘要

本发明属于高分子材料技术领域，具体为一种利用二维沸石提高聚合物结晶温度和韧性的方法。本发明采用预支撑二维沸石MCM-22P作为聚合物的成核剂，通过混合，得到聚合物/MCM-22P复合物，通过剥离的二维沸石提高聚合物的结晶温度，通过剥离后释放的支撑剂改善聚合物韧性。二维沸石MCM-22P，比表面积高，孔道结构均匀，能很好地分散于聚合物体，层状结构的剥离能促进聚合物结晶。本发明可同时改善聚合物的结晶性能和韧性，具有方法简单，操作方便的优点，适用于工业化生产。



1. 一种提高聚合物结晶温度和韧性的方法, 其特征在于, 采用预支撑二维沸石作为聚合物的成核剂, 通过混合, 得到聚合物/二维沸石复合物;

所述预支撑二维沸石制备方法如下:

利用支撑剂与MCM-22P之间的相互作用, 以1:10~1:100质量比例, 30℃处理10分钟-1小时后, 实现MCM-22P的预支撑, 得到预支撑二维沸石;

支撑剂选自聚乙烯醇、聚丁二烯、聚乙二醇、聚乙烯亚胺中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的提高聚合物结晶温度和韧性的方法, 其特征在于, 所述聚合物选自聚苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯、聚L-乳酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的提高聚合物结晶温度和韧性的方法, 其特征在于, 所述的聚合物与成核剂混合方式为熔融共混、溶液浇铸或原位聚合。

4. 根据权利要求1所述的提高聚合物结晶温度和韧性的方法, 其特征在于, 所述预支撑二维沸石的用量以聚合物质量为基础, 计为0.01~10wt%。

5. 根据权利要求1-3任一项方法制备得到的聚合物/二维沸石复合物。

## 一种利用二维沸石提高聚合物结晶温度和韧性的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域，具体涉及提高聚合物结晶温度和韧性的方法。

### 背景技术

[0002] 半结晶聚合物例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚乳酸等，其结晶行为、结晶形态、结晶尺寸直接影响制品的加工和应用性能。通过共聚、共混及添加成核剂可改善聚合物的结晶性能。共聚法主要通过在合成过程中加入共聚单体改善聚合物的结晶性能，但是这种方法操作工艺复杂，不易于工业化；共混法主要通过两种聚合物或多种聚合物混合改善聚合物的结晶性能，但是该种方法不易找到合适的增容剂；因此，聚合物加工过程中添加成核剂，是工业上改善聚合物结晶最为有效的方法。

[0003] 成核剂改善半结晶聚合物的结晶性能是通过异相成核方式实现。不同类型的成核剂诱导半结晶聚合物结晶机理略有不同。以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为例，常用的成核剂从化学结构上可分为：无机类、有机类、高分子类，其中有机类成核剂多为羧酸盐，其成核机理为化学成核，即羧酸盐在加工过程中与PET发生反应，其产物形成PET结晶的成核点，从而促进PET结晶(Nature, 1983, 304, 432-434)；高分子类成核剂多为离聚物，如DuPont公司开发的乙烯-甲基丙稀酸共聚物的羧酸盐、Allied-Signal公司开发的乙烯-丙稀酸共聚物的羧酸盐都是PET有效的成核剂，其离子簇形成PET结晶的成核点，从而促进PET结晶(Macromol.Chem.Phys., 2000, 201, 1894-1900)；此外，也有将常见的无机物如滑石粉、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 作为PET的成核剂的报道，其成核机理为吸附生长结晶(Macromolecules, 2003, 36, 4452-4456)。

[0004] 二维沸石是一种层状结构含硅酸盐粘土矿物，广泛应用于吸附剂、催化剂、功能填料等领域。在沸石的结构单元中，骨架结构由十二圆环的空洞和六元环的通道构成，MCM-22P是MCM-22沸石的层状前驱体，它由多层的MWW拓扑纳米片层组成，均匀堆叠厚度为2.5nm，使得二维沸石比表面积大，孔隙率高，具有良好的吸附性。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种简单方便、效果良好的提高聚合物结晶温度和韧性的方法。

[0006] 技术方案如下：

[0007] 本发明公开了一种提高聚合物结晶温度和韧性的方法，其特征在于，采用预支撑二维沸石作为聚合物的成核剂，通过混合，得到聚合物/二维沸石复合物。

[0008] 优选地，所述聚合物选自苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯、聚L-乳酸中的一种或多种。

[0009] 优选地，所述的聚合物与成核剂混合方式为熔融共混、溶液浇铸或原位聚合。

[0010] 根据上述的提高聚合物结晶温度和韧性的方法，其特征在于，所述预支撑二维沸石制备方法如下：

[0011] 利用支撑剂与MCM-22P之间的相互作用,以1:10~1:100质量比例,30℃处理10分钟-1小时后,实现MCM-22P的预支撑,得到预支撑二维沸石,即经支撑剂改性的MCM-22沸石。

[0012] 优选地,支撑剂选自聚乙烯醇、聚丁二烯、聚乙二醇、聚乙烯亚胺中的一种或多种。

[0013] 优选地,预支撑二维沸石的用量以聚合物质量为基础,计为0.01~10wt%,优选0.1~5wt%。

[0014] 本发明还公开了根据上述方法制备得到的聚合物/二维沸石复合物。

[0015] 本发明还公开了根据上述方法制备得到的预支撑二维沸石。

[0016] 与现有技术相比,本发明取得了显著的技术进步:

[0017] 本发明中,将预支撑二维沸石加入到聚合物中,能够有效吸附聚合物分子形成结晶点,同时二维沸石良好的分散性和层状结构剥离形成的更多成核位点,可以起到成核剂效果,进一步提高聚合物的结晶速率;在沸石层片剥离后,释放支撑剂,支撑剂同时与聚合物分子发生作用,从而改善韧性。

[0018] 本发明方法简便易行,便于工业化;实验表明,聚合物/二维沸石复合物与纯聚合物相比,结晶速率明显加快,韧性明显提高。

[0019] 二维沸石表面有大量羟基基团,增强了与聚合物的相容性,提高了在聚合物中的分散性。特别是,二维沸石在与聚合物的共混过程中被剥离,可以为聚合物提供更多的成核位点。此外,二维沸石的热稳定性好,在400℃下结构稳定,耐高温性能可达1500℃。因此,二维沸石加入到聚合物中,能够有效吸附聚合物分子形成结晶点,起到成核剂效果。更进一步,通过支撑剂改性的二维沸石层间距扩大,在经与聚合物复合过程中更易剥离,释放出支撑剂,若支撑剂也能起到改善聚合物韧性的作用,则达到了同时改善聚合物结晶性能和韧性的目的。

## 附图说明

[0020] 图1为合成的二维沸石的XRD曲线。

[0021] 图2为合成的二维沸石的<sup>29</sup>Si固体核磁曲线。

[0022] 图3为纯PET及PET/预支撑二维沸石复合物的失重曲线和微分分析曲线。

[0023] 图4为二维沸石MCM-22P的投射电镜形貌图。

[0024] 图5为PET/预支撑二维沸石复合物中被剥离的二维沸石的投射电镜形貌图。

[0025] 以上附图由实施例1所得。

## 具体实施方式

[0026] 下面结合实施例和附图对本发明的具体实施方式做进一步的详细描述。以下实施例和附图用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0027] 二维沸石MCM-22前体合成步骤如下:

[0028] 以硅溶胶、NaAlO<sub>2</sub>、NaOH、六亚甲基亚胺、去离子水为原料,按1SiO<sub>2</sub>:0.02Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.15NaOH:0.2HMI:30H<sub>2</sub>O的凝胶组成,通过水热法合成二维MCM-22P沸石。

[0029] 首先将凝胶搅拌1小时,然后转移到100mL特氟龙内衬的高压釜中,混合条件为150℃、45rpm、4day。所得固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至pH<9,在80℃下干燥12小时,得到二维沸石前体,即MCM-22P。

## [0030] 实施例1

[0031] 将MCM-22前体与聚乙烯醇在质量比为1:50下30℃处理10分钟,获得预支撑的MCM-22,作为成核剂,利用熔融共混法制备得到聚对苯二甲酸乙二醇酯/二维沸石复合物,共混条件为275℃、60rpm、5min,二维沸石为聚对苯二甲酸乙二醇酯的0.01wt%。纯聚对苯二甲酸乙二醇酯也经过同样的加工条件作为参比样。

[0032] 差示扫描量热仪(DSC)分析与纯复合物相比,加入成核剂后复合物的结晶温度提高了20.1℃。说明该二维沸石能够促进聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶,是一种高效的成核剂。与纯聚对苯二甲酸乙二醇酯相比,悬臂梁冲击强度(依据GB/T 1843-2008测定,下同)提高5.34%。

## [0033] 实施例2

[0034] 将MCM-22前体与聚乙烯亚胺在质量比为1:10下30℃处理50分钟,获得预支撑的MCM-22,作为成核剂,利用熔融共混法制备得到聚L-乳酸/二维沸石复合物,共混条件为195℃、60rpm、5min,二维沸石为聚L-乳酸的2wt%。纯聚合物也经过同样的加工条件作为参比样。

[0035] 差示扫描量热仪(DSC)分析与纯复合物相比,加入成核剂后复合物的结晶温度提高了15.5℃。与纯聚L-乳酸相比,悬臂梁缺口冲击性能提高4.93%。

## [0036] 实施例3

[0037] 将MCM-22前体与聚乙烯亚胺在质量比为1:30下30℃处理20分钟,获得预支撑的MCM-22,作为成核剂,利用熔融共混法制备得到聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯/二维沸石复合物,共混条件为255℃、60rpm、5min,二维沸石为聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯的10wt%。纯聚对苯二甲酸乙二醇酯也经过同样的加工条件作为参比样。

[0038] 差示扫描量热仪(DSC)分析与纯复合物相比,加入成核剂后复合物的结晶温度提高了16.7℃。与纯聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯相比,悬臂梁缺口冲击性能提高6.84%。

## [0039] 实施例4

[0040] 将MCM-22前体与聚丁二烯在质量比为1:100下30℃处理30分钟,获得预支撑的MCM-22,作为成核剂,利用熔融共混法制备得到聚对苯二甲酸丁二醇酯/二维沸石复合物,共混条件为255℃、60rpm、5min,二维沸石为聚对苯二甲酸丁二醇酯的0.01wt%。纯聚对苯二甲酸丁二醇酯也经过同样的加工条件作为参比样。

[0041] 差示扫描量热仪(DSC)分析与纯复合物相比,加入成核剂后复合物的结晶温度提高了17.4℃。与纯聚对苯二甲酸丁二醇酯相比,悬臂梁缺口冲击性能提高7.35%。

## [0042] 实施例5

[0043] 将MCM-22前体与聚乙二醇在质量比为1:65下30℃处理60分钟,获得预支撑的MCM-22,作为成核剂,利用熔融共混法制备得到聚对苯二甲酸丙二醇酯/二维沸石复合物,共混条件为255℃、60rpm、5min,二维沸石为聚对苯二甲酸丙二醇酯的0.1wt%。纯聚对苯二甲酸丙二醇酯也经过同样的加工条件作为参比样。

[0044] 差示扫描量热仪(DSC)分析与纯复合物相比,加入成核剂后复合物的结晶温度提高了10.5℃。与纯聚对苯二甲酸丙二醇酯相比,悬臂梁缺口冲击性能提高6.37%。

[0045] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,

均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

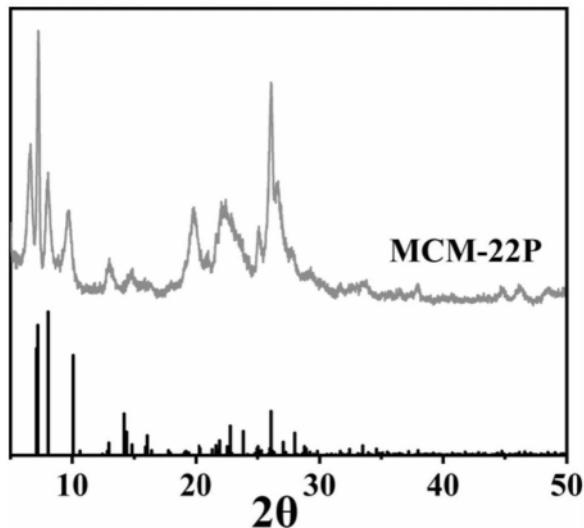


图1

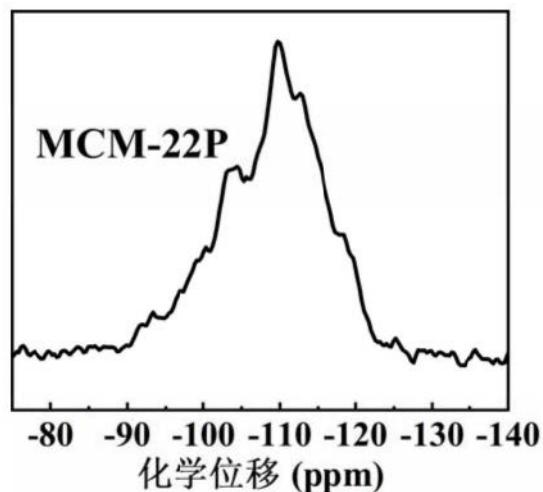


图2

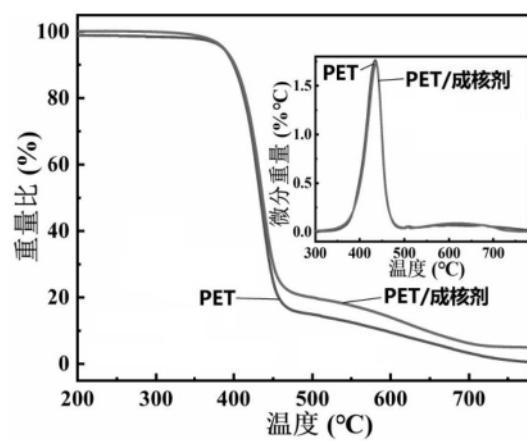


图3

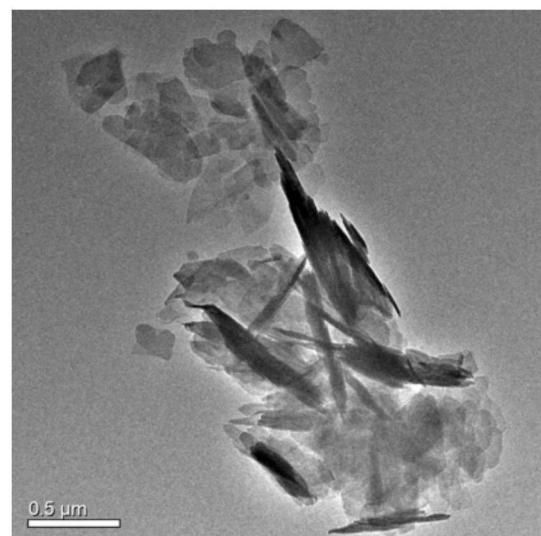


图4

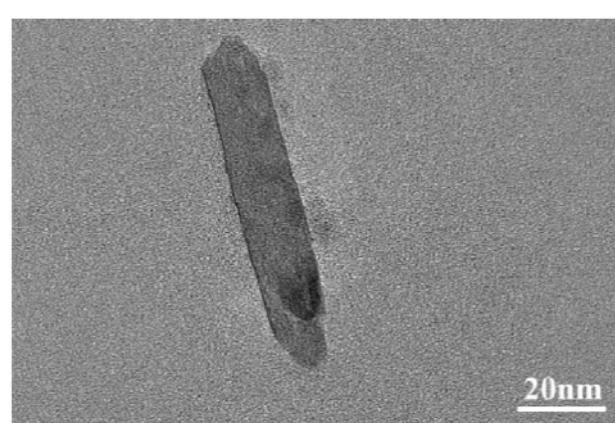


图5