

[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

[21] 申请号 01110301.9

[43] 公开日 2001 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 1317499A

[22] 申请日 2001.4.2 [21] 申请号 01110301.9  
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号  
[72] 发明人 姬相玲 蒋世春 于冬宏  
董德文 孙琦 姜炳政

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 无溶剂型有机/无机纳米杂化材料的合成方法

[57] 摘要

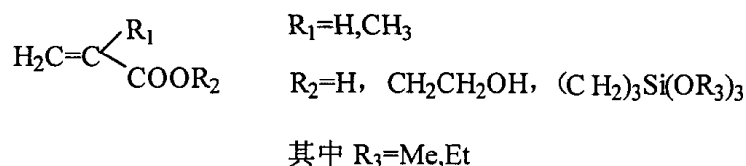
本发明属于无溶剂型的有机/无机纳米杂化材料的合成方法,采用传统的 sol-gel 反应,将无机组分的前驱体正硅酸乙酯和乙烯基单体,在弱酸存在下水解和缩合,弱酸在此即是调节 pH 值又起到增进两相相溶性的目的。搅拌混合成为均相溶胶,然后凝胶化。之后利用热聚合方法引发单体聚合,从而获得有机/无机纳米杂化材料。本发明是在无共溶剂的条件下进行的,可制备收缩小的杂化材料,且制备周期短,聚合方法简单易行,易于工业化。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权利要求书

1. 一种无溶剂型有机/无机纳米杂化材料的合成方法，是以传统的 sol-gel 法为基础，其特征在于采用的乙烯基单体结构如下式：



乙烯基单体是丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯， $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，或 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷；在制备过程中，正硅酸乙酯（TEOS）和乙烯基单体同时加入，TEOS 和乙烯基单体的重量百分比为 90-10%：10-90%，加入水、冰醋酸和过氧化苯甲酰（BPO），它们的重量比为水：冰醋酸：TEOS=0.3-1.14：0.16-1.8：1，BPO：乙烯基单体=0.001-0.01：1，起始时分相，反应进行 2-48 小时后，形成均相的溶胶，最后形成凝胶，凝胶的制备温度为 30-50℃，之后在 60-80℃ 下引发热聚合，聚合时间为 10-30 小时，此时乙烯基单体聚合成聚合物，得到聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸羟乙酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、聚 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷；然后将样品置于 70-100℃ 下干燥两周，所得最终的杂化材料中无机  $\text{SiO}_2$  的含量可达 50%，可见光范围内透光率在 65-85%。

## 说明书

---

### 无溶剂型有机/无机纳米杂化材料的合成方法

本发明属于无溶剂型有机/无机纳米杂化材料的合成方法。

通过溶胶-凝胶(sol-gel)方法制备光学透明的有机/无机杂化材料是近二十年来材料学界的研究热点之一。Sol-gel法是由元素烷氧化物(前驱体)经水解和缩合制备无机玻璃和陶瓷的方法,它特有的低温反应为制备各种微结构的有机/无机杂化材料提供了可能,尤其是在纳米尺度和分子水平上制备有机/无机杂化材料(① G. Philipp, H. Schmidt. J. Non-cryst. Solids 1984, 63, 283)。目前,有机/无机杂化材料多为纳米杂化,即分散相尺度在纳米量级,这就使其与传统复合材料相比具有更优异的性能。如纳米杂化使材料具有光学透明性,有机高分子的引进大大改善和提高材料的韧性和机械力学性能。

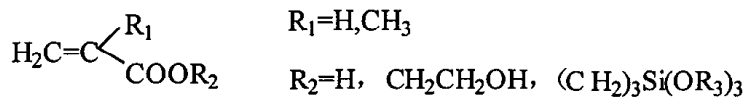
有机/无机杂化材料的制备可有多种方法,最常见的是将可溶性高分子引入到无机网络中,或将无机 sol-gel 前驱体引入到高分子基体中,或将有机和无机单体共同反应,原位合成。但制备过程中需要解决的一个问题就是收缩问题。因为通常的 sol-gel 方法,无机物与有机高分子单体必须在共溶剂中反应,最后块状样品需经过共溶剂的缓慢蒸发而得到,这就引起样品的收缩。所以制备小尺寸收缩甚至不收缩的杂化材料备受关注。从文献报道,九十年代初期 Novak 等人报道了非收缩的有机/无机杂化材料的制备(①M. W. Ellsworth,

B. M. Novak J Am Chem Soc 1991, 113, 2756; ② B. M. Novak , C. Davies Macromolecules 1991, 24, 5481; ③ B. M. Novak, M. W. Ellsworth Mater Sci & Eng 1993, A162, 257; ④ M. W. Ellsworth, B M. Novak Chem Mater 1993, 5, 839; ⑤ B. M. Novak Adv Mater 1993, 5, 422)。它们是利用反应物水解下来的产物是可聚合的单体这一思路，来设计这个实验的，构思巧妙。但合成这种反应的单体的难度通常较大。

本发明的目的是提供一种无溶剂型有机/无机纳米杂化材料的合成方法。本方法采用 sol-gel 反应，先将 SiO<sub>2</sub> 的前驱体正硅酸乙酯 (TEOS) 与乙烯基单体混合，加入水和弱酸，弱酸既起到调节溶胶液 pH 值的作用又有增加有机/无机组分相溶性的目的，最后形成凝胶，再利用热聚合反应聚合乙烯基单体，得到光学透明的块状乙烯基有机/无机杂化材料。

本发明的合成技术是以传统的 sol-gel 法为基础，无机组分采用前驱体正硅酸乙酯在乙酸催化下水解成溶胶，同时加入乙烯基单体，最后形成凝胶。凝胶中的乙烯基单体的聚合是热聚合，聚合原理为自由基聚合。

本发明中采用的乙烯基单体结构如下式：



其中 R<sub>3</sub>=Me, Et

乙烯基单体是丙烯酸, 甲基丙烯酸, 丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸羟乙酯,  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 或  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷; 在制备过程中, 正硅酸乙酯 (TEOS) 和乙烯基单体同时加入, TEOS 和乙烯基单体的重量百分比为 90-10%: 10-90%, 加入水、冰醋酸和过氧化苯甲酰 (BPO), 它们的重量比为水: 冰醋酸: TEOS=0.3-1.14: 0.16-1.8: 1, BPO: 乙烯基单体=0.001-0.01: 1, 起始时分相, 反应进行 2-48 小时后, 形成均相的溶胶, 最后形成凝胶, 凝胶的制备温度为 30-50°C, 之后在 60-80°C 下引发热聚合, 聚合时间为 10-30 小时, 此时乙烯基单体聚合成聚合物, 得到聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸羟乙酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、聚  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷; 然后将样品置于 70-100°C 下干燥两周, 所得最终的杂化材料中无机 SiO<sub>2</sub> 的含量可达 50%, 可见光范围内透光率在 65-85%。

本发明的最大特点是在传统的 sol-gel 方法的基础上, 突破一般的反应时需用共溶剂来溶解有机与无机组分的方法, 避免了最后干燥的过程中因溶剂的挥发引起的样品收缩问题, 此方法简单易行, 且材料制备的整个过程易于工业化。

本发明具体实施例如下:

实施例 1:

聚丙烯酸 (PAA) - SiO<sub>2</sub> 纳米杂化材料

在洁净的 50ml 锥形瓶中分别加入 16.0gTEOS、5.5ml 水、3.0ml 冰醋酸、4mgBPO 和 4.0g 新蒸馏的丙烯酸, 搅拌混合 24 小时, 移入

30℃的烘箱中凝胶 48 小时，凝胶后在室温下放置 1 周，然后移入 70℃的烘箱中聚合 10 小时，聚合后放入 80℃的烘箱中热处理 2 周，得光学透明的、收缩小的块状材料。

实施例 2:

聚甲基丙烯酸-SiO<sub>2</sub>纳米杂化材料

在洁净的 50ml 锥形瓶中分别加入 1.0gTEOS、0.86ml 水、1.8ml 冰醋酸、10mgBPO、9.0g 甲基丙烯酸，搅拌混合 2 小时形成均相溶胶，将溶胶移入 50℃烘箱中凝胶 48 小时，凝胶后将在室温下放置 1 周，然后转入烘箱中，温度为 80℃，聚合 30 小时，然后在 100℃的烘箱中干燥 2 周，制得光学透明性良好的收缩小的、不裂的块状样品。

实施例 3:

聚丙烯酸羟乙酯 (PHEA) -SiO<sub>2</sub>纳米杂化材料

在洁净的 50ml 锥形瓶中分别加入 18.0g 正硅酸乙酯 (TEOS)、水 5.5ml 和冰醋酸 3.0ml、丙烯酸羟乙酯 (HEA) 2.0g、20mgBPO，搅拌混合，连续搅拌 48 小时形成均相溶胶，将溶胶液移入 30℃的烘箱中凝胶 48 小时，凝胶后将在室温下放置 1 周，然后转入烘箱中，温度缓慢从 60℃升高到 70℃，进行热聚合，聚合 10 小时，然后在 70℃烘箱中干燥 2 周，即得淡黄色透明的，收缩小的块状杂化材料。

实施例 4:

聚甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) -SiO<sub>2</sub>纳米杂化材料

在洁净的 50ml 锥形瓶中放入 9.0gTEOS、3.3ml 水、2.0ml 冰醋酸、6.0g 甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、30mgBPO，搅拌混合 24 小时，移入

40℃烘箱中凝胶 30 小时，凝胶后的样品取出在室温下陈化 1 周，再放入 60℃的烘箱热聚合反应 10 小时，再放入 70℃烘箱中干燥 2 周，即得无色光学透明的块状材料。

#### 实施例 5:

聚  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-SiO<sub>2</sub> 纳米杂化材料

在洁净的 50ml 锥形瓶中，分别加入 1.0gTEOS、0.40ml 水、0.8ml 冰醋酸、8mgBPO、8.0g  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，搅拌混合 10 小时，放入 40℃的烘箱中凝胶 24 小时，凝胶后的样品取出在室温下陈化 1 周，并放入 80℃的烘箱中聚合 24 小时，再放入 70℃、80℃、90℃、100℃的烘箱中依次干燥 5 天、4 天、3 天、2 天，即得无色透明的块状材料。

#### 实施例 6:

聚  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷- SiO<sub>2</sub> 纳米杂化材料

在洁净的 50ml 锥形瓶中分别加入 0.5gTEOS、0.57ml 水、0.58ml 冰醋酸、4mgBPO、4.5g  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷，搅拌混合 24 小时，放入 40℃的烘箱中凝胶化，凝胶后在室温下放置 1 周，再移入 70℃的烘箱中加热聚合 30 小时，然后放入 80℃的烘箱中热处理 2 周，即得淡黄色透明且收缩小的块状样品。