

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F120/10

C08F 2/22 C08L 33/08

C08K 3/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133347.2

[43] 公开日 2002 年 4 月 17 日

[11] 公开号 CN 1344751A

[22] 申请日 2001.10.26 [21] 申请号 01133347.2

[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 唐涛 童昕

冯之榴 黄葆同

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 原位乳液聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法

[57] 摘要

本发明为一种原位聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法。本发明的方法是利用大多数聚丙烯酸酯可以采用乳液聚合的方法制备的特点,选择易于被水溶胀的粘土作为无机组分,在含有一定量粘土的微悬浊液中,进行丙烯酸酯的乳液聚合,从而获得聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料。本发明以水为聚合介质,没有污染,操作简单,易于工业化生产。

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

1.一种原位乳液聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法，其特征在于按下列步骤实施：将3—13份粘土加入到600—1000份水中，在搅拌下形成粘土的微乳液，分散均匀后静置；在进行乳液聚合前，用超声波对上述微乳液进行超声分散；将100份丙烯酸酯单体和1—3份乳化剂溶于600—1000份上述微乳液中，或同时加入2份稳定剂聚乙烯醇，在强力搅拌下形成稳定的乳液；体系抽真空，充氮气分别三次，最后氮气保护；搅拌，将体系升温到70—80⁰C，将0.5-2.5份引发剂和0.1-0.5份分子量调节剂十二硫醇滴加到乳液中，聚合反应4—6小时；将所得乳液直接浇铸成膜，或经破乳、洗涤、干燥后得到乳液聚合制备的纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的原位乳液聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法，其特征在于所用粘土为澎润土、蒙脱土、多水高岭土，不需要季铵盐的有机化处理。

3. 根据权利要求1所述的原位乳液聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法，其特征在于所述的丙烯酸酯单体为基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸异辛酯，以及其中任意二种或三种单体的混合物。

4. 根据权利要求1所述的原位乳液聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法，其特征在于所述引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵。

5.根据权利要求 1 所述的原位乳液聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法，其特征在于所述乳化剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚，可以单独使用，也可以两种以上混合使用。

说 明 书

原位乳液聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法

技术领域：本发明涉及一种聚丙烯酸酯基纳米复合材料的制备方法，特别涉及到聚丙烯酸酯与粘土所组成的纳米复合材料制备方法。

背景技术：自从 J. Mater. Res. 1993, 8, 1185 报导了尼龙/层状硅酸盐纳米插层复合物的综合性能明显比尼龙好之后，聚合物—无机组分纳米插层复合材料的研究成为材料科学中研究热点。采用少量一维纳米尺寸的层状无机组分改性聚合物，可以使聚合物的刚性、强度明显提高，而材料比重和透明性与聚合物相比基本不变，同时还可提高聚合物的热稳定性、阻燃性及阻隔性。

随着研究的深入，出现了各种聚合物与层状硅酸盐纳米复合材料。树脂类聚合物有：尼龙 6、环氧树脂、聚苯乙烯、聚酯、聚环氧乙烷、聚丙烯等；橡胶类聚合物有：丁腈橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶等。所采用的制备方法有熔融混合法、溶液混合法和原位聚合法。

绝大多数粘土/聚合物基纳米复合材料是通过原位聚合的方法制备的。原位聚合的方法是指，在化学反应的过程中同时获得连续相和纳米级分散相，具体可分为原位本体聚合、原位溶液聚合、原位悬浮聚合、原位乳液聚合和原位淤浆聚合。采用原位聚合方法可以解决由于无机组分与聚合物间的化学结构和物理状态相差大而导致的难以分散的问题。中国申请专利 96105362 和 97103917 分别报导了利用原位本体聚合方法成功地制备了粘土在尼龙、硅橡胶等聚合物基材中分散好的纳米复合材。J. Mater. Res., 1993, 8, 1179 揭示利用 α,ω -氨基酸的阳

离子嵌入粘土晶层之间得到有机粘土，然后在晶层之间引发渗透到粘土层间的单体己内酰胺聚合，成功地制得了粘土/尼龙 6 纳米复合材料。然而，在多数情况下并不能找到象己内酰胺那样容易进入粘土层间进行原位聚合的单体，形成纳米复合材料。因此这种制备方法在适用面上有一定的局限，而且这种方法成本高，工艺复杂不稳定，难于实现工业化生产。

中国申请专利 98103038.6 报导采用原位乳液聚合方法可以制备聚苯乙烯/粘土纳米复合材料。由于原位乳液聚合采用分散介质为水，对环境友好，近几年备受关注。但上述工作的主要问题是粘土必须进行有机化改性，才能用于制备聚合物/粘土纳米复合材料，工艺复杂，成本高。

发明内容：本发明的目的是提出一种原位乳液聚合制备聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料的方法。其中所用粘土具有易被水溶胀特点，不需要有机化处理。

本发明的方法基于丙烯酸酯类单体均可用乳液聚合方式制备的特点，在粘土的水悬浮液进行原位乳液聚合，最终乳液可直接成膜使用，或加入凝聚剂进行凝聚，脱去水分，从而获得聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料。所用粘土的单位晶胞由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成，两者之间靠公用氧原子连接，蒙脱石粘土层内表面带有负电荷。因此，粘土晶层间一般吸附着阳离子，这种结构使得水和其它极性分子能进入粘土晶层之间，并可发生外界阳离子与内部阳离子间的交换作用。将粘土与水搅拌混合，便会形成一个稳定的粘土水悬浮体，其中的粘土晶层在层间阳离子的水化作用下，彼此分离。所形成的纳米复合材料具有优异的力学性能、耐热和阻燃性能、对气体和液体的阻隔性能以及耐磨性能。

本发明聚丙烯酸酯/粘土纳米复合材料原位乳液聚合制备方法按下列步骤实施：将 3—13 份粘土加入到 600—1000 份水中，在搅拌下形成粘土的微乳液，分散均匀后静置 12 小时；在进行乳液聚合前，用超声波对上述微乳液进行超声分散 1 小时；将 100 份丙烯酸酯单体和 1—3 份乳化剂溶于 600—1000 份上述微乳液中，或同时加入 2 份聚乙烯醇为稳定剂，在强力搅拌下形成稳定的乳液；体系抽真空，充氮气分别三次，最后氮气保护；在适当搅拌速度下，将体系升温到 70—80⁰C，将 0.5-2.5 份引发剂和 0.1-0.5 份十二硫醇滴加到乳液中，聚合反应 4—6 小时；将所得乳液直接浇铸成膜，或经破乳、洗涤、干燥后得到乳液聚合制备的纳米复合材料。

本发明所用的丙烯酸酯单体原料包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯，以及上述单体中任意二种、任意三种单体的混合物。所用的粘土为易被水溶胀的种类，主要有膨润土、蒙脱土、多水高岭土，其中本发明优选的是层间阳离子为钠离子的粘土，如钠基膨润土，钠离子交换容量为 100meq/100g。本发明所用粘土不需经插层剂处理，其颗粒尺寸一般应在 1—50 μ m，层间距离为 0.2—0.5 nm。采用的引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵；乳化剂为十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚，可以单独使用，也可以两种以上混合使用；分子量调节剂为十二硫醇；稳定剂为聚乙烯醇。原位聚合的分散介质为水，其作用是促进粘土在丙烯酸酯单体中的分散。

与上面提到的制备聚合物纳米复合材料的其它方法相比，本发明技术方案工艺简单，对环境没有污染，对单体的适应范围广，所得纳米复合材料的性能高，而制备成本较低。

下面通过实验实例进一步说明本发明。但本发明并不限于此。

具体实施方式：

实施例 1

将 3 克钠基膨润土加入在 600 毫升水中进行搅拌 4 小时，分散至微乳液，混合均匀后静置 12 小时，用超声波对上述微乳液进行超声分散 1 小时。加入 100 克丙烯酸乙酯单体和 1 克十二烷基硫酸钠乳化剂溶于上述微乳液中，再加入 2 克聚乙烯醇作为稳定剂，在强力搅拌下形成稳定的乳液。体系抽空充氮气三次，最后氮气保护。在搅拌下将体系升温到 80⁰C，将 0.5 克过硫酸钾和 0.2 克十二硫醇滴加到乳液中，聚合反应 4 小时。反应结束后，直接将乳液成膜，干燥后得纳米复合材料。

实施例 2

含粘土的乳液制备同实例 1。反应结束后将所得乳液破乳，洗涤，干燥后得到乳液聚合制备的纳米复合材料。

实施例 3

将 5 克钠基膨润土加入在 700 毫升水中进行搅拌 4 小时，分散至微乳液，混合均匀后静置 12 小时，用超声波对上述微乳液进行超声分散 1 小时。加入 100 克丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯（50：50 重量比）混合单体和 1.5 克十二烷基硫酸钠乳化剂溶于上述微乳液中，在强力搅拌下形成稳定的乳液。体系抽空充氮气三次，最后氮气保护。在搅拌下将体系升温到 70⁰C，将 1 克过硫酸钾和 0.1 克十二硫醇滴加到乳液中，聚合反应 5 小时。反应结束后，直接将乳液成膜，干燥后得纳米复合材料。

实施例 4

含粘土的乳液制备同实例 3。反应结束后将所得乳液破乳，洗涤，得到乳液聚合制备的纳米复合材料。

实施例 5

将 7 克钠基蒙脱土加入在 800 毫升水中进行搅拌分散至微乳液，时间为 4 小时，混合均匀后静置 12 小时；在加入丙烯酸酯单体之前，用超声波对上述微乳液进行超声分散 1 小时，将 100 克丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯（50：50 重量比）混合单体和 2 克十二烷基苯磺酸钠乳化剂溶于上述微乳液中，在强力搅拌下形成稳定的乳液。体系抽空充氮气三次，最后氮气保护。在适当搅拌速度下，将体系升温到 80⁰C，将 2.5 克过硫酸铵和 0.3 克十二硫醇滴加到乳液中，聚合反应 4 小时。反应结束后，直接将乳液成膜，干燥后得纳米复合材料。

实施例 6

含粘土的乳液制备同实例 5。反应结束后将所得乳液破乳，洗涤，干燥后得到乳液聚合制备的纳米复合材料。

实施例 7

将 13 克钠基膨润土加入在 1000 毫升水中进行搅拌 4 小时，分散至微乳液，混合均匀后静置 12 小时，用超声波对上述微乳液进行超声分散 1 小时。将 100 克丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯（30：20：50 重量比）混合单体和 3 克十二烷基磺酸钠乳化剂溶于上述微乳液中，在强力搅拌下形成稳定的乳液。体系抽空充氮气三次，最后氮气保护。在适当搅拌速度下，将体系升温到 80⁰C，将 1.5 克过硫酸铵和 0.3 克十二硫醇滴加到乳液中，聚合反应 5 小时。反应结束后，直接将乳液成膜，干燥后得纳米复合材料。

实施例 8

含粘土的乳液制备同实例 7。反应结束后将所得乳液破乳，洗涤，干燥后得到乳液聚合制备的纳米复合材料。

实施例 9

将 10 克多水高岭土加入在 900 毫升水中进行搅拌 4 小时，分散至微乳液，混合均匀后静置 12 小时，用超声波对上述微乳液进行超声分散 1 小时。将 100 克丙烯酸异辛酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯（10：40：50 重量比）混合单体及 1.5 克十二烷基苯磺酸钠和 1 克壬基酚聚氧乙烯醚混合乳化剂溶于上述微乳液中，在强力搅拌下形成稳定的乳液。体系抽空充氮气三次，最后氮气保护。在适当搅拌速度下，将体系升温到 80⁰C，将 1.5 克过硫酸铵和 0.5 克十二硫醇滴加到乳液中，聚合反应 5 小时。反应结束后，直接将乳液成膜，干燥后得纳米复合材料。

实施例 10

含粘土的乳液制备同实例 9。反应结束后将所得乳液破乳，洗涤，干燥后得到乳液聚合制备的纳米复合材料。