

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/00

C08K 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01141982.2

[43] 公开日 2002 年 3 月 6 日

[11] 公开号 CN 1338483A

[22] 申请日 2001.9.27 [21] 申请号 01141982.2
[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 魏良明 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 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 原位聚合制备聚烯烃/无机组份纳米复合
材料的方法

[57] 摘要

本发明属于原位聚合制备聚烯烃/无机组份纳米复合材料的方 法。该方法是首先将粘土进行有机化改性，其次通过 sol-gel 方法将 二氧化硅或二氧化钛纳米粒子 组装在粘土晶片层间，最后将茂金属催 化剂负载在上述 材料上得到最终催化剂。采用上述催化剂催化乙烯或 丙烯聚合‘就地’得到聚烯烃/粘土的纳米复合材料，催 化剂制备方 法简单，所得纳米复合材料的力学性能高。 纳米复合物杨氏模量为 700-2600MPa，拉伸强度为 20-55MPa。

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. 一种原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合材料的方法, 其特征在于将层状金属化合物配成重量百分比为 0.5%-10%的水性悬浮液, 与长链烷烃铵盐的水溶液混合, 生成有机化的层状金属化合物, 在空气中常温干燥 10—40h; 长链烷烃铵盐的用量是层状金属化合物的交换量的 1-2 倍; 所用的水是经过离子交换的去离子水; 干燥后的有机化金属化合物加入脂肪胺在 10-50℃下搅拌 20-60min, 有机金属层状化合物与脂肪胺的摩尔比为 1:2-20; 向被脂肪胺处理的有机化的层状金属化合物中加入二氧化硅或二氧化钛前驱物, 在 10-50℃下搅拌 3-6h; 前驱物和脂肪胺的摩尔比为 8-10: 1; 收集沉淀物, 在空气中常温下干燥 12-24h, 再在 100-300℃下干燥; 干燥后的产物在惰性气体的保护下加入烷基铝或烷氧基铝 10-30ml/克, 在 20-80℃下处理 12-24h, 然后用惰性烃类溶剂洗去多余的烷基铝或烷氧基铝; 在 20-80℃下向处理后的产物中加入茂金属催化剂甲苯溶液, 加入量为每克载体 10-40ml (浓度为 19.38mmol), 用甲苯洗去未负载的茂金属催化剂; 取上述负载好的催化剂放入聚合瓶中通入乙烯或丙烯单体, 以烷基铝氧烷作助催化剂进行烯烃聚合; 用乙醇盐酸溶液终止反应。

2. 如权利要求 1 所述的原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合材料的方法, 其特征在于层状金属化合物为蒙脱土或蛭石。

3. 如权利要求 1 所述的原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合

材料的方法，其特征在于长链脂肪铵盐为十六烷基三甲基溴化铵或十烷基三甲基溴化铵。

4. 如权利要求 1 所述的原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合材料的方法，其特征在于脂肪胺为 $C_8H_{17}NH_2$ 、 $C_{10}H_{21}NH_2$ 或 $C_{12}H_{25}NH_2$ 。

5. 如权利要求 1 所述的原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合材料的方法，其特征在于二氧化硅或二氧化钛前驱物为正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、正钛酸乙酯、正钛酸丁酯或甲基三乙氧基硅烷。

6. 如权利要求 1 所述的原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合材料的方法，其特征在于惰性有机溶剂为甲苯、正己烷、正庚烷或石油醚。

说 明 书

原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合材料的方法

技术领域：本发明属于原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合材料的方法。具体的是涉及一种制备二氧化硅（或二氧化钛）、层状金属化合物及聚烯烃三组分纳米复合材料的方法。

背景技术：通过在通用高聚物中添加一些无机组分来达到改善材料性能一直是可行的方法，但通常情况下无机组分在高分子材料中很难达到均匀分散，时间久了容易析出，对材料的综合性能有不利的影
响。

近年来发现如果高分子材料中的无机组分能达到纳米级的分散，即使无机组分占很少的比例，一般少于 5wt%，在不损害纯高分子材料性能的情况下，纳米复合材料的各项性能，如力学性、热稳定性、透气性、光学性和阻燃性能等均有很大的提高。

有机/无机纳米复合材料中纳米尺寸的无机组分有三维都是纳米尺寸的球形，如纳米球，或二维纳米尺寸结构，如晶须，及一维片状结构如层状金属化合物。其中以层状金属化合物作为纳米组分改善高分子材料性能有三种方法来实现：1) 剥离吸附法，水溶性的聚合物溶解在水后与完全剥离形式存在的纳米尺寸的无机片层相互作用形成复合材料；2) 熔融插层法，熔融状态下的聚合物在外力作用下插入到

修饰过的层状金属化合物层间形成纳米复合材料；3) 原位聚合法，通过在层状金属化合物的层间吸附单体或催化剂，然后在层间聚合，使得无机组分均匀分散在聚合物基体中。

发明内容：本发明的目的是提供一种原位聚合制备聚烯烃/无机组分纳米复合材料的方法。该方法通过溶胶-凝胶方法在层状金属化合物的层间组装二氧化硅或二氧化钛纳米粒子，经负载茂金属催化剂进行烯烃原位聚合，最后获得层状金属化合物和球形或类球形的纳米无机组分共同填充的纳米复合材料。在层状金属化合物的层间组装二氧化硅或二氧化钛纳米粒子，使层状金属化合物层间距大大增加，这样可使茂金属催化剂易于插入层状金属化合物的层间，同时层间二氧化硅或二氧化钛纳米粒子上丰富的羟基能进一步促进茂金属催化剂负载量的提高。由于上述层状金属化合物具有较大的层间距及适当的通道，使得乙烯等单体能够自由扩散到层间与催化剂中心金属离子接触，聚合时产生的大量热量使得层状金属化合物及二氧化硅或二氧化钛纳米粒子能够均匀地以纳米尺寸分散在聚烯烃基体中。

本发明将层状金属化合物配成重量百分比为 0.5%-10% 的水性悬浮液，与长链烷烃铵盐的水溶液混合，生成有机化的层状金属化合物，在空气中常温干燥 10—40h；长链烷烃铵盐的用量是层状金属化合物的交换量的 1-2 倍重量比；层状金属化合物为蒙脱土或蛭石，长链脂肪铵盐为十六烷基三甲基溴化铵或十烷基三甲基溴化铵，所用的水是经过离子交换的去离子水；干燥后的有机化金属化合物加入脂肪胺在

10-50° C 下搅拌 20-60min, 有机金属层状化合物与脂肪胺的摩尔比为 1:2—20; 脂肪胺为 $C_6H_{13}NH_2$ 、 $C_8H_{17}NH_2$ 、 $C_{10}H_{21}NH_2$ 或 $C_{12}H_{25}NH_2$; 向被脂肪胺处理的有机化的层状金属化合物中加入二氧化硅或二氧化钛前驱物, 在 10-50°C 下搅拌 3-6h; 前驱物和脂肪胺的摩尔比为 8—10:1; 收集沉淀物, 在空气中常温下干燥 12-24 h, 再在 100-300°C 下干燥; 干燥后的产物在惰性气体的保护下加入烷基铝或烷氧基铝 10-30ml/克, 在 20-80°C 下处理 12-24 h, 然后用惰性烃类溶剂洗去多余的烷基铝或烷氧基铝; 二氧化硅或二氧化钛前驱物为正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、正钛酸乙酯、正钛酸丁酯或甲基三乙氧基硅烷, 惰性有机溶剂为甲苯、正己烷、正庚烷或石油醚; 向处理后的产物在 20-80°C 下加入茂金属催化剂甲苯溶液 (19.38mmol), 加入量为每克载体 10-40ml, 用甲苯洗去未负载的茂金属催化剂; 取上述负载好的催化剂放入聚合瓶中通入乙烯或丙烯单体, 以烷基铝氧烷作助催化剂进行烯烃聚合; 用乙醇盐酸溶液终止反应。

采用本发明提供的方法可制备层状金属化合物及纳米级的二氧化硅或二氧化钛共同填充的聚烯烃纳米复合材料。由于两种形状的纳米颗粒的协同增强作用使得聚烯烃材料即使在非常低含量的无机组分的情况下, 纳米复合材料的力学性能也能得到很大的提高。并且, 催化剂制备方法简单, 所得纳米复合材料的力学性能高。纳米复合物杨氏模量为 700-2600MPa, 拉伸强度为 20-55MPa。

具体实施方式:

实施例 1:

取钠型蒙脱土 10 克 (kunipia. co) 加入 1000ml 去离子水在 80 °C 下搅拌 12h, 放置过夜。去掉悬浮液中的底层沉淀物, 后加入十六烷基三甲基溴化铵 8.5 克, 在 80 °C 下搅拌 4h 以上, 过滤, 用去离子水洗去多余的十六烷基三甲基溴化铵。在空气中常温干燥 48 h。

干燥后的样品取 2 克加入到十二胺 12.6 克中, 搅拌 30min。再加入正硅酸乙酯 95 克, 在室温下搅拌 5 h。离心分离, 取沉淀物在空气中干燥 12 h, 再在 150 °C 下真空干燥 15h, 备用。

取上述干燥的样品 1.0 克在氩气的保护下加入甲苯 20ml, 甲基铝氧烷 (MAO) 20ml, 在 50 °C 下搅拌 24 h 后用甲苯溶液洗去多余的 MAO, 再加入二氯二茂锆甲苯溶液 (19.38mmol) 4ml, 反应 12 h, 备用。用甲苯洗去游离的茂锆, 然后真空干燥得粉末状的负载催化剂。取出少量负载催化剂用等离子发射光谱测定锆原子在催化剂中的含量。

取 0.1 克的负载催化剂加入到用乙烯置换三次的干燥聚合瓶中, 加入甲苯 150ml, 注射 15ml 的 MAO 助催化剂。MAO 浓度为 1.6M (Al/Zr=1000)。通入乙烯气体在 60 °C 下聚合 1h 以上得聚乙烯复合材料 3.4 克, 无机组分含量为 3.3wt%, 纳米复合物杨氏模量为 897MPa, 拉伸强度为 25.7MPa。

实施例 2:

取钠型蒙脱土 5 克用去离子水配成 10% 的悬浮液, 加入 500ml 浓度为 0.85% 十六烷基三甲基溴化铵溶液。在 80 °C 下搅拌 12h, 过滤。

用去离子水洗去多余的十六烷基三甲基溴化铵。在空气中干燥 24h。

取干燥好的样品加入到癸胺 25.01 克中，搅拌 30min，再加入正硅酸甲酯 281 克，在室温中搅拌 5h。离心分离，取沉淀物在空气中干燥 12 h 以上。再在 150℃下真空干燥 15 h。备用。

取上述干燥样品 0.1 克，然后负载催化剂及聚合，操作条件与实施例 1 完全相同，最后的复合材料 3.8 克，无机组分含量为 2.6wt%，纳米复合物杨氏模量为 1160MPa，拉伸强度为 27.5MPa。

实施例 3:

实验步骤同实施例 2。但有机化后的蒙脱土在空气中干燥时间为 12 h，最后得复合材料 4.1 克，无机组分含量为 2.4wt%，纳米复合物杨氏模量为 1230MPa，拉伸强度为 28.4MPa。

实施例 4:

载体的制备与实施例 1 大体相同。不同在于所用脂肪胺为正己胺，负载茂锆时茂锆溶液的加入量为 6ml。MAO 的量也相应提高 (Al/Zr=1000)，最后得复合材料 4.5 克，无机组分含量为 2.2wt%，纳米复合物杨氏模量为 1020MPa，拉伸强度为 35.7MPa。

实施例 5:

载体的制备同实施例 1。不同在于负载茂锆时茂锆溶液的加入量为 8ml。MAO 的量也相应提高 Al/Zr=1000，最后得到复合材料 3.5 克，无机组分含量为 2.9wt%，纳米复合物杨氏模量为 2570MPa，拉伸强度为 54.3MPa。

实施例 6:

取钠型蒙脱土 0.1 克, 在 250°C 下真空干燥 12h, 在氩气保护下加入 MAO 3ml 在 50°C 下搅拌 12 h, 用甲苯洗去多余的 MAO。然后加入茂金属催化剂溶液 (19.38mmol) 5ml, 在 50°C 下反应 12h。用甲苯洗去游离的茂金属催化剂, 抽干得粉末状的负载催化剂。把催化剂放入聚合瓶中, 加入 100ml 的甲苯和 20ml 助催化剂 MAO, Al/Zr=1000, 通入乙烯聚合。得纳米复合材料 3.7 克, 无机组分含量为 2.7wt%, 纳米复合物杨氏模量为 784MPa, 拉伸强度为 24.1MPa。

实施例 7:

取有机化的蒙脱土, 制备方法同实施例 1, 0.1 克在 150°C 真空干燥 12 克, 在氩气保护下加入 MAO 20ml。在 50°C 下搅拌 12h。用甲苯洗去多余的 MAO。然后加入茂金属催化剂溶液 8ml (19.38mmol)。在 50°C 下反应 12 克。洗去多余的催化剂, 得粉末状的负载催化剂。聚合过程及步骤同实施例 1, 得产物 2.6 克, 无机组分含量为 3.8wt%, 纳米复合物杨氏模量为 710MPa, 拉伸强度为 32.0MPa。

实施例 8:

制备方法与实施例 1 已基本相同, 但二氧化硅前驱物是正硅酸乙酯及甲基三乙氧基硅烷, 摩尔比为 1:1, 所得催化剂载钨量为 6.3mg/g。得产物 3.4 克, 无机组分含量为 3wt%, 纳米复合物杨氏模量为 2060MPa, 拉伸强度为 47.1MPa。

实施例 9:

取蛭石 10g 加入 1000ml 去离子水在 80℃ 下搅拌 12h, 放置过夜。去掉悬浮液中的底层沉淀物, 后加入十烷基三甲基溴化铵 20g, 在 50℃ 下搅拌 12h, 过滤, 用去离子水洗去多余的十烷基三甲基溴化铵, 在空气中常温干燥。干燥后的样品取 2g, 加入十二胺 4.2g 搅拌 45min。再加入正硅酸乙酯 47.2g, 在室温下搅拌 12h。离心分离, 取沉淀物在空气中干燥 48h 以上, 再在 150℃ 下真空干燥 18h, 备用。

取上述干燥的样品 1.0g 在氩气的保护下加入正己烷 20ml, 甲基铝氧烷 (MAO) 20ml, 在 50℃ 下搅拌 24h 后用正己烷溶液洗去多余的 MAO, 再加入二氯茂锆甲苯溶液 8ml (38.76mmol), 反应 12h, 备用。

再用正己烷洗去游离的茂锆, 然后真空干燥得粉末状的负载催化剂。取 0.1g 负载催化剂加入到用乙烯置换三次的干燥聚合瓶中, 加入甲苯 150ml, 注射 15 ml 的 MAO 助催化剂。MAO 浓度 1.6M (Al/Zr=1000)。通入乙烯气体在 30℃ 下聚合 1h, 得聚乙烯复合材料 3.8g, 无机组分含量为 2.6wt%。其杨氏模量为 2016MPa, 拉伸强度为 35.4MPa。

实施例 10:

用十二胺和正硅酸乙酯处理有机土, 方法同实施例 9, 100℃ 下真空干燥 4h 后, 取 2 克在氩气保护下加入三乙基铝 20ml, 在 20℃ 下反应 5h。之后用正庚烷洗去多余的三乙基铝, 再加入二氯二茂锆 4ml (19.38mmol) 在 20℃ 反应 12h, 用正庚烷洗去多余的游离茂锆, 得负载催化剂。负载好的催化剂用于乙烯聚合, 溶剂为正庚烷, 方法同

实施例 9，得产物 2.6 克，无机组分含量为 3.8wt%，其杨氏模量为 894MPa，拉伸强度为 27.4MPa。

实施例 11：

取钠型蒙脱土 10 克加入到 1000ml 的去离子水中，在 80°C 下搅拌 12h 后静置过夜，取上层清液加入十六烷基三甲基溴化铵 8.5 克在 50°C 下搅拌 12h 后过滤，用乙醇去离子水混合液，v/v=1:1，洗去多余的铵盐得有机土，把有机土重新悬浮在去离子水中重新过滤，在室温下干燥恒重。取上述 2 克干燥好的有机蒙脱土加入十烷基铵 7.13 克在 50°C 下搅拌 30min，然后加入正钛酸乙酯 103.4 克，剧烈搅拌 18h，离心分离沉淀物，在空气中干燥 18h。干燥好的样品按照实施例 9 进行负载二氯二茂锆。负载好的催化剂按照实施例 9 进行乙烯聚合，得产物 4.1g，无机组分含量为 2.4wt%，杨氏模量为 2190MPa，拉伸强度为 41.1MPa。

实施例 12：

有机土的制备及十二胺正钛酸乙酯对有机土的处理见实施例 11，但负载主催化剂是 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (19.00mmol) 取 7ml，聚合单体是丙烯，最后得到聚合物 2.5g，无机组分含量为 4.0wt%，杨氏模量为 2280MPa，拉伸强度为 43.1MPa。

实施例 13：

有机土的制备与实施例 11 相同。空气室温中干燥后的有机土 2g 加入十二胺 12.6g，在 50°C 搅拌 45 min 后加入正硅酸乙酯 141.6g 剧

烈搅拌 12h 后，离心，在空气中干燥 2 天后再在真空中 150°C 下干燥 12h，干燥好的样品在氩气保护下被 MAO 处理后再负载，实验方法与实施例 12 相同，但 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (19.00mmol) 取 10ml，最后得产物 2.7g，无机组分含量为 3.7wt%，杨氏模量为 2430MPa，拉伸强度为 49.7MPa。

实施例 14:

有机土的制备与实施例 11 相同，空气中室温干燥好的有机土加入十二胺 16.8g，在 50°C 下搅拌 45 min 后加入正硅酸甲酯 188.8g。剧烈搅拌 12h 后离心，产物沉淀物在空气中室温干燥 2 天，干燥好的样品在 150°C 下抽真空干燥 12h 后加入 MAO (1.6M) 30ml，在 35°C 下处理，12h 后用甲苯洗去多余的 MAO 再加入二氯二茂锆溶液 4ml (19.38mmol)，另外加 30ml 正庚烷在 50°C 下反应 12h 后用甲苯洗去多余的游离催化剂，干燥得负载催化剂。取 0.1g 负载催化剂，用于乙烯聚合，溶剂为正庚烷，最后得产物 3.7g，无机组分含量为 2.7wt%，杨氏模量为 1370MPa，拉伸强度为 30.4MPa。

实施例 15:

有机土制备方法与实施例 11 相同，空气中干燥好的有机土加入己胺 4.6g，在 30°C 下搅拌 30min 后加入正硅酸乙酯 94.4g，剧烈搅拌 12h 后离心分离，沉淀物在空气中干燥 24h。干燥好的样品取 2g 在 300°C 下抽真空干燥 12h 后，加入二氯二茂锆 (19.38mmol) 溶液 15ml，在室温下处理 18h 后，用石油醚洗去多余的游离茂锆后，干燥

得负载催化剂。取负载催化剂 0.2g 在氩气保护下，MAO 作助催化剂 (AL/Zr=1000)，通入乙烯聚合，同时用 H₂ 调节分子氩，最后得产物 3.5g，无机组分含量为 2.9wt%，杨氏模量为 2670MPa，拉伸强度为 55.6MPa。

实施例 16:

有机土的制备及烷基胺，正硅酸乙酯处理有机土的方法与实施例 15 完全相同。但负载主催化剂的方法为：取 3ml 的茂锆 (19.38mmol) 和 20ml 的 MAO (1.6M) 在室温下反应 1h 后，再加入到 2g 有机土载体。在室温下反应 12h 后干燥，取 0.1g 上述干燥催化剂通入乙烯用于聚合，用氩气调节分子氩，最后得产物 4.1g，无机组分含量为 2.4wt%，杨氏模量为 2410MPa，拉伸强度为 52.9MPa。