

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08F130/08

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98108617.9

[43]公开日 1999年11月17日

[11]公开号 CN 1235170A

[22]申请日 98.5.9 [21]申请号 98108617.9  
[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 门永锋 董德文 蒋世春 姜炳政

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 乙烯基有机/无机纳米杂化材料的合成方法

[57]摘要

本发明是提供一种乙烯基有机/无机纳米杂化材料的合成方法,本方法采用传统的 Sol-Gel 方法,将无机组分 Sol-Gel 前体正硅酸乙酯在盐酸催化下水解成溶胶,在溶胶中加入乙烯基单体,形成凝胶。再采用  $\gamma$  射线辐照原位聚合凝胶中乙烯基单体,从而获得乙烯基有机/无机纳米杂化材料,聚合原理为自由基聚合。本发明可制备高无机( $\text{SiO}_2$ )含量的杂化材料,材料的制备周期短,且聚合方法简单易行,整个过程易于工业化。

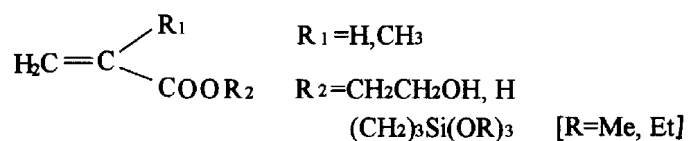
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

专利文献出版社出版

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种乙烯基有机/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 Sol-Gel 前体正硅酸乙酯在盐酸催化下水解成溶胶, 在溶胶中加入乙烯基单体, 形成凝胶, 凝胶中乙烯基单体的聚合采用  $\gamma$ -射线辐照原位聚合, 采用的乙烯基单体结构如下式:



在制备过程中, 正硅酸乙酯(TEOS)在盐酸催化下水解成溶胶, 乙烯基单体加入到溶胶中, 形成凝胶, 凝胶制备温度在 30-50  $^{\circ}\text{C}$ , 之后在  $\gamma$ -射线辐照下聚合, 聚合温度在 5-45  $^{\circ}\text{C}$ , 辐照剂量为 5-100K Gy, 辐照时间为 4-20 小时, 然后将样品置于 60-80  $^{\circ}\text{C}$  加热干燥 1-2 周, 所得最终杂化材料中无机  $\text{SiO}_2$  含量可达 60%, 在可见光范围内透光率在 85%-100%.

## 乙烯基有机/无机纳米杂化材料的合成方法

本发明属于乙烯基有机/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国际材料学中的研究热点之一。Sol-Gel 法是一种基于无机聚合的制备玻璃或陶瓷的方法, 它特有的低温过程为制备有机/无机杂化材料提供了可能。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综合性能。如: 纳米水平的杂化使材料具有光学透明性, 有机物的引进使材料本身更具韧性, 大大增加了材料的断裂能。

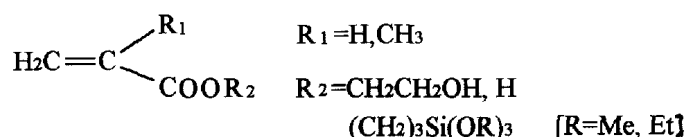
有机/无机杂化材料的制备可有多种方法, 最常见的是将可溶性高分子引入到无机网络中, 或将无机 Sol-Gel 前体引入高分子基体中。近年来原位(In-Situ)聚合方法受到越来越多的关注, 即将可聚合有机单体与无机组分的 Sol-Gel 前体共溶, 根据不同的单体采用相应的聚合手段, 进而原位聚合形成杂化材料。其中, 采用共溶剂为可聚合单体的方法制备成小尺寸收缩甚至不收缩样品更引人注目。从文献报道看, 九十年代初期, Bruce M. Novac 等报道了非收缩有机/无机杂化材料的制备(①Macromolecules, 1991, 24, 5481, ②Adv. Mater., 1993, 5, 422), 他们是采用紫外光及自由基引发聚合, C. L. Jacson 等接连报道了由自由基引发聚合制备乙烯基类有机/无机杂化材料(① J. Mater. Sci., 1988, 23, 3801, ② Chem. Mater., 1996, 8, 727)。但自由基热引发聚合方法一方面不可避免的引入了杂质(引发剂), 使材料的纯净度受到了影响, 另一方面自由基引发剂如过氧化苯甲酰通常在70℃-80℃才能引发聚合, 且聚合过程的不均匀性及其放出大量的热, 往往发生暴聚或聚合不完全。同时自由基热引发聚合方法不容易做成高SiO<sub>2</sub>含量的杂化材料, C. L. Jacson 等报道的杂化材料SiO<sub>2</sub>含量最高在23%, 且此比例下的材料透明性很差。紫外光引发聚合同样存在聚合不完全的现象, Bruce M. Novac 在用紫外光引发聚合时还要加入自由基引发剂使聚合趋于完善。H. Krug 和 H. Schmidt 报道了乙烯类硅烷氧基化合物在紫外光引发聚合不完全且对温度及时间具有很大的依赖性(New J. Chem., 1994, 18, 1125)。以上所产生的问题均使样品的制备及最终材料的质量难于

控制。

本发明的目的是提供一种乙烯基有机/无机纳米杂化材料的合成方法，本方法采用Sol-Gel法将乙烯基单体加入到水解的无机SiO<sub>2</sub>溶胶中，或直接将硅烷氧基化的乙烯基单体水解成溶胶，形成凝胶，再利用γ射线辐照原位聚合乙烯基单体，从而获得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Sol-Gel前体正硅酸乙酯在盐酸催化下水解成溶胶，在溶胶中加入乙烯基单体，形成凝胶。凝胶中乙烯基单体的聚合采用γ射线辐照原位聚合，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：



在制备过程中，正硅酸乙酯(TEOS)在盐酸催化下水解成溶胶，乙烯类单体加入到溶胶中，形成凝胶，凝胶制备温度为30—50℃，之后在γ射线辐照下聚合，聚合温度在5—45℃，辐照剂量为5—100KGy，辐照时间为4—20小时，然后将样品置于60—80℃加热干燥1—2周，所得最终杂化材料中无机SiO<sub>2</sub>含量可达60%，在可见光范围内透光率在85%—100%。

本发明的最大特点是在传统的Sol-Gel方法的基础上，突破一般乙烯基有机单体自由基引发剂引发聚合，采用γ射线辐照原位聚合乙烯基单体，聚合方法简单易行，且材料制备整个过程易于工业化。另外辐照聚合可在较低的温度下进行，使样品内部的应力变得很小，使得大块样品在聚合过程中不会开裂，并且可将块状样品的SiO<sub>2</sub>含量大大提高。由于聚合已经先期进行，使得样品中形成了相对柔性的高分子链，大大增加了样品的抗裂能力，使得样品的制备变得更加容易。样品的制备周期也因高温挥发多余的水及水解下来的醇而变得很短。

本发明的具体实施例如下：

实施例1.

聚丙烯酸羟乙酯(HEA) —SiO<sub>2</sub>纳米杂化材料

在洁净的500ml的玻璃锥形瓶中加入200ml的硅酸乙酯(TEOS)，并按化学计量加入0.1M的HCl水溶液48.2ml，室温搅拌24小时使其水解。取上述水解好的3ml TEOS加入洁净的10ml圆柱形玻璃桶中，再加入刚蒸馏过的HEA 3ml，搅拌均匀。将混合溶液移入40℃烘箱中凝胶48小时，凝胶后将其在20℃室温、35KGy下辐照聚合8小时，聚合后放入70℃烘箱以除水、水解下来的醇及使缩合反应更彻底，在此条件下处理1周即得一淡金黄色光学透明的、收缩小的块状材料。

实施例2.

聚丙烯酸羟乙酯(HEA) —SiO<sub>2</sub>纳米杂化材料

取实施例1中水解好的TEOS 4ml加入洁净的10ml玻璃桶中，再加入刚蒸馏过的HEA 1ml，搅拌均匀。制备方法同实施例1，将混合溶液移入40℃烘箱中凝胶，凝胶在30℃室温、100Gy辐照下聚合4小时，聚合后放入70℃烘箱处理1周即得光学透明性良好的、收缩小的、不裂的块状材料。

实施例3.

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

取如实施例1中水解好的TEOS 4ml加入洁净的10ml玻璃桶中，再加入刚蒸馏过的HEMA 2ml，搅拌均匀。制备方法同实施例1，在30℃烘箱中凝胶，凝胶后在25℃、5KGy辐照聚合20小时，聚合后放入60℃烘箱处理2周即得一近乎无色光学透明块状材料。

实施例4.

聚丙烯酸—SiO<sub>2</sub>纳米杂化材料

取如实施例1中水解好的TEOS 2ml加入洁净的10ml玻璃桶中，再加入刚蒸馏过的聚丙烯酸 4ml，搅拌均匀。制备方法同实施例1，在40℃烘箱中凝胶，凝胶后在20℃、35KGy下辐照聚合10小时，聚合后放入80℃烘箱处理1周可得光学透明性良好的、收缩小的、不裂的块状材料。

#### 实施例5.

甲基丙烯酸-3-(三甲氧基硅烷基)丙酯(KH570) 本体纳米杂化材料

在洗净的500ml的玻璃锥形瓶中加入200ml的KH570, 并按化学计量加入0.1M的HCl水溶液29.2ml, 室温搅拌24小时使其水解。取上述水解好的5mlKH570 加入洁净的10ml 玻璃桶中, 置于50℃烘箱中凝胶24小时, 凝胶后将其在45℃、50K Gy下辐照聚合, 聚合后放入80℃烘箱以除水、水解下来的醇及使缩合反应更彻底, 在此条件下处理 1 周即得一淡金黄色光学透明性良好的、收缩很小的、不裂的块状材料。

#### 实施例6

KH570-SiO<sub>2</sub>纳米杂化材料

取实施例5中的水解好的5ml KH570及实施例1中水解好的TEOS 1ml 加入洁净的10ml 玻璃桶中, 搅拌均匀。制备方法同实施例1, 将混合溶液移入30℃烘箱中凝胶36小时, 凝胶后将其在20℃室温、25K Gy辐照聚合8小时, 聚合后放入70℃烘箱处理 1 周即得一淡金黄色光学透明的、收缩较小的块状材料。