



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101633740 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200810040840. 5

CN 1990549 A, 2007. 07. 04, 权利要求 2.

(22) 申请日 2008. 07. 22

CN 1752112 A, 2006. 03. 29, 说明书第 3 页第 2 段, 第 4 页第 5, 8 段.

(73) 专利权人 上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司

余泳. 聚合物/粘土纳米复合材料的研究进展. 《产业用纺织品》. 2002, 第 20 卷(第 10 期), 5-8.

地址 201109 上海市闵行区北松路 800 号

(72) 发明人 吴同飞 杨桂生

审查员 李胤

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 赵志远

(51) Int. Cl.

C08J 5/18(2006. 01)

C08L 33/12(2006. 01)

C08K 3/34(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1410483 A, 2003. 04. 16, 说明书第 1 页第 2 段至第 6 页第 2 段.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,包括:将蒙脱土分散于去离子水中,在 50~90℃搅拌 2~6 小时,得到蒙脱土悬浮液,备用;将聚甲基丙烯酸甲酯溶于溶剂中制成聚甲基丙烯酸甲酯溶液;将上述蒙脱土悬浮液和聚甲基丙烯酸甲酯溶液混合均匀,在温度低于 150℃下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜,该薄膜中蒙脱土含量大于 0wt%,小于等于 10wt%。与现有技术相比,本发明工艺合理,操作简单,利用溶液共混法将聚甲基丙烯酸甲酯和蒙脱土共混浇铸成纳米复合薄膜,成型方便,厚度可调控,具有透明度高、耐热性好、使用温度高等优点,可以广泛地应用于外饰材料和光学材料等行业。

1. 一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,其特征在于,该方法由以下步骤组成:

(1) 将蒙脱土分散于去离子水中,在 $50 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 搅拌 $2 \sim 6$ 小时,得到蒙脱土悬浮液,备用;

(2) 将聚甲基丙烯酸甲酯溶解于溶剂中制成聚甲基丙烯酸甲酯溶液;

(3) 将上述蒙脱土悬浮液和聚甲基丙烯酸甲酯溶液混合均匀,在温度低于 150°C 下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜,该薄膜中蒙脱土含量大于 $0\text{wt}\%$,小于等于 $10\text{wt}\%$;

所述的蒙脱土包括阳离子交换能力大于 $45\text{mequiv} \cdot 100\text{g}^{-1}$ 的原土。

2. 根据权利要求 1 所述的透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,其特征在于,所述的蒙脱土悬浮液的浓度为 $0.01\text{wt}\% \sim 5\text{wt}\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,其特征在于,所述的聚甲基丙烯酸甲酯溶液的浓度为 $0.01\text{wt}\% \sim 20\text{wt}\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,其特征在于,所述的聚甲基丙烯酸甲酯包括工业级聚甲基丙烯酸甲酯。

5. 根据权利要求 1 所述的透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,其特征在于,所述的溶剂包括丙酮、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺。

一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料,尤其涉及一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,俗称有机玻璃)是一种广泛应用的透明性优良的高分子材料,具有美丽的质感和超群的耐候性。它的透光率比普通玻璃高10%以上,且质轻坚韧,易于成型加工,还能进行挫切等二次加工,因而被广泛应用于航空、汽车、船舶、照明、电子仪表、光学仪器、医疗器械、建材和文化用品等领域。虽然有机玻璃具备上述诸多优点,但其使用温度较低、耐热性较差的缺点限制了它的应用范围。因此,对有机玻璃加以改性以提高其耐热性是非常重要的工作。

[0003] 填充无机刚性粒子是提高有机玻璃耐热性的有效方法,该方法不仅可以改善其耐热性,提高使用温度,还可以提高其表面硬度,改善耐磨性。大尺度的无机粒子会影响材料的透明度,从而利用纳米复合技术制备高耐热性PMMA成为材料科学工作者的热门研究课题。

[0004] 目前,已有大量的文献报道PMMA/蒙脱土纳米复合材料,然而这些报道多使用有机蒙脱土,如季铵盐,烷基铵盐,共聚单体或高活性化合物改性蒙脱土。这些制备方法存在成分复杂、操作繁琐等问题,而且小分子的加入降低了材料的热稳定性。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种工艺合理、操作方便、成分简单的透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0008] (1) 将蒙脱土分散于去离子水中,在50~90℃搅拌2~6小时,得到蒙脱土悬浮液,备用;

[0009] (2) 将聚甲基丙烯酸甲酯溶解于溶剂中制成聚甲基丙烯酸甲酯溶液;

[0010] (3) 将上述蒙脱土悬浮液和聚甲基丙烯酸甲酯溶液混合均匀,在温度低于150℃下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜,该薄膜中蒙脱土含量大于0wt%,小于等于10wt%。

[0011] 所述的蒙脱土悬浮液的浓度为0.01wt%~5wt%。

[0012] 所述的聚甲基丙烯酸甲酯溶液的浓度为0.01wt%~20wt%。

[0013] 所述的蒙脱土包括阳离子交换能力大于45mequiv·100g⁻¹的原土。

[0014] 所述的聚甲基丙烯酸甲酯包括工业级聚甲基丙烯酸甲酯。

[0015] 所述的溶剂包括丙酮、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺。

[0016] 与现有技术相比,本发明工艺合理,操作简单,利用溶液共混法将聚甲基丙烯酸甲酯和蒙脱土共混浇铸成纳米复合薄膜,该薄膜成型方便,厚度可调控,具有透明度高、耐热性好、使用温度高等优点,可以广泛地应用于外饰材料和光学材料等行业。

具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0018] 实施例 1

[0019] 一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0020] (1) 将蒙脱土(阳离子交换能力为 $85\text{mequiv} \cdot 100\text{g}^{-1}$) 分散于去离子水中,浓度等于 2wt%,在 70°C 搅拌 4 小时;

[0021] (2) 将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶解于 N, N- 二甲基甲酰胺中制成浓度等于 5wt% 溶液;

[0022] (3) 将上述 PMMA 溶液和蒙脱土悬浮液按质量比 (100 : 0 ; 97.5 : 2.5 ; 95 : 5 ; 91 : 9 ; 82 : 18 ; 78 : 22) 混合均匀,在温度低于 120°C 下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜(厚度 0.2mm),薄膜中蒙脱土含量为 0wt%, 1wt%, 2wt%, 4wt%, 8wt% 和 10wt%。

[0023] 与蒙脱土含量为 0wt% 相比,聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜透光率得到较好的保持,耐热性和使用温度都有较大幅度的提高,性能如表 1 所示:

[0024] 表 1. 实施例 1 的聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的性能

[0025]

编号	0wt%	1wt%	2wt%	4wt%	8wt%	10wt%
$T_{d5\%}(\text{C})$	237.3	282.8	284.5	285.4	286.9	289.8
$T_{d10\%}(\text{C})$	256.3	327.1	329.7	333.5	337.8	339.2
$T_g(\text{C})$	88.2	93.2	103.5	112.6	120.9	123.4
透光率(%)	96.1	96.0	94.8	93.1	92.0	91.6

[0026] 注: $T_{d5\%}$ 和 $T_{d10\%}$ 分别表示氮气氛围下热失重为 5wt% 和 10wt% 时的热分解温度, T_g 为玻璃化转变温度,数值为 DSC $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 升温所测,下同。

[0027] 实施例 2

[0028] 一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0029] (1) 将蒙脱土原土(阳离子交换能力为 $100\text{mequiv} \cdot 100\text{g}^{-1}$) 分散于去离子水中,浓度等于 4wt%,在 50°C 搅拌 6 小时;

[0030] (2) 将工业级聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶解于丙酮中制成浓度等于 10wt% 溶液;

[0031] (3) 将上述 PMMA 溶液和蒙脱土悬浮液按质量比 (100 : 0 ; 97.5 : 2.5 ; 95 : 5 ; 91 : 9 ; 82 : 18 ; 78 : 22) 混合均匀,在温度 25°C 下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜(厚度 0.1mm),薄膜中蒙脱土含量为 0wt%, 1wt%, 2wt%, 4wt%,

8wt%和 10wt%。

[0032] 与蒙脱土含量为 0wt%相比,聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜透光率得到较好的保持,耐热性和使用温度都有较大幅度的提高,性能如表 2 所示:

[0033] 表 2. 实施例 2 的聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的性能

[0034]

编号	0wt%	1wt%	2wt%	4wt%	8wt%	10wt%
$T_{d5\%}(^{\circ}\text{C})$	237.3	262.3	265.5	267.4	271.9	279.2
$T_{d10\%}(^{\circ}\text{C})$	256.3	323.1	327.9	331.5	336.3	337.1
$T_g(^{\circ}\text{C})$	88.2	93.1	95.4	102.5	110.8	113.7
透光率(%)	96.1	93.6	93.2	92.1	91.3	90.1

[0035] 实施例 3

[0036] 一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0037] (1) 将蒙脱土原土(阳离子交换能力为 $120\text{mequiv} \cdot 100\text{g}^{-1}$)分散于去离子水中,浓度等于 5wt%,在 90°C 搅拌 2 小时;

[0038] (2) 将工业级聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于四氢呋喃中制成浓度等于 20wt% 溶液;

[0039] (3) 将上述 PMMA 溶液和蒙脱土悬浮液按质量比(100 : 0 ;96 : 4 ;92.5 : 7.5 ;85.7 : 14.3 ;74 : 26 ;69 : 31)混合均匀,在温度 40°C 下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜(厚度 0.2mm),薄膜中蒙脱土含量为 0wt%,1wt%,2wt%,4wt%,8wt%和 10wt%。

[0040] 与蒙脱土含量为 0wt%相比,聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜透光率得到较好的保持,耐热性和使用温度都有较大幅度的提高,性能如表 3 所示:

[0041] 表 3. 实施例 3 的聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的性能

[0042]

编号	0wt%	1wt%	2wt%	4wt%	8wt%	10wt%
$T_{d5\%}(^{\circ}\text{C})$	237.3	264.8	265.5	275.4	276.4	279.6
$T_{d10\%}(^{\circ}\text{C})$	256.3	316.1	328.7	330.5	334.8	338.2
$T_g(^{\circ}\text{C})$	88.2	94.2	105.5	113.6	117.9	124.9
透光率(%)	96.1	94.3	92.5	92.1	91.0	90.6

[0043] 实施例 4

[0044] 一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0045] (1) 将蒙脱土原土(阳离子交换能力大于 $45\text{mequiv} \cdot 100\text{g}^{-1}$)分散于去离子水中,浓度等于 3wt%,在 70°C 搅拌 4 小时;

[0046] (2) 将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于 N,N-二甲基乙酰胺中制成浓度等于

15wt%溶液；

[0047] (3) 将上述 PMMA 溶液和蒙脱土悬浮液按质量比 (100 : 0 ; 95 : 5 ; 91 : 9 ; 83 : 7 ; 70 : 30 ; 65 : 35) 混合均匀, 在温度 140℃ 下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜 (厚度 0.2mm), 薄膜中蒙脱土含量为 0wt%, 1wt%, 2wt%, 4wt%, 8wt% 和 10wt%。

[0048] 与蒙脱土含量为 0wt% 相比, 聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜透光率得到较好的保持, 耐热性和使用温度都有较大幅度的提高, 性能如表 4 所示：

[0049] 表 4. 实施例 4 的聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的性能

[0050]

编号	0wt%	1wt%	2wt%	4wt%	8wt%	10wt%
$T_{d5\%}(\text{°C})$	237.3	283.4	286.3	285.6	287.8	290.2
$T_{d10\%}(\text{°C})$	256.3	327.3	329.4	333.7	337.9	339.6
$T_g(\text{°C})$	88.2	94.4	104.6	113.5	121.2	123.7
透光率(%)	96.1	96.0	95.8	94.1	93.0	92.6

[0051] 实施例 5

[0052] 一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法, 该方法包括以下步骤：

[0053] (1) 将蒙脱土 (阳离子交换能力为 $85\text{mequiv} \cdot 100\text{g}^{-1}$) 分散于去离子水中, 浓度等于 0.01wt%, 在 70℃ 搅拌 4 小时；

[0054] (2) 将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶解于 N, N- 二甲基甲酰胺中制成浓度等于 5wt% 溶液；

[0055] (3) 将上述 PMMA 溶液和蒙脱土悬浮液按 1 : 5 混合均匀, 在温度低于 120℃ 下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜 (厚度 0.2mm), 薄膜中蒙脱土含量为 1wt%。

[0056]

编号	0wt%	1wt%
$T_{d5\%}(\text{°C})$	237.3	281.4
$T_{d10\%}(\text{°C})$	256.3	326.2
$T_g(\text{°C})$	88.2	93.4
透光率(%)	96.1	94.0

[0057] 与蒙脱土含量为 0wt% 相比, 聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜透光率得到较好的保持, 耐热性和使用温度都有较大幅度的提高。

[0058] 实施例 6

[0059] 一种透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜的制备方法, 该方法包括以下步骤：

[0060] (1) 将蒙脱土原土 (阳离子交换能力为 $100\text{mequiv} \cdot 100\text{g}^{-1}$) 分散于去离子水中,

浓度等于 4wt%，在 50℃搅拌 6 小时；

[0061] (2) 将工业级聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶解于丙酮中制成浓度等于 0.01wt% 溶液；

[0062] (3) 将上述 PMMA 溶液和蒙脱土悬浮液按 3600 : 1 混合均匀，在温度 25℃下浇注、挥发溶剂制得透明耐热聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜（厚度 0.1mm），薄膜中蒙脱土含量为 10wt%。

[0063]

编号	0wt%	10wt%
$T_{d5\%}(\text{°C})$	237.3	292.2
$T_{d10\%}(\text{°C})$	256.3	338.6
$T_g(\text{°C})$	88.2	125.7
透光率(%)	96.1	91.6

[0064] 与蒙脱土含量为 0wt% 相比，聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合薄膜透光率得到较好的保持，耐热性和使用温度都有较大幅度的提高。