

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/91 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410015450.4

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1314728C

[22] 申请日 2004.2.25

[21] 申请号 200410015450.4

[73] 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

[72] 发明人 游长江 贾德民

[56] 参考文献

CN1121450A 2001.4.18

CN1374346A 2002.10.16

饱和聚酯/丙烯酸酯封端聚氨酯/改性蒙脱土复合材料的制备 结构与性能 英文 游长江 席宋 贾德民 刘迪达 梁豪, 合成橡胶工业, 第 5 期 2003

蒙脱土/橡胶纳米复合材料的制备 结构及性能 孙翠华 宋国君 王俊霞 王立, 材料导报, 第 02 期 2003

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司

代理人 林丽明

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明是一种不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法, 它是在不饱和聚酯中加入经改性的蒙脱土和具有反应性的活性橡胶, 然后在室温下进行固化反应, 通过共聚和交联反应形成整体网络结构, 并与蒙脱土形成插层纳米复合, 从而获得增强, 增韧及提高热稳定性的协同效应, 实现不饱和聚酯及其复合材料的高性能化。本发明可广泛应用于汽车、建材、电子、家电、机械、包装、军工等行业及电子信息、生物技术、航空航天等高新技术领域, 与国民经济各部门有着紧密的关联性, 其应用前景广阔。

1、一种不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 蒙脱土的改性处理

先将阳离子交换总容量 90~110 meq/100 g 的蒙脱土 5~50 质量份分散到水中，浸泡 24~36 h，升温至 60℃~80℃，加入 1~30 质量份插层剂溶液，恒温反应 6~8 h，有白色沉淀物析出，将白色沉淀物用水洗涤，静置后抽滤，洗涤，在 80℃~100℃下干燥；所述插层剂为十二烷基三甲基溴化胺、十六烷基三甲基溴化胺、十八烷基三甲基溴化胺、聚乙烯醇、磷酸、盐酸、硫酸、醋酸、邻苯二酸、间苯二酸其中一种或一种以上混合物；

(2) 活性橡胶的制备

预聚反应：将聚乙二醇或聚己二酸乙二醇酯 65~80 质量份加热溶解后，加入甲苯二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯 5~20 质量份，在 50℃~70℃，惰性气体保护下搅拌反应 3~6 h；

封端反应：加入甲基丙烯酸羟乙酯或顺丁烯二酸酐 5~8 质量份，对苯二酚 0.01~0.1 质量份和二月桂酸二丁基锡 0.03~0.2 质量份，升温 60℃~80℃，惰性气体保护下继续搅拌反应 1~4 h，将产物保存于密封瓶中备用；

(3) 不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备

将不饱和聚酯，步骤 (1) 改性处理的蒙脱土和步骤 (2) 制备的活性橡胶共混，并依次加入固化剂，促进剂，在室温下固化 24~36 h。所述反应物用量（质量份）如下：

不饱和聚酯	60~80
苯乙烯	20~56
蒙脱土（经步骤 (1) 改性处理）	0.5~10
活性橡胶（经步骤 (2) 改性处理）	1~40
促进剂	0.1~5
固化剂	0.1~5

所述固化剂为过氧化甲乙酮、过氧化环己酮或过氧化甲基异丁基酮；所述促进剂为环烷酸

钴、异辛酸钴或环烷酸锰。

2、一种不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备方法，其特征在于它通过权利要求 1 所述的方法制备得到。

不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法

技术领域

本发明的高性能纳米复合材料属于前沿性新材料，可广泛应用于汽车、建材、电子、家电、机械、包装、军工等行业及电子信息、生物技术、航空航天等高新技术领域，与国民经济各部门有着紧密的关联性。

背景技术

不饱和聚酯是目前复合材料领域中用途和产量最大的树脂基体，在玻璃钢工业中应用最为广泛。但其韧性、耐热性、尺寸稳定性较差，刚性、强度和耐老化性等也不理想，限制了它的应用范围。

近三十年来用无机物改善聚合物的力学、电、热、光和加工性能的技术越来越多。人们在寻找既能改善填充塑料材料的性能又能降低成本的新方法：如用纤维状的填料来提高拉伸强度；用片状填料来改善刚性；或者把形状不同的粒子填料结合起来产生所谓的杂化结构，把两种或多种组分的影响结合起来。其优点是：（1）无机填料粒子的引入可赋予材料一系列新的性能，如增强并改善其耐摩擦、耐热、耐老化性能等；（2）在有机高分子材料中填充入廉价的无机填料可以降低树脂用量，不但降低了材料的成本，而且对于节省能源、保护环境都具有重要意义。但由于无机填料与聚合物的化学结构和物理状态相差甚大，现有的界面改性技术难以完全消除填料与聚合物基体间的界面张力，实现理想的均匀分散和界面粘合。因此，距离分子尺度的界面设计相差甚远，复合材料达不到分子分散的水平，而只属于微观复合材料，影响了增强效应和耐热性能的改善。

近十多年来，制备纳米复合材料成为获得高性能复合材料的重要方法之一。纳米复合材料是指分散相尺度至少有一维少于 10^2 nm 量级的复合材料。由于其纳米尺度效应、大的比表面积以及强的界面相互作用，纳米复合材料的性能优于相同组分常规复合材料的物理力学性能。已有中国专利 CN1138593A、CN1163288A（公开号）97104055.9、97112237.7 和 97104194.6（申请号）等报告了原位插层聚合制备聚合物/粘土纳米复合材料的方法以克服粘土在聚合物中的分散与界面问题。原位插层聚合技术是将单体插入到准二维硅酸盐粘

土片层间进行原位聚合，得到高分子聚合物/粘土纳米复合材料。其中硅酸盐组分提供了优异的力学和热稳定性，而有机高分子保证了良好的可加工性。在上述专利中得到了粘土在尼龙、聚酯等聚合物基材中分散好的纳米复合材料。有研究者制备了不饱和聚酯/蒙脱土复合材料，其结果表明，加入质量份为 2~3 的改性蒙脱土对材料的耐热性能和刚性有较大的提高，但材料的韧性没有得到改善。

为了克服已有技术中不饱和聚酯的增强和增韧及提高耐热性不能同时得到的缺点，本发明提供了一种不饱和聚酯/活性橡胶/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法，该材料具有增韧和增强的协同效应，同时具有优良的耐热性、尺寸稳定性和耐老化性。

发明内容

通常采用填充改性的方法来改善其尺寸稳定性和提高刚度，但导致材料强度特别是冲击韧性下降。而现有的橡胶增韧技术普遍存在“增韧不增强”的缺点，即在提高韧性的同时，材料的拉伸强度、模量和耐热性能等都明显下降。

为了克服现有方法制备不饱和聚酯纳米复合材料的缺点，本发明提供一种制备不饱和聚酯/活性橡胶/层状硅酸盐纳米复合材料的方法。通过活性橡胶和层状硅酸盐相结合对不饱和聚酯产生的增韧增强的协同效应，实现不饱和聚酯及其复合材料的高性能化。其应用前景广阔。

本发明的不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备方法包括：

(1) 蒙脱土的改性处理

先将阳离子交换总容量 90~110 meq/100 g 的蒙脱土 5~50 份（质量份）分散到水中，浸泡 24~36 h，升温至 60℃~80℃，加入 1~30 份（质量份）插层剂溶液，恒温反应 6~8 h，有白色沉淀物析出，将白色沉淀物用水洗涤，静置后抽滤，洗涤，在 80℃~100℃下干燥；所述插层剂为十二烷基三甲基溴化胺、十六烷基三甲基溴化胺、十八烷基三甲基溴化胺、聚乙烯醇、磷酸、盐酸、硫酸、醋酸、邻苯二酸、间苯二酸其中一种或一种以上混合物；

(2) 活性橡胶的制备

预聚反应：将聚乙二醇（PEG）或聚己二酸乙二醇酯 65~80 份（质量份）加热溶解后，加入甲苯二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯 5~20 份（质量份），在 50℃~70℃，惰性气体保护下搅拌反应 3~6 h；

封端反应：加入甲基丙烯酸羟乙酯或顺丁烯二酸酐 5~8 份（质量份），对苯二酚 0.01~0.1 份（质量份）和二月桂酸二丁基锡 0.03~0.2 份（质量份），升温 60℃~80℃，惰性气体保护下继续搅拌反应 1~4 h，将产物保存于密封瓶中备用；

(3) 不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备

将不饱和聚酯，步骤(1)改性处理的蒙脱土和步骤(2)制备的活性橡胶共混，并依次加入固化剂，促进剂，在室温下固化 24~36 h，所述反应物用量(质量份)如下：

不饱和聚酯	60~80
苯乙烯	20~56
蒙脱土(经步骤(1)改性处理)	0.5~10
活性橡胶(经步骤(2)改性处理)	1~40
促进剂	0.1~5
固化剂	0.1~5

所述固化剂为过氧化甲乙酮、过氧化环己酮或过氧化甲基异丁基酮；所述促进剂为环烷酸钴、异辛酸钴或环烷酸锰。

本发明所适用的蒙脱土为复层矿物，其单位晶胞由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成，两者间靠公用氧原子连接。蒙脱土的片层厚度约为 1.2 nm。片层内表面带有负电荷，其比表面积为 200-800 m²/g，层间阳离子为 Na⁺，Ca²⁺，Mg²⁺，或 Al³⁺ 等属可交换性阳离子。采用插层剂与蒙脱土进行交换后，可使不饱和聚酯和活性橡胶插入到蒙脱土的层间。所选的蒙脱土的阳离子交换容量(CEC)应为 40~200 毫当量/100 克，最好为 90~110 毫当量/100 克。

本发明与现有技术相比，具有如下优点：

采用本发明方法制备的不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料，其不饱和聚酯与活性橡胶通过与苯乙烯的共聚和交联反应形成整体网络结构，并实现与蒙脱土的插层纳米复合，从而实现增强、增韧、提高热稳定性和耐老化性等改性效果。该材料经 X 射线衍射测定蒙脱土的层间距(d_{001} 值)和透射电子显微镜观察其形态，表明蒙脱土在复合材料中以纳米尺度(10~100 nm)均匀分散，具有非常大的界面面积，无机相与聚合物有很强的相互作用，其界面具有良好的粘接性能，可消除无机物与聚合物两种物质热膨胀系数不匹配的问题，可充分发挥无机物内在的优异力学性能与耐热性能，而所得的复合材料加工性与纯不饱和聚酯相当。本发明所提供的不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料，其增韧增强效应超过现有工艺所制备的复合材料。这种大幅度的性能提高可以归因于蒙脱土晶片在不饱和聚酯和活性橡胶中的纳米尺度的分散以及与不饱和聚酯和活性橡胶的良好的相容性和极强的相互作用。其不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土(100/15/1~100/15/3)纳米复合材料的力学性能见表 1。

表 1

力学性能	改性蒙脱土用量/质量份			
	0	1	2	3
拉伸强度(MPa)	36.6	53.0	62.6	58.8
冲击强度(kJ·m ⁻²)	6.28	8.2	11.4	9.6
弯曲强度(MPa)	73.1	108.6	122.8	113.2
热变形温度(°C)	58	98.6	105.2	110.5

表 1 的结果表明, 不饱和聚酯/活性橡胶/改性蒙脱土纳米复合材料的热变形温度(HDT) 比不饱和聚酯提高 20~50°C, 拉伸强度提高 40%~70%, 冲击强度提高 30%~80%, 弯曲强度提高 40%~70%。此外, 耐热氧化和光老化性能及成型收缩率也获得改善。

具体实施方式

实施例 1

(1) 蒙脱土的改性处理 (质量份)

先将阳离子交换总容量 90 毫当量/100 克的蒙脱土 5 份分散到水中, 浸泡 28 h, 升温至 70°C, 加入插层剂溶液 1 份, 恒温反应 7 h, 有白色沉淀物析出, 将白色沉淀物用水洗涤, 静置后抽滤, 洗涤, 重复 10 次, 在 80°C 下真空干燥。所述插层剂包括聚乙烯醇 0.6 份与磷酸、盐酸、硫酸、醋酸、邻苯二酸或间苯二酸 0.4 份。

(2) 活性橡胶的制备 (质量份)

预聚反应: 将聚乙二醇 (PEG) 或聚己二酸乙二醇酯 65 份加热溶解后, 加入甲苯二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯 5 份, 在 65°C 下 (惰性气体保护) 搅拌反应 5.5 h。

封端反应: 加入甲基丙烯酸羟乙酯或顺丁烯二酸酐 5 份, 对苯二酚 0.01 份和二月桂酸二丁基锡 0.03 份, 升温 75°C 下 (惰性气体保护) 继续搅拌反应 1 h, 将产物保存于密封瓶中备用。

(3) 不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备 (质量份)

将不饱和聚酯 60 份, 步骤 (1) 中改性处理的蒙脱土 2 份, 步骤 (2) 中制备的活性橡胶 1 份与苯乙烯 20 份共混, 并依次加入固化剂过氧化甲乙酮 0.1 份, 促进剂环烷酸钴 0.1 份, 在室温下固化 24 h。

实施例 2

(1) 蒙脱土的改性处理 (质量份)

先将阳离子交换总容量 100 毫当量/100 克的蒙脱土 30 份分散到水中, 浸泡 24 h, 升温至 60℃, 加入插层剂十二烷基三甲基溴化胺溶液 10 份, 恒温反应 6 h, 有白色沉淀物析出, 将白色沉淀物用水洗涤, 直至用 AgNO₃ 检测不到 Br⁻, 静置后抽滤, 洗涤, 重复 8 次, 在 100℃下真空干燥。

(2) 活性橡胶的制备 (质量份)

预聚反应: 将聚乙二醇 (PEG) 或聚己二酸乙二醇酯 80 份加热溶解后, 加入甲苯二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯 10 份, 在 50℃下 (惰性气体保护) 搅拌反应 6 h。

封端反应: 加入甲基丙烯酸羟乙酯或顺丁烯二酸酐 7 份, 对苯二酚 0.08 份和二月桂酸二丁基锡 0.1 份, 升温 60℃下 (惰性气体保护) 继续搅拌反应 3 h, 将产物保存于密封瓶中备用。

(3) 不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备 (质量份)

将不饱和聚酯 80 份, 步骤 (1) 中已改性处理的蒙脱土 10 份, 步骤 (2) 中制备的活性橡胶 10 份与苯乙烯 45 份共混, 并依次加入固化剂过氧化环己酮 5 份, 促进剂异辛酸钴 5 份, 在室温下固化 28 h。

实施例 3

(1) 蒙脱土的改性处理 (质量份)

先将阳离子交换总容量 90~110 毫当量/100 克的蒙脱土 50 份分散到水中, 浸泡 36 h, 升温至 80℃, 加入插层剂溶液十六烷基三甲基溴化胺 20 份, 十八烷基三甲基溴化胺 10 份, 恒温反应 8 h, 有白色沉淀物析出, 将白色沉淀物用水洗涤, 直至用 AgNO₃ 检测不到 Br⁻, 静置后抽滤, 洗涤, 重复 6 次, 在 90℃下真空干燥。

(2) 活性橡胶的制备 (质量份)

预聚反应: 将聚乙二醇 (PEG) 或聚己二酸乙二醇酯 75 份加热溶解后, 加入甲苯二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯 20 份, 在 70℃下 (惰性气体保护) 搅拌反应 3 h。

封端反应: 加入甲基丙烯酸羟乙酯或顺丁烯二酸酐 8 份, 对苯二酚 0.1 份和二月桂酸二丁基锡 0.2 份, 升温 80℃下 (惰性气体保护) 继续搅拌反应 4 h, 将产物保存于密封瓶中备用。

(3) 不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备 (质量份)

将不饱和聚酯 80 份, 步骤 (1) 中已改性处理的蒙脱土 0.5 份, 步骤 (2) 中制备的活性橡胶 40 份与苯乙烯 56 份共混, 并依次加入固化剂过氧化甲基异丁基酮 5 份, 促进剂环烷酸锰 5 份, 在室温下固化 36 h。

效果: 本发明所提供的不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料, 其增韧增强效应超过现有工艺所制备的复合材料, 其热变形温度 (HDT) 比不饱和聚酯提高 20~50°C, 拉伸强度提高 40%~70%, 冲击强度提高 30%~80%, 弯曲强度提高 40%~70%。本发明所提供的不饱和聚酯/活性橡胶/蒙脱土纳米复合材料用于玻璃钢复合材料车身, 发现这种纳米复合材料制成的汽车车身的强度、刚性、冲击韧性、耐热性、表面硬度、紫外光老化性能、对油漆的附着力都显著提高。