



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102344653 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201010241820. 1

C08G 63/183 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 28

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

CN 1664004 A, 2005. 09. 07, 全文.

CN 1807504 A, 2006. 07. 26, 全文.

(72) 发明人 郑康 孙莉莉 田兴友 胡坤
张献 陈林 王若溪

CN 101117734 A, 2008. 02. 06, 全文.

CN 1927938 A, 2007. 03. 14, 全文.

CN 101580631 A, 2009. 11. 18, 全文.

(74) 专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务
所(普通合伙) 34118

审查员 贺勇

代理人 任岗生 王挺

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006. 01)

C08L 53/00 (2006. 01)

C08K 7/00 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

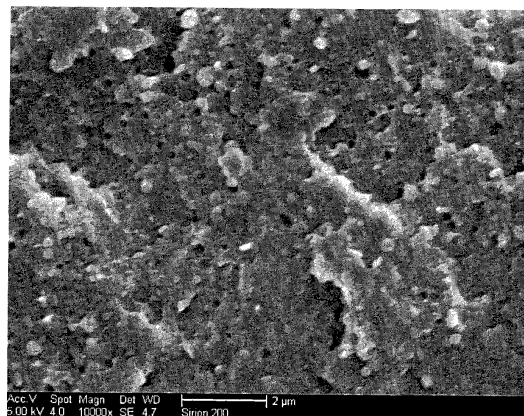
聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合
材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料及其制备方法。材料由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、无机纳米棒和三单体嵌段共聚物按重量百分比为 48 ~ 94.905 % : 0.095 ~ 12 % : 5 ~ 40 % 的比例构成, 其中, PET 与无机纳米棒间以 Si-O-C 化学键合, PET 与部分三单体嵌段共聚物间以

$\text{—CH}_2\text{—C(=O)—}$ 化学键合, 余量的分散于 PET 中; 方

法为先将无机纳米棒超声分散于乙二醇水溶液中得分散液, 再将分散液、对苯二甲酸和乙二醇置于 220 ~ 250 °C、0.2 ~ 0.4 MPa 下搅拌 80 ~ 100 min 得混合物, 接着, 先向混合物中加入醋酸锑或醋酸锌和 PET 的齐聚物, 再将其置于 260 ~ 285 °C、10 ~ 50 Pa 下搅拌 90 ~ 150 min 得聚合物, 之后, 先共聚三种单体为三单体嵌段共聚物, 再将其与聚合物熔融共混, 制得的产物具有极高的韧性和抗冲击性。



CN 102344653 B

1. 一种聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料, 包括聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其特征在于:

所述复合材料由聚对苯二甲酸乙二醇酯、无机纳米棒和三单体嵌段共聚物按照重量百分比为 48 ~ 94.905% : 0.095 ~ 12% : 5 ~ 40% 的比例构成, 其中, 无机纳米棒为凹凸棒, 或坡缕石, 或海泡石, 其棒直径均为 10 ~ 100nm、棒长均为 100 ~ 1000nm;

所述聚对苯二甲酸乙二醇酯与无机纳米棒间以 Si-O-C 化学键相连接;

所述聚对苯二甲酸乙二醇酯与重量百分比为 0.1 ~ 14% 的三单体嵌段共聚物间以 $\text{—CH}_2\text{—C(=O)—}$ 化学键相连接, 余量的三单体嵌段共聚物以纳米粒子的形式分散于聚对苯二甲酸乙二醇酯中;

所述三单体嵌段共聚物由第一单体、第二单体和第三单体按照重量比为 10 ~ 60 : 1 ~ 30 : 1 的比例共聚构成, 所述第一单体为丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯, 所述第二单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯, 所述第三单体为甲基丙烯酸酯或 1,4-丁二醇二丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

2. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料, 其特征是纳米粒子形式的三单体嵌段共聚物为颗粒状, 其粒径为 50 ~ 300nm。

3. 一种权利要求 1 所述聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料的制备方法, 包括聚合法, 其特征在于完成步骤如下:

步骤 1, 先将无机纳米棒超声分散于浓度为 10 ~ 50wt% 的乙二醇水溶液中, 得到分散液, 再将分散液、对苯二甲酸和乙二醇置于温度为 220 ~ 250°C、压力为 0.2 ~ 0.4MPa 下搅拌 80 ~ 100min, 得到混合物;

步骤 2, 先向混合物中加入醋酸锑或醋酸锌和聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物, 再将其置于温度为 260 ~ 285°C、压力为 10 ~ 50Pa 下搅拌 90 ~ 150min, 得到聚合物;

步骤 3, 先将第一单体、第二单体和第三单体共聚成三单体嵌段共聚物, 再将三单体嵌段共聚物与聚合物熔融共混, 制得聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料。

4. 根据权利要求 3 所述的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料的制备方法, 其特征是混合物中的无机纳米棒与对苯二甲酸间的重量比为 0.01 ~ 20 : 99.99 ~ 80。

5. 根据权利要求 3 所述的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料的制备方法, 其特征是混合物中的对苯二甲酸与乙二醇间的重量比为 1 ~ 4 : 1。

6. 根据权利要求 3 所述的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料的制备方法, 其特征是混合物与醋酸锑或醋酸锌间的重量比为 1 : 600 ~ 800ppm。

7. 根据权利要求 3 所述的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料的制备方法, 其特征是混合物与聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物间的重量比为 1 : 0.5 ~ 5。

聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米复合材料及制备方法,尤其是一种聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 具有耐磨、耐热、耐化学腐蚀及电绝缘等优良性能的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET),其出现的初期主要用于制作纤维、薄膜和饮料瓶。目前,PET 的用途已进一步拓展到各类容器、包装材料、薄膜、胶片、工程塑料等领域。然而,PET 作为工程塑料使用时,尚存在着诸多加工的不便和使用性能上的缺陷,其缘由为 PET 分子链中的刚性苯环使其结晶缓慢、注塑时的成模温度高,并使抗冲击性能差,致使其在加工过程中成型周期长、操作困难,以及难以用于抗冲击性能要求高的场合,限制了其作为工程塑料的广泛应用。

[0003] 高分子基纳米复合材料是当今材料研究的热门领域,高分子基纳米复合材料将无机材料的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与高分子材料的韧性、可加工性及介电性质完美地结合起来,开辟了复合材料的新时代,制备纳米复合材料已成为获得高性能复合材料的重要方法之一。如在 2009 年 11 月 18 日公开的中国发明专利申请公布说明书 CN 101580631A 中披露的一种“增韧改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料及其制备方法”。该复合材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯基体、弹性体、无机纳米材料和表面处理剂;其中,弹性体选自聚烯烃弹性体、马来酸酐接枝聚烯烃弹性体、三元乙丙橡胶、马来酸酐接枝三元乙丙橡胶等,无机纳米材料选自纳米二氧化硅、纳米蒙脱土等。制备方法先使用表面处理剂对无机纳米材料进行钝化处理,再将钝化处理过的无机纳米材料与弹性体混合,得到弹性体包覆无机纳米材料的软壳-硬核结构(沙袋结构),最后将包覆无机纳米材料的弹性体与聚对苯二甲酸乙二醇酯熔融共混制得聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料。但是,无论是复合材料,还是其生产方法,都存在着不足之处,首先,由包覆无机纳米材料的弹性体熔混于聚对苯二甲酸乙二醇酯中而形成的复合材料,因弹性体与无机纳米材料之间、聚对苯二甲酸乙二醇酯与弹性体之间的界面均为经物理混合后的接触结合,故复合材料的力学性能难以有显著的提高;其次,复合材料的弹性体包覆无机纳米材料形成的沙袋结构,既阻止了聚对苯二甲酸乙二醇酯与无机纳米材料的直接结合,又造成了无机纳米材料的团聚,从而限制了无机纳米材料优异的功能特性和小尺寸效应在复合材料中的体现和发挥;再次,制备方法虽较简单易行,却无法解决无机纳米材料的团聚难题,以显著地提高复合材料的力学性能。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处,提供一种与纯聚对苯二甲酸乙二醇酯相比,其力学性能得到显著提高的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料。

[0005] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种上述聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 /

有机纳米复合材料的制备方法。

[0006] 为解决本发明的技术问题,所采用的技术方案为:聚对苯二甲酸乙二醇酯/无机/有机纳米复合材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯,特别是

[0007] 所述复合材料由聚对苯二甲酸乙二醇酯、无机纳米棒和三单体嵌段共聚物按照重量百分比为 48 ~ 94.905% : 0.095 ~ 12% : 5 ~ 40% 的比例构成;

[0008] 所述聚对苯二甲酸乙二醇酯与无机纳米棒间以 Si-O-C 化学键相连接;

[0009] 所述聚对苯二甲酸乙二醇酯与重量百分比为 0.1 ~ 14% 的三单体嵌段共聚物间

以 $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 化学键相连接,余量的三单体嵌段共聚物以纳米粒子的形式分散于聚对苯二甲酸乙二醇酯中;

[0010] 所述三单体嵌段共聚物由第一单体、第二单体和第三单体按照重量比为 10 ~ 60 : 1 ~ 30 : 1 的比例共聚构成,所述第一单体为丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯,所述第二单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸或甲基丙烯酸,所述第三单体为甲基丙烯酸酯或 1,4-丁二醇二丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0011] 作为聚对苯二甲酸乙二醇酯/无机/有机纳米复合材料的进一步改进,所述的无机纳米棒为凹凸棒,或坡缕石,或海泡石,其棒直径均为 10 ~ 100nm、棒长均为 100 ~ 1000nm;所述的纳米粒子形式的三单体嵌段共聚物为颗粒状,其粒径为 50 ~ 300nm。

[0012] 为解决本发明的另一个技术问题,所采用的另一个技术方案为:上述聚对苯二甲酸乙二醇酯/无机/有机纳米复合材料的制备方法包括聚合法,特别是完成步骤如下:

[0013] 步骤 1,先将无机纳米棒超声分散于浓度为 10 ~ 50wt% 的乙二醇水溶液中,得到分散液,再将分散液、对苯二甲酸和乙二醇置于温度为 220 ~ 250℃、压力为 0.2 ~ 0.4MPa 下搅拌 80 ~ 100min,得到混合物;

[0014] 步骤 2,先向混合物中加入醋酸锑或醋酸锌和聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物,再将其置于温度为 260 ~ 285℃、压力为 10 ~ 50Pa 下搅拌 90 ~ 150min,得到聚合物;

[0015] 步骤 3,先将第一单体、第二单体和第三单体共聚成三单体嵌段共聚物,再将三单体嵌段共聚物与聚合物熔融共混,制得聚对苯二甲酸乙二醇酯/无机/有机纳米复合材料。

[0016] 作为聚对苯二甲酸乙二醇酯/无机/有机纳米复合材料的制备方法的进一步改进,所述的无机纳米棒为凹凸棒,或坡缕石,或海泡石,其棒直径均为 10 ~ 100nm、棒长均为 100 ~ 1000nm;所述的混合物中的无机纳米棒与对苯二甲酸间的重量比为 0.01 ~ 20 : 99.99 ~ 80;所述的混合物中的对苯二甲酸与乙二醇间的重量比为 1 ~ 4 : 1;所述的混合物与醋酸锑或醋酸锌间的重量比为 1 : 600 ~ 800ppm;所述的混合物与聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物间的重量比为 1 : 0.5 ~ 5。

[0017] 相对于现有技术的有益效果是,其一,对制得的产物分别使用扫描电镜和红外光谱仪进行表征,由其结果可知,产物为聚对苯二甲酸乙二醇酯基体中均匀分散着无机纳米棒和三单体嵌段共聚物;其中,无机纳米棒与 PET 基体间为 Si-O-C 化学键合,三单体嵌段

共聚物与 PET 基体间为部分 $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 化学键合、部分三单体嵌段共聚物即其余量以纳

米粒子的形式分散于 PET 基体中。产物中的无机纳米棒为凹凸棒,或坡缕石,或海泡石,其棒直径均为 10 ~ 100nm、棒长均为 100 ~ 1000nm。产物中的三单体嵌段共聚物由第一单

体、第二单体和第三单体共聚构成,其中,第一单体为丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯,第二单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸或甲基丙烯酸,第三单体为甲基丙烯酸酯或 1,4-丁二醇二丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。纳米粒子形式的三单体嵌段共聚物为颗粒状,其粒径为 50 ~ 300nm。其二,先将制得的产物按照《塑料力学性能试验方法总则》(GB/T1039-92) 注塑成标准样条,再对标准样条分别按照《塑料拉伸性能试验方法》(GB/T1040-92)、《硬质塑料简支梁冲击试验方法》(GB/T1043-93) 和《塑料弯曲性能试验方法》(GB/T9341-2000) 的国家标准,使用深圳新三思计量技术有限公司的 CMT4204 型微机控制电子万能试验机和 ZBC-15B 型液晶塑料摆锤冲击试验机进行力学性能的测试,其结果如下表所示:

[0018]

样 品	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	Charpy缺口冲击强度 (KJ/m ²)	玻璃化转变温度 (°C)
纯PET	32	2	74	3	69
PET-1(产物1)	54	15	79	15	72
PET-2(产物2)	59	12	93	10	77

[0019] 由上表可知,产物与纯 PET 相比,其力学性能得到了显著的提高;其中的拉伸强度提高了 50 ~ 85%、冲击韧性提高了 100 ~ 400%。其三,分别对纯 PET 和制得的产物使用差示扫描量热仪进行表征,由其结果可知,产物的结晶温度和微观结构的调控范围均远优于纯 PET;其四,制备方法采用超声分散、原位聚合及熔融共混的方法制得的产物,既成功地实现了无机/有机两相材料在 PET 基体中纳米尺度的均匀分散;又在原位复合的过程中使无机纳米棒与 PET 基体以 Si-O-C 化学键相连接,这种连接作用要远强于现有技术的通过表面包覆少量接枝极性基团的弹性体与 PET 基体的相容性界面作用,使无机纳米材料的作用得到了充分的发挥,而且尺寸效应和拔出效应使得无机纳米棒的增强效应要远高于零维纳米材料;还通过三单体嵌段共聚物的加入,以及调控三单体嵌段共聚物与 PET 相容组分比例,利用三单体嵌段共聚物分子链中不同链段组分具有与 PET 相容、不相容的特性,使三单体嵌段共聚物在熔体情况下能与 PET 充分混合,在冷却过程中,不相容分子组分析出呈 100 ~ 200 纳米尺度的颗粒,同时由于相容性好组分的作用,这些粒子又与 PET 有非常强的界面结合。有机/无机纳米材料的协同作用,即三单体嵌段共聚物与 PET 基体发生强相互作用的无机纳米棒协同作用,不仅实现了低含量时增强同时大幅度增韧 PET 的目的,还改变了 PET 的结晶行为,细化了 PET 结晶体并使其完善程度降低。

[0020] 作为有益效果的进一步体现,一是无机纳米棒优选为凹凸棒,或坡缕石,或海泡石,其棒直径均优选为 10 ~ 100nm、棒长均优选为 100 ~ 1000nm,不仅使得原料的来源较为丰富,还使制备工艺更易实施且灵活,更使产物力学性能的提高有了稳定的基础和保证;二是纳米粒子形式的三单体嵌段共聚物为颗粒状,其粒径优选为 50 ~ 300nm,确保了产物力学性能提高的稳定性;三是混合物中的无机纳米棒与对苯二甲酸间的重量比优选为 0.01 ~ 20 : 99.99 ~ 80,混合物中的对苯二甲酸与乙二醇间的重量比优选为 1 ~ 4 : 1,混合物与醋酸锶或醋酸锌间的重量比优选为 1 : 600 ~ 800ppm,混合物与聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物间的重量比优选为 1 : 0.5 ~ 5,均确保了产物性能的显著提高和品质的优良。

附图说明

[0021] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0022] 图 1 是对制得的产物使用扫描电镜 (SEM) 进行表征的结果之一。由该 SEM 照片可看到,一维的无机纳米棒(细长亮条状物)均匀分散地埋于 PET 基体之中,这种与 PET 基体紧密结合的纳米棒状物对产物具有极强的增强作用;此外, PET 基体中也均匀分布着圆球状物,这种圆球状物为三单体嵌段共聚物在熔体冷却的过程中,不相容分子组分析出的 100 ~ 200 纳米尺度的颗粒,这些颗粒与 PET 基体界面间也结合得非常好。这些有机纳米粒子在低含量时就占有极大的体积分数,受冲击时能引发大量银纹,消耗大量冲击能,因而大大地提高了产物的冲击强度。

[0023] 图 2 是分别对纯 PET、无机纳米棒之一的纯凹凸棒和从产物中分离出的接枝有 PET 基体的凹凸棒使用红外光谱 (FTIR) 仪进行表征的结果之一。FTIR 谱图中的曲线 1 为纯 PET 的谱线,曲线 2 为纯凹凸棒的谱线,曲线 3 为从产物中分离出的接枝有 PET 基体的凹凸棒的谱线。由 FTIR 谱图可看出,在 750cm^{-1} 、 1750cm^{-1} 处,曲线 3 谱线有与曲线 1 谱线一致的特征峰,而曲线 2 谱线上没有,说明产物利用凹凸棒表面的基团,已成功地将 PET 接枝到了凹凸棒的表面。

[0024] 图 3 是对三单体嵌段共聚物使用红外光谱仪进行表征的结果之一。FTIR 谱图中的特征峰 1735cm^{-1} 为丙烯酸酯的 $>C=O$ 基团的特征峰, 909cm^{-1} 为甲基丙烯酸缩水甘油酯的特征峰;由 FTIR 谱图可知,三单体嵌段共聚物作为有机掺杂物已聚合合成。

[0025] 图 4 是分别对纯 PET 和制得的产物使用差示扫描量热 (DSC) 仪进行测试的结果之一。测试时的条件为,在氮气保护下,将测试样品 4 ~ 5mg 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 270°C ,保温 5 分钟后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至 50°C ,测试样品的熔体降温结晶行为。DSC 测试图中的曲线 PET 为纯 PET 的降温曲线,曲线 PET-1 和 PET-2 分别为不同比例的聚对苯二甲酸乙二醇酯、无机纳米棒和三单体嵌段共聚物构成的产物的降温曲线。在 DSC 测试图中,从熔体结晶峰温位置和结晶温度范围的宽窄改变上可以看出,无机 / 有机纳米材料的协同作用改变了 PET 的结晶行为;既有异相成核作用使熔体结晶温度移向高温,又对结晶时 PET 分子链的排布有牵制作用,使得结晶时 PET 分子链排布困难,影响 PET 结晶的完善程度和与非晶区的界限。

具体实施方式

[0026] 首先从市场购得或用常规方法制得:

[0027] 作为无机纳米棒的凹凸棒、坡缕石和海泡石,其中,无机纳米棒的直径均为 10 ~ 100nm、棒长均为 100 ~ 1000nm;

[0028] 乙二醇水溶液,对苯二甲酸和乙二醇,醋酸锑和醋酸锌,聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物;

[0029] 作为第一单体的丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯,作为第二单体的甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸和甲基丙烯酸,作为第三单体的甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0030] 接着,

[0031] 实施例 1

[0032] 制备的具体步骤为：

[0033] 步骤 1, 先将无机纳米棒超声分散于浓度为 10wt% 的乙二醇水溶液中, 得到分散液; 其中, 无机纳米棒为凹凸棒, 其棒直径为 10nm、棒长为 100nm。再将分散液、对苯二甲酸和乙二醇置于温度为 220°C、压力为 0.2MPa 下搅拌 100min, 得到混合物; 其中, 混合物中的无机纳米棒与对苯二甲酸间的重量比为 0.01 : 99.99, 混合物中的对苯二甲酸与乙二醇间的重量比为 1 : 1。

[0034] 步骤 2, 先向混合物中加入醋酸锑和聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物; 其中, 混合物与醋酸锑间的重量比为 1 : 600ppm, 混合物与聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物间的重量比为 1 : 0.5。再将其置于温度为 260°C、压力为 10Pa 下搅拌 150min, 得到聚合物。

[0035] 步骤 3, 先将第一单体、第二单体和第三单体按照重量比为 10 : 1 : 1 的比例共聚成如图 3 中的曲线所示的三单体嵌段共聚物; 其中, 第一单体为丙烯酸丁酯, 第二单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯, 第三单体为甲基丙烯酸酯。再将三单体嵌段共聚物与聚合物按照重量百分比为 5% : 95% 的比例熔融共混, 制得近似于图 1 所示, 以及如图 2 中的曲线 3 所示和近似于图 4 中的曲线 PET-1 或 PET-2 所示的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料。

[0036] 实施例 2

[0037] 制备的具体步骤为：

[0038] 步骤 1, 先将无机纳米棒超声分散于浓度为 20wt% 的乙二醇水溶液中, 得到分散液; 其中, 无机纳米棒为凹凸棒, 其棒直径为 30nm、棒长为 300nm。再将分散液、对苯二甲酸和乙二醇置于温度为 228°C、压力为 0.25MPa 下搅拌 95min, 得到混合物; 其中, 混合物中的无机纳米棒与对苯二甲酸间的重量比为 0.05 : 99.95, 混合物中的对苯二甲酸与乙二醇间的重量比为 2 : 1。

[0039] 步骤 2, 先向混合物中加入醋酸锑和聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物; 其中, 混合物与醋酸锑间的重量比为 1 : 650ppm, 混合物与聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物间的重量比为 1 : 1。再将其置于温度为 266°C、压力为 20Pa 下搅拌 135min, 得到聚合物。

[0040] 步骤 3, 先将第一单体、第二单体和第三单体按照重量比为 23 : 8 : 1 的比例共聚成如图 3 中的曲线所示的三单体嵌段共聚物; 其中, 第一单体为丙烯酸丁酯, 第二单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯, 第三单体为甲基丙烯酸酯。再将三单体嵌段共聚物与聚合物按照重量百分比为 14% : 86% 的比例熔融共混, 制得近似于图 1 所示, 以及如图 2 中的曲线 3 所示和近似于图 4 中的曲线 PET-1 或 PET-2 所示的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料。

[0041] 实施例 3

[0042] 制备的具体步骤为：

[0043] 步骤 1, 先将无机纳米棒超声分散于浓度为 30wt% 的乙二醇水溶液中, 得到分散液; 其中, 无机纳米棒为凹凸棒, 其棒直径为 55nm、棒长为 550nm。再将分散液、对苯二甲酸和乙二醇置于温度为 235°C、压力为 0.3MPa 下搅拌 90min, 得到混合物; 其中, 混合物中的无机纳米棒与对苯二甲酸间的重量比为 1 : 99, 混合物中的对苯二甲酸与乙二醇间的重量比为 3 : 1。

[0044] 步骤 2, 先向混合物中加入醋酸锑和聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物; 其中, 混合物与醋酸锑间的重量比为 1 : 700ppm, 混合物与聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物间的重量比为 1 : 2。再将其置于温度为 273℃、压力为 30Pa 下搅拌 120min, 得到聚合物。

[0045] 步骤 3, 先将第一单体、第二单体和第三单体按照重量比为 35 : 15 : 1 的比例共聚成如图 3 中的曲线所示的三单体嵌段共聚物; 其中, 第一单体为丙烯酸丁酯, 第二单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯, 第三单体为甲基丙烯酸酯。再将三单体嵌段共聚物与聚合物按照重量百分比为 23% : 77% 的比例熔融共混, 制得如图 1 所示, 以及如图 2 中的曲线 3 所示和如图 4 中的曲线 PET-1 或 PET-2 所示的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料。

[0046] 实施例 4

[0047] 制备的具体步骤为:

[0048] 步骤 1, 先将无机纳米棒超声分散于浓度为 40wt% 的乙二醇水溶液中, 得到分散液; 其中, 无机纳米棒为凹凸棒, 其棒直径为 75nm、棒长为 750nm。再将分散液、对苯二甲酸和乙二醇置于温度为 243℃、压力为 0.35MPa 下搅拌 85min, 得到混合物; 其中, 混合物中的无机纳米棒与对苯二甲酸间的重量比为 10 : 90, 混合物中的对苯二甲酸与乙二醇间的重量比为 3 : 1。

[0049] 步骤 2, 先向混合物中加入醋酸锑和聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物; 其中, 混合物与醋酸锑间的重量比为 1 : 750ppm, 混合物与聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物间的重量比为 1 : 3.5。再将其置于温度为 279℃、压力为 40Pa 下搅拌 105min, 得到聚合物。

[0050] 步骤 3, 先将第一单体、第二单体和第三单体按照重量比为 48 : 22 : 1 的比例共聚成如图 3 中的曲线所示的三单体嵌段共聚物; 其中, 第一单体为丙烯酸丁酯, 第二单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯, 第三单体为甲基丙烯酸酯。再将三单体嵌段共聚物与聚合物按照重量百分比为 32% : 68% 的比例熔融共混, 制得近似于图 1 所示, 以及如图 2 中的曲线 3 所示和近似于图 4 中的曲线 PET-1 或 PET-2 所示的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料。

[0051] 实施例 5

[0052] 制备的具体步骤为:

[0053] 步骤 1, 先将无机纳米棒超声分散于浓度为 50wt% 的乙二醇水溶液中, 得到分散液; 其中, 无机纳米棒为凹凸棒, 其棒直径为 100nm、棒长为 1000nm。再将分散液、对苯二甲酸和乙二醇置于温度为 250℃、压力为 0.4MPa 下搅拌 80min, 得到混合物; 其中, 混合物中的无机纳米棒与对苯二甲酸间的重量比为 20 : 80, 混合物中的对苯二甲酸与乙二醇间的重量比为 4 : 1。

[0054] 步骤 2, 先向混合物中加入醋酸锑和聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物; 其中, 混合物与醋酸锑间的重量比为 1 : 800ppm, 混合物与聚对苯二甲酸乙二醇酯的齐聚物间的重量比为 1 : 5。再将其置于温度为 285℃、压力为 50Pa 下搅拌 90min, 得到聚合物。

[0055] 步骤 3, 先将第一单体、第二单体和第三单体按照重量比为 60 : 30 : 1 的比例共聚成如图 3 中的曲线所示的三单体嵌段共聚物; 其中, 第一单体为丙烯酸丁酯, 第二单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯, 第三单体为甲基丙烯酸酯。再将三单体嵌段共聚物与聚合物按照重量百分比为 40% : 60% 的比例熔融共混, 制得近似于图 1 所示, 以及如图 2 中的曲线 3

所示和近似于图 4 中的曲线 PET-1 或 PET-2 所示的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料。

[0056] 再分别选用作为无机纳米棒的凹凸棒或坡缕石或海泡石, 醋酸铋或醋酸锌, 作为第一单体的丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯或丙烯酸 2- 乙基己酯, 作为第二单体的甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸或甲基丙烯酸, 作为第三单体的甲基丙烯酸酯或 1, 4- 丁二醇二丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 重复上述实施例 1 ~ 5, 同样制得了如或近似于图 1 所示, 以及如或近似于图 2 中的曲线 3 和图 4 中的曲线 PET-1 或 PET-2 所示的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料。

[0057] 显然, 本领域的技术人员可以对本发明的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 无机 / 有机纳米复合材料及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样, 倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内, 则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

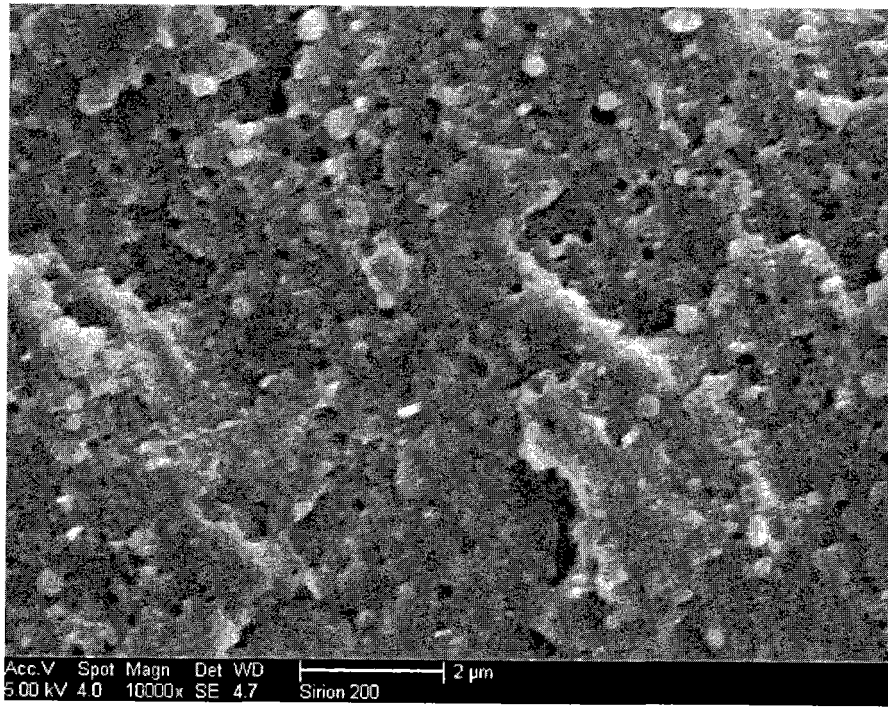


图 1

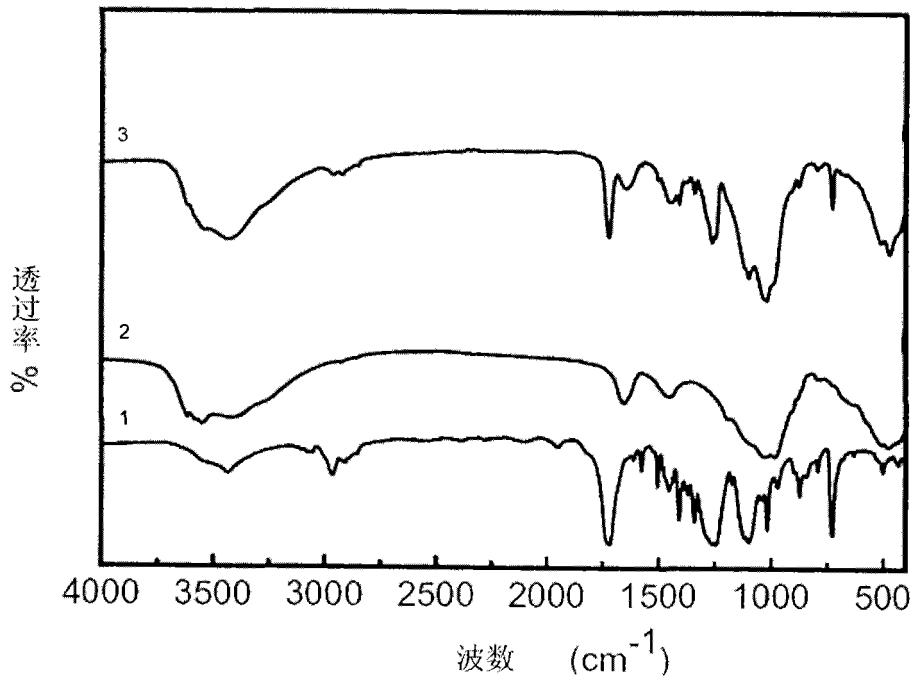


图 2

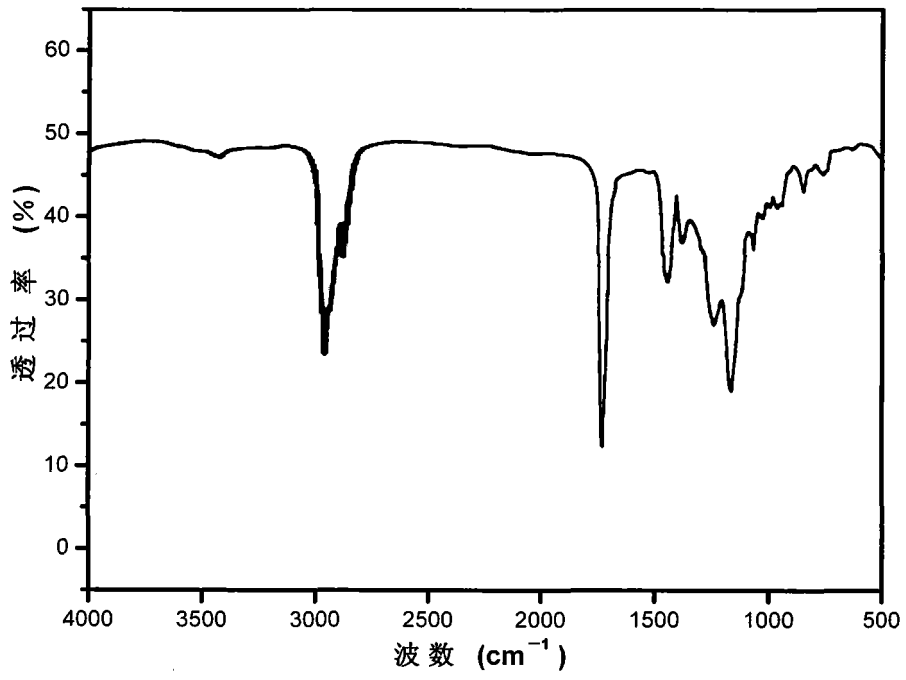


图 3

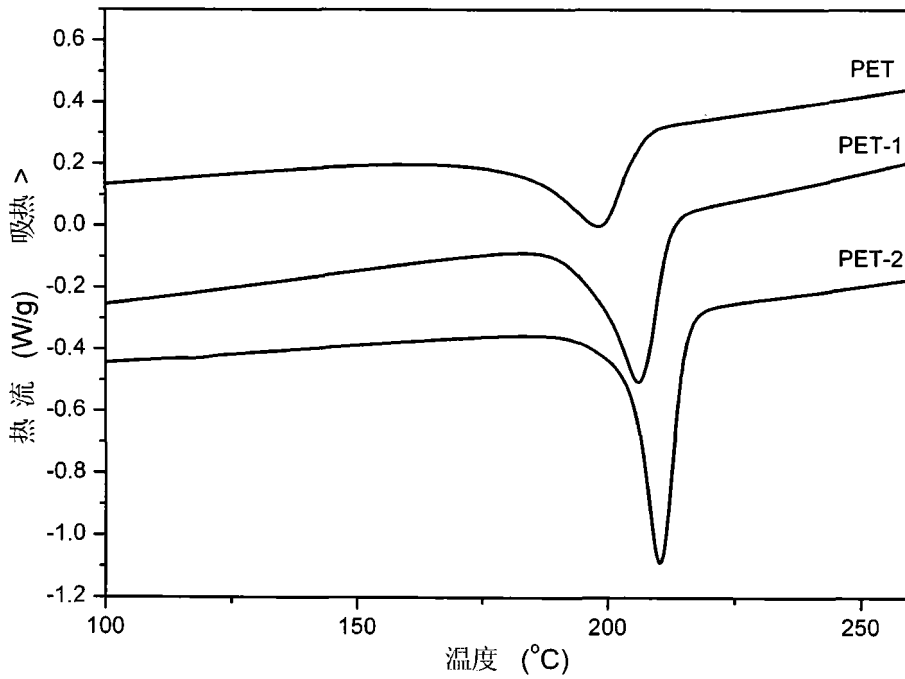


图 4