

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 3/20 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680041033.4

[43] 公开日 2008年11月5日

[11] 公开号 CN 101300298A

[22] 申请日 2006.11.2

[21] 申请号 200680041033.4

[30] 优先权

[32] 2005.11.4 [33] US [31] 60/733,958

[86] 国际申请 PCT/KR2006/004535 2006.11.2

[87] 国际公布 WO2007/052964 英 2007.5.10

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.4

[71] 申请人 LS 电线有限公司

地址 韩国首尔

共同申请人 卡内基梅隆大学

[72] 发明人 玉政彬

马蒂亚什泽维斯基·克日什托夫

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 庞东成

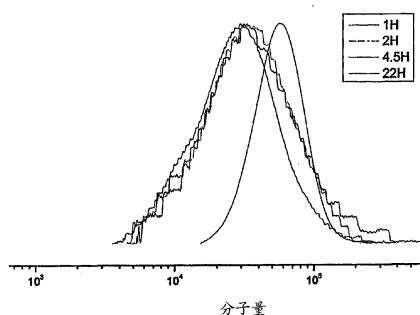
权利要求书1页 说明书17页 附图6页

## [54] 发明名称

MDH - 聚合物混合粒子的合成

## [57] 摘要

本发明制备了有机/无机混合粒子。所述混合粒子包括氢氧化镁芯和拴系的共聚物链。氢氧化镁(MDH)粒子包括连接的聚合物(共聚物)链,该拴系链的  $M_n/M_w$  小于 2.0。为制备 MDH 复合物,受控的自由基聚合(共聚)由连接的引发剂的官能团进行。受控的自由基聚合(共聚)是 NMP、RAFT/MA-DIX 或 ATRP 反应。在 ATRP 中,选择配体以允许在反应完成后,通过溶解于溶剂/反应物或加入的溶剂中而使催化剂络合物与 MDH 复合物分离。对于聚合物共混物或聚合物合金,将所述 MDH 复合物分散在加入的塑性材料中。为制备复合的 MDH 粒子,聚合在浆液或分散液中进行。第一 MDH 粒子通过与额外包含官能团的分子进行酯化反应从而引发聚合反应而官能化。



1. 一种具有连接的聚合物链和/或共聚物链的氢氧化镁(MDH)粒子, 其中, 拴系链的  $M_n/M_w$  小于 2.0。
2. 一种用于制备权利要求 1 所述的 MDH 复合物的方法, 其中, 受控的自由基聚合和/或共聚由连接的引发剂官能团进行。
3. 如权利要求 2 所述的方法, 其中, 所述受控的自由基聚合和/或共聚是 NMP、RAFT/MADIX 或 ATRP 反应。
4. 如权利要求 2 所述的受控的自由基聚合和/或共聚, 其中, 所述受控的自由基聚合和/或共聚是 ATRP。
5. 如权利要求 4 所述的 ATRP, 其中, 选择配体以允许在所述反应完成后, 通过溶解于溶剂/反应物或加入的溶剂中而使催化剂络合物与所述 MDH 复合物分离。
6. 一种聚合物共混物或聚合物合金, 其中, 权利要求 1 所述的 MDH 复合物分散在加入的塑性材料中。
7. 一种用于制备权利要求 1 所述的复合 MDH 粒子的方法, 其中, 所述聚合在浆液或分散液中进行。
8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中, 第一 MDH 粒子通过与另外包含官能团的分子进行酯化反应从而引发聚合反应而官能化。

## MDH-聚合物混合粒子的合成

### 技术领域

本发明涉及包括氢氧化镁芯和拴系的(tethered)共聚物链的有机/无机混合粒子的制备，所述共聚物链的组成可经选择以允许分散在目标塑性材料中，由此提供改善的机械性质、电性质和阻燃性。

### 背景技术

自从发现之后，受控的自由基聚合(CRP)过程已经得到了越来越多的关注，这是因为 CRP 利用合成具有预定分子量(MW)、较低的多分散性(PDI)、可控的组成、位点特异性官能性(functionality)、选定的链拓扑的聚合材料并将生物物种或无机物引入最终产品中的能力将传统的游离基聚合(RP)所提供的优点与使用各种商业上可行的方法进行的宽范围的单体的聚合(共聚)相结合。关于受控的自由基聚合研究得最多也是最有前景的三种方法是氮氧调控聚合(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP)和经由可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)的二硫酯的退化转移。这些方法中的每一种均依赖于在低浓度的活性增长链和占绝对量的无活性链(dormant chain)(其不能作为延长增长链寿命的手段而增长或终止)之间所建立的动态平衡。低浓度的活性物降低了双分子终止反应的概率，导致了表现为“活性”体系的自由基聚合过程。为了控制分子量和分子量分布，应当存在定量的快速引发( $R_i$ )，其至少与增长( $R_p$ )一样快，( $R_i \ll R_p$  至  $R_i \sim R_p$  控制  $DP_n(\Delta[M]/[I]_0)$ )，其中[M]是聚合的单体的摩尔数， $[I]_0$ 是加入的引发剂的初始浓度)。然而，由于 CRP 过程是基于自由基的聚合过程，因此不可避免某种程度的终止反应。在所有的自由基聚合中，均发生双自由基终止( $k_t$ )，其速率与自由基的浓度( $[P^*]$ )有关且为其平方( $R_t = k_t[P^*]^2$ )。因此，在聚合速率相同(自由基的浓度相同)的情况下，本质上相同个数的链将终止，而与采用的是传统 RP 还是 CRP 体系无关。这在某种程度上忽略了

大分子基团的扩散效应,因为在 RP 中绝大多数的链是通过小自由基与生长的聚合物自由基的反应而终止。在 SFRP 或者 ATRP 的情况中,这些最初的终止反应推动平衡向左侧移动,由于持续的自由基效应,形成过量的无活性物而导致(增大的  $k_{\text{deact}}$ )[Fischer, H. Chem. Rev. 2001,101,3581-3610.]。由于传统过程中的该最终结果,所有的链均被终止,而在 CRP 中,因为更大数量的生长链,被终止的链仅占有所有链的很少部分(约 1%~10%)。剩余物种为无活性物种,能够进行再生、官能化、链延长以形成嵌段共聚物等。因此 CRP 表现为“活性”体系。[Greszta, D. 等. Macromolecules 1994, 27,638.]另外,相对快的引发(至少与增长一样快)提供了对分子量的控制( $DP_n(\Delta[M]/[I]_0)$ ; 即,聚合度由消耗的单体的浓度相对于引入的引发剂的浓度的比率定义)并使分子量分布较窄。此处使用的“聚合物”是指利用单体(通常为 5 个以上单体)的化合而形成的大分子。术语聚合物包括均聚物和共聚物,其包括无规共聚物、统计共聚物、交替共聚物、梯度共聚物、周期共聚物、遥爪聚合物和任何拓扑的聚合物,包括嵌段共聚物、接枝聚合物、星型聚合物、瓶刷型共聚物、梳型聚合物、支化聚合物或超支化聚合物,以及拴系于粒子表面或平面的这样的聚合物和其他的聚合物结构。

ATRP 是最常用的 CRP 技术,其显著的商业潜力不仅针对许多专用材料(包括涂料、密封剂、粘合剂、分散剂),而且还包括用于健康和美容产品、电子及生物医学用途的材料。最常用的 ATRP 工序基于由氧化还原活性过渡金属化合物(最常见为铜)催化的简单可逆的卤素原子转移。

ATRP 被认为是最成功的受控/“活性”自由基过程(CRP)之一,并在一系列共同受让的美国专利和申请中对其进行了彻底的描述,例如美国专利号第 5,763,548; 5,807,937; 5,789,487; 5,945,491; 6,111,022; 6,121,371; 6,124,411; 6,162,882; 6,407,187; 6,512,060; 6,538,091; 6,541,580; 6,624,262; 6,624,263; 6,627,314; 6,759,491 号; 和美国专利申请 09/534,827; 09/972,056; 10/034,908; 10/269,556; 10/289,545; 10/638,584; 10/860,807; 10/684,137; 10/781,061 和 10/992,249,其全部内容此处以参考的方式引入。此外已经在为数众多的出版物(Matyjaszewski 为合著者)中讨论了

ATRP, 并在一些书籍的章节中对其进行综述。[ACS Symp. Ser., 1998, 685; ACS Symp. Ser., 2000, 768; Chem. Rev. 2001,101,2921-2990; ACS Symp. Ser., 2003, 854.]在这些出版物中, 类似的聚合程序可能冠以不同的名称, 诸如过渡金属调控聚合或原子转移聚合, 但这些过程是相同的并且在此处均称为“ATRP”。

ATRP 的一些优点如下, 可以使用许多市售的引发剂, 并且可以简单地合成各种大分子引发剂, 包括晶片、无机胶体、玻璃、纸和生物活性分子(包括蛋白质、DNA、碳水化合物和许多的商用聚合物); 许多由 ATRP 制得的聚合物通过亲核取代、自由基加成或其他的自由基结合反应用叠氮化物、胺、磷和其他官能团代替端位卤素, 从而允许端基易于官能化或变换; 可利用大量的(共)聚性单体。这使得可以制造具有复杂拓扑结构的大分子, 如星状物、梳状物和枝状物, 此外还具有控制嵌段共聚物、梯度共聚物、周期共聚物等的组成并因此控制其功能的能力, 甚至控制聚合物的立构规整度。该过程是简单过程, 可以以本体进行, 或者在均相或非均相的条件下在有机溶剂的存在下或在水中进行, 在离子液体中以及在超临界  $\text{CO}_2$  中进行。

通过使用有机卤素型的阻燃剂可以使许多商用塑性材料不易燃烧。不过, 这种方法造成诸如阻燃剂的毒性、熔化处理时设备的腐蚀和在处理以及后续的烧制时烟和有毒烟雾的排放等问题。因此, 用无毒并能避免上述麻烦的如氢氧化铝(ATH)和氢氧化镁(MDH)等无机材料替换这种类型的阻燃剂已经引起了许多关注。由于 ATH 和 MDH 在燃烧时均仅仅释放水蒸气, 因此这种类型的阻燃剂可能是最为环境友好类型的阻燃剂。释放的水通过在与大气接触时稀释存在的可燃性气体可以阻止火焰并将氧气排除在外。另外, 聚合物表面上生成的焦炭作为隔热屏障发挥作用, 因而阻断了可燃性分解产物的流动。添加剂可以单独发挥作用或者在其他发泡型添加剂的存在下发挥作用。然而, ATH 在大约  $180^\circ\text{C}$  开始脱水, 因而不能稳定地用于热塑性树脂, 如处理温度至少为  $200^\circ\text{C}$  的聚酯。另一方面, MDH 的优点在于其在相对较高的温度( $300^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$ )开始分解为  $\text{MgO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 因而允许其熔融化合为对于 ATH 来说热稳定不足的塑料。

ATH 和 MDH 均存在一些缺陷。为了有效的用作阻燃剂，必须有较高的填充剂用量(60 重量%)，结果导致机械性能的重大损失，尤其是断裂时的伸长和弯曲变形时的应力致白。近来对开发热塑性类树脂作为用于电缆工业的电缆绝缘材料存在很大的需求。对于其中增塑的 PVC 和 PE/EVA 是目前使用的主要聚合物的车用电缆绝缘用途尤其是如此。尽管 PVC 是比聚烯烃更好的阻燃性聚合物，但由于 PVC 具有释放含氯化学品的可能性因而其是产生健康和环境问题的源头。

Hong 等[Hong 等, *Journal of Applied Polymer Science* 97:2311-2318, 2005]已经提供了对于填充有 MDH 粒子的聚丙烯复合物的现有技术状态。在其对现有技术的总结中，他们注意到形态、尺寸、分散和粒子上施用的表面涂层影响填充有 MDH 的 PP 复合物的机械性能。已经发现抗拉屈服强度随 MDH 混合量的增大而成比例的下降，这是因为填充剂与聚合物基质之间没有粘附力。不过，使用硬脂酸钠的表面涂层显示出与树脂的相容性增强但却没有提供填充剂与基质之间的化学键。此外，与含有纯 MDH 的复合物相比，使用硬脂酸的表面涂层导致复合物的抗拉屈服强度下降，这是由于后者的热力学粘附功更低所致。据报道由于 PPgMA 上接枝的羧基与来自填充剂表面的羟基之间的酸-碱交互作用导致 PPgMA 分子与填充剂表面化学键合。尽管注意到 PPgMA/MDH 混合物的各种改进，但是表面间的相互作用是偶然发生的，因此对于每一种基质材料都必须制备不同的接枝共聚物。由于不能控制偶然接枝到共聚物的分子量，因此既不能控制最终的复合物构造体的形态，也不能控制与 MDH 粒子连接的材料量。

因此，需要一种环境友好的阻燃剂，所述阻燃剂可有效地分散在聚烯烃和其他的热塑性及热固性塑料中，以同时提供阻燃性并提供性能的增强。所公开的材料是连接有可混溶于基质聚合物中的聚合物链的粒子，由于它们本质上是纳米复合粒子，连接的聚合物链可用于提供粒子在整个基质中的均匀分散，由此改进整体物理性质，如所得合金的应力行为。

其他定义

包括在所引入的参考文献中的各种定义适用于本申请，不过在详细

描述本发明之前，应当理解本发明并不限于特定的组合物、成分或工序，而可以对其进行变动。还应当理解的是此处使用的术语仅仅是为了说明具体的实施方式，而非意图进行限制。

必须注意，在本说明书和所附权利要求中所使用的单数形式“a”、“an”和“the”包括复数指示物，除非上下文明确规定其他情况。因此，例如，提及的“一种聚合物”包括多于一种的聚合物，提及的“一个取代基”包括多于一个的取代基，提及的“一层”包括多层，等等。

提及取代基或化合物时的术语“惰性”是指所述取代基或化合物在下列两种情况下均不会发生变化：(1)存在可能会与该取代基或化合物接触的试剂时，或(2)在所述取代基或化合物可能经历(如，在将“惰性”部分与基质表面连接后进行的化学处理)的条件下。

提及可选地被取代的碳原子时的术语“可用的”是指与一个以上的氢原子共价结合的碳原子，所述氢原子可以被指定的取代基取代同时不会使分子的剩余结构受到破坏或失去稳定性。

“可选的”或“可选地”是指随后说明的情况可能发生，也可能不发生，因而所述说明包括该情况发生的事例和该情况未发生的事例。例如，短语“可选地取代”是指非氢取代基可能存在，或者可能不存在，因此，该说明包括其中存在非氢取代基的结构和其中不存在非氢取代基的结构。

#### 技术问题

本发明经设计以解决现有技术的问题，因此本发明旨在提供包括氢氧化镁芯和拴系的共聚物链的有机/无机混合粒子的制备，所述共聚物链的组成可经选择以允许分散在目标塑性材料中，由此提供改善的机械性质、电性质和阻燃性。

#### 技术方案

为实现上述目的，本发明提供连接有聚合物（共聚物）链的氢氧化镁(MDH)粒子，其中，所述拴系链的  $M_n/M_w$  小于 2.0。

优选的是提供用于制备所述 MDH 复合物的方法，其中，受控的自由基聚合（共聚）反应由连接的引发剂的官能团引导进行。

还优选的是，所述受控的自由基聚合（共聚）是 NMP、RAFT/MADIX

或 ATRP 反应。

优选的是提供一种受控的自由基聚合（共聚），其中，所述受控的自由基聚合（共聚）是 ATRP。

还优选的是，在 ATRP 中，选择配体以允许在所述反应完成后，通过溶解于溶剂/反应物或加入的溶剂中而使催化剂络合物与所述 MDH 复合物分离。

优选的是，提供一种聚合物共混物或聚合物合金，其中，上述的 MDH 复合物分散在加入的塑性材料中。

还优选的是，提供用于制备上述的复合的 MDH 粒子的方法，其中，所述聚合在浆液或分散液中进行。

优选的是，所述第一 MDH 粒子通过与另外包含官能团的分子进行酯化反应从而引发聚合反应而官能化。

#### 附图说明

图 1：与 MDH 粒子接枝的丙烯酸丁酯的分子量的演变。1 小时后， $M_n=26,680$ ；2 小时， $M_n=24,790$ ；4 小时， $M_n=21,480$  和 22 小时， $M_n=51,230$ 。

图 2：纯 MDH、连接引发剂的 MDH 和连接聚合物(聚丙烯酸正丁酯)的 MDH 的 TGA 图。

图 3：分子量、多分散性和转化率。

图 4：自由聚合物的分子量与断裂聚合物的分子量的比较。

图 5：MDH-聚甲基丙烯酸甲酯的 2D Height AFM 显微照片。

图 6：由 MDH 拴系的引发剂引发的甲基丙烯酸甲酯(MMA)的大规模聚合时分子量的演变。

#### 具体实施方式

目前在市场上存在许多种类的二氢氧化镁( $Mg(OH)_2$  或 MDH)材料。旨在增强 MDH 与塑料相容性的目前的做法是利用沉淀过程在所述粒子上涂布硅烷、[Toshimitsu, J., Suzuki, J.: Eur. Pat, Appl.: 1422262, 2004.]胺或聚合材料，并将改性的 MDH 分散在聚合物中。然而，由于在这些实例中

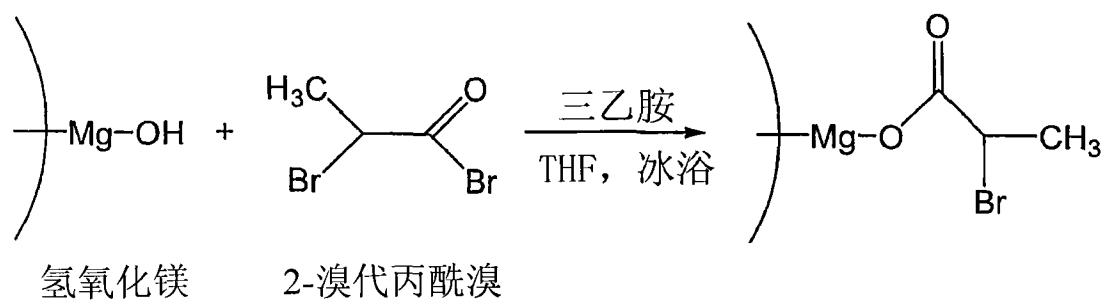


使用非特定官能化的 MDH，因此不能制备界限分明的复合物结构。

在 JP 2005179576 中记载了得到复合结构的一个方法，其描述了不受控的“接枝”反应。复合物如下制取：用 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(还包括不饱和 C-C 双键的偶联剂)处理二氢氧化镁，然后在作为自由基引发剂的 AIBN 的存在下，苯乙烯通过经硅烷处理的  $Mg(OH)_2$  接枝以得到连接有聚合物层的  $Mg(OH)_2$  粒子。所述聚合物层的厚度为 6.0 nm，聚合物的  $M_n=20,000$ ， $M_w=95,000$ 。注意：MWD 大于 4.0，且没有方法控制以无规方式连接的聚苯乙烯链的厚度或者与粒子连接的链的数量。

因此，需要这样的过程，即以可控的方式将能够进行自由基共聚的链接枝到 MDH 粒子上从而改善复合结构在商用塑料中的分散性。在引入的参考文献中提供了对于“可控的聚合”的定义。

$Mg(OH)_2$  粒子在表面上包含羟基，它们能够被官能化从而提供 ATRP 引发剂。这种官能化反应的一个实施方式是通过与下述的溴代丙酰溴进行的反应而实施的酯化反应。



反应式 1.合成 MDH 类引发剂的反应途径

注意，并非粒子表面上的所有羟基都必须官能化以改进粒子在最终材料中的分散性，因为即使只有一个连接链也有助于粒子在与其接触的基质中的分散。不过，可以通过控制与 MDH 粒子反应的第一官能化试剂的量来调整拴系链的数量，从而获得所需的拴系链的数量。通过与 ATRP 引发剂的前体的反应而官能化的 MDH 粒子中存在的 -OH 基团部分可以在 0.01%~5% 之间变化，这取决于用于官能化反应的粒径和酰卤与粒子的比率。在下列实施例中，使用包含 0.1%~1.0% 的拴系的引发物种的粒子。

研究时使用市售的 MDH 粒子。

在本发明的另一个实施方式中, ATRP 催化剂络合物上的配体经选择以允许催化剂络合物通过吸附在加入的树脂上, 或者萃取到加入的溶剂中而与最终的 MDH 复合结构分离。

如果采用逆向 ATRP 或 AGET ATRP, 则随后直接回收催化剂, 如果采用直接的 ATRP 则在还原后回收催化剂。

如果希望进行另一个 CRP 过程, 则利用已公开的步骤, 连接的卤化物的官能性可转化为用于氮氧调控聚合或 RAFT 的引发剂。

任何技术均可用于提供拴系于表面的刷型聚合物, 只要所述聚合物与粒子表面上的端位的或可用的官能团共价结合即可。在下面详细描述的一个优选技术包括暴露的官能团与活性自由基聚合用引发剂或活性自由基聚合用引发剂的前体的衍生化, 随后使取代的或未取代的乙烯基单体进行活性自由基聚合。

在引入的参考文献中限定了可共聚的乙烯基单体的范围。

另一个优选的受控聚合技术涉及在适宜的促进剂的存在下, 可选地在诸如烷醇铝等有机金属促进剂的存在下, 诸如环醚、内酯、交酯等环状酯的表面引发的开环聚合(“ROP”)。例如, 羟基可用作用于开环聚合的聚合引发部分。

例如, 通过控制聚合时间和温度、催化剂等可以容易地控制聚合物涂层的厚度和共价连接的聚合物的多分散性的变化。

再一个优选的聚合技术涉及受控过程, 所述过程由与基质表面键合的明确界定的引发基团开始。这些聚合技术包括但不限于阳离子过程和易位(“ROMP”)聚合等。作为选择, 所述官能团可以参与缩合聚合, 在这种情况下, 与表面连接的官能团在聚合步骤中与单体、低聚物和聚合物发生反应。

因而本发明旨在制备并使用连接有聚合物(共聚物)链的 MDH 粒子, 其中, 所述拴系的聚合物(共聚物)链的分子量、组成和官能性经选定以提供能够与目标塑性材料混溶的材料。

形成的 MDH 纳米粒子或者单独地或者连同其他发泡性添加剂为最终的复合结构提供阻燃性。下列实施例提供了用于制备具有拴系的聚合

物链的 MDH 粒子的诸多途径之一的实例。因此，尽管实施例例示了本发明，但它们并未将本发明限制为用于由反应进行接枝的简单的聚合过程。

#### 实施例

MDH( $d=50\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ ,  $a=20\text{ m}^2/\text{g}$ )由 Sakai Chem 购得，并在对流加热炉中彻底干燥后使用。其他的反应物由 Aldrich 购得，并引入反应而不进行另外的提纯，单体除外。丙烯酸酯单体中的聚合抑制剂通过流经填塞有碱性氧化铝的柱而除去。

#### E1/C1.连接有引发剂部分的 MDH 粒子的制备

将干燥的 MDH(8.5 g, 100 mM)、三乙胺(13.93 ml, 100 mM)和 THF(150 ml)装入 250 ml 烧瓶中，所述烧瓶浸没于冰浴中。使用滴液漏斗将 2-溴代丙酰溴(15.71 ml, 150 mM)缓慢滴入，应谨慎使用，因为这是剧烈的放热反应。搅拌混合物 2 小时后，将其倾倒在滤纸上，然后用蒸馏水洗涤数次，直至颜色变为浅赭色。如果混合物的颜色较深，则用丙酮另外洗涤，可有效地除去过量的溴化物部分。粉末在真空下干燥。为进一步用于 ATRP 中，将引发剂粉末用研杵和研钵粉碎。在该步骤中，MDH 应当在真空炉中干燥以除去水，否则可能会形成意料不到的粉末块由此降低反应性。

包含该流程作为比较物，因为替代性的流程在后面的实验室规模的实施例中的效果更高，不过相对于该流程应当进行的过程，具有良好的控制性。

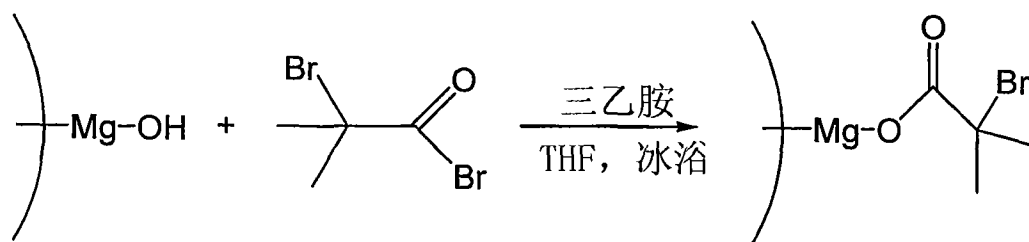
#### E2.后来开发的流程

将干燥的 MDH(8.5 g, 100 mM)、三乙胺(13.93 ml, 100 mM)和无水 THF(150 ml)加入 250 ml 烧瓶中，所述烧瓶浸没于冰浴中。使用滴液漏斗小心地滴加 2-溴代丙酰溴(15.71 ml, 150 mM)，因为这是剧烈的放热反应。在冰浴中搅拌 2 小时后，反应在室温持续进行。24 小时后，混合物用另外的 THF 稀释并进行离心分离。离心分离后，从固体中倒出透明溶剂并代替以新鲜的 THF。重复这些步骤直至液体变为澄清无色。

#### E4. 2-溴-2-甲基丙酰基引发剂与 MDH 的连接

在该流程中，将 MDH(8.5 g, 100 mM)、三乙胺(13.93 ml, 100 mM)

在冷却的烧瓶中的 THF 中浆料化，并缓慢引入 2-溴-2-甲基丙酰溴 (18.54 ml, 150 mM) 以形成如下列反应式 2 中所示的连接的引发剂。



氢氧化镁 2-溴-2-甲基丙酰溴

反应式 2. 具有连接的引发剂的官能团的 MDH 粒子。

在下列实施例中，使用纯化的单体和无氧环境，因为需要遵循反应动力学并确定链生长的速率和程度。在工业环境中不需要这种的预反应处理，因为反应动力学将已清楚界定并可允许低含量的空气。

E5/C2. 具有连接的聚苯乙烯链的 MDH 粒子的制备

包含该比较物用以展示用于形成第一官能化的 MDH 粒子的流程的重要性。在 E1/C1 中制备的 MDH 类引发剂用于来自 MDH 粒子反应的第一 ATRP 接枝。

将  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  引发剂(0.073 g; 0.2226 mM)、PMDETA(0.077 g; 0.4451 mM)、苯乙烯(2.315 g; 22.256 mM)和两滴甲苯装入 50 ml 的 Schlenk 烧瓶中。用氮气吹扫并连续进行三次冷冻-抽吸-解冻循环后，将  $\text{CuBr}$ (0.064 g; 0.4451 mM) 加入烧瓶中，于  $110^\circ\text{C}$  进行本体聚合 2 小时。该反应中制得的聚合物的分子量由 GPC 测定为  $2.6 \times 10^5$ ，PDI 为 1.73。引发剂与单体的比率为 1:100，不过分子量高 2.5 倍。实际分子量与理论分子量之间的这种显著差异可能是源于 MDH 粒子的官能化不均，引发剂的该分布不均的原因可能是羟基的低反应性所致，更有可能是在官能化之后干燥粒子时形成的尺寸过大的粒子引起的。根据近期的针对二氧化硅粒子的官能化的论文[Kohji Ohno 等, *Macromolecules* 2005 38, 2137]，在所有反应中保持粒子湿润对于引发剂和由粒子生长的聚合物链的均匀分布是必要的。在该论文中，作者利用离心分离机对溶剂进行了多次替换。因此，将这种一直保持粒子湿润的方法用于后续的实施例中。此外将引

入尺寸较小的 MDH 粒子以帮助克服凝聚问题。

#### E6/C3. 具有连接的聚丙烯酸丁酯链的 MDH 粒子的制备

包含该实施例作为比较例用以显示当用于形成 ATRP 催化剂络合物的配体经选择以仅仅提供具有适当活性的催化剂络合物时发生的状况。

丙烯酸丁酯的自体聚合经由 ATRP 从官能化的 MDH 粒子进行。将 2-溴代异丁酸乙酯引入牺牲性引发剂中以检查聚合进程。将  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  引发剂(0.164 g)、2-溴代异丁酸乙酯(0.098 g)、PMDETA(0.173 g)、丙烯酸丁酯(3.2 g)和两滴甲苯装入 50 ml 的 Schlenk 烧瓶中。用氮气吹扫并连续进行三次冷冻-抽吸-解冻循环后, 将  $\text{CuBr}$ (0.144 g)加入烧瓶中, 于  $50^\circ\text{C}$  进行自体聚合。在该实验中, 速率几乎快至不可控制, 这似乎是 PMDETA 催化剂络合物的结果。尽管反应于  $50^\circ\text{C}$  维持了 10 小时, 反应物的颜色在开始后 2 小时即变成了深绿色。使用牺牲性引发剂, 检测自由聚合物的生长, 表明 1 小时后分子量达到 3,570, PDI 为 1.08, 而 10 小时时实现分子量为 9,040, PDI 为 1.14。1 小时时单体的转化为 31%, 在 10 小时时增至几乎 99%。聚合完成后, 采用 THF 中的重复性离心分离步骤离析固体复合粒子, 不过白色(MDH)粒子与  $\text{CuBr}_2$  的分离几乎是不可能的, 尽管存在还原剂辛酸锡将  $\text{Cu}(\text{II})$ 络合物转化为可溶性更高的  $\text{Cu}(\text{I})$ 络合物的帮助。该问题是由于使用 PMDETA 作为配体所致, 该配体与 Cu 生成了不溶的络合物。

下列实施例使用 dNbipy 作为配体, 因为其生成可溶的络合物。

#### E7. 具有拴系的丙烯酸丁酯链的 MDH 粒子

将连接有引发剂的 MDH 粒子(0.312 g, 0.95 mM)、2-溴丙酸甲酯(0.0056 ml, 0.05 mM)、dNdp(0.409 g, 1 mM)和丙烯酸丁酯(36.6 ml, 250 mM)装入 50 ml 的 Schlenk 烧瓶中。用氮气吹扫后, 反应物中的杂质通过重复进行三次的冷冻-抽吸-解冻循环除去。将  $\text{CuBr}$ (0.072 g, 0.5 mM)加入烧瓶中, 然后将反应器放入预热至  $70^\circ\text{C}$  的油浴中。在该实验中, 引入 2-溴丙酸甲酯作为牺牲性引发剂以估算由 MDH 粒子表面生长的聚合物的分子量。该牺牲性引发剂具有的二级结构与连接于 MDH 粒子的引发剂类似。尽管将连接于 MDH 表面的引发剂与牺牲性引发剂之间的比率假

定为 0.95:0.05，进行准确测定仍是必要的。利用在反应过程中通过脱气注射器抽取的样品周期性测定转化率和分子量。这些结果显示在图 1 中。由该分子量图可以看出，引发缓慢而不规则，但随后情况变得稳定。该现象可能是由于使用纯 CuBr 造成的快速的初始反应速率所致，如果情况是这样的，则添加 CuBr<sub>2</sub> 将改善引发效率。22 小时后，最终的分子量和 PDI 分别为 51,230 和 1.17，表明由反应进行的受控接枝良好。(后来通过从粒子切下拴系链进行对“生长的”聚合物的分子量的测定)聚合终止后，将烧瓶中的混合物倒入小瓶中并与 THF 剧烈搅拌。dNdpy 与 CuBr<sub>2</sub> 的络合物溶解于 THF 中，然后从官能化粒子中倾析，并使官能化粒子再次分散在 THF 中。该混合/离心分离过程重复 5 次。将粒子在真空室中干燥。

为显示该流程的进展，纯 MDH、具有连接的引发剂官能性的 MDH 和最后的具有拴系的聚丙烯酸正丁酯链的 MDH 的 TGA 图显示在图 2 中，该图清晰地显示出三个样品间的差异。已知普通的 Mg(OH)<sub>2</sub> 粉末在加热时可释放 27%~30% 的水。曲线上在 MDH 与连接有引发剂的粒子之间有大约 3% 的间隔，表明存在连接的引发官能性。对于连接聚合物的 MDH 粒子的情况，存在大致 39% 的水和有机部分。剩余部分为由 Mg(OH)<sub>2</sub> 脱水生成的 MgO。

#### E8. 具有拴系的丙烯酸丁酯链的 MDH 粒子

对一批新的 MDH 粒子进行官能化时，发现较大的粒子在干燥时凝聚，且干燥粒子难以粉碎成均一的粒子。当丙烯酸丁酯聚合由这些不均匀的粒子进行时，MW 随时间增大，但最终的聚合物具有的 PDI 较宽，为 1.49。因此，为了避免这种凝聚，较大的粒子在整个分离过程中保持“湿润”。粒子与 THF 中的三乙胺和 2-溴代丙酰溴反应后，使它们与另外的水混合并离心分离 1 小时。离心分离后，除去溶剂并加入新鲜的水，这些步骤重复 5 次以除去 HBr。然后，利用相同的调浆/离心分离流程将溶剂变为 THF。粒子保存在 THF 浆料中。聚合之前，使粒子再次离心分离，以将 THF 换为丙烯酸丁酯。将粒子与单体的混合物装入 50 ml 的 Schlenk 烧瓶中，并将如表 1 中所示的反应中的其他试剂加入烧瓶。

表 1 用于丙烯酸丁酯聚合的试剂和用量

编号	试剂	MW	用量		mM
1	Mg(OH) <sub>2</sub> -引发剂	328	3.05 g	Ini.: 0.136 g	Ini.: 0.5
2	2-溴丙酸甲酯	167	0.084 g	0.056 ml	0.5
3	CuBr	143.5	0.036 g		0.25
4	CuBr <sub>2</sub>	223.4	0.0028 g		0.0125
5	dNdpv	408.7	0.205 g		0.5
6	丙烯酸丁酯	128	32 g	36.57 ml	250
7	甲苯		2 滴		

反应于 70°C 进行 50 小时。聚合过程中的分子量、多分散性和转化率显示在(图 3)中。

在该实施例中，可控性大大优于以前的实验。可以推出这是使用了 CuBr<sub>2</sub> 和“润湿的”粒子所致。

利用已知方法进行与 MDH 连接的聚合物链的断裂。[H. G. Børner, K. Beers, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko 和 M. Möller, *Macromolecules* 2001, 34, 4375]

在 50 ml 圆底烧瓶中装入 MDH-聚 BA(50 mg)、THF(30 ml)、1-丁醇(15 ml)和浓硫酸(1 ml)。烧瓶装有水冷凝器，混合物在 95°C~100°C 搅拌一周。在真空下除去溶剂，剩余的固体分散在氯仿中。用少量水萃取硫酸部分之后，分离有机相并将溶剂蒸出。剩余固体分散在无水 THF 中。

液体中的 MDH 通过 PTFE 膜过滤除去，滤液中的断裂的聚 BA 的分子量通过 GPC 分析。结果显示在图 4 中，并将其与自由聚合物的分子量比较。自由聚合物的分子量和多分散性分别为 20,300 和 1.49，而断裂聚合物的相应值分别为 19,100 和 1.16，表明发生了受控的接枝聚合。

#### MDH-聚 BA 混合粒子的分析

两个小瓶，在其中一个中将裸 MDH 分散在 THF 中，而在另一个小瓶中则将 MDH-聚 BA 粒子分散在 THF 中，将两个小瓶并列放置以比较悬浮液的稳定性。随时间流逝，30 分钟后未改性的粒子开始沉积并在 5 小时后完全沉淀。另一方面，MDH-聚 BA 粒子即使在 2 周后仍然形成为稳定的分散液。

#### E9. MDH-聚甲基丙烯酸甲酯混合粒子的合成

以与上述实施例相同的方式，进行甲基丙烯酸甲酯单体的聚合以使

聚甲基丙烯酸甲酯链与平均粒径为 80 nm 的 MDH 粒子连接。对于该反应，如上所述，MDH 粒子通过在冰浴中使用三乙胺和 THF 与 2-溴-2-甲基丙酰溴进行反应而官能化，形成适于甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 的拴系引发剂。在该实验中，采用 2-溴异丁酸乙酯作为三级牺牲性引发剂以检查聚合的进程和聚甲基丙烯酸甲酯的分子量。由于难以估算与 MDH 粒子连接的引发剂部分的量，进行化学计量学计算时假定 1% 的引发剂部分与 MDH 粒子连接。(利用元素分析对连接有引发剂的粒子的准确估算稍后进行并在下面描述)结果表明 MDH 粒子中的 60 个羟基中的大约 1 个被实际官能化。

将连接有引发剂的 MDH 粒子(1g; 假定的引发剂部分: 0.17 mM)、2-溴异丁酸乙酯(0.025ml, 0.17 mM)、dNdp(0.07 g, 0.17 mM)、甲基丙烯酸甲酯(36.4ml, 340 mM)和 MEK(30 ml)装入 50 ml 的 Schlenk 烧瓶中。用氮气吹扫后，反应物中的杂质通过重复进行三次的冷冻-抽吸-解冻循环除去。将 CuBr(0.012 g, 0.083 mM)和 CuBr<sub>2</sub>(0.00094 g, 0.0042 mM)加入烧瓶中，然后将反应器放入预热至 70°C 的油浴中。反应过程中，使用少量的样品测定自由聚合物的分子量和聚合的进程。24 小时后，通过与空气接触而使反应终止。将烧瓶中的白色粘性混合物倒入离心管中并与新鲜的 THF 混合。剧烈摇动后，使混合物离心分离，然后将透明溶液从沉积粒子中倾析，由此同时除去自由聚合物以及溶解于 THF 中的 dNdp 与 CuBr<sub>2</sub> 形成的络合物。将该步骤重复 5 次以除去杂质。为确保其他物质的移除，利用 NMR 对由离心管中的上层溶液提取的样品进行分析；仅观察到 THF 的峰。

使用自由聚合物测定聚合时的反应进程、转化、分子量和 PDI 以监控反应。尽管加入 MEK 作为额外的溶剂，但在反应开始 12 小时后还是观察到突然的胶凝，烧瓶中的混合物变粘。PDI 在胶凝时开始加宽。因此，24 小时后，在转化了 76% 之后合成了这样的粒子：其连接的聚甲基丙烯酸甲酯的 Mn 为 127,000，PDI 为 1.40。

利用 AFM 检查到聚合物链确实连接至 MDH 粒子上。放大的图像显示在图 5 中，发现粒子周围的一些链在表面上展开。



### E10. MDH-聚甲基丙烯酸甲酯混合粒子的较大规模的合成

为了提供足以用于进一步的实际测试的材料，也已经以较大的规模制备了 MDH-聚甲基丙烯酸甲酯粒子。

用于该实验的方法大致与前述方法相同。将具有连接的引发剂-官能性的 MDH 粒子(17g; 假定的引发剂部分: 3 mM)、2-溴异丁酸乙酯(0.44 ml, 3 mM)、dNbpy(1.23 g, 3 mM)、甲基丙烯酸甲酯(642 ml, 6 mM)和甲苯(100 ml) 装入 1L Schlenk 烧瓶中。用氮气吹扫后, 反应物中的杂质通过重复进行三次的冷冻-抽吸-解冻循环除去。将 CuBr(0.215 g, 1.5 mM)和 CuBr<sub>2</sub>(0.0168 g, 0.075 mM)加入烧瓶中, 然后将反应器放入预热至 70°C 的油浴中。随着进行的反应, 周期性移取少量的反应混合物样品, 以对自由聚合物链的分子量进行 GPC 分析。43 小时后, 通过与空气接触而使反应终止。(将所有的催化剂转化为 Cu(II)以易于除去。)将烧瓶中的粘性混合物倒入离心管中并与新鲜的 THF 混合。剧烈摇动以确保彻底分散后, 使混合物离心分离, 随后除了移去自由聚合物链之外将澄清溶液从沉积粒子倾析。所生成的溶解于 THF 中的 dNbpy 与 CuBr<sub>2</sub> 的络合物也在离心分离步骤中除去。该调浆/离心分离过程进行 5 次以分离出纯的混合粒子。使用 GPC 测定的自由聚合物链的分子量为 120,800, PDI 为 1.18。结果显示在(图 6)中。

### E11. MDH-聚甲基丙烯酸十二烷基酯混合粒子的合成

进行甲基丙烯酸十二烷基酯单体的聚合以使具有较长烷基官能团的栓系的聚合物链与 MDH 粒子连接, 从而获得与烯烃基质聚合物的更好的混合性质。

将连接有引发剂的 MDH 粒子(1g; 假定的引发剂部分: 0.17 mM)、2-溴异丁酸乙酯(0.025ml, 0.17 mM)、dNbpy(0.07 g, 0.17 mM)、甲基丙烯酸十二烷基酯(19.93 ml, 68 mM)和甲苯(30 ml)装入 100 ml Schlenk 烧瓶中。用氮气吹扫后, 反应物中的杂质通过重复进行三次的冷冻-抽吸-解冻循环除去。将 CuBr(0.012 g, 0.083 mM)和 CuBr<sub>2</sub>(0.00094 g, 0.0042 mM)加入烧瓶中, 然后将反应器放入预热至 70°C 的油浴中。反应时, 通过周期性移取少量样品测定自由聚合物的分子量和聚合进程。50 小时后, 通

过与空气接触而使反应终止。将烧瓶中的粘性混合物倒入离心管中并与新鲜的 THF 混合。剧烈摇动后，使混合物离心分离，然后将透明的上清液从沉积粒子倾析以除去自由聚合物链和溶解于 THF 中的 dNdp<sub>y</sub> 与 CuBr<sub>2</sub> 形成的络合物。该步骤重复 5 次以分离出纯的混合粒子。聚合时使用自由聚合物测定转化的进展和分子量，结果显示反应得到了相对很好的控制。最初观察到较快的反应速率，随后增大的分子量相对于时间的斜率缓慢下降。最后的聚合物在转化率为 89% 时的分子量为 52,300，PDI 为 1.21。

#### E11. MDH-聚甲基丙烯酸十八烷基酯混合粒子的合成

选用甲基丙烯酸十八烷基酯是由于其固有的长烷基链。由于纳米复合物的拴系的聚合物链的化学性质/组成是确定聚合物共混物的相容性和独特性质的根本因素，因此 ODMA 是用于制备可溶解于亲油性基质中的复合结构的有前景的备选物。

聚合前利用已知方法将单体纯化。将甲基丙烯酸十八烷基酯溶解在己烷中并用 5% 的水性 NaOH 萃取四次。用无水硫酸镁干燥有机相之后，使溶液流过中性氧化铝，并在减压下除去溶剂。

将先前制得的连接有引发剂的 MDH 粒子(1g; 假定的引发剂部分: 0.17 mM)、2-溴异丁酸乙酯(0.025ml, 0.17 mM)、dNbpy(0.07 g, 0.17 mM)、甲基丙烯酸十八烷基酯(22.21 ml, 56.7 mM)和甲苯(30 ml)装入 100 ml Schlenk 烧瓶中。重复冷冻-抽吸-解冻循环后用氮气进行吹扫以除去反应物中的杂质。将 CuBr(0.012 g, 0.083 mM)和 CuBr<sub>2</sub>(0.00094 g, 0.0042 mM)加入烧瓶中，然后将反应器放入预热至 70°C 的油浴中。反应过程中，进行聚合，随后进行单体转化，并测定自由聚合物的分子量。57 小时后，通过与空气接触而使反应终止。所有其他的过程均大致与 DDMA 的聚合相同。

#### 工业实用性

已经证明 MDH 粒子可用适于 ATRP 聚合的不同引发剂官能化，且纳米复合结构可通过使用一系列单体进行接枝聚合而制备。催化剂络合物应当经选择以提供适宜的反应速率以及易于与最终的复合粒子分离。

这些有限的实施例表明在引入的参考文献中描述的概念和任何聚合（共聚）性单体可用于配制用于分散在任何基质中的复合结构。

尽管提供的实施例是均聚物，也可以如引用文献中描述的制备共聚物。具有拴系的梯度共聚物的纳米复合物除了提供阻燃性之外对于强固共混物尤其有用。

而且，由于已经知道如何将所连接的卤化物官能团转化为用于氮氧调控聚合和 RAFT/MADIX 聚合的官能团，因此所披露的用于 MDH 粒子官能化的过程可用于提供适于由 MDH 粒子引发任何受控自由基聚合的粒子。

此外，固有的官能团或者增添的官能团可用来引发其他的受控聚合过程。

因此，各实施例显示可以制备具有拴系的聚合物链的 MDH 粒子，其中，所述链的组成可通过选择接触的单体单元而控制。通过考虑连接的引发基团的数量、单体的浓度和选择适宜的反应条件(包括温度、时间、可选的溶剂和催化剂的组成)，适当的时候可以预先确定链的长度。

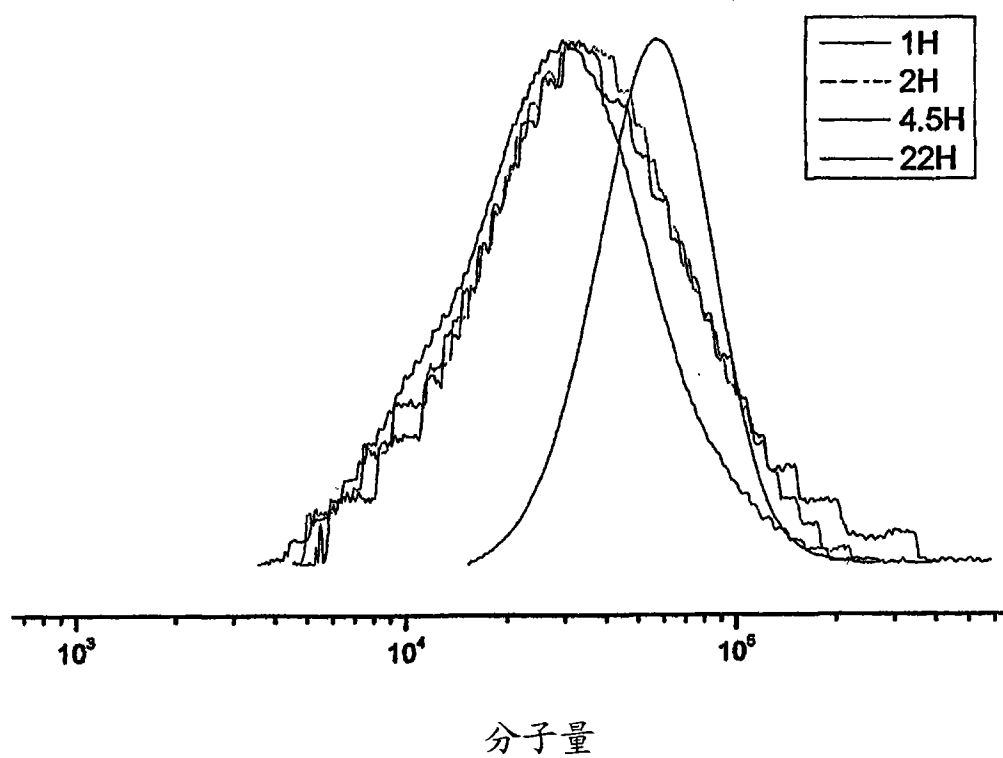


图 1

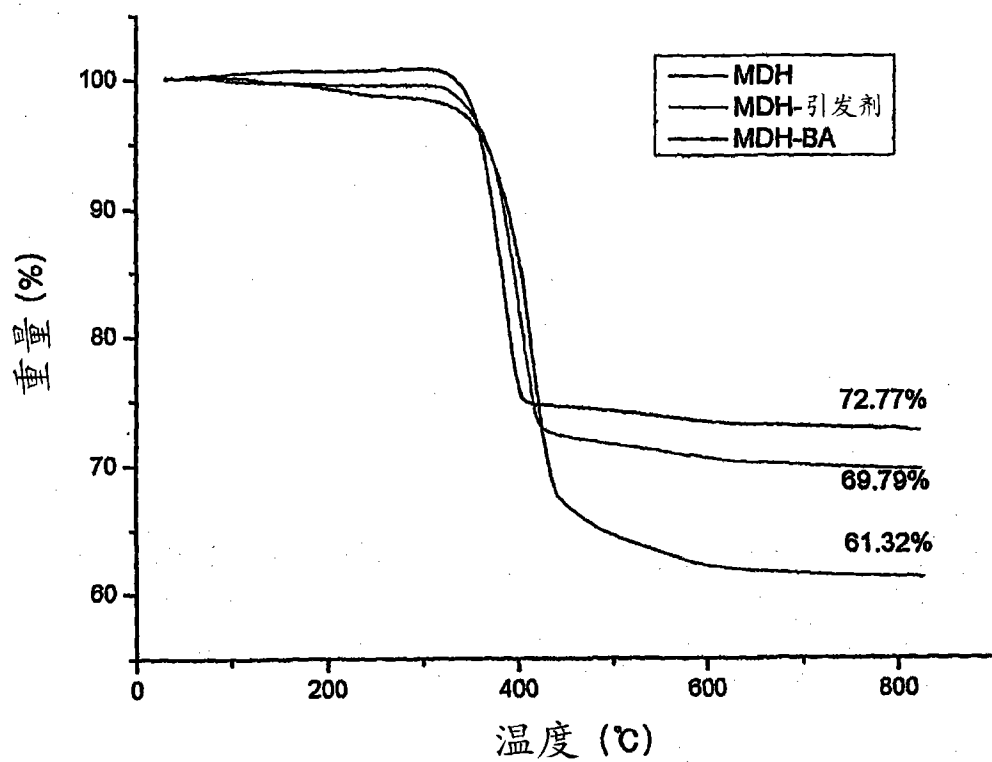


图 2

	2H	4H	30H	68H
$M_n$	2,100	6,300	18,700	32,300
PDI	1.49	1.47	1.39	1.15
转化 (%)	4	10	27	55

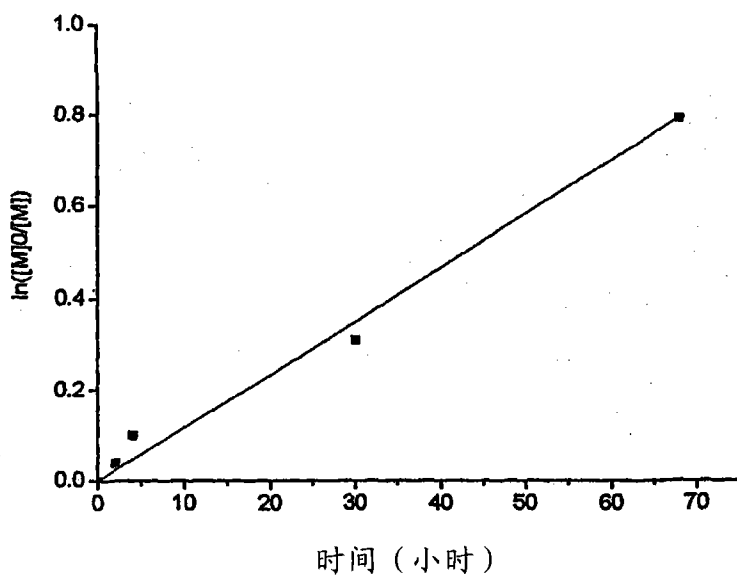
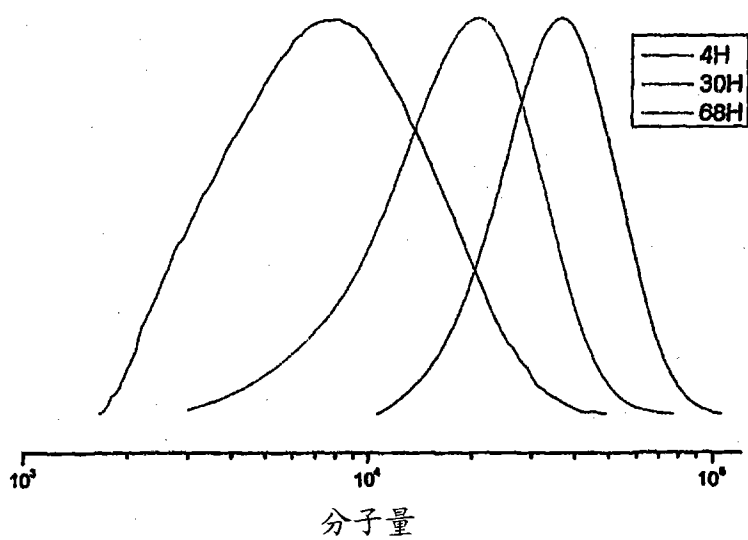


图 3

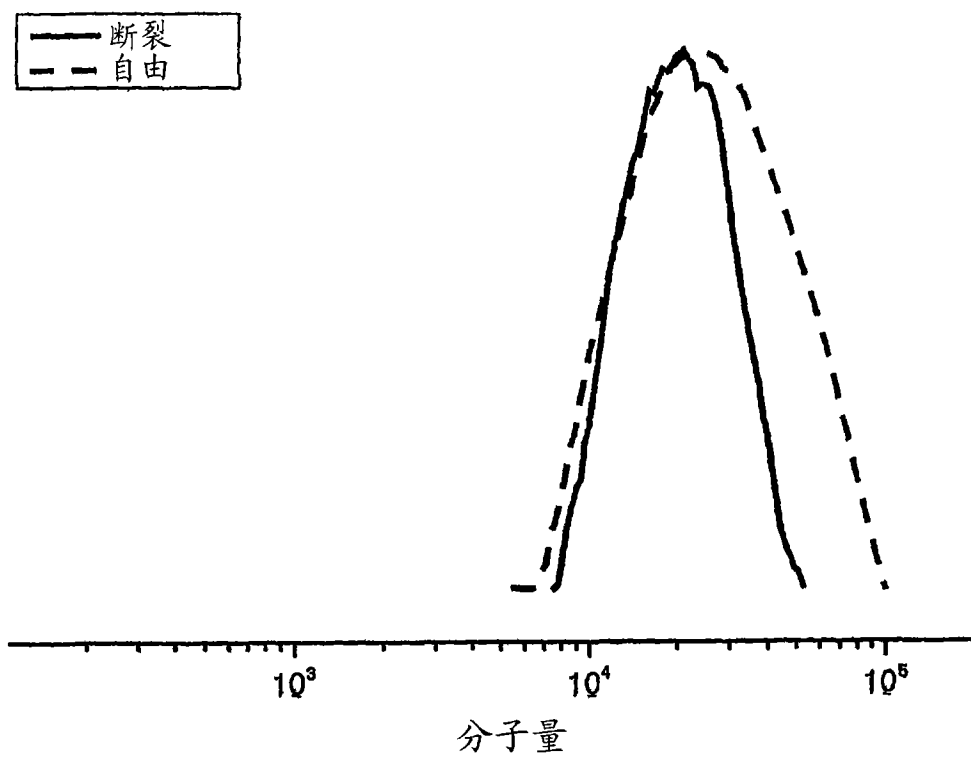


图 4

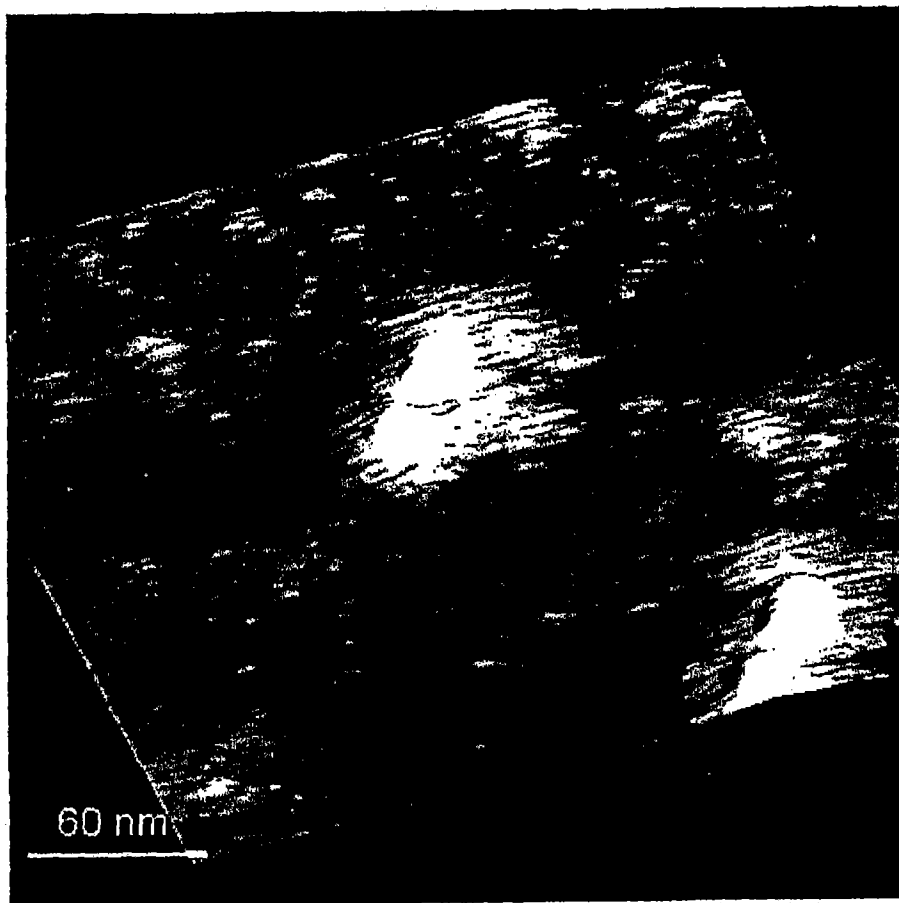


图 5



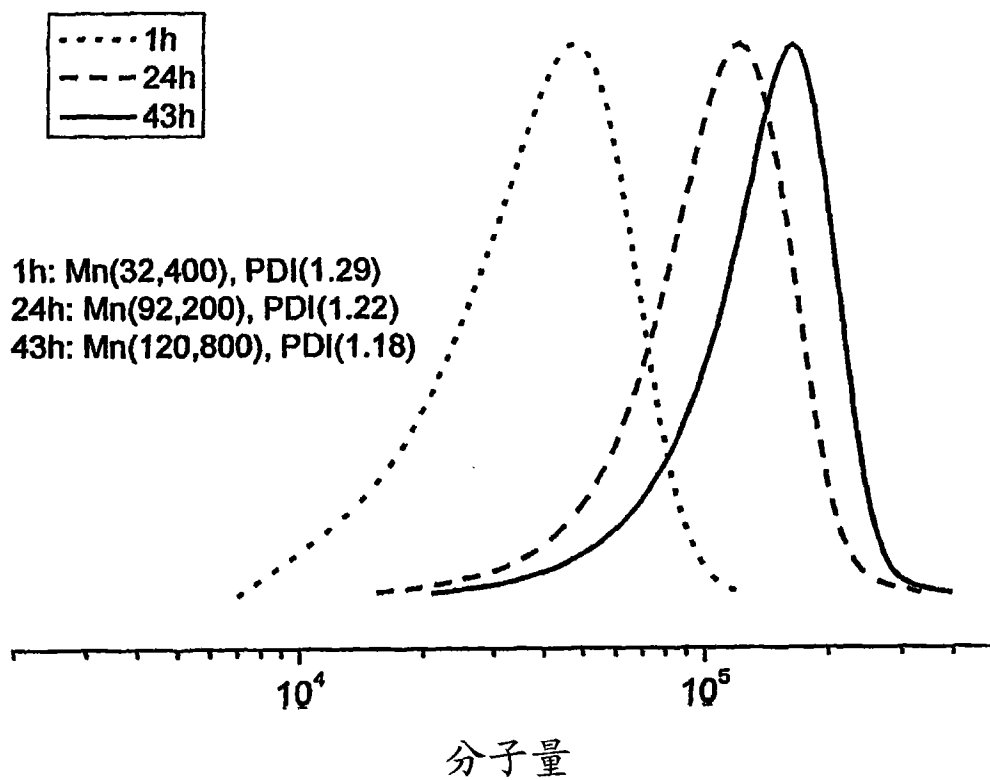


图 6