



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102199334 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 201110094295.X

(22) 申请日 2011.04.14

(73) 专利权人 上海交通大学
地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 唐甜 史子兴 徐宏杰 印杰

(74) 专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限公司 31220

代理人 郑立

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08G 73/18 (2006.01)

C08G 59/64 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101717519 A, 2010.06.02, 权利要求书.
Huanzhen Shao et al.. One pot synthesis of multiwalled carbon nanotubes reinforced polybenzimidazole hybrids: Preparation,

characterization and properties. 《Polymer》. 2009, 第 50 卷 5987-5988, abstract, scheme 2.

Tian Tang et al.. Poly(benzimidazole) functionalized multi-walled carbon nanotubes/100% acidified poly(hydroxyaminoether) composites: Synthesis, characterization and properties. 《Materials Chemistry and Physics》. 2011, 第 129 卷 Abstract, 2.3-2.5 sections.

审查员 余晓兰

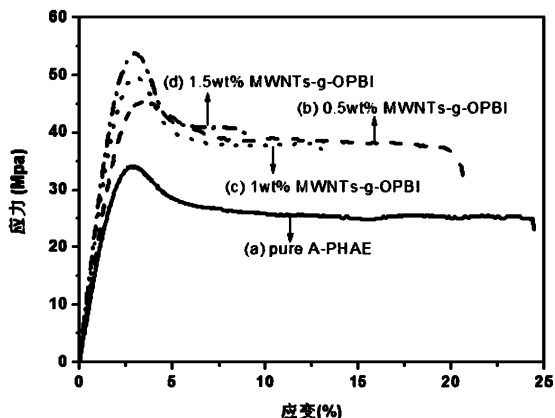
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物的制备方法

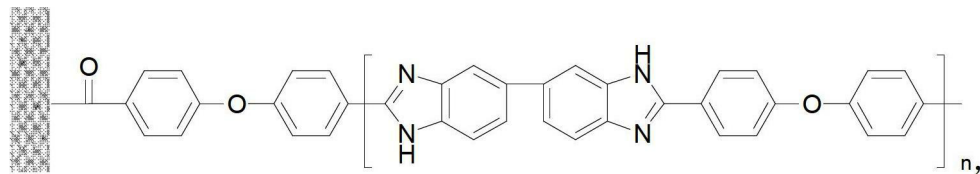
(57) 摘要

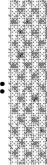
一种纳米复合材料技术领域的聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物的制备方法,通过在碳管表面通过原位聚合反应接枝上聚苯并咪唑得到粗产物,经提纯后获得聚苯并咪唑功能化碳管;另外将环氧单体和乙醇胺进行开环聚合反应并酸化处理后制得酸化聚醚胺,并与聚苯并咪唑功能化碳管共混烘干后得到聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物。本发明提高了酸化聚醚胺的热力学性能,同时制备方法简单,工艺步骤简单,且对环境污染小。



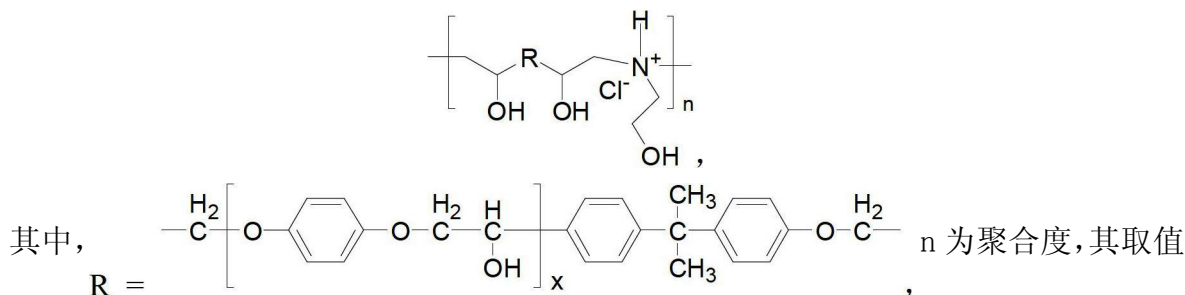
1. 一种聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物,其特征在于,其组分及含量为:聚苯并咪唑功能化碳管的含量为酸化聚醚胺的 0.5-1.5wt%:

所述的聚苯并咪唑功能化碳管的结构式为:



其中:  = MWNTs, n 为聚合度,其取值范围为 20~50, MWNTs 为多壁碳纳米管;所述的

酸化聚醚胺的结构式为:



范围为 20~100, x 的取值范围为 0~20。

2. 一种根据权利要求 1 所述的聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物的制备方法,其特征在于,通过在碳管表面通过原位聚合反应接枝上聚苯并咪唑得到粗产物,经提纯后获得聚苯并咪唑功能化碳管;另外将环氧单体和乙醇胺进行开环聚合反应并酸化处理后制得酸化聚醚胺,并与聚苯并咪唑功能化碳管共混烘干后得到聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是,所述的原位聚合反应是指:将多壁碳纳米管分散在盛有甲烷磺酸和五氧化二磷混合溶液中,加入 4,4'-二苯醚二甲酸和 3,3'-二氨基联苯胺进行加温搅拌处理,完成后将反应液置于冰水中,依次经过碱洗、水洗和真空干燥处理后得到粗产物。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征是,所述的分散是指:在室温下,超声加机械搅拌 1 小时。

5. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征是,所述的甲烷磺酸和五氧化二磷混合溶液是指:甲烷磺酸和五氧化二磷的质量比为 10 : 1 的溶液。

6. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征是,所述的加温搅拌处理是指:在氮气保护环境下,先在 80°C 下反应 12~24 小时,后在 100°C 下反应 12~24 小时,最后在 140°C 下反应 30~40 分钟。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是,所述的提纯是指:将粗产物溶于二甲基亚砜后用聚四氟乙烯微孔膜进行抽滤,对抽滤所得进行干燥。

8. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是,所述的开环聚合是指:将等摩尔的环氧单体和乙醇胺在以丙二醇甲醚为反应溶剂的条件下置于 140°C 环境下反应 6 小时,得到聚

醚胺。

9. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是,所述的酸化处理是指:通过加入与乙醇胺等摩尔的浓盐酸进行酸化并升温至 90℃反应 1 小时。

10. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是,所述的共混是指:将酸化聚醚胺溶液与分散在 DMSO 中的聚苯并咪唑功能化碳管超声混合后磁力搅拌 12~24 小时,其中:聚苯并咪唑功能化碳管的含量为酸化聚醚胺的 0.5-1.5wt%, DMSO 的用量使得整个共混液的浓度控制在 10~15wt%。

聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种纳米复合物材料技术领域的方法,具体是一种聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物的制备方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管作为一种高性能无机填料在制备碳纳米管增强聚合物复合材料方面有广泛的应用。通常制备碳纳米管增强聚合物的方法有两种:一种是物理共混,另一种是化学接枝。因碳管自身内部较强的范德华力和光滑的表面,在物理共混时,与聚合物基体之间的相容性较差,容易在聚合物基体内形成微米级的团聚,从而影响碳管对聚合物性能的提高。因此,在进行物理共混之前,要对碳纳米管表面进行改性,改性的方法也有两种,一种是通过物理吸附作用在碳管表面包裹一层表面活性剂,另一种则是通过化学方法共价接枝上一些小分子或聚合物。这样可以有效地抑制碳管之间的作用力,提高与聚合物基体的相容性,从而改善碳管对聚合物的增强效果。

[0003] 酸化聚醚胺(A-PHAE)是一种聚醚胺盐,具有良好的粘结性能和相对聚醚胺更高的 O_2 、 CO_2 性能,但其力学性能不如聚醚胺。经过对现有技术的检索发现,1976年 Malshe J. M. 等人曾在 Acid-Base interaction in Filler-Matrix Systems (填料-基体体系中的酸碱作用) Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1976, 15, 206-211 文献中报道了几种碱性无机填料(如 $CaCO_3$, $BaTiO_3$)和酸性聚合物之间的酸碱作用对聚合物力学性能的影响。这篇文献提供了一种利用酸碱作用来提高聚合物力学性能的方法,但是这种酸碱作用却不曾被利用在制备碳管增强聚合物复合材料方面。

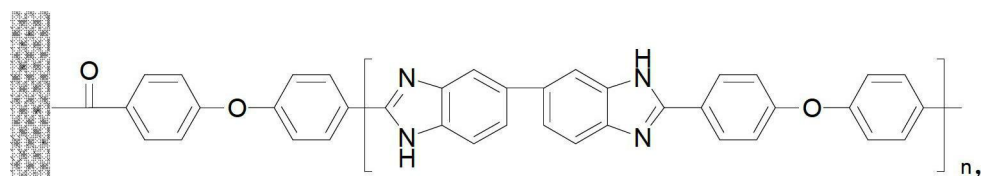
发明内容

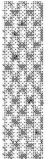
[0004] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提供一种聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物的制备方法,提高了酸化聚醚胺的热力学性能,同时制备方法简单,工艺步骤简单,且对环境污染小。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0006] 本发明涉及一种聚苯并咪唑功能化碳管(MWNTs-g-OPBI),其结构式为:

[0007]

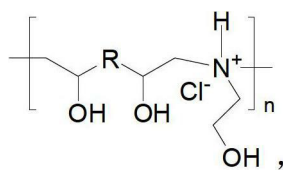


[0008] 其中:  = MWNTs, n 为聚合度,其取值范围为 20~50, MWNTs 为多壁碳纳米管

(Multiwalled Carbon Nanotubes)。

[0009] 本发明涉及一种酸化聚醚胺(A-PHAE),其结构式为:

[0010]



[0011] 其中, $R = \left[\text{C} \left(\text{H}_2 \right) \left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C} \left(\text{H}_2 \right) - \text{C} \left(\text{H} \right) \left(\text{OH} \right) \right]_x \left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \left(\text{CH}_3 \right)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C} \left(\text{H}_2 \right) \right]_n \right]$ 为聚合度,其

取值范围为 $20 \sim 100$, x 的取值范围为 $0 \sim 20$ 。

[0012] 本发明涉及一种聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物,其组分及含量为聚苯并咪唑功能化碳管的含量为酸化聚醚胺的 $0.5 \sim 1.5 \text{wt}\%$ 。

[0013] 本发明涉及上述聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物的制备方法,通过在碳管表面通过原位聚合反应接枝上聚苯并咪唑(OPBI)得到粗产物,经提纯后获得聚苯并咪唑功能化碳管(MWNTs-g-OPBI);另外将环氧单体和乙醇胺进行开环聚合反应并酸化处理后制得酸化聚醚胺(A-PHAE),并与聚苯并咪唑功能化碳管共混烘干后得到聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物。

[0014] 所述的原位聚合反应是指:将多壁碳纳米管分散在盛有甲烷磺酸和五氧化二磷混合溶液(PPMA)中,加入 $4,4'$ -二苯醚二甲酸和 $3,3'$ -二氨基联苯胺进行加温搅拌处理,完成后将反应液置于冰水中,依次经过碱洗、水洗和真空干燥处理后得到粗产物。

[0015] 所述的分散是指:在室温下,超声加机械搅拌 1 小时。

[0016] 所述的甲烷磺酸和五氧化二磷混合溶液是指:甲烷磺酸和五氧化二磷的质量比为 $10 : 1$ 的溶液。

[0017] 所述的加温搅拌处理是指:在氮气保护环境下,先在 80°C 下反应 $12 \sim 24$ 小时,后在 100°C 下反应 $12 \sim 24$ 小时,最后在 140°C 下反应 $30 \sim 40$ 分钟。

[0018] 所述的提纯是指:将粗产物溶于二甲基亚砜(DMSO)后用聚四氟乙烯微孔膜进行抽滤,对抽滤所得进行干燥。

[0019] 所述的开环聚合是指:将等摩尔的环氧单体和乙醇胺在以丙二醇甲醚为反应溶剂的条件下置于 140°C 环境下反应 6 小时,得到聚醚胺。

[0020] 所述的酸化处理是指:通过加入与乙醇胺等摩尔的浓盐酸进行酸化并升温至 90°C 反应 1 小时。

[0021] 所述的共混是指:将酸化聚醚胺溶液与分散在 DMSO 中的聚苯并咪唑功能化碳管超声混合后磁力搅拌 $12 \sim 24$ 小时,其中:聚苯并咪唑功能化碳管的含量为酸化聚醚胺的 $0.5 \sim 1.5 \text{wt}\%$, DMSO 的用量使得整个共混液的浓度控制在 $10 \sim 15 \text{wt}\%$ 。

[0022] 所述的烘干是指:通过浇注于铺有铝箔的玻璃板后,置于鼓风烘箱中 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下放置 $24 \sim 12$ 小时。

[0023] 本发明通过氮气氛围中的热重分析和差式扫描量热分析,发现功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物比纯的酸化聚醚胺,失重 10% 时的温度($T_{d10\%}$)有 20°C 的提高,玻璃化转变温度也有 12°C 的提高,表明前者具有更高的热稳定性。此外,功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物的屈服强度较纯的酸化聚醚胺有 $27\% \sim 69\%$ 的提高,杨氏模量有 $24\% \sim 65\%$ 的提高,展现了

更优异的力学性能。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例所得复合薄膜的典型应力 - 应变曲线；

[0025] 其中：(b) (c) (d) 分别为实施例 1, 2, 3 得到的功能化碳管增强酸化聚醚胺复合薄膜的应力 - 应变曲线。(a) 为纯酸化聚醚胺的应力 - 应变曲线。

[0026] 图 2 为实施例所得复合薄膜的 DSC 曲线；

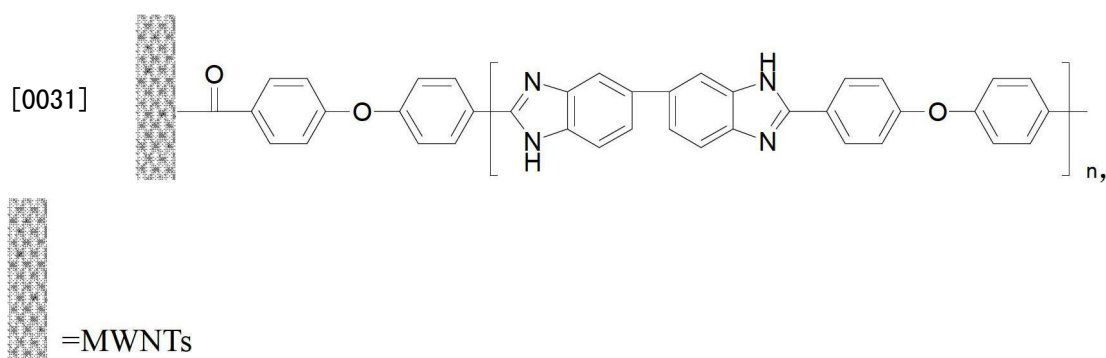
[0027] 其中：(b) (c) (d) 分别为实施例 1, 2, 3 得到的功能化碳管增强酸化聚醚胺复合薄膜的 DSC 曲线。(a) 为纯酸化聚醚胺的 DSC 曲线。

具体实施方式

[0028] 下面对本发明的实施例作详细说明, 本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施, 给出了详细的实施方式和具体的操作过程, 但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0029] 实施例 1

[0030] 在 100mL 三口烧瓶中加入 MWNTs 0.9450g, PPMA :63.0512g, 通氮气, 室温下, 超声加机械搅拌 1 小时。后一次性加入 DCDPE :0.5162g (2mmol), DABz :0.4283g (2mmol), 分别在 80°C 和 100°C 下各反应 24 小时, 最后升温至 140°C 反应 30 分钟。将反应液倒入冰水中, 过滤得到的固体在氨水溶液中于 70-80°C 搅拌 24 小时, 在去离子水中于 100°C 搅拌 36 小时, 后用大量的去离子水洗, 抽滤, 真空 100°C 干燥 24 小时, 得到 1.6930g 蓝黑色粉末。取部分固体粉末 0.5025g 分散在大量的 DMSO 中, 密封, 于 50-60°C 磁力搅拌 48 小时。将分散好的液体用 0.22 μm 的聚四氟乙烯微孔滤膜 (PTFE) 进行抽滤。所得固体重新分散在新鲜的 DMSO 中, 先超声, 后磁力搅拌 24 小时, 再用 0.22 μm 的 PTFE 膜进行抽滤, 如此反复至少三次, 直至滤液呈无色。用丙酮和水除去残留的 DMSO 后, 真空烘干, 得到 0.2564g 粉末, 即聚苯并咪唑功能化碳管。其结构如下：



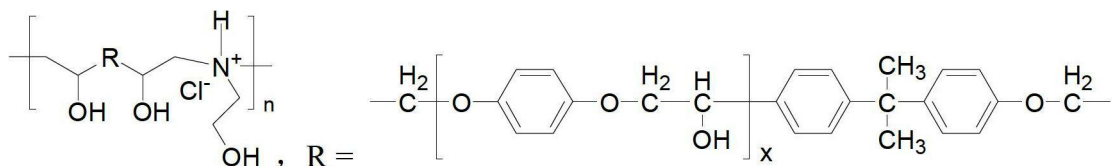
[0032] $n=20\sim 40$ 。

[0033] 在 150mL 的圆底烧瓶中加入 20g (0.053mol) 环氧树脂 (E-51), 3.233g (0.053mol) 乙醇胺, 15.5mL 丙二醇甲醚, 通氮气, 通冷凝水, 升温至 140°C, 并在此温度下机械搅拌 3 小时。反应体系粘度迅速增加, 为了保证有效的机械搅拌, 分批补加共计 19mL 的丙二醇甲醚, 继续反应 3 小时。反应结束后, 停止加热, 降至室温后加入 20g DMSO, 机械搅拌 30 分钟。然后滴加 5.37g 浓盐酸, 约 0.053mol (与所用乙醇胺等摩尔), 升温至 90°C 反应 1 小时。降至

室温后,加入 38g DMSO,搅拌均匀得浓度为 20% 的酸化聚醚胺溶液(A-PHAE)。

[0034] 所得酸化聚醚胺的结构式如下:

[0035]



[0036] 其中 : $n=20\sim 100$, $x=1$ 。

[0037] 将 0.01g 功能化碳管(相当于 A-PHAE 用量的 0.5wt%)分散在 10g DMSO 中,超声 1 小时。再加入 10g 浓度为 20% 的 A-PHAE 溶液,超声 1 小时,磁力搅拌 24 小时。所得的混合液浇注到铺有铝箔纸的玻璃板上让其自然流展,于 100℃ 下干燥 12 小时成膜。即 0.5wt% MWNTs-g-OPBI 增强 A-PHAE 复合薄膜。

[0038] 比较图 1 中 (a) 和 (b) 两曲线,发现添加有 0.5wt% MWNTs-g-OPBI 的复合薄膜,较纯酸化聚醚胺薄膜,具有更高的屈服强度和杨氏模量,有近 33% 和 35% 的提高。

[0039] 比较图 2 中 (a) 和 (b) 两曲线,发现添加有 0.5wt% MWNTs-g-OPBI 复合薄膜的玻璃化转变温度(T_g)较纯酸化聚醚胺的 T_g 有所提高。

[0040] 实施例 2

[0041] 功能化碳管和酸化聚醚胺的制备过程同实施例 1。将 0.02g 功能化碳管(相当于 A-PHAE 用量的 1wt%)分散在 10g DMSO 中,超声 1 小时。再加入 10g 浓度为 20% 的 A-PHAE 溶液,超声 1 小时,磁力搅拌 24 小时。所得的混合液浇注到铺有铝箔纸的玻璃板上让其自然流展,于 100℃ 下干燥 12 小时成膜。即 1wt% MWNTs-g-OPBI 增强 A-PHAE 复合薄膜。

[0042] 比较图 1 中 (a) 和 (c),发现添加有 1wt% MWNTs-g-OPBI 的复合薄膜屈服强度和杨氏模量较纯聚合物有了近 45% 和 51% 的提高。

[0043] 比较图 2 中 (a), (b), (c),发现添加有 1wt% MWNTs-g-OPBI 的复合薄膜 T_g 较纯聚合物有了进一步的提高。

[0044] 实施例 3

[0045] 功能化碳管和酸化聚醚胺的制备过程同实施例 1。将 0.03g 功能化碳管(相当于 A-PHAE 用量的 1.5wt%)分散在 10g DMSO 中,超声 1 小时。再加入 10g 浓度为 20% 的 A-PHAE 溶液,超声 1 小时,磁力搅拌 24 小时。所得的混合液浇注到铺有铝箔纸的玻璃板上让其自然流展,于 100℃ 下干燥 12 小时成膜。即 1.5wt% MWNTs-g-OPBI 增强 A-PHAE 复合薄膜。

[0046] 比较图 1 中 (a) 和 (d),发现添加有 1.5wt% MWNTs-g-OPBI 的复合薄膜屈服强度和杨氏模量较纯聚合物均有 57% 的提高。

[0047] 比较图 2 中 (a) 和 (d),发现添加有 1.5wt% MWNTs-g-OPBI 的复合薄膜 T_g 较纯聚合物有了近 10℃ 的提高。

[0048] 借助酸碱作用获得的聚苯并咪唑功能化碳管增强酸化聚醚胺复合物(MWNTs-g-OPBI/A-PHAE)具有更加优异的热力学性能,在食品、医药、微电子和半导体等众多领域会有更加广泛的应用。

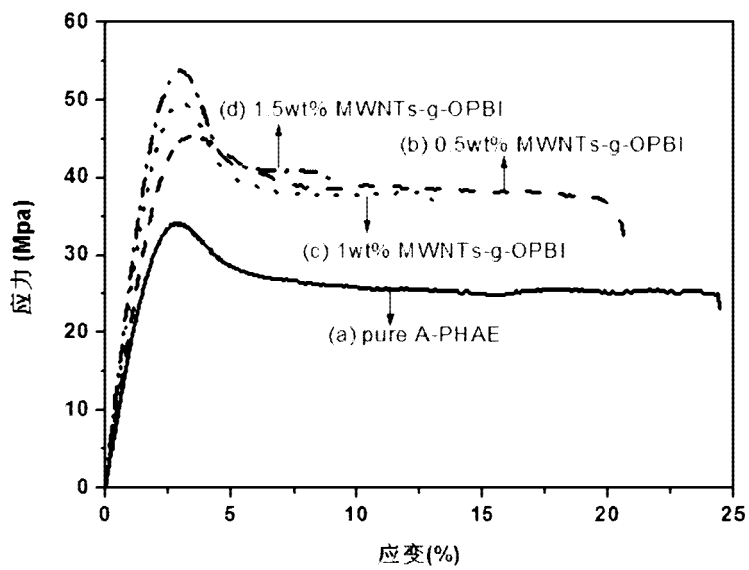


图 1

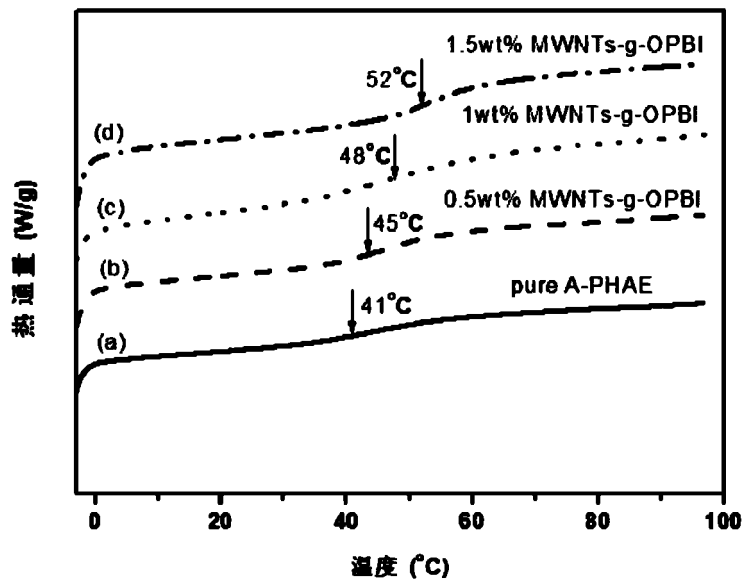


图 2