



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102199277 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201110062813. X

(22) 申请日 2011. 03. 16

(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 上海交达专利事务所 31201
代理人 王锡麟 王桂忠

(51) Int. Cl.
C08G 59/64 (2006. 01)

(56) 对比文件
CN 101717519 A, 2010. 06. 02, 全文.

审查员 黄姗

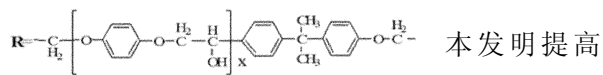
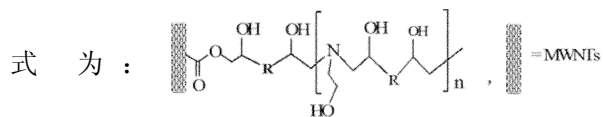
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

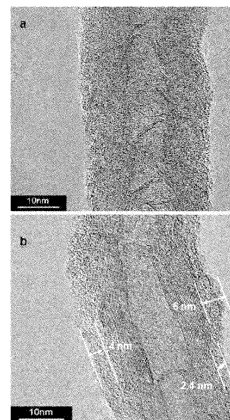
碳纳米管增强聚醚胺复合物及其制备方法

(57) 摘要

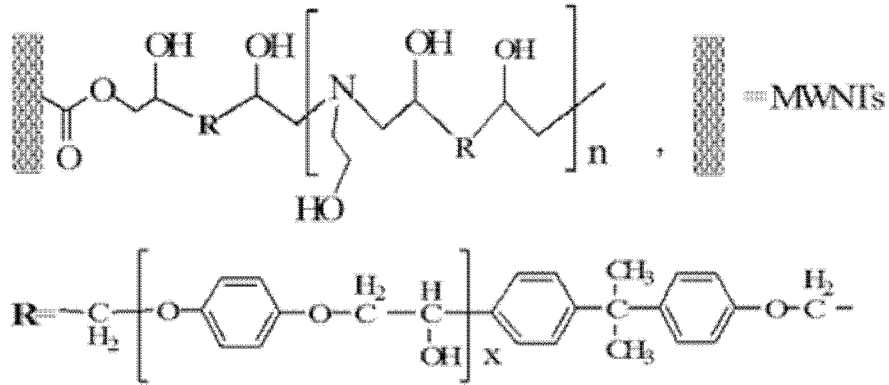
一种纳米复合物技术领域的碳纳米管增强聚醚胺复合物及其制备方法, 通过环氧树脂与羧基化多壁碳纳米管酯化反应得到环氧功能化多壁碳纳米管体系, 进一步与乙醇胺和丙二醇甲醚进行原位聚合反应, 经烘干后得到所述复合物, 该复合物的结构



本发明提高了聚醚胺的热力学性能, 同时制备方法的工艺步骤简单, 具有规模化生产的条件。



1. 一种碳纳米管增强聚醚胺复合物,其特征在于,其结构式为:



其中:n为聚合度,其取值范围为20~100,x的取值范围为0~20。

2. 一种根据权利要求1所述的碳纳米管增强聚醚胺复合物的制备方法,其特征在于,通过环氧树脂与羧基化多壁碳纳米管酯化反应得到环氧功能化多壁碳纳米管体系,进一步与乙醇胺和丙二醇甲醚进行原位聚合反应,经烘干后得到所述复合物;

所述的酯化反应是指:将羧基化多壁碳纳米管分散于环氧树脂中,然后加入作为催化剂的三苯基磷并升温搅拌,得到环氧功能化多壁碳纳米管;

所述的原位聚合反应是指:向环氧功能化多壁碳纳米管体系中加入丙二醇甲醚和乙醇胺并升温反应,反应结束后加入二甲亚砷稀释,得到碳纳米管增强聚醚胺复合物溶液。

3. 根据权利要求2所述的碳纳米管增强聚醚胺复合物的制备方法,其特征是,所述的羧基化多壁碳纳米管与环氧树脂的质量百分比为0.5%~2%。

4. 根据权利要求2所述的碳纳米管增强聚醚胺复合物的制备方法,其特征是,所述的搅拌是指:在氮气保护和通入冷凝水的条件下,于80~100℃机械搅拌反应24小时。

5. 根据权利要求2所述的碳纳米管增强聚醚胺复合物的制备方法,其特征是,所述的三苯基磷的用量为环氧树脂的单体质量的0.25%。

6. 根据权利要求2所述的碳纳米管增强聚醚胺复合物的制备方法,其特征是,所述的乙醇胺和环氧树脂的摩尔数相同。

7. 根据权利要求2所述的碳纳米管增强聚醚胺复合物的制备方法,其特征是,所述的丙二醇甲醚作为反应溶剂且其中的乙醇胺的浓度为35%~45wt%。

8. 根据权利要求2所述的碳纳米管增强聚醚胺复合物的制备方法,其特征是,所述的稀释是指:采用二甲亚砷作为稀释溶剂,将碳纳米管增强聚醚胺复合物溶液的浓度稀释至10~20wt%。

碳纳米管增强聚醚胺复合物及其制备方法

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复合物及其制备,具体是一种碳纳米管增强聚醚胺复合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管作为一类独特的一维碳纳米结构,因其卓越的力学性能,热稳定性以及导电性引起了人们的广泛关注。它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巨大的潜力。目前,制备碳纳米管增强聚合物的方法有两种:一种是将碳纳米管和聚合物进行物理共混,由于碳管自身内部较强的范德华力以及与聚合物基体之间较差的相容性,常常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;另一种是将碳纳米管功能化后再与聚合物复合,这种方法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] 聚醚胺(PHAE)作为一种环氧基型热塑性聚合物,具有良好粘结性能和 O_2 、 CO_2 阻隔性能,被广泛地作用电子器件,食品或药品的包装阻隔材料。本专利采用了一锅分步加料法将羧基化多壁碳纳米管(MWNTs)的功能化与原位聚合等反应步骤结合在一起,制备了碳纳米管增强聚醚胺复合材料,极大地提高了聚醚胺的模量和拉伸强度,扩大了聚醚胺在复合材料方面的潜在应用价值。

[0004] 经过对现有技术的检索发现,2004年Malshe等人在Chalk resistance epoxy resins(抗粉性环氧树脂), Progress in Organic Coatings, 2004, 51, 172-180文献中报道了一种利用线性或者芳香性二酸来改性环氧树脂抗粉性的方法,提供了一种羧酸与环氧之间反应的实验条件。但是这种实验条件是否具有普适性,是否适用于碳管表面的羧基与环氧之间的反应,进一步制得聚合物接枝碳管复合材料却不曾有过研究和报道。

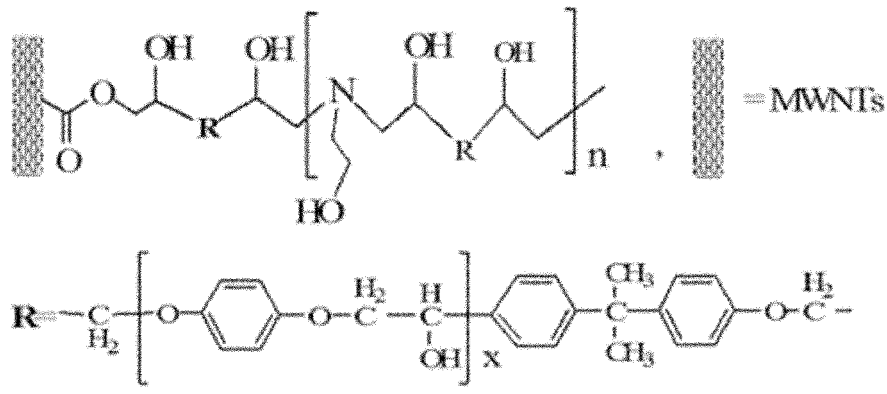
发明内容

[0005] 本发明针对现有技术存在的上述不足,进行一定的改进和整合,提供了一种碳纳米管增强聚醚胺复合物及其制备方法,进一步提高了聚醚胺的热力学性能,同时制备方法的工艺步骤简单,具有规模化生产的条件。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 本发明涉及一种碳纳米管增强聚醚胺复合物,其结构式为:

[0008]



[0009] 其中： n 为聚合度，其取值范围为20～100， x 的取值范围为0～20，MWNTs为多壁碳纳米管(Multiwalled Carbon Nanotubes)。

[0010] 本发明涉及上述碳纳米管增强聚醚胺复合物的制备方法，通过环氧树脂(E-51)与羧基化多壁碳纳米管之间的酯化反应得到环氧功能化多壁碳纳米管体系，进一步与乙醇胺和丙二醇甲醚进行原位聚合反应，经烘干后得到所述复合物。

[0011] 所述的酯化反应是指：将羧基化多壁碳纳米管分散于环氧树脂中，然后加入作为催化剂的三苯基磷(TPP)并升温搅拌，得到环氧功能化多壁碳纳米管。

[0012] 所述的羧基化多壁碳纳米管与环氧树脂的质量百分比为0.5%～2%；

[0013] 所述的搅拌是指：在氮气保护和通入冷凝水的条件下，于80～100℃机械搅拌反应24小时；

[0014] 所述的三苯基磷的用量为环氧树脂的单体质量的0.25%；

[0015] 所述的原位聚合反应是指：向环氧功能化多壁碳纳米管体系中加入丙二醇甲醚和乙醇胺并升温反应，反应结束后加入二甲亚砜稀释，得到碳纳米管增强聚醚胺复合物溶液。

[0016] 所述的乙醇胺和环氧树脂的摩尔数相同；

[0017] 所述的丙二醇甲醚作为反应溶剂且其中的乙醇胺的浓度为35%～45wt%；

[0018] 所述的升温反应是指：在140℃下反应6～8小时；

[0019] 所述的稀释是指：采用二甲亚砜作为稀释溶剂，将碳纳米管增强聚醚胺复合物溶液的浓度稀释至10～20wt%。

[0020] 所述的烘干是指：在鼓风烘箱中于80～100℃放置24～12小时。

[0021] 本发明通过氮气氛围中的热重分析，发现一锅法合成的碳纳米管增强聚醚胺复合物比纯的聚醚胺聚合物，最大热失重速率温度高出了20-70摄氏度，表明前者具有更高的热稳定性。此外，碳管增强聚醚胺复合物的屈服强度比纯的聚醚胺聚合物高出40%～60%，杨氏模量提高了50%～70%，展现了优异的力学性能。

附图说明

[0022] 图1为实施例红外谱图示意图；

[0023] 其中： a 、 b 、 c 分别为实施例1羧基化多壁碳纳米管(MWNTs-COOH)，环氧功能化多壁碳纳米管(MWNTs-EP)以及纯环氧树脂(E-51)的红外谱图。

[0024] 图2为实施例透射电镜图

[0025] 其中： a 和 b 分别是实施例2羧基化多壁碳纳米管和多壁碳纳米管接枝聚醚胺的透射电镜图片。

[0026] 图 3 为实施例所得复合薄膜的典型应力 - 应变图

[0027] 其中 : (b) 和 (c) 分别为实施例 3 和实施例 4 所得碳管增强聚醚胺复合薄膜的应力 - 应变曲线。

具体实施方式

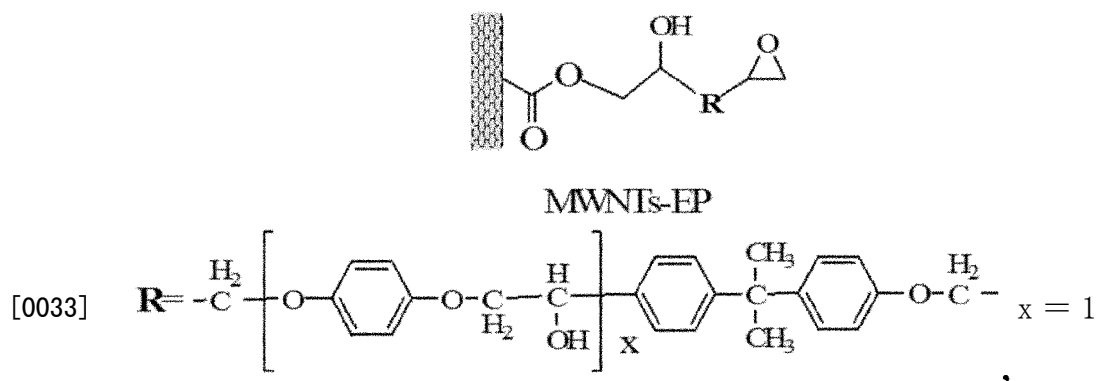
[0028] 下面对本发明的实施例作详细说明, 本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施, 给出了详细的实施方式和具体的操作过程, 但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0029] 实施例 1

[0030] 在 100ml 三口烧瓶中, 加入 0.5g MWNTs-COOH 和 30ml DMF, 超声半小时得到较均一的分散液。加入 10g (26.5mmol) 环氧树脂 (E-51) 单体和 0.025g TPP 催化剂 (相当于环氧质量的 0.25wt%)。所得混合液继续超声 1 小时, 然后在 80°C 下, 机械搅拌反应 24 小时。反应结束时, 将混合液倒入 50ml DMF 溶剂中, 用 0.22 μm 的聚四氟乙烯薄膜进行抽滤。所得固体重新分散在 50ml 新鲜的 DMF 中, 磁力搅拌 12 小时, 再抽滤。该抽滤步骤重复至少三次以除去未接枝到碳管表面的 E-51。最后, 所得固体重新用大量的丙酮和水进行洗涤, 除去残留的 DMF。真空干燥得到环氧功能化的碳纳米管 (MWNTs-EP) 粉末。

[0031] 本实施例制备所得的环氧功能化碳纳米管结构如下:

[0032]



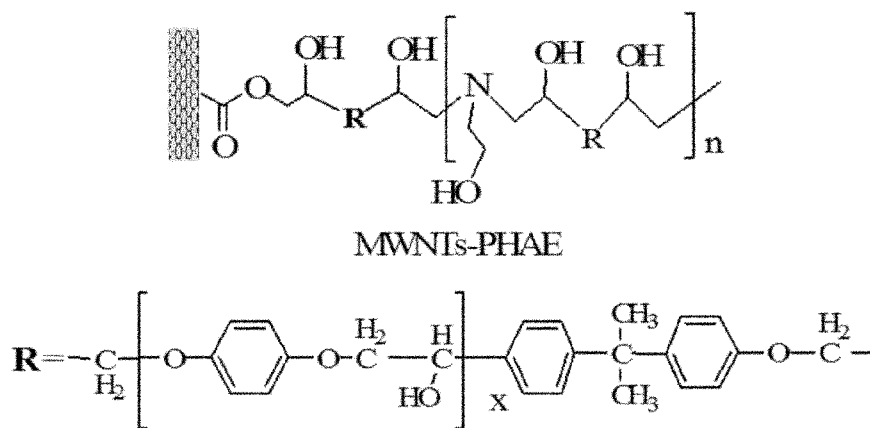
[0034] 图 1(a) (b) (c) 分别为羧基化多壁碳纳米管 (MWNTs-COOH), 环氧功能化碳纳米管 (MWNTs-EP) 和环氧树脂单体 (E-51) 的红外谱图。采用溴化钾压片法制备测试样片。图中 (b) 曲线与 (a) 和 (c) 曲线具有相同的特征峰, 分别对应于羧基化碳管表面的官能团峰和环氧树脂的特征峰, 同时在 1100cm⁻¹ 处又多了一个特征峰, 对应于羧基与环氧反应形成的 C-O 键的特征峰, 红外谱图强有力地证明了环氧单体与羧基化碳纳米管之间的成功反应。

[0035] 实施例 2

[0036] 在 100ml 的三口烧瓶里装入 10g (0.027mol) 环氧树脂 (E-51), 0.025g 三苯基磷 (TPP, 催化剂) 和 0.5g MWNTs-COOH。装上高速机械搅拌器, 冷凝管, 并通上氮气。将上述混合物在 60°C 下边搅拌, 边超声 2 小时, 继而升温至 80 ~ 85°C, 恒温, 通氮气, 搅拌, 反应 24 小时。后加入 1.617g (0.027mol) 乙醇胺和 8ml 的丙二醇甲醚, 升温至 140°C 反应 3 小时。此时, 反应粘度急剧上升, 为了保证有效的机械搅拌, 再加入 10ml 丙二醇甲醚, 并继续反应 3 小时, 停止反应。后处理和提纯过程与实施例 1 相同。干燥后所得产物即为聚醚胺接枝的碳纳米管 (MWNTs-PHAE)。

[0037] 本实施例 2 所得聚醚胺接枝碳纳米管结构如下：

[0038]



[0039] $n = 20 \sim 100, x = 1$

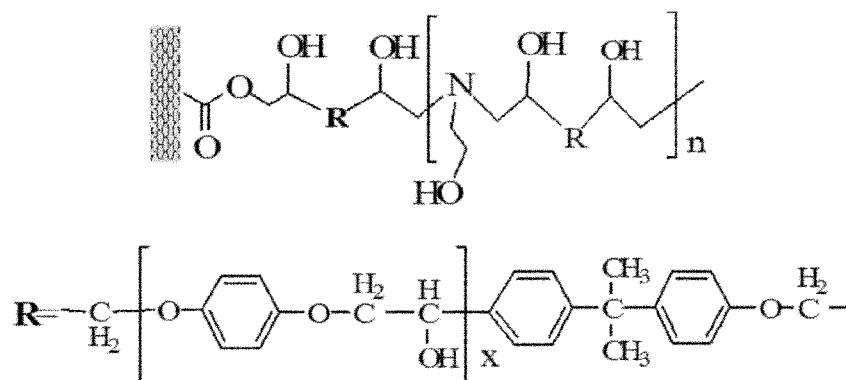
[0040] 图 2a 和 b 分别为羧基化多壁碳纳米管 (MWNTs-COOH) 和聚醚胺接枝多壁碳纳米管 (MWNTs-PHAE) 的透射电镜图, 相比较于图 a 中较平滑的羧基化碳纳米管, b 图中的碳纳米管明显包裹了一层聚合物, 厚度在 2-6nm, 为聚醚胺成功接枝到多壁碳纳米管上提供了直接的证据。

[0041] 实施例 3

[0042] 在 100ml 的三口烧瓶里装入 20g(0.053mol)E-51, 0.05g TPP 和 0.1g MWNTs-COOH(相对于环氧树脂, 含量为 0.5wt%)。在高速机械搅拌, 通冷凝水和氮气的条件下, 先将上述混合液在 60℃ 超声 2 小时, 然后升温至 80-85℃, 恒温反应 24 小时。后加入 3.233g(0.053mol) 乙醇胺和 15.5ml 的丙二醇甲醚, 升温至 140℃ 反应 3 小时。再加入 19ml 丙二醇甲醚反应 3 小时。反应结束时, 得到固含量为 40% 的溶液, 加入 DMSO 稀释至固含量为 15%。将此溶液作为涂膜液进行浇注成膜, 在烘箱中烘干即得碳纳米管增强聚醚胺复合薄膜 (MWNTs/PHAE)。

[0043] 本实施例制备所得的碳纳米管增强聚醚胺复合物的结构式如下：

[0044]



[0045] $n = 20 \sim 100, x = 1$

[0046] 比较图 3 中 (a) 和 (b) 两曲线, 发现添加有 0.5wt% MWNTs-COOH 的复合薄膜, 较纯聚合物薄膜, 具有更高的屈服强度和杨氏模量。

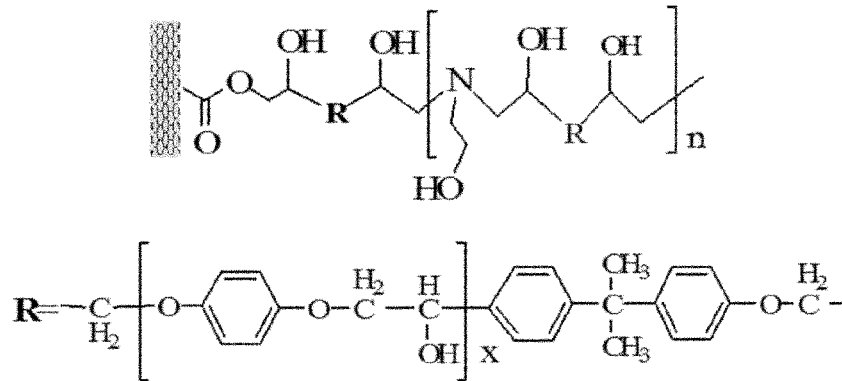
[0047] 实施例 4

[0048] 在 100ml 的三口烧瓶里装入 20g(0.053mol)E-51, 0.05g TPP 和 0.3g

MWNTs-COOH(相对于环氧树脂,含量为1.5wt%)。在高速机械搅拌,通冷凝水和氮气的条件下,先将上述混合液在60°C超声2小时,然后升温至80-85°C,恒温反应24小时。后加入3.233g(0.053mol)乙醇胺和15.5ml的丙二醇甲醚,升温至140°C反应3小时。再加入19ml丙二醇甲醚反应3小时。反应结束时,得到固含量为40%的溶液,加入DMSO稀释至固含量为15%。将此溶液作为涂膜液进行浇注成膜,在烘箱中烘干即得碳纳米管增强聚醚胺复合薄膜(MWNTs/PHAE)。

[0049] 本实施例制备所得的碳纳米管增强聚醚胺复合物的结构式如下:

[0050]



[0051] $n = 20 \sim 100, x = 1$

[0052] 比较图3中的三条曲线,发现添加有1.5wt% MWNTs-COOH的复合薄膜,其屈服强度和杨氏模量有了进一步的提高。

[0053] 碳纳米管增强聚醚胺(MWNTs/PHAE)复合物薄膜具有更加优异的热性能和力学性能,在食品、医药、微电子和半导体等很多领域会有更加广泛的应用。

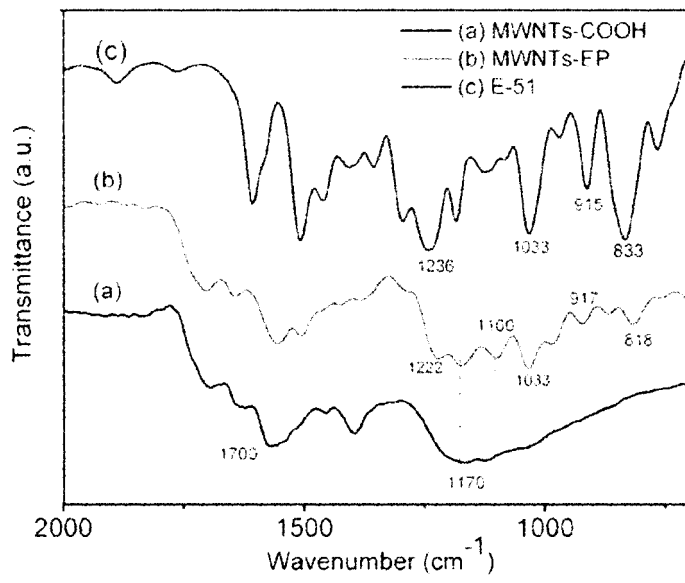


图 1

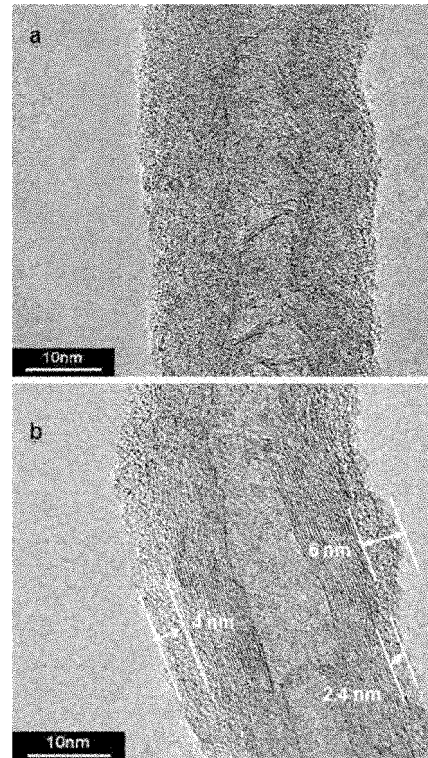


图 2

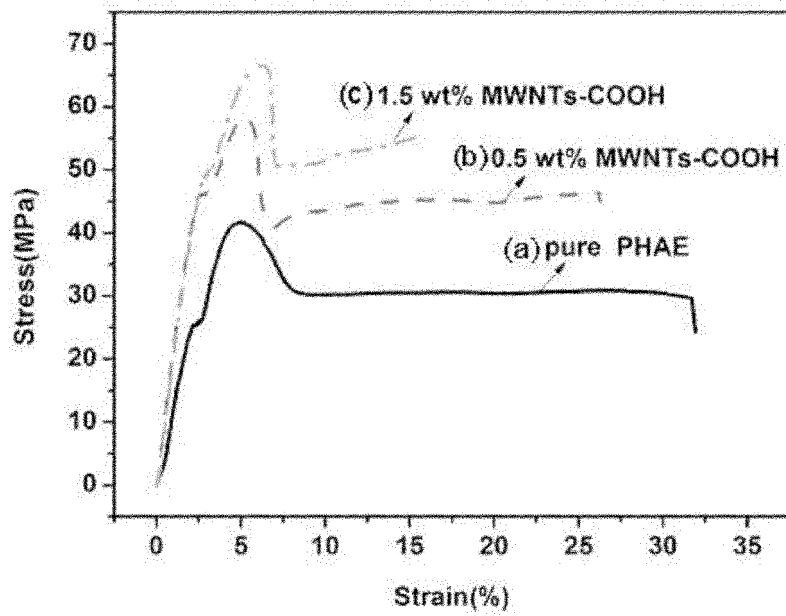


图 3