



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102391546 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201110246625. 2

C08L 23/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 25

C08J 7/18 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 尹园 郑春柏 邓鹏飏 柳美华
郑晓伟

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C08L 67/04 (2006. 01)

C08L 29/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种辐照交联促进剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种辐照交联促进剂及其制备方法,该制备方法包括以下步骤:向石墨烯氧化物胶体分散液中加入烯醇化合物,在 130 ~ 160℃ 下反应后冷却、过滤,得到辐照交联促进剂。与现有技术相比,本发明利用石墨烯氧化物片层上的羧基官能团,将石墨烯氧化物与烯醇化合物发生酯化反应,制备得到了具有多乙烯基官能团的石墨烯材料,该材料可以作为辐照用强化交联剂,促进高分子材料的交联;同时,由于石墨烯具有特殊的二维纳米结构,自身具有优良的力学和热学等性能,因此可以赋予高分子材料良好的强度、韧性、刚性、耐热等性能。

1. 一种辐照交联促进剂的制备方法,包括以下步骤:

向石墨烯氧化物胶体分散液中加入烯醇化合物,在 130 ~ 160°C 下反应后冷却、过滤,得到辐照交联促进剂。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述烯醇化合物为丙烯醇、丁烯醇、1-戊烯-3-醇、3-丁烯-2-醇、5-己烯-1-醇或 4-戊烯-1-醇。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述石墨烯氧化物胶体分散液的浓度为 0.01 ~ 0.5mg/ml。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述石墨烯氧化物胶体分散液的浓度为 0.1 ~ 0.5mg/ml。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述石墨烯氧化物胶体分散液按照如下方法制备:

将石墨烯氧化物加入二甲基甲酰胺中,超声分散后得到石墨烯氧化物胶体分散液。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述反应温度为 150°C。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述反应时间为 0.5 ~ 3 小时。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述反应时间为 1 小时。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,过滤后还包括:

将过滤得到的产物洗涤,干燥。

10. 一种权利要求 1 ~ 9 任意一项制备的辐照交联促进剂。

一种辐照交联促进剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及助剂技术领域,更具体地说,涉及一种辐照交联促进剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 自 1952 年 Charlesby 报道用放射线辐照使聚乙烯交联用于提升其耐热性能以来,辐照被广泛被用于热收缩材料、电线电缆、发泡材料及高性能工程塑料等的开发。辐照交联的机理为大分子材料在放射线作用下,产生各种大分子自由基,这些自由基之间的相互结合形成新的化学键连接,从而形成具有三维空间网络结构的大分子材料。由于三维立体结构的形成,高分子材料的强度,硬度,耐摩擦性,耐热性,耐溶剂性,耐环境开裂性和阻隔性等性能得到了明显的提高。但是,高分子材料在辐照作用下发生交联反应的同时,也伴随着辐照裂解。与辐照交联相反,辐照裂解使高分子材料的分子量降低,同时力学性能和耐热性能也明显降低。相关研究人员发现,辐照剂量与高分子材料的交联和裂解密切相关,辐照剂量的增加在提升交联程度的同时也会进一步促进高分子材料的裂解。

[0003] 辐照交联促进剂可以明显降低交联所需的剂量,因此可以有效降低辐照过程中材料的裂解及由此产生的性能劣化。常用的辐照交联促进剂包括 TAIC、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯 (BG)、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯 (PDDA)、季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 等。其中,邓鹏飏等用三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) 为强化交联剂,在大幅降低辐照剂量的同时,有效地促进了乙烯-乙醇共聚物 (EVOH) 的辐照交联,并提升其力学性能 (Deng PY, Liu MH, Zhang WX, Sun JZ. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research 2007, B258(2):357-361)。日本的 Mitomo H 等用 TAIC 作为交联促进剂,将裂解型材料聚乳酸 (PLA) 的辐照交联剂量降低至 10kGy,同时大幅度提升材料的热稳定性能 (Mitomo H, Kaneda A, Quynh TM, Nagasawa N, Yoshii F. Polymer 2005, 46(13):4695-4703)。

[0004] 但是,上述报道的辐照交联促进剂的功能较为单一,只能起到促进交联的作用,其对材料性能的影响是间接的,是基于辐照后材料化学结构的改变,因此对力学性能提升的作用比较有限。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供另外一种辐照交联促进剂及其制备方法,该方法制备的辐照交联促进剂既可以促进高分子材料的交联,也可以作为共混改性剂提高高分子材料的耐热和力学等性能。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种辐照交联促进剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 向石墨烯氧化物胶体分散液中加入烯醇化合物,在 130 ~ 160℃ 下反应后冷却、过滤,得到辐照交联促进剂。

[0008] 优选的,所述烯醇化合物为丙烯醇、丁烯醇、1-戊烯-3-醇、3-丁烯-2-醇、5-己

烯-1-醇或4-戊烯-1-醇。

[0009] 优选的,所述石墨烯氧化物胶体分散液的浓度为0.01~0.5mg/ml。

[0010] 优选的,所述石墨烯氧化物胶体分散液的浓度为0.1~0.5mg/ml。

[0011] 优选的,所述石墨烯氧化物胶体分散液按照如下方法制备:

[0012] 将石墨烯氧化物加入二甲基甲酰胺中,超声分散后得到石墨烯氧化物胶体分散液。

[0013] 优选的,所述反应温度为150℃。

[0014] 优选的,所述反应时间为0.5~3小时。

[0015] 优选的,所述反应时间为1小时。

[0016] 优选的,过滤后还包括:

[0017] 将过滤得到的产物洗涤,干燥。

[0018] 本发明还提供一种上述技术方案制备的辐照交联促进剂。

[0019] 本发明提供一种辐照交联促进剂及其制备方法,该制备方法包括以下步骤:向石墨烯氧化物胶体分散液中加入烯醇化合物,在130~160℃下反应后冷却、过滤,得到辐照交联促进剂。与现有技术相比,本发明利用石墨烯氧化物片层上的羧基官能团,将石墨烯氧化物与烯醇化合物发生酯化反应,制备得到了具有多乙烯基官能团的石墨烯材料,该材料可以作为辐照用强化交联剂,促进高分子材料的交联;同时,由于石墨烯具有特殊的二维纳米结构,自身具有优良的力学和热学等性能,因此可以赋予高分子材料良好的强度、韧性、刚性、耐热等性能。

具体实施方式

[0020] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0021] 本发明公开了一种辐照交联促进剂的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 向石墨烯氧化物胶体分散液中加入烯醇化合物,在130~160℃下反应后冷却、过滤,得到辐照交联促进剂。

[0023] 按照本发明,所述石墨烯氧化物胶体分散液优选按照如下方法制备:将石墨烯氧化物加入二甲基甲酰胺中,超声分散后得到石墨烯氧化物胶体分散液,所述超声分散的时间优选为0.3~2小时,更优选为0.5~1小时,更优选为0.5小时。所述石墨烯氧化物胶体分散液的浓度优选为0.01~0.5mg/ml,更优选为0.1~0.5mg/ml。本发明采用的烯醇化合物优选为丙烯醇、丁烯醇、1-戊烯-3-醇、3-丁烯-2-醇、5-己烯-1-醇或4-戊烯-1-醇。本发明对于所述石墨烯氧化物并无特别限制,可以采用市购的石墨烯氧化物,也可以按照本领域技术人员熟知的方法制备,对比本发明并无特别限制。

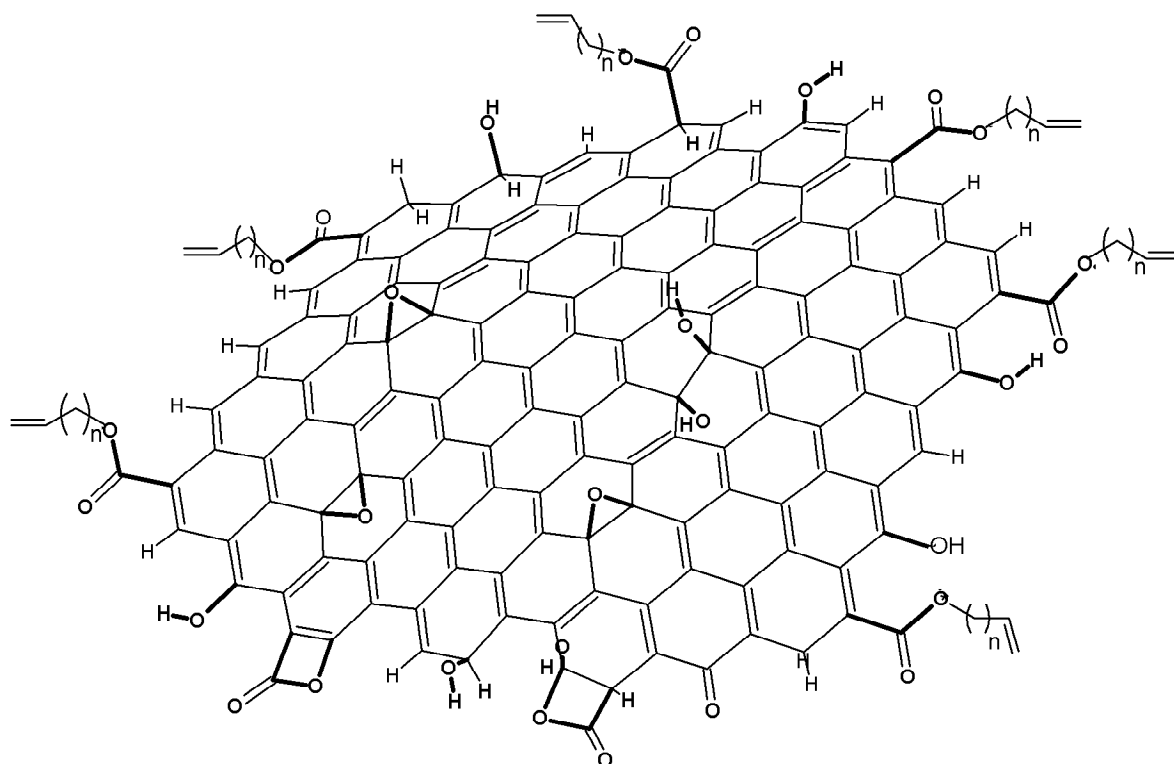
[0024] 所述向石墨烯氧化物胶体分散液中加入烯醇化合物后,优选进行充分搅拌,然后将搅拌后得到的混合溶液置于水热反应釜中,所述水热反应釜的温度优选为130~160℃,用于保证反应的顺利进行。在上述制备过程中,所述反应温度优选为140~160℃,更优选为150℃,所述反应时间优选为0.5~3小时,更优选为1小时。在辐照交联促进剂的制备

过程中,本发明利用石墨烯氧化物片层上的羧基官能团,将石墨烯氧化物与烯醇化合物发生酯化反应,制备得到了具有多乙烯基官能团的石墨烯材料,该材料可以作为辐照用强化交联剂,促进高分子材料的交联;同时,由于石墨烯具有特殊的二维纳米结构,自身具有优良的力学和热学等性能,因此可以赋予高分子材料良好的强度、韧性、刚性、耐热等性能。

[0025] 本发明所述反应后冷却、过滤,得到辐照交联促进剂具体为:反应后将反应液冷却至室温,然后加入水使反应产物沉淀,静置后过滤。另外,本发明还优选包括:将过滤得到的产物洗涤,干燥。对于所述洗涤、干燥的方法,本发明并无特别限制,可以采用本领域技术人员熟知的洗涤、干燥方法。

[0026] 本发明利用上述提供的制备方法制备得到的辐照交联促进剂具有如下结构:

[0027]



[0028] 本发明利用了石墨烯氧化物片层上的羧基官能团,将石墨烯氧化物与烯醇化合物发生酯化反应,从而形成了上述具有乙烯基官能团的石墨烯材料,该材料可以作为辐照用强化交联剂,促进高分子材料的交联;同时,由于石墨烯具有特殊的二维纳米结构,因此可以赋予高分子材料良好的强度、韧性、刚性等力学性能和出色的导电性能。因此,与现有技术中相比,本发明提供的辐照交联促进剂不仅能促进高分子材料的辐照交联,还可以同步提高高分子材料的强度、韧性及耐热等性能,制备综合性能优良的高分子复合材料。

[0029] 对于利用本发明制备的辐照交联促进剂进行高分子材料材料的方法,本发明并无特别限制,可以采用本领域技术人员熟知的方法进行。

[0030] 为了进一步说明本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0031] 实施例 1

[0032] 取 5.0mg 石墨烯氧化物加入到 50ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 中,超声分散半小时,获

得浓度为 0.1mg/ml 的石墨烯氧化物胶体分散液；

[0033] 称取 5.0g 丙烯醇加入到上述分散液中，充分搅拌后将混合液移入水热反应釜中，并在 150℃ 下反应 1 小时；

[0034] 反应结束后，待反应液冷却至室温后，加水，使产物沉淀，静置过夜后，过滤，对固体物质进行洗涤，干燥，最终获得产品。

[0035] 实施例 2

[0036] 取 5.0mg 石墨烯氧化物加入到 50ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 中，超声分散半小时，获得浓度为 0.1mg/ml 的石墨烯氧化物胶体分散液；

[0037] 称取 5.0g 量 4-戊烯-1-醇加入到上述分散液中，充分搅拌后将混合液移入水热反应釜中，并在 150℃ 下反应 1 小时；

[0038] 反应结束后，待反应液冷却至室温后，加水，使产物沉淀，静置过夜后，过滤，对固体物质进行洗涤，干燥，最终获得产品。

[0039] 实施例 3

[0040] 取 25.0mg 石墨烯氧化物加入到 50ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 中，超声分散半小时，获得浓度为 0.5mg/ml 的石墨烯氧化物胶体分散液；

[0041] 称取 5.0g 5-己烯-1-醇加入到上述分散液中，充分搅拌后将混合液移入水热反应釜中，并在 150℃ 下反应 1 小时；

[0042] 反应结束后，待反应液冷却至室温后，加水，使产物沉淀，静置过夜后，过滤，对固体物质进行洗涤，干燥，最终获得产品。

[0043] 实施例 4

[0044] 取 15.0mg 石墨烯氧化物加入到 50ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 中，超声分散半小时，获得浓度为 0.3mg/ml 的石墨烯氧化物胶体分散液；

[0045] 称取 5.0g 5-己烯-1-醇加入到上述分散液中，充分搅拌后将混合液移入水热反应釜中，并在 150℃ 下反应 1 小时；

[0046] 反应结束后，待反应液冷却至室温后，加水，使产物沉淀，静置过夜后，过滤，对固体物质进行洗涤，干燥，最终获得产品。

[0047] 实施例 5

[0048] 按重量比 100 : 2 称取聚乳酸和丙烯醇改性石墨烯氧化物共计 1000g；

[0049] 经真空干燥和高速混合后，将物料加入到双螺杆挤出机中，于 145 ~ 170℃ 挤出造粒，母料经干燥后，加入到注射机中于 170℃ 成型得基体树脂；

[0050] 将所述基体树脂置于钴源中经 50kGy 辐照后得到复合材料，将所述复合材料进行凝胶、力学等测试，具体数据见表 1。

[0051] 实施例 6

[0052] 按重量比 100 : 5 称取乙烯-乙醇共聚物 (乙烯含量 44mol%) 和 4-戊烯-1-醇改性石墨烯氧化物共计 1000g；

[0053] 经真空干燥和高速混合后，将物料加入到双螺杆挤出机中，于 170 ~ 190℃ 挤出造粒。母料经干燥后，加入到注射机中于 190℃ 成型得基体树脂；

[0054] 将所述基体树脂置于钴源中经 100kGy 辐照后得到复合材料，将所述复合材料进行凝胶、力学等测试，具体数据见表 1。

[0055] 实施例 7

[0056] 按重量比 100 : 1 称取聚丙烯和 5-己烯-1-醇改性石墨烯氧化物共计 1000g ;

[0057] 经真空干燥和高速混合后,将物料加入到双螺杆挤出机中,于 170 ~ 190℃挤出造粒,母料经干燥后,加入到注射机中于 190℃成型得基体树脂;

[0058] 将所述基体树脂置于钴源中经 30kGy 辐照后得到复合材料,将所述复合材料进行凝胶、力学等测试,具体数据见表 1。

[0059] 表 1 实施例 5 ~ 7 得到的基体树脂和复合材料的性能结果:

[0060]

	拉伸强度 (MPa)		弹性模量 (GPa)		缺口冲击强度 (kJ/m ²)		热变形温度 (℃)		凝胶含 量(wt%)
	基体 树脂	复合 材料	基体 树脂	复合 材料	基体 树脂	复合 材料	基体 树脂	复合 材料	复合材 料
实施例 5	50	59	1.7	2.0	2	2.5	57	84	31
实施例 6	34	48	2.7	3.8	2.9	7	90	140	50
实施例 7	31	41	1.4	1.8	4.2	5.4	95	126	35

[0061] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。