(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119570077 A
(43)申请公布日 2025.03.07

(21)申请号 202411757256.7

(22)申请日 2024.12.03

(71)申请人 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室
地址 264000 山东省烟台市烟台经济技术开发区长江路300号业达科技园D栋

(72)发明人 武仪 于颖嘉 何冠良 施昱泽 刘旭庆

(74)专利代理机构 安徽科森知识产权代理事务所(普通合伙) 34403
专利代理师 孙建

(51)Int.Cl.
C08J 3/24(2006.01)
C08F 8/34(2006.01)
C08F 279/04(2006.01)
C08L 55/02(2006.01)
C08K 5/5399(2006.01)

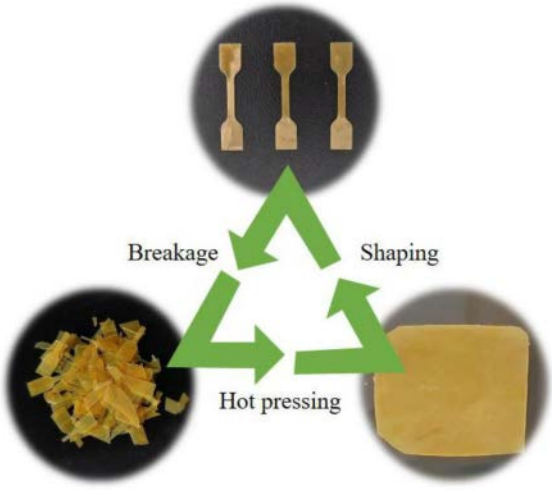
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法,该方法包括以下步骤:在惰性气体保护下,将ABS溶解在有机溶剂中,加入自由基引发剂和含巯基的氨基改性剂,通过“巯-烯”点击反应向聚合物中引入氨基,待点击反应结束后,进行产物沉降,干燥后得到氨基改性的ABS聚合物;将氨基改性的ABS溶于有机溶剂中,向反应体系中加入含多醛基的环膦腈交联剂,室温混合均匀后倒入聚四氟乙烯模具中,待溶剂挥发成膜后放入真空烘箱进一步高温固化反应,得到动态交联型ABS聚合物。该ABS聚合物可以提高材料力学性能的同时赋予材料阻燃性、自修复性、重复加工性以及循环回收性。



CN 119570077 A

1.一种阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)在惰性气体保护下,将ABS溶解在有机溶剂中,加入自由基引发剂和含巯基的氨基改性剂,通过“巯-烯”点击反应向聚合物中引入氨基,待点击反应结束后,进行产物沉降,干燥后得到氨基改性的ABS聚合物;

(2)将氨基改性的ABS溶于有机溶剂中,向反应体系中加入含多醛基的环膦腈交联剂,室温混合均匀后倒入聚四氟乙烯模具中,待溶剂挥发成膜后放入真空烘箱进一步高温固化反应,得到动态交联型ABS聚合物。

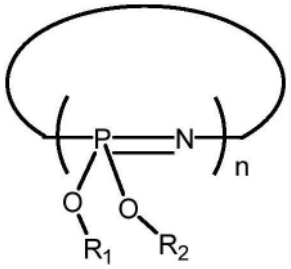
2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的惰性气体为氮气,所述的有机溶剂为四氢呋喃,所述的自由基引发剂为偶氮二异丁腈,所述的含巯基的氨基改性剂为巯基乙胺。

3.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的ABS聚合物是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三元共聚而得,ABS聚合物的相对分子量为100～1000000g/mol,ABS聚合物的分子量分布为1.0～10,丙烯腈摩尔含量为10～40%,丁二烯摩尔含量为5～50%,苯乙烯摩尔含量为10%～50%。

4.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述自由基引发剂与ABS中双键的摩尔比为0.1～10,所述含巯基的氨基改性剂与ABS中双键的摩尔比为0.1～10。

5.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述点击反应的温度为20～90℃,点击反应时间为1～24小时。

6.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述环膦腈交联剂具有如下结构:



其中,n为3～8之间的整数;R_1为醛基取代的C_1～C_{10}脂肪族基团、醛基取代的C_1～C_{10}杂脂肪族基团、醛基取代的C_6～C_{12}芳基、醛基取代的C_1～C_{12}杂芳基中的一种或多种;R_2为取代或非取代的C_1～C_{10}脂肪族基团、取代或非取代的C_1～C_{10}杂脂肪族基团、取代或非取代的C_6～C_{12}芳基、取代或非取代的C_1～C_{12}杂芳基中的一种或多种。

7.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述环膦腈交联剂中的醛基与氨基化ABS中氨基的摩尔比为0.01～1。

8.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固化反应的温度为90～150℃,固化反应时间为1～10小时。

一种阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料制备技术领域,具体涉及一种阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法。

背景技术

[0002] ABS塑料是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的三元共聚物,具有优异的韧性、刚性、电绝缘性等特点;同时,ABS作为热塑性高分子材料的代表,其良好的加工性能使其能够通过模压、注塑、挤出、3D打印等各种加工工艺进行成型。然而,ABS属于易燃材料,不利于实际应用,且ABS在反复热处理及加工成型过程中往往伴随着高分子链降解问题,由此带来的性能损失影响ABS进行重复使用。而由化学交联键构筑的热固性聚合物具有稳定的三维网络结构,表现出优异的力学性能以及尺寸稳定性,但其不溶不熔的特点使其难以回收再利用,偏离了可持续发展的概念。

[0003] 近年来提出的动态交联策略是制备环境友好型可回收热固性聚合物的有效途径,基于动态共价键(如亚胺键、二硫键、硼酸酯键等)和非共价相互作用(如氢键、配位键、主客体相互作用等),科研工作者构筑了种类和结构丰富的动态交联网络[ACS Macro Letters,2019,8(5):500-505;Science,2018,359(6371):72-76;Angewandte Chemie International Edition,2021,60(14):7947-7955]。在外界条件(如光、热、pH值)刺激作用下,动态交联键发生交换反应,交联网络进行重排,从而赋予材料自修复、再加工性能,结合了热塑性和热固性聚合物两者的优点。但是目前所报道的动态交联聚合物大多不具备功能性基团,无法进一步赋予特定功能,限制了材料的应用范围。

发明内容

[0004] 本发明为解决现有技术中的技术问题,提供一种基于环膦腈的阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法。其原理在于,氨基改性的ABS聚合物和含醛基的环膦腈交联剂进行缩合反应,在ABS中形成动态交联网络,提高材料力学性能的同时赋予材料阻燃性、自修复性、重复加工性以及循环回收性,整个合成过程的步骤简单、原料价格低廉且容易获得。具体技术方案如下:

[0005] 一种基于环膦腈的阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1)在惰性气体保护下,将ABS溶解在有机溶剂中,加入自由基引发剂和含巯基的氨基改性剂,通过“巯-烯”点击反应向聚合物中引入氨基,待点击反应结束后,进行产物沉降,干燥后得到氨基改性的ABS聚合物;

[0007] (2)将氨基改性的ABS溶于有机溶剂中,向反应体系中加入含多醛基的环膦腈交联剂,室温混合均匀后倒入聚四氟乙烯模具中,待溶剂挥发成膜后放入真空烘箱进一步高温固化反应,得到动态交联型ABS聚合物。

[0008] 在上述技术方案中,所述的惰性气体优选为氮气或氩气。

[0009] 在上述技术方案中,所述的有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基亚砜、二

甲基甲酰胺、甲苯或氯苯,优选为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿。

[0010] 在上述技术方案中,所述的ABS聚合物是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三元共聚而得,ABS聚合物的相对分子量为100～1000000g/mol,ABS聚合物的分子量分布为1.0～10,丙烯腈摩尔含量为10～40%,丁二烯摩尔含量为5～50%,苯乙烯摩尔含量为10%～50%。

[0011] 在上述技术方案中,所述的自由基引发剂为有机过氧化物或偶氮类引发剂,其中,有机过氧化物类引发剂为过氧化二苯甲酰、过氧化十二酰、过氧化环已酮、叔丁基过氧化氢中的一种或多种,偶氮类引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈中的一种或两种。

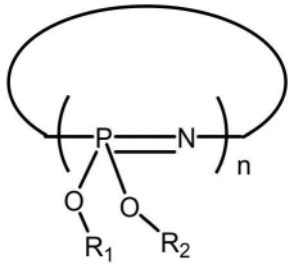
[0012] 在上述技术方案中,所述的含巯基的氨基改性剂为巯基乙胺、巯基苯胺、3-巯基-1-丙胺、4-巯基-1-丁胺、5-巯基-1-戊胺中的一种或多种。

[0013] 在上述技术方案中,所述自由基引发剂与ABS中双键的摩尔比为0.1～10,优选为0.1～1;

[0014] 在上述技术方案中,所述含巯基的氨基改性剂与ABS中双键的摩尔比为0.1～10,优选为1～5;

[0015] 在上述技术方案中,所述点击反应的温度为20～90℃,点击反应时间为1～24小时。

[0016] 在上述技术方案中,所述环膦腈交联剂具有如下结构:

[0017] 

[0018] 其中,n为3～8之间的整数,优选为3或4;

[0019] R1为醛基取代的C1～C10脂肪族基团、醛基取代的C1～C10杂脂肪族基团、醛基取代的C6～C12芳基、醛基取代的C1～C12杂芳基中的一种或多种;

[0020] R2为取代或非取代的C1～C10脂肪族基团、取代或非取代的C1～C10杂脂肪族基团、取代或非取代的C6～C12芳基、取代或非取代的C1～C12杂芳基中的一种或多种;

[0021] 在上述技术方案中,所述环膦腈交联剂的醛基与氨基化ABS中氨基的摩尔比为0.01～1,优选为0.05～1;

[0022] 在上述技术方案中,所述固化反应的温度为90～150℃,固化反应时间为1～10小时。

[0023] 本发明的有益效果是:

[0024] 本发明提供的是具有阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法,通过氨基改性的ABS聚合物与含醛基的环膦腈交联剂进行醛胺缩合反应,无需外加催化剂就能实现动态交联型ABS聚合物的制备,使材料兼具优良的力学性能、重复加工性能和循环回收性能。此外,膦腈环的引入赋予ABS聚合物磷-氮协同阻燃的性能,解决了传统交联ABS阻燃性低、无法再加工、不能回收再利用的问题。

附图说明

[0025] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0026] 图1是本发明实施例2制备的动态交联型聚合物与对照样品ABS的红外光谱图。

[0027] 图2是本发明实施例1～5制备的动态交联型聚合物与对照样品ABS的应力-应变曲线图。

[0028] 图3是本发明实施例2制备的动态交联型聚合物多次重复加工后的成型照片。

[0029] 图4是本发明实施例5制备的动态交联型聚合物与对照样品ABS的热失重曲线图。

[0030] 图5是本发明实施例5制备的动态交联型聚合物与对照样品ABS的热释放速率曲线图。

具体实施方式

[0031] 本发明提出以下实施例作为进一步的说明,但并非限制本发明权利要求保护的范围。本发明提供了一种阻燃性动态交联型ABS聚合物的制备方法,该方法是通过以下步骤实现的:

[0032] 首先,在常规的搅拌反应器中对ABS进行点击反应,得到氨基化改性的ABS;通过氯化环膦腈与含醛基的酚钠盐反应,合成一种含醛基的环膦腈交联剂,然后在溶液中将这种交联剂与氨基改性的ABS均匀地混合,通过醛胺缩合反应,从而形成动态亚胺键交联的ABS聚合物,由于环膦腈的引入赋予该材料一定的阻燃性能。

[0033] 下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步阐述和说明。本发明中各个实施方式的技术特征在没有相互冲突的前提下,均可进行相应组合。

[0034] 实施例1

[0035] 在无水无氧条件下,将50gABS溶于500mL四氢呋喃中,其中,丁二烯摩尔分数为13.8%,质量分数为9.7%。向反应瓶中加入20g巯基乙胺与3g偶氮苯二异丁腈引发剂,60℃下搅拌反应12小时后,加入少量乙醇溶液终止反应。然后将反应溶液倒入大量乙醇中沉降。将所得聚合物置于40℃真空干燥箱中干燥48小时,得到氨基化改性的ABS聚合物,备用。

[0036] 在反应瓶中,以四氢呋喃为溶剂,进行六氯环三膦腈和4-醛基苯酚钠盐反应,制得六(4-甲酰基苯氧基)环三磷腈交联剂,备用。

[0037] 称取上述氨基化改性的ABS聚合物10g,溶于四氢呋喃后,向反应瓶中加入0.12g环膦腈交联剂,按[-CHO]/[-NH_2]摩尔比为5%进行混合,在室温下搅拌反应3小时后,将反应液倒入聚四氟乙烯模具中,待溶剂挥发成膜后,将其放入150度真空烘箱中进一步固化反应5小时,得到亚胺键交联的ABS聚合物,标记为ABS-5%,所得样品的物理与机械性能见表1。

[0038] 实施例2

[0039] 实验条件为:称取上述氨基化改性的ABS聚合物10g,溶于四氢呋喃后,向反应瓶中加入0.25g环膦腈交联剂,按[-CHO]/[-NH_2]摩尔比为10%进行混合,在室温下搅拌反应3小时后,将反应液倒入聚四氟乙烯模具中,待溶剂挥发成膜后,将其放入150度真空烘箱中进一步固化反应5小时,得到亚胺键交联的ABS聚合物,标记为ABS-10%,所得样品的物理与机械性能见表1。

[0040] 实施例3

[0041] 实验条件为:称取上述氨基化改性的ABS聚合物10g,溶于四氢呋喃后,向反应瓶中

加入0.5g环膦腈交联剂,按[-CHO]/[-NH_2]摩尔比为20%进行混合,在室温下搅拌反应3小时后,将反应液倒入聚四氟乙烯模具中,待溶剂挥发成膜后,将其放入150度真空烘箱中进一步固化反应5小时,得到亚胺键交联的ABS聚合物,标记为ABS-20%,所得样品的物理与机械性能见表1。

[0042] 实施例4

[0043] 实验条件为:称取上述氨基化改性的ABS聚合物10g,溶于四氢呋喃后,向反应瓶中加入1g环膦腈交联剂,按[-CHO]/[-NH_2]摩尔比为40%进行混合,在室温下搅拌反应3小时后,将反应液倒入聚四氟乙烯模具中,待溶剂挥发成膜后,将其放入150度真空烘箱中进一步固化反应5小时,得到亚胺键交联的ABS聚合物,标记为ABS-40%,所得样品的物理与机械性能见表1。

[0044] 实施例5

[0045] 实验条件为:称取上述氨基化改性的ABS聚合物10g,溶于四氢呋喃后,向反应瓶中加入1.5g环膦腈交联剂,按[-CHO]/[-NH_2]摩尔比为60%进行混合,在室温下搅拌反应3小时后,将反应液倒入聚四氟乙烯模具中,待溶剂挥发成膜后,将其放入150度真空烘箱中进一步固化反应5小时,得到亚胺键交联的ABS聚合物,标记为ABS-60%,所得样品的物理与机械性能见表1。

[0046] 为充分显示由各实施例制得的阻燃性动态交联型ABS聚合物的特性,对所得样品以及未改性的对照样品ABS分别进行了以下方法的分析与表征:

[0047] (1)熔点(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)由TAInstruments Q200测定。

[0048] 取5~10mg交联聚合物样品以10℃/min升温到200℃,恒温1min以消除热历史,然后以10℃/min降温到25℃,再恒温1min后以10℃/min速度升温到200℃,从第二次升温曲线中得到聚合物的T_m和T_g。

[0049] (2)拉伸性能测试使用万能试验机(Instron 5967)进行测定。

[0050] 试验机配备了500N电子测压元件和机械夹具。试验温度为25℃,上横梁移动速度为50mm/min。

[0051] (3)热重分析测试使用TG209F1 Libra热重分析仪进行测定,测试最高温度800℃,升温速率10℃/min。

[0052] (4)量热性能测试使用DEATAKMCC-3微型量热仪进行测定,测试最高温度700℃,升温速率1℃/min。

[0053] 表1.ABS对照样品与实施例1~5样品的试验结果

[0054]

参数	T_g (℃)	T_m (℃)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	残碳率 (%)	热释放速率 (W/g)	总释放热 (kJ/g)
对照样品	102.3	135.8	20.7±1.3	18.3±3.8	5.4	704.7	39.7
实施例 1	106.9	137.1	43.8±1.7	10.9±0.5	8.5	700.5	39.6
实施例 2	105.8	137.9	45.6±3.1	17.0±1.4	10.4	697.9	39.6
实施例 3	107.4	136.6	42.3±1.7	9.4±2.2	12.8	680.8	39.5

[0055]

实施例 4	106.3	137.4	44.2±0.7	5.4±0.2	16.9	586.3	37.4
实施例 5	106.4	137.2	33.6±0.8	3.9±1.4	20.6	559.4	34.9

[0056] 表1为ABS对照样品及实施例1～5所制备样品的相关试验结果。可见,与对照样品中未交联的ABS聚合物相比,实施例1～5制得的动态交联型ABS聚合物的拉伸强度有着显著提高,断裂伸长率随着交联剂投入量的增加呈现先增加后减小的趋势。其中,按照实施例2的实验条件制备的聚合物兼具高强度与高韧性;对比ABS仅5.4%的残碳率,通过本发明提供的方法制得的动态交联型ABS聚合物的残碳率可以达到20%以上,并且热释放速率从704.7W/g明显下降到559.4W/g,表现出一定的阻燃性。

[0057] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

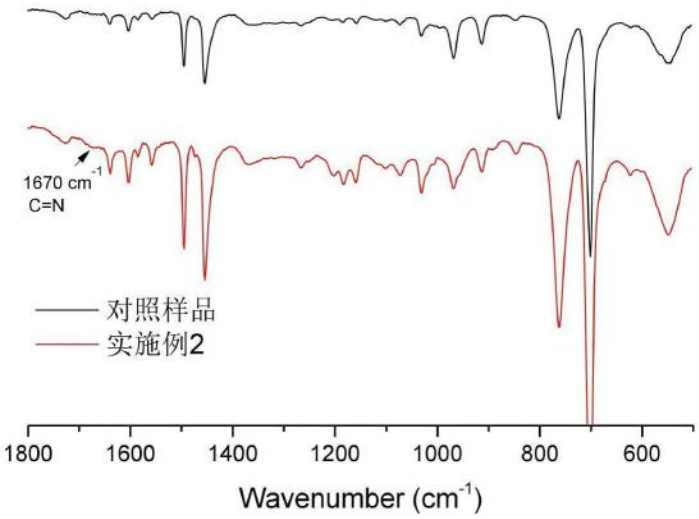

1670 cm-1
C=N
对照样品
实施例2
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber (cm-1)

图1

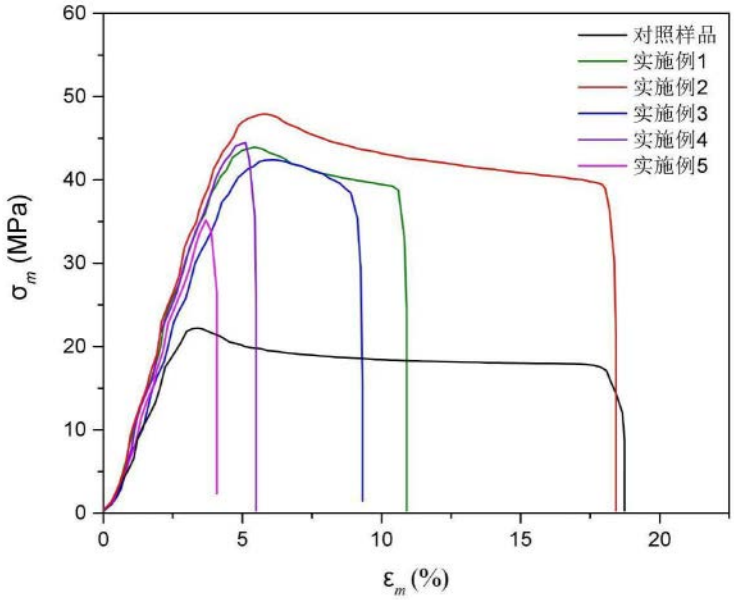

对照样品
实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
实施例5
σm (MPa)
εm (%)
0
10
20
30
40
50
60
0
5
10
15
20

图2

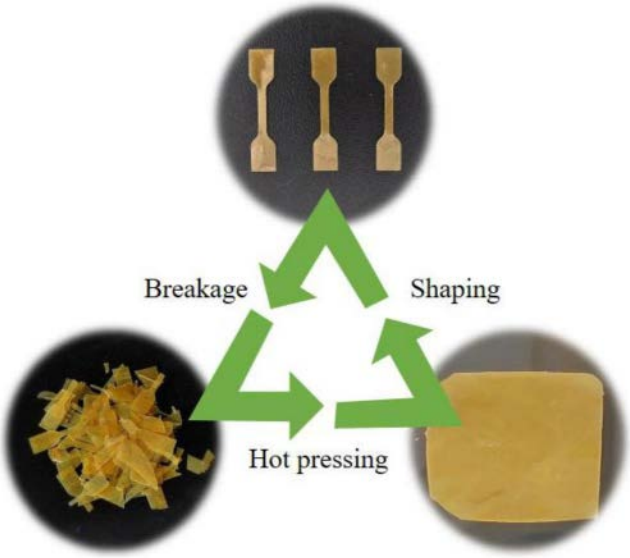

Breakage
Shaping
Hot pressing

图3

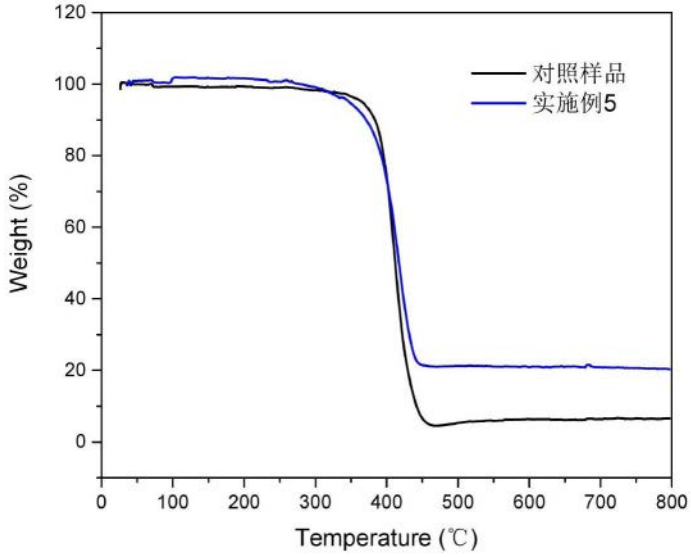

120
100
80
60
40
20
0
Weight (%)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature (℃)
对照样品
实施例5

图4

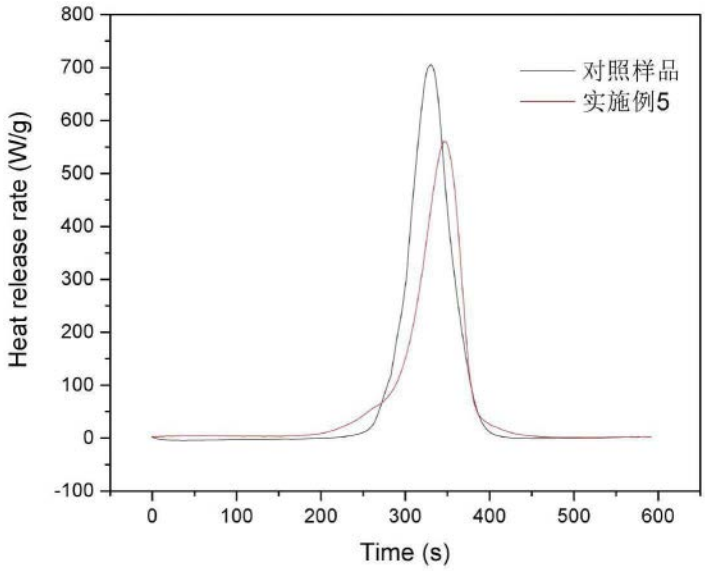

Heat release rate (W/g)
Time (s)
对照样品
实施例5
800
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
0
100
200
300
400
500
600

图5