

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102504256 B

(45) 授权公告日 2013.06.12

(21) 申请号 201110347014.7

(22) 申请日 2011.11.07

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

(72) 发明人 周晓东 狄鑫杰 范传杰 林群芳

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
31213

代理人 王敏杰

Hoseinpour. Polyethylene Cross-linking by Two-step. 《Iranian Polymer Journal》. 2009, 第 18 卷 (第 2 期),

Jalal Barzin, Hamed Azizi, and Jalil Morshedian. Preparation of Silane-Grafted and Moisture Cross-Linked. 《Polymer-Plastics Technology and Engineering》. 2007, 第 45 卷 (第 8 期),

审查员 宋镇宇

(51) Int. Cl.

C08G 75/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 3646155 A, 1972.02.29,

EP 0515114 A1, 1992.11.25,

CN 1464008 A, 2003.12.31,

Jalil Morshedian and Pegah Mohammad

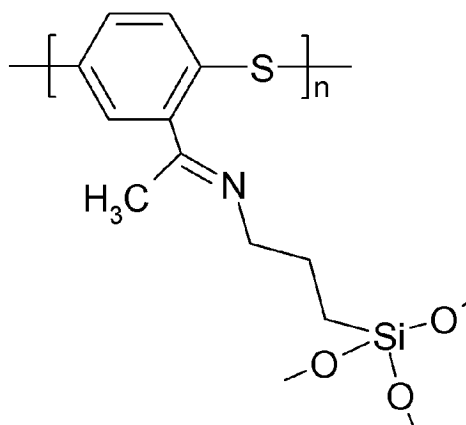
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种有机硅接枝改性聚苯硫醚材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机硅接枝改性聚苯硫醚的方法。制备方法包括如下步骤:将聚苯硫醚粉末、乙酰氯、无水 AlCl₃粉末在二氯甲烷或二氯乙烷中反应得到乙酰化聚苯硫醚改性粉末,接着在氮气保护下,将乙酰化改性聚苯硫醚、含氨基的有机硅单体、醋酸、分子筛,于 70 ~ 110℃温度下,在无水甲苯或乙醇中反应 0.5 ~ 36 小时,得到有机硅改性聚苯硫醚。本发明的有机硅接枝改性聚苯硫醚,具有原料便宜,反应步骤少,操作简便,接枝均匀的显著优点,同时由于有机硅氧链具有热稳定性和柔顺性的特点,对于聚苯硫醚韧性的改善是很有意义的,也有利于以后与其他增强材料的相容及其复合材料性能的提高,接枝改性后的聚苯硫醚仍可广泛应用于电子电气,汽车,国防军工等耐高温领域。



1. 一种有机硅接枝聚苯硫醚改性材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1 在氮气保护下,聚苯硫醚粉末、溶剂1、乙酰氯、三氯化铝粉末混合,在冰水浴下反应1~2小时,升温至30~50℃反应至体系内不再有HCl气体逸出为止,将反应液转移至冰盐酸中分解,抽滤、洗涤、干燥,得到乙酰化聚苯硫醚改性粉末;

步骤2 在氮气保护下,将步骤1得到的乙酰化聚苯硫醚改性粉末悬浮分散于溶剂2中,依次加入含氨基的有机硅单体、醋酸、分子筛,于70~100℃下反应0.5~36小时,抽滤,洗涤,索式抽提1~2天,真空干燥至恒重,得到有机硅接枝改性聚苯硫醚粉末;

所述步骤1中溶剂1为二氯甲烷或1,2-二氯乙烷;

所述步骤1乙酰氯和聚苯硫醚的摩尔比为:0.5~1.2:1;

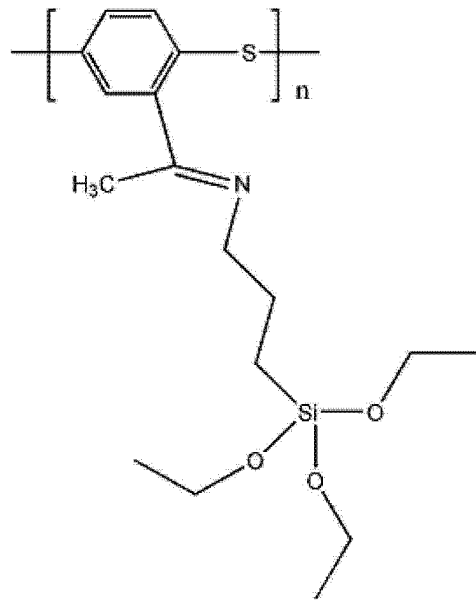
所述步骤1中三氯化铝和乙酰氯的摩尔比为:1~1.3:1;

所述步骤2中溶剂2为甲苯或乙醇;

所述步骤2中含氨基的有机硅单体:3-氨基丙基三乙氧基硅烷或氨丙基甲基二乙氧基硅烷;含氨基的有机硅单体和聚苯硫醚的摩尔比为:0.3~3:1;

所述步骤2中的反应溶液的PH值范围为:4.5~7。

2. 一种按权利要求1所述方法制备的聚苯硫醚改性材料,其特征在于,该材料分子量为4万~5万,分子式结构如下,n为380~460:



一种有机硅接枝改性聚苯硫醚材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机硅接枝聚苯硫醚改性材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚苯硫醚,全称为聚次苯基硫醚,它是苯环在对位上与硫原子相连而形成的大分子线性刚性结构,是一种半结晶性热塑性特种工程塑料,首先由 Phillips 公司于 1973 年实现了工业化生产。PPS 具有许多优异的性能:良好的耐热性、自身具有阻燃性、机械强度高、耐疲劳和磨损性好、耐腐蚀性强、尺寸稳定性好、电性能优良和易于成型加工。PPS 凭借其优异性能,被广泛的应用于电子电气、汽车、精密机械、化工以及航空、航天等领域和行业。

[0003] 但是,PPS 也存在不足之处:由于 PPS 的相对分子质量低,再加上 PPS 主链上大量的苯环增加了高分子链的刚性,使其显脆性,冲击韧性差,从而在较大程度上限制了其应用范围。过去对 PPS 增韧的方法主要有无机填料(包括纤维)填充增强;聚合物与弹性体共混改性;纳米刚性粒子增强等。然而,弹性体虽可提高韧性,但会降低材料的模量、刚度和热变形温度,而且这些方法大都存在与聚苯硫醚基体相容性的问题,通常需要对聚合物、弹性体和刚性粒子表面接枝活性基团之后或者加入合适的相容剂,再与聚苯硫醚充分共混,分散均匀,才能取得较好的效果。塑料工业,2009,37(4),19-21. 魏磊等人加入玻纤和弹性体 EMG 对 PPS 进行增韧,当玻纤含量 40%,EMG 含量 12% 时,冲击强度可提高到 18.2KJ/m^2 ,但是由于弹性体模量低,拉伸强度降低了 40MPa。高分子材料科学与工程,2007,23(1),104-108. 陈广玲等人采用低密度聚乙烯(LDPE)接枝改性 SiO_2 增强增韧 PPS,研究表明熔融接枝改性的 SiO_2 粒子在共混体系中形成的核壳包覆结构以及微纤网络结构对 PPS 的增韧效果显著,冲击强度提高为纯 PPS 的 3.7 倍,但这样的改性方法仍然会导致材料强度、模量及耐热性的下降。因此,需要进一步寻求新的改性方法,在改善韧性的同时,不明显降低强度、模量及耐热性。

[0004] 有机硅化合物是一类结构上以硅原子和氧原子为主链的物质,具有优异的热氧化稳定性、柔韧性、耐候性、电绝缘性。广泛应用于电子电气、轻工纺织、建筑、医疗等各种行业。硅烷偶联剂一端的反应基可与有机材料发生化学反应,另一端为硅烷氧基,可水解缩合为 Si-O-Si , Si-O-Si 基团键角大 ($130 \sim 145^\circ$),易旋转,键能高 (367.8KJ/mol)。因此,在聚合物中引入柔顺的 Si-O-Si 链,有助于聚合物树脂韧性的提高,同时不会因为柔性链的引入而造成聚合物耐热性的下降,并且通过化学接枝改性的方法也可避免两相间的相容性问题。迄今为止,有机硅接枝改性聚苯硫醚的研究还未见报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种有机硅接枝改性聚苯硫醚的制备方法。该方法具有工艺简单,过程可控的特点。

[0006] 本发明的技术构思是先通过弗-克酰化反应对聚苯硫醚的苯环上进行乙酰化,然后加入含氨基的有机硅单体,氨基会与聚苯硫醚苯环上的羰基发生亚胺化反应,从而有机

硅成功地接枝于聚苯硫醚粉体上。通过调节加入的乙酰氯和有机硅单体的含量以及反应时间与温度,来达到接枝率控制的目的。

[0007] 本发明的步骤如下:

[0008] A、在反应瓶中加入聚苯硫醚粉末,溶剂 1,乙酰氯,三氯化铝粉末,先在冰水浴下反应 1~2 小时,接着升温至 30~50℃反应 2~5 小时至体系内不再有 HCl 气体逸出为止,把反应液全部转移到冰盐酸中分解,接着抽滤,用蒸馏水、乙醇溶液洗涤,真空干燥。得到乙酰化聚苯硫醚改性粉末。

[0009] B、将 A 步骤得到的乙酰化聚苯硫醚改性粉末悬浮分散于溶剂 2 中,氮气保护下,依次加入含氨基的有机硅单体,醋酸,分子筛,搅拌均匀,于 70~100℃下反应 0.5~36 小时,抽滤,洗涤,并用乙醇溶液索式抽提 1~2 天,真空干燥至恒重,得到有机硅接枝改性聚苯硫醚粉末。

[0010] 所述 A 步骤中溶剂 1 为二氯甲烷、1,2-二氯乙烷。

[0011] 所述 A 步骤中乙酰氯和聚苯硫醚的摩尔比为:0.5~1.2:1

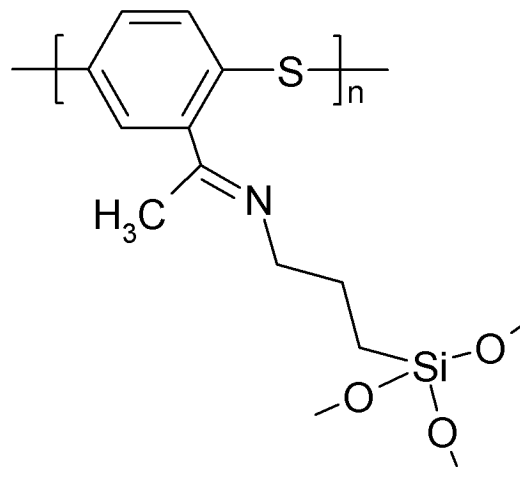
[0012] 所述 A 步骤中三氯化铝和乙酰氯的摩尔比为:1~1.3:1

[0013] 所述 B 步骤中溶剂 2 为甲苯、乙醇。

[0014] 所述 B 步骤中含氨基的有机硅单体:3-氨基丙基三乙氧基硅烷、氨丙基甲基二乙氧基硅烷。含氨基的有机硅单体量和聚苯硫醚的摩尔比为:0.3~3:1 所述 B 步骤中的反应溶液的 PH 值范围为:4.5~7

[0015] 一种前述方法制备的聚苯硫醚改性材料,该材料分子量为 4 万~5 万,分子式结构如下,n 为 380~460:

[0016]



[0017] 本发明的有益效果为:

[0018] 操作过程简便,反应步骤少,接枝均匀,成本低,并且可以通过调节有机硅单体含量、反应时间与温度达到接枝率可控的目的。

附图说明

[0019] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0020] 图 1 为有机硅接枝改性聚苯硫醚的分子结构。

[0021] 图 2 为有机硅接枝改性聚苯硫醚的红外谱图 (FTIR)

[0022] 图 3 为有机硅接枝改性聚苯硫醚的 X 射线光电子能谱图 (XPS)

具体实施方式

[0023] 实施例 1

[0024] (1) 在氮气保护下, 20g 聚苯硫醚粉末, 200ml 二氯甲烷, 32.52g 无水三氯化铝粉末, 15ml 乙酰氯, 于冰水浴下反应 1.5 小时, 接着升温到 38°C, 反应 3.5 小时, 冷却到室温, 把反应液全部转移倒入冰盐酸 (50ml 盐酸 +50g 冰) 中进行分解, 抽滤, 洗涤, 真空干燥, 得到乙酰化聚苯硫醚。

[0025] (2) 在氮气保护下, 5.2g 乙酰化聚苯硫醚粉末, 100ml 甲苯, 10ml 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 0.5ml 醋酸, 2g 4A 分子筛, 于 80°C 下, 反应 8 小时, 抽滤, 分离, 用乙醇溶液索式抽提 24 小时, 真空干燥, 得到有机硅接枝改性的聚苯硫醚粉末, 接枝率为 5.4%。接枝率通过德国 elementar 元素分析仪 Vario EL III 测得 N% 含量计算得到。

[0026] 产品的红外图谱见附图 1。

[0027] 1000 ~ 1100 cm^{-1} 的宽峰为 Si-O-Si 键的伸缩振动吸收峰, 1654 cm^{-1} 为 C=N 键的伸缩振动吸收峰, 2922 cm^{-1} 为氨基有机硅单体中亚甲基 $-(\text{CH}_2)-$ 的伸缩振动吸收峰。

[0028] 实施例 2

[0029] (1) 在氮气保护下, 20g 聚苯硫醚粉末, 200ml 二氯甲烷, 16.26g 无水三氯化铝粉末, 7.5ml 乙酰氯, 于冰水浴下反应 1.5 小时, 接着升温到 38°C, 再反应 3.5 小时, 然后把反应液全部转移倒入冰盐酸 (50ml 盐酸 +50g 冰) 中进行分解, 抽滤, 洗涤, 真空干燥, 得到乙酰化聚苯硫醚。

[0030] (2) 在氮气保护下, 5.2g 乙酰化聚苯硫醚粉末, 100ml 甲苯, 10ml 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 0.5ml 醋酸, 2g 4A 分子筛, 于 100°C 下, 反应 2 小时, 抽滤, 分离, 用乙醇溶液索式抽提 24 小时, 真空干燥, 得到有机硅接枝改性的聚苯硫醚粉末, 接枝率为 3.4%。

[0031] 实施例 3

[0032] 实施例 1(1) 中, 二氯甲烷改为 1,2 二氯乙烷, 其余同实施例 1。

[0033] 实施例 4

[0034] 实施例 1(2) 中, 甲苯改为乙醇, 其余同实施例 1。

[0035] 实施例 5

[0036] 实施例 1(2) 中, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改为氨丙基甲基二乙氧基硅烷, 其余同实施例 1。

[0037] 实施例 6

[0038] 实施例 1(2) 中, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改为 20ml, 醋酸改为 0.75ml, 接枝率为 8.2%, 其余同实施例 1。

[0039] 实施例 7

[0040] 实施例 1(2) 中, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改为 30ml, 醋酸改为 1ml, 接枝率为 16.5%, 其余同实施例 1。

[0041] 实施例 8

[0042] 实施例 1(2) 中, 于 100°C 下, 反应 2 小时, 接枝率为 6.2%, 其余同实施例 1。

[0043] 实施例 9

[0044] 实施例 1(2) 中,于 70℃下,反应 3 小时,接枝率为 4.5%,其余同实施例 1。

[0045] 综上所述仅为发明的较佳实施例而已,并非用来限定本发明的实施范围。即凡依本发明申请专利范围的内容所作的等效变化与修饰,都应为本发明的技术范畴。

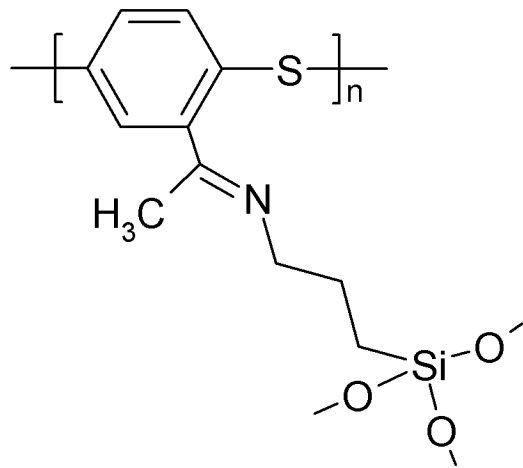


图 1

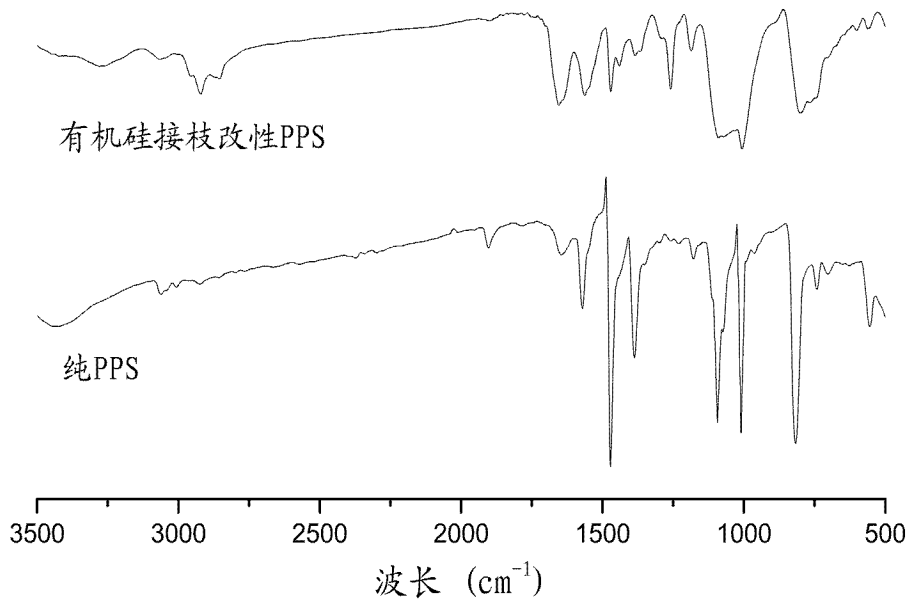


图 2

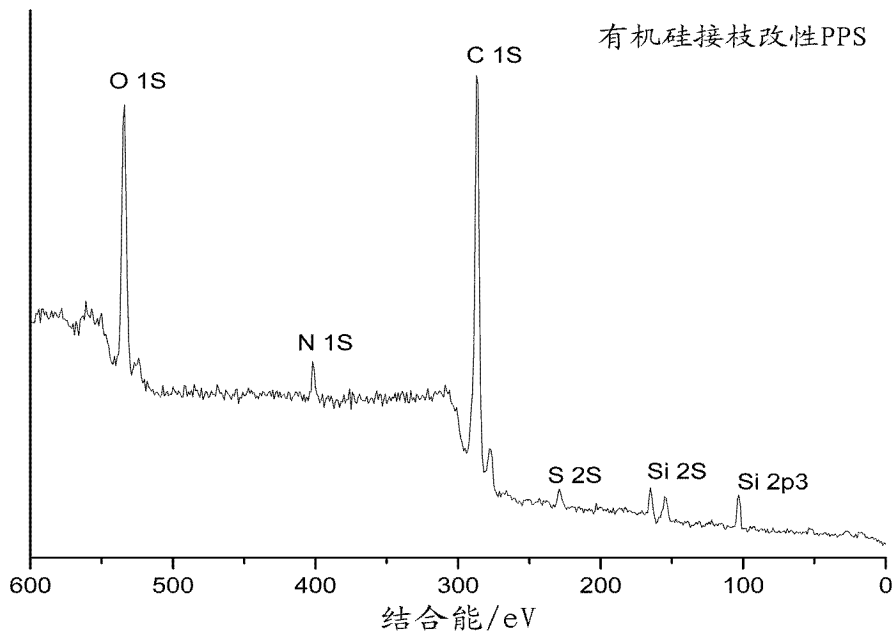


图 3