



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105218815 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201510583578.9

C08K 3/04(2006.01)

(22)申请日 2015.09.15

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105218815 A

CN 103937240 A,2014.07.23,

CN 103408934 A,2013.11.27,

(43)申请公布日 2016.01.06

任荣.双马来酰亚胺树脂固化的催化体系及催化机理.《热固性树脂》.2015,第30卷(第3期),30-35页.

(73)专利权人 沈阳航空航天大学  
地址 110136 辽宁省沈阳市道义经济开发区道义南大街37号

Wei Li等.Silane functionalization of graphene oxide and its use as a reinforcement in bismaleimide composites.《J Mater Sci》.2015,第50卷5402-5410页.

(72)发明人 李伟 王明宇 岳远志 王柏臣  
马克明 任荣 卢少微

Hong xia Yan等.Hyperbranched polysiloxane grafted graphene for improved tribological performance of bismaleimide composites.《RSC Advances》.2015,第5卷12578-12582页.

(74)专利代理机构 沈阳火炬专利事务所(普通合伙) 21228

代理人 李福义

审查员 宋镇宇

(51)Int.Cl.

C08G 73/12(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

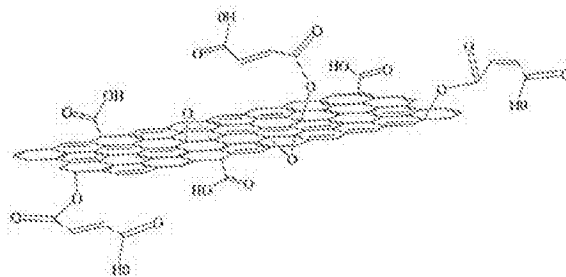
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明属于纳米材料技术领域,具体涉及一种马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法。该方法是在溶剂中,采用马来酸酐对氧化石墨烯进行表面修饰,在氧化石墨烯表面引入能与树脂基体进行化学反应的双键基团,然后将马来酸酐修饰的氧化石墨烯加入到液态的O,O'-二烯丙基双酚A(DBA)中,经超声分散后,加入双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂(BDM)进行反应,生成石墨烯改性的双马来酰亚胺树脂纳米复合材料。用本发明所述方法所得的纳米复合材料,可有效改善双马来酰亚胺树脂的韧性和强度,进一步提高双马来酰亚胺复合材料的综合性能。本发明制备的纳米复合材料可以广泛应用于航空航天、汽车船舶、机械电子等诸多领域,便于石墨烯的工业化应用。



1. 马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法,其特征在于具体步骤如下:

步骤1:在50-95℃的水浴条件下,将氧化石墨烯加入到溶剂中,进行1-1.5h的超声分散,超声分散的功率为100-1000W,频率为15-40Hz;然后加入与氧化石墨烯的质量比为1:1-500的马来酸酐,反应0.5-3h后,冷却至室温,并用无水乙醇洗涤,除去其中未反应的马来酸酐,然后经真空冷冻干燥得到马来酸酐修饰的氧化石墨烯;

步骤2:在80-130℃的油浴条件下,将马来酸酐修饰的氧化石墨烯加入到0,0'-二烯丙基双酚A (DBA)中,进行1-1.5h的超声分散,超声处理的功率为100-1000W,频率为15-40Hz;然后再加入双马来酰亚胺基二苯甲烷 (BDM)树脂进行0.5h的预聚,DBA和BDM的物质的量比为0.85-1.15:1,马来酸酐修饰的氧化石墨烯的用量为双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂质量的1-10%;

步骤3:将步骤2得到的预聚体,浇注到预热的模具中,放入60-130℃的真空烘箱中,脱除气泡后放入鼓风干燥箱进行固化,固化工艺依次为140℃温度条件下固化1h,180℃温度条件下固化2h,220℃温度条件下固化1h,250℃温度条件下固化6h,固化后自然冷却;自然冷却后,脱模即可得到马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述的氧化石墨烯是指石墨经浓硫酸、浓硝酸或高锰酸钾强氧化剂氧化后得到的表面含有羟基、羧基或环氧基基团的石墨烯片层。

3. 根据权利要求1所述的马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤1中所加入的马来酸酐替换为顺丁烯二酸。

4. 根据权利要求1所述的马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃或N-甲基吡咯烷酮。

## 马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法

[0001] 技术领域:本发明涉及马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法,属于纳米材料技术领域。

[0002] 背景技术:双马来酰亚胺(BMI)是由聚酰亚胺树脂体系派生而成,并以马来酰亚胺为活性端基的双官能团化合物,其作为先进复合材料的主要基体树脂,具有良好的耐热性能和力学性能。由于BMI树脂在航空航天领域显示出了独特的优势和潜力,因此被认为是航空航天材料技术进步的重要标志。但未改性的BMI树脂其主要不足是自身固化物由于脆性大、韧性差,严重制约了其在高技术领域的应用。

[0003] 用0,0'-二烯丙基双酚A(DBA)改性的4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷(BDM)树脂体系虽然取得了良好的增韧效果,但仍不能达到高韧性树脂的水平。目前,利用无机纳米材料对聚合物基体进行改性已被认为是一种切实可行的有效方法。石墨烯是单原子厚度的二维碳原子晶体,被认为是富勒烯、碳纳米管和石墨的基本结构单元。由于石墨烯具有优异的力学性能、热性能和极大的比表面积,因此用于聚合物改性时和其它纳米填料相比具有更加明显的优势。

[0004] 石墨烯具有较高的长径比和比表面积,受范德华力和表面能的影响极易发生团聚,且不易和有机聚合物相容。氧化石墨烯结构中存在大量含氧基团,为其表面修饰提供了丰富的反应活性点,表面修饰一方面可使石墨烯由亲水性变为亲油性,另一方面可有效防止团聚现象的发生,这两方面均有利于增加石墨烯和聚合物二者之间的相容性,从而提高对聚合物的改性效果。

[0005] 同济大学申请的“石墨烯改性双马来酰亚胺树脂纳米复合材料的制备方法”(专利号为201110204405.3)公开了一种石墨烯改性双马来酰亚胺树脂纳米复合材料的制备方法,将石墨烯经过羧基化、酰氯化后,再在其引入具有特征结构的二元胺或多元胺,然后利用此氨基化的石墨烯与双马来酰亚胺进行加成反应,生成石墨烯改性的双马来酰亚胺树脂纳米复合材料。该项专利所公开的是利用表面含有氨基的石墨烯对双马来酰亚胺树脂进行改性制备纳米复合材料的方法,并没有涉及马来酸酐修饰的氧化石墨烯作为双马来酰亚胺树脂的改性剂,也没有涉及到马来酸酐中所含的双键参与双马来酰亚胺树脂的固化反应。西北工业大学申请的“超支化聚硅氧烷接枝石墨烯/双马来酰亚胺复合材料及制备方法”(专利号为201210282214.3)公开了一种超支化聚硅氧烷接枝石墨烯改性双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法,将0.1-10份超支化聚硅氧烷修饰的石墨烯、100份二苯甲烷型双马来酰亚胺和10-100份双酚A双烯丙基醚混合,采用浇铸成型法制备纳米复合材料。该项专利所公开的内容是利用超支化聚硅氧烷修饰的石墨烯对双马来酰亚胺树脂进行改性的方法,同样没有涉及马来酸酐修饰的氧化石墨烯作为双马来酰亚胺树脂的改性剂方面的内容。

### 发明内容

[0006] 本发明是为了进一步提高0,0'-二烯丙基双酚A(DBA)改性双马来酰亚胺树脂基复合材料的性能,而提供的利用马来酸酐修饰的石墨烯对双马来酰亚胺树脂进行改性制备纳

米复合材料的方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:马来酸酐修饰的化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料的制备方法,其步骤如下:在溶剂中,采用马来酸酐对氧化石墨烯进行表面修饰,在氧化石墨烯表面引入能与树脂基体进行化学反应的双键基团,然后将马来酸酐修饰的氧化石墨烯加入到液态的0,0'-二烯丙基双酚A (DBA) 中,经超声分散后,加入双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂 (BDM) 进行反应,生成石墨烯改性的双马来酰亚胺树脂纳米复合材料。马来酸酐修饰的氧化石墨烯的化学物质结构如图1所示。

[0008] 所述的氧化石墨烯是指石墨经浓硫酸、浓硝酸、高锰酸钾等强氧化剂氧化后得到的表面含有羟基、羧基、环氧基等基团的石墨烯片层。

[0009] 马来酸酐又称顺丁烯二酸酐,水解可生成顺丁烯二酸,因此所述的步骤1中所加入的马来酸酐可以替换为顺丁烯二酸。

[0010] 所述的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃或N-甲基吡咯烷酮。

[0011] 本发明所达到的有益效果是:在0,0'-二烯丙基双酚A (DBA) /4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂 (BDM) 体系中,通过引入马来酸酐修饰的氧化石墨烯,纳米复合材料的冲击强度、拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量分别提高30-100%。制得的双马来酰亚胺树脂纳米复合材料,综合性能优异,具有广阔的应用前景。

[0012] 附图说明:

[0013] 图1:步骤1中得到的马来酸酐修饰的氧化石墨烯的化学物质结构。

## 具体实施方式

[0014] 实施例1

[0015] 步骤1:在50℃的水浴条件下,将氧化石墨烯加入到溶剂N,N-二甲基甲酰胺中,进行1.5h的超声分散,超声分散的功率为1000W,频率为40Hz;然后加入与氧化石墨烯的质量比为1:500的马来酸酐反应3h,冷却至室温后,用无水乙醇洗涤,除去其中未反应的马来酸酐,然后经真空冷冻干燥得到马来酸酐修饰的氧化石墨烯;

[0016] 步骤2:在80℃的油浴条件下,将马来酸酐修饰的氧化石墨烯加入到0,0'-二烯丙基双酚A (DBA) 中,进行1.5h的超声分散,超声处理的功率为1000W,频率为40Hz;然后再加入双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂 (BDM) 进行0.5h的预聚,DBA和BDM的物质的量比为1.15:1,马来酸酐修饰的氧化石墨烯的用量为双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂质量的10%;

[0017] 步骤3:将步骤2得到的预聚体,浇注到预热的模具中,放入130℃的真空烘箱中,脱除气泡后放入鼓风干燥箱进行固化,固化工艺依次为140℃温度条件下固化1h,180℃温度条件下固化2h,220℃温度条件下固化1h,250℃温度条件下固化6h,固化后自然冷却;自然冷却后,脱模即可得到马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料。

[0018] 实施例2

[0019] 步骤1:在95℃的水浴条件下,将氧化石墨烯加入到溶剂四氢呋喃中,进行1h的超声分散,超声分散的功率为100W,频率为15Hz;然后加入与氧化石墨烯的质量比为1:1的顺丁烯二酸反应0.5h,冷却至室温后,用无水乙醇洗涤,除去其中未反应的顺丁烯二酸,然后经真空冷冻干燥得到顺丁烯二酸修饰的氧化石墨烯;

[0020] 步骤2:在130℃的油浴条件下,将顺丁烯二酸修饰的氧化石墨烯加入到0,0'-二烯

丙基双酚A (DBA) 中,进行1h的超声分散,超声处理的功率为100W,频率为15Hz;然后再加入双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂 (BDM) 进行0.5h的预聚,DBA和BDM的物质的量比为1.15:1,顺丁烯二酸修饰的氧化石墨烯的用量为双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂质量的1%;

[0021] 步骤3:将步骤2得到的预聚体,浇注到预热的模具中,放入60℃的真空烘箱中,脱除气泡后放入鼓风干燥箱进行固化,固化工艺依次为140℃温度条件下固化1h,180℃温度条件下固化2h,220℃温度条件下固化1h,250℃温度条件下固化6h,固化后自然冷却;自然冷却后,脱模即可得到顺丁烯二酸修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料。

#### [0022] 实施例3

[0023] 步骤1:在75℃的水浴条件下,将氧化石墨烯加入到四氢呋喃中,进行1.25h的超声分散,超声分散的功率为500W,频率为25Hz;然后加入与氧化石墨烯的质量比为1:200的马来酸酐反应2h,冷却至室温后,用无水乙醇洗涤,除去其中未反应的马来酸酐,然后经真空冷冻干燥得到马来酸酐修饰的氧化石墨烯;

[0024] 步骤2:在100℃的油浴条件下,将马来酸酐修饰的氧化石墨烯加入到0,0'-二烯丙基双酚A (DBA) 中,进行1.25h的超声分散,超声处理的功率为500W,频率为25Hz;然后再加入双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂 (BDM) 进行0.5h的预聚,DBA和BDM的物质的量比为1:1,马来酸酐修饰的氧化石墨烯的用量为双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂质量的5%;

[0025] 步骤3:将步骤2得到的预聚体,浇注到预热的模具中,放入100℃的真空烘箱中,脱除气泡后放入鼓风干燥箱进行固化,固化工艺依次为140℃温度条件下固化1h,180℃温度条件下固化2h,220℃温度条件下固化1h,250℃温度条件下固化6h,固化后自然冷却;自然冷却后,脱模即可得到马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料。

#### [0026] 实施例4

[0027] 步骤1:在65℃的水浴条件下,将氧化石墨烯加入到N-甲基吡咯烷酮中,进行1.3h的超声分散,超声分散的功率为600W,频率为30Hz;然后加入与氧化石墨烯的质量比为1:300的马来酸酐反应1.5h,冷却至室温后,用无水乙醇洗涤,除去其中未反应的马来酸酐,然后经真空冷冻干燥得到马来酸酐修饰的氧化石墨烯;

[0028] 步骤2:在120℃的油浴条件下,将马来酸酐修饰的氧化石墨烯加入到0,0'-二烯丙基双酚A (DBA) 中,进行1.2h的超声分散,超声处理的功率为800W,频率为30Hz;然后再加入双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂 (BDM) 进行0.5h的预聚,DBA和BDM的物质的量比为1:1,马来酸酐修饰的氧化石墨烯的用量为双马来酰亚胺基二苯甲烷树脂质量的8%;

[0029] 步骤3:将步骤2得到的预聚体,浇注到预热的模具中,放入120℃的真空烘箱中,脱除气泡后放入鼓风干燥箱进行固化,固化工艺依次为140℃温度条件下固化1h,180℃温度条件下固化2h,220℃温度条件下固化1h,250℃温度条件下固化6h,固化后自然冷却;自然冷却后,脱模即可得到马来酸酐修饰的氧化石墨烯/双马来酰亚胺纳米复合材料。

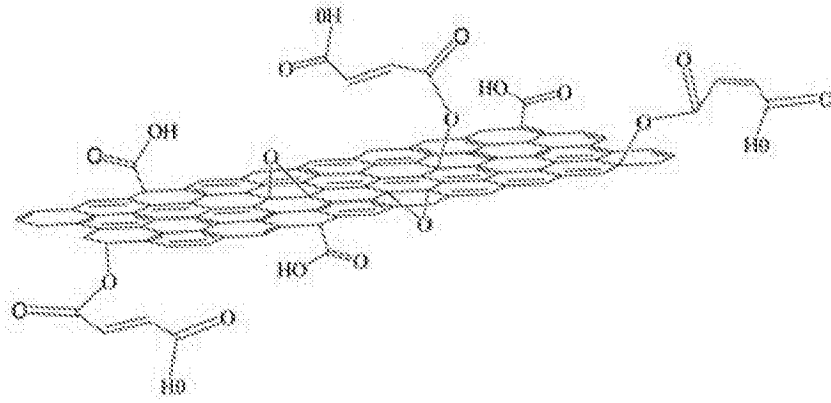


图1