



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105838068 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610331900.3

(22)申请日 2016.05.18

(71)申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区  
仁爱路199号

(72)发明人 梁国正 吕文锦 顾媛娟 袁莉

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C08L 79/04(2006.01)

C08K 9/10(2006.01)

C08K 7/24(2006.01)

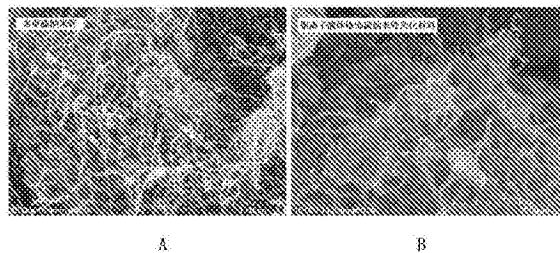
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料及其制备方法。在氮气保护下,将乙烯基N杂环与2-氯乙胺盐酸盐共混加热,通过Menshutkin反应得到离子液体盐酸盐,中和后即得离子液体单体;一定比例单体与金属盐在加热条件下反应,得到一种含端氨基和过渡金属的离子液体;将得到的离子液体溶于水后,加入定量碳纳米管,超声分散,再加入引发剂进行表面引发聚合,产物经过滤、干燥后,得到一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。本发明通过聚离子液体包覆碳纳米管制成杂化材料,兼具增韧和催化功能;制备方法具有工艺简便,易于控制的特点。



1. 一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备方法,其特征在于包含如下步骤:

(1)按质量计,在惰性气体保护下,将1份乙烯基N杂环化合物滴加到1.2~1.6份2-氯乙胺盐酸盐中,在温度为70~80℃的条件下反应24~48h,得到离子液体盐酸盐A;

(2)按质量计,将1份离子液体盐酸盐A溶解于2~4份水中,得到离子液体盐酸盐A的水溶液,再加入0.2~0.3份氢氧化钠,在温度为20~25℃的条件下反应5~8h;反应结束后,经过甲醇提取,抽滤,洗涤,干燥,得到含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体;

(3)按质量计,将1份步骤(2)制备的含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体加入到2~4份无水甲醇中;

(4)按质量计,将0.3~0.5份过渡金属盐缓慢加入到1份溶有1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体的甲醇溶液中,在氮气保护、温度为60~70℃的条件下,冷凝回流12~24h;反应结束后,经过抽滤,洗涤,干燥,得到同时含有端氨基和过渡金属的离子液体B;

(5)按质量计,将1份步骤(4)制得的离子液体B加入到20~50份水中,得到离子液体B的水分散液;将1份碳纳米管加入到1~10份离子液体B的水分散液中,得到均匀分散的碳纳米管分散液C;在分散液C中加入偶氮二异丁腈的甲醇溶液,在温度为60~70℃的条件下回流反应22~24h;反应结束后,经抽滤,洗涤,干燥,得到一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

2. 根据权利要求1所述的一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备方法,其特征在于:所述的乙烯基N杂环化合物为N-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶中的一种,或它们的任意组合。

3. 根据权利要求1所述的一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备方法,其特征在于:所述的过渡金属盐为氯化铁、氯化锰、氯化锌、氯化铜中的一种,或它们的任意组合。

4. 根据权利要求1所述的一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备方法,其特征在于:所述的偶氮二异丁腈与含端氨基和过渡金属离子液体的质量比为3:100。

5. 根据权利要求1所述的一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备方法,其特征在于:所述的碳纳米管为单壁碳纳米管、多壁碳纳米管中的一种,或它们的任意组合。

6. 按权利要求1所述的制备方法得到的一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

## 一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管杂化材料及其制备方法,特别涉及一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料及其制备方法,属杂化材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 氰酸酯(CE)树脂是当今耐热热固性树脂的重要品种,它具有突出的耐温性,并且在较宽的频率和温度范围内具有很低的介电常数和损耗,因此在电子信息、航空航天、电气绝缘等领域显示出巨大的潜力。但是,与其他耐热热固性树脂一样,CE树脂需要在高温下固化和后处理,使得固化物易存在大的残余应力,导致材料的服役可靠性降低。此外,相对热塑性树脂而言,脆性大是热固性树脂的共性不足。因此,设计制备一种多功能改性剂,它可以同时降低CE树脂的固化反应温度并提高CE树脂的韧性,无疑是一项具有重要应用价值的研究课题。

[0003] 近十年来,无机纳米粒子增韧引起了人们的广泛关注。与其他增韧方法相比,该方法的优势是可以在低添加量下实现增韧,并同时保持原有树脂的刚性和耐热性。碳纳米管(CNTs)是无机纳米材料的典型代表,具有优异的力学、电学和热学性能,同时价格适中。大量研究表明,增韧效果与纳米材料在树脂中的分散性以及和树脂的良好界面作用力密切相关。然而,CNTs表面是规整的六元环状结构且基本呈化学惰性,只有通过改性才能在有机树脂中获得良好的分散性及界面粘附力。

[0004] 当前CNTs改性的方法分为共价法和非共价法两种。其中,共价改性可以提高与树脂基体的界面作用,但是往往破坏CNTs表面的规整结构,进而损害其固有的优异性能。而非共价改性方法可以避免这一点。当前非共价改性法主要是利用包覆物与CNTs表面的六元苯环形成 $\pi$ - $\pi$ 作用来剥离和分散CNTs。常见的包覆物是含有共轭结构的聚合物,然而这些聚合物的溶解性一般较差且缺少基团,因此包覆虽然可以分散CNTs自身的团聚,但是常常并不能确保包覆后的CNTs在树脂中具有良好的分散性和界面作用力。在本发明做出之前,中国发明专利CN102807674A、CN102875813A和CN102746514A曾公开了几种具有硅氧烷和聚苯胺链段的支化型聚合物,用它们对CNTs进行物理包覆,获得了具有基团的新型改性CNTs(中国发明专利CN103059343A、CN102875843A、CN102875844A)及其复合材料(中国发明专利CN102875976A、CN102875975A、CN102875973A)。这些工作表明,通过设计新颖结构的聚合物可以解决CNTs改性树脂中存在的问题。但是这些聚合物催化CE固化的效果有待进一步提高。

[0005] 在CE树脂催化固化方面,主要是加入催化剂。目前CE固化的催化剂主要分为有机锡类化合物(二月桂酸二丁基锡等)、活泼氢化合物(胺类、酚类和咪唑类)、过渡金属盐/壬基酚类助剂混合催化体系。其中,过渡金属盐/壬基酚混合催化体系的催化效果最好,但是壬基酚类助剂与CE反应的产物氨基甲酸酯在固化高温阶段分解出CO<sub>2</sub>,劣化固化物的性能。为了克服这个问题,中国发明专利相继公开了氧化石墨烯-锰基金属有机骨架杂化体(CN104448309A, CN104448822A)、锰希夫碱-氧化石墨烯复合物(CN105032488A,

CN104877340A)等新型催化剂,它们集成了过渡金属盐/壬基酚类助剂混合催化体系的优异催化特性,同时避免了壬基酚类助剂的使用。此外,这些新型复合物还具有增韧CE树脂的功能(参见文献:Hong Wang, Li Yuan, Guozheng Liang and Aijuan Gu. Tough and thermally resistant cyanate ester resin with significantly reduced curing temperature and low dielectric loss based on developing an efficient graphene oxide/Mn ion metal-organic framework hybrid. RSC Adv[J]. 2016, 6(4): 3290-3300)。但是,氧化石墨烯/锰金属有机骨架杂化体热稳定性不高,初始热分解温度为100℃;而锰希夫碱-氧化石墨烯复合物利用的是氧化石墨烯表面的基团接枝乙二醇和水杨醛后,再与过渡金属配位,因此该化学接枝工艺的合成步骤繁琐。

[0006] 综上所述,合成一种多功能改性剂,即改性剂既能保持碳纳米管固有性能,又能使得聚合物稳定地带有可用于CE催化的过渡金属,使得两者的杂化物同时满足CE树脂的催化和增韧要求,具有重大意义和应用价值。

### 发明内容

[0007] 本发明针对现有技术中CE树脂存在的固化温度高及韧性差的问题,提供一种兼具增韧和催化功能的改性碳纳米管及其制备方法。

[0008] 为达到上述目的,本发明所采用的技术方案是提供一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备方法,包括如下步骤:

(1)按质量计,在惰性气体保护下,将1份乙烯基N杂环化合物滴加到1.2~1.6份2-氯乙胺盐酸盐中,在温度为70~80℃的条件下反应24~48h,得到离子液体盐酸盐A;

(2)按质量计,将1份离子液体盐酸盐A溶解于2~4份水中,得到离子液体盐酸盐A的水溶液,再加入0.2~0.3份氢氧化钠,在温度为20~25℃的条件下反应5~8h;反应结束后,经过甲醇提取,抽滤,洗涤,干燥,得到含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体;

(3)按质量计,将1份步骤(2)制备的含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体加入到2~4份无水甲醇中;

(4)按质量计,将0.3~0.5份过渡金属盐缓慢加入到1份溶有1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体的甲醇溶液中,在氮气保护、温度为60~70℃的条件下,冷凝回流12~24h;反应结束后,经过抽滤,洗涤,干燥,得到同时含有端氨基和过渡金属的离子液体B;

(5)按质量计,将1份步骤(4)制得的离子液体B加入到20~50份水中,得到离子液体B的水分散液;将1份碳纳米管加入到1~10份离子液体B的水分散液中,得到均匀分散的碳纳米管分散液C;在分散液C中加入偶氮二异丁腈的甲醇溶液,在温度为60~70℃的条件下回流反应22~24h;反应结束后,经抽滤,洗涤,干燥,得到一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

[0009] 本发明所述的乙烯基N杂环化合物为N-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶中的一种,或它们的任意组合。

[0010] 所述的过渡金属盐为氯化铁、氯化锰、氯化锌、氯化铜中的一种,或它们的任意组合。

[0011] 所述的偶氮二异丁腈与含端氨基和过渡金属离子液体的质量比为3:100。

[0012] 所述的碳纳米管为单壁碳纳米管、多壁碳纳米管中的一种,或它们的任意组合。

[0013] 本发明技术方案还包括按上述制备方法得到的一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

[0014] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

1、本发明制备的聚离子液体含有端氨基,不仅有利于杂化材料在树脂中的分散,增加了杂化材料与树脂基体的界面作用力,而且可以催化CE的固化;与此同时,也为杂化材料的改性与应用奠定了物质基础。

[0015] 2、本发明制备的杂化材料中的过渡金属盐是聚离子液体结构中阴离子本身的一部分,较配位作用而言,过渡金属盐的结合稳定且分布性好,进而当聚离子液体包覆碳纳米管时,过渡金属盐可以均匀地分布在碳纳米管表面,更有利于实现CE催化固化。与此同时,聚离子液体的阴离子带有过渡金属盐,避免使用壬基酚助催化剂,并解决了过渡金属盐在树脂基体中分散性差的问题。

[0016] 3、本发明制备的碳纳米管杂化材料具有突出的耐热性,适用于耐热树脂的改性。

[0017] 4、本发明采用二步法制备杂化材料。第一步是通过 $\pi$ - $\pi$ 作用将侧链含功能性基团、阴离子为过渡金属盐的离子液体吸附在碳纳米管表面,再进行第二步的原位聚合,生成聚离子液体。聚离子液体的聚合物长链具有缠绕的作用,提高了离子液体在碳纳米管表面的包覆率和包覆稳定性,有利于发挥杂化体的性能优势。

[0018] 5、本发明制备的杂化材料中,碳纳米管未经过表面化学处理,其优异性能得以保持。

[0019] 6、本发明制备的杂化材料在结构上保持了碳纳米管的纳米结构,同时表面基团确保了杂化材料在氰酸酯树脂中具有良好的分散性,有利于发挥增韧作用;此外,聚离子液体的聚合物特性也可以阻止和分散裂纹在树脂基体中的扩展。上述两方面的因素,均可达到增韧的目的。

[0020] 7、本发明提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备方法,充分发挥碳纳米管优良性能和聚离子液体的结构设计性,具有工艺简单、反应可控等特点。

## 附图说明

[0021] 图1 是本发明实施例1 制备的含端氨基的1-乙基N杂环-3-氯乙胺离子液体的核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )图。

[0022] 图2 是本发明实施例1 制备的含端氨基的1-乙基N杂环-3-氯乙胺离子液体的红外光谱图。

[0023] 图3 是本发明实施例1 制备的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的红外光谱图。

[0024] 图4 是本发明实施例1 制备的功能化聚离子液体包覆碳纳米管的X射线衍射(XRD)谱图。

[0025] 图5 是原始多壁碳纳米管和本实施例1提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的扫描电镜(SEM)照片。

[0026] 图6是原始多壁碳纳米管和本实施例1提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的能量色散X射线(EDX)谱图。

[0027] 图7是本发明比较例1提供的氰酸酯树脂预聚体和比较例2提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯树脂预聚体的差式扫描量热(DSC)曲线。

[0028] 图8 是本发明比较例1制备的氰酸酯树脂固化物和比较例2制备的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯树脂固化物的冲击强度柱状图。

### 具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例,对本发明技术方案做进一步描述。

#### [0030] 实施例1

本实施例提供一种聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备方法,具体步骤如下:

##### (1)含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体的制备

在氮气(N<sub>2</sub>)保护下,将9.4 g N-乙基咪唑滴加到11.3g 2-氯乙胺盐酸盐中,在温度70℃下回流反应24h。反应结束后,经乙醇反复洗涤三次,25℃下真空干燥4h,得到含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A。

[0031] 将10.5g含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A加入21mL水中溶解,得到含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液;将2.1g NaOH粉末缓慢加入到含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液中,在20℃下搅拌反应5h。然后冷冻干燥,除去溶剂水;用甲醇溶解,过滤,除去不溶盐;而后减压蒸馏,除去甲醇。最后,在40℃下真空干燥4h,得到含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体,其核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)和红外谱图分别参见附图1和2。

##### [0032] (2)含端氨基和过渡金属的离子液体的制备

将10g含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体溶于20mL甲醇中,然后缓慢加入3g 二氧化锰,在60℃下回流反应12h。反应结束后,冷却,过滤;滤液用甲醇/异丙醇溶液重结晶三次,收集后得含端氨基和过渡金属的离子液体B。

##### [0033] (3)聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备

将10g步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体B加入200mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入1g多壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的多壁碳纳米管分散液C;然后向多壁碳纳米管分散液C中加入20mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在60℃下回流反应22h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥48h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料,其中包覆在碳纳米管表面的聚离子液体的含量约为17.1wt%。所制备的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的红外谱图、X射线衍射(XRD)曲线、扫描电镜(SEM)照片、能量色散X射线(EDX)元素分析图分别见附图3、4、5、6。

[0034] 参见附图1,它是本实施例提供的含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体的核磁共振谱(<sup>1</sup>H-NMR)图,其中 9.24 ppm、7.89 ppm和7.72 ppm分别对应于咪唑环上的各氢的化学位移,7.20 ppm 处单峰对应于双键与咪唑环连接的氢的化学位移,5.88 ppm和5.50 ppm 处的双二重峰代表双键一侧的两个氢的化学位移,4.68 ppm 和3.60 ppm 分别对应于侧链与氨基相连的烷链上氢的化学位移。该图说明成功得到端氨基离子液体。

[0035] 参见附图2,它是本实施例提供的含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体的红外谱图。3400cm<sup>-1</sup>处双峰是伯胺的特征吸收峰,2971 cm<sup>-1</sup>、2876 cm<sup>-1</sup>、2938cm<sup>-1</sup>的特征吸收峰是来自咪唑环侧链上的-CH<sub>3</sub>与-CH<sub>2</sub>-的伸缩振动。1658cm<sup>-1</sup>和1610cm<sup>-1</sup>分别对应于咪唑环上的C=N和C=C的伸缩振动,1182 cm<sup>-1</sup>为C-N伸缩振动。该图说明成功得到端氨基离子液体。

[0036] 参见附图3,它是原始多壁碳纳米管、本实施例提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂

化材料以及聚离子液体的红外谱图。由图可知,未改性碳纳米管表面无基团,表面呈惰性;在经聚离子液体修饰碳纳米管后的谱图中出现了聚离子液体的特征出峰,1656 $\text{cm}^{-1}$ 和1550 $\text{cm}^{-1}$ 分别对应于咪唑环上的C=N伸缩振动和N-H的面内弯曲振动,1160 $\text{cm}^{-1}$ 为C-N伸缩振动,与聚离子液体谱图相一致。这表明成功得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

[0037] 参见附图4,它是原始多壁碳纳米管和本实施例提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的X射线衍射(XRD)谱图。原始碳纳米管的谱图只在24.9°和43.3°处出现了衍射峰。这些峰也出现在本实施例制备的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的谱图中,除此之外,还出现了聚离子液体的特征衍射峰(28.6°、32.2°和35.9°)。这表明聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料并没有破坏碳纳米管的规整结构。

[0038] 参见附图5,它是原始多壁碳纳米管(A图)和本实施例提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料(B图)的扫描电镜(SEM)照片。与原始碳纳米管相比,聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料具有更大的直径。

[0039] 参见附图6,它是原始多壁碳纳米管(A图)和本实施例提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料(B图)的能量色散X射线(EDX)元素分析图。可以看出,聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料表面的过渡金属锰含量明显高于原始碳纳米管表面。

[0040] 以上结果表明,已经成功地将侧链含端氨基和阴离子为过渡金属的聚离子液体包覆在碳纳米管表面,制得了聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

[0041] 制备比较例1,步骤如下:

(1) 氰酸酯树脂预聚体的制备

将50g 2,2'-双(4-氰氧苯基)丙烷(又称双酚A型氰酸酯)在90℃下搅拌并超声分散20min;然后在140℃下搅拌30min,得到氰酸酯树脂预聚体。其差式扫描量热(DSC)曲线见附图7。

[0042] (2) 氰酸酯固化树脂的制备

将上述氰酸酯预聚体浇入到模具中,真空脱泡30min,按照140℃/2h+160℃/2h+180℃/2h+200℃/2h和220℃/4h工艺进行固化和后处理,即得到氰酸酯树脂固化物。其冲击强度柱状图参见附图8。

[0043] 制备比较例2,步骤如下:

(1) 聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯树脂预聚体的制备

将实施例1制备的0.25g碳纳米管/聚离子液体杂化物和49.75g双酚A型氰酸酯加入到烧杯中,在90℃下搅拌并超声30min;然后在140℃下预聚搅拌10min,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯树脂预聚体,其中聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的含量为0.5wt%。该改性氰酸酯预聚体的差式扫描量热(DSC)曲线参见附图7。

[0044] (2) 聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯树脂固化树脂的制备

将上述聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯树脂预聚体浇入到模具中,真空脱泡30min,按照140℃/2h+160℃/2h+180℃/2h+200℃/2h和220℃/4h工艺进行固化和后处理,即得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯树脂固化树脂。其冲击强度柱状图参见附图8。

[0045] 参见附图7,它是本发明比较例1提供的氰酸酯树脂预聚体和比较例2提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯树脂预聚体的差式扫描量热(DSC)曲线。可以看到,

与比较例1相比,比较例2制备的预聚体的反应放热峰明显降低,其反应放热峰温度约为283℃,相比于比较例1的氰酸酯预聚体的温度降低了约41℃,表明聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料对氰酸酯的固化反应具有显著的催化作用。

[0046] 参见附图8,它是本发明比较例1所制备的氰酸酯固化树脂和比较例2所制备的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯固化树脂的冲击强度柱状图。从中可以明显看出,比较例2中所制备的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料/氰酸酯固化树脂的冲击强度是比较例1制备的氰酸酯固化树脂冲击强度的1.9倍。而一般采用0.5wt%碳纳米管改性氰酸酯树脂的冲击强度是未改性氰酸酯树脂的1.1-1.5倍(参见文献:①Zhiyong Zhang, Li Yuan, Guozheng Liang, Aijuan Gu, Zhixiang Qiang, Chengwu Yang and Xiangxiu Chen. Unique hybridized carbon nanotubes and their high performance flame retarding composites with high smoke suppression, good toughness and low curing temperature. *J. Mater. Chem. A*[J], 2014, 2, 4975.②Jingwen Li, Zhixiong Wu, Chuanjun Huang, Huiming Liu, Rongjin Huang, Laifeng Li. Mechanical properties of cyanate ester/epoxy nanocomposites modified with plasma functionalized MWCNTs. *Composites Science and Technology*[J], 2014, 90, 166-173. ③Fang Ren, Guangming Zhu, Guanglei Wu, Kun Wang, Xiaoping Cui. Effects of surfactant treatment on mechanical and microwave absorbing properties of graphenenanosheets/multiwalled carbon nanotubes/cyanate ester composites. *Polymer Composites*[J], 2016, DOI: 10.1002/pc.23908. ④Xi Shen, Jingjing Jia, Chaozhong Chen, Yan Li, Jang-Kyo Kim. Enhancement of mechanical properties of natural fiber composites via carbon nanotube addition. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(8): 3225-3233)。因此,本发明提供的聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料是氰酸酯树脂的优良增韧剂。这是因为聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料具有的独特结构,使之存在多重增韧的因素。一方面,聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料在树脂中具有有良好的分散性,有更大的机率阻止裂纹的扩展,从而达到增韧效果。另一方面,聚离子液体的柔性连也可以阻止和分散裂纹在树脂基体中的扩展。

#### [0047] 实施例2

将5g实施例1步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体加入100mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入2g单壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的单壁碳纳米管C;然后向单壁碳纳米管分散液C中加入10mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在60℃下回流反应24h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥48h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

#### [0048] 实施例3

将2g实施例1步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体加入100mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入1g多壁碳纳米管和1g单壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的碳纳米管分散液C;然后向该碳纳米管分散液C中加入4mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在70℃下回流反应24h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥48h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

#### [0049] 实施例4



将20g实施例1步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体加入400mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入1.5g单壁碳纳米管和0.5g多壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的碳纳米管分散液C;然后向该碳纳米管分散液C中加入40mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在65℃下回流反应16h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥48h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

#### [0050] 实施例5

##### (1)含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体的制备

在 N<sub>2</sub>保护下,将10g N-乙基咪唑滴加到16g 2-氯乙胺盐酸盐中,在温度80℃下回流反应48h;反应结束后,经乙醇反复洗涤三次,60℃真空干燥16h,得到含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A。

[0051] 将10.5g制得的含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A加入42mL水中溶解,得含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液;将3.15g NaOH粉末缓慢加入到含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液中,在25℃下搅拌反应8h。然后冷冻干燥,除去溶剂水;用甲醇溶解,过滤,除去不溶盐;而后减压蒸馏除去甲醇。最后,在60℃下真空干燥12h,得到含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体。

##### [0052] (2)端氨基和过渡金属离子液体的制备

将10g含端氨基的1-乙基咪唑-3-氯乙胺离子液体溶于40mL甲醇中,然后缓慢加入5g二氯化铁。在70℃下回流反应24h。反应结束后,冷却,过滤。滤液用甲醇/异丙醇溶液重结晶三次。收集后得含端氨基和过渡金属离子液体B。

##### [0053] (3)聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备

将10g步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体B加入500mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入5g单壁碳纳米管和5g多壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的碳纳米管分散液C;然后向该碳纳米管分散液C中加入20mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在温度为70℃下回流反应24h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥48h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

#### [0054] 实施例6

##### (1)含端氨基的2-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体的制备

在 N<sub>2</sub>保护下,将10.5g 2-乙基吡啶滴加到14.8g 2-氯乙胺盐酸盐中,在温度77℃下回流反应36h;反应结束后,经乙醇反复洗涤三次,40℃真空干燥12h,得到含端氨基的2-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A。

[0055] 将11g制得的含端氨基的2-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A加入30mL水中溶解,得含端氨基的2-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液;将3g NaOH粉末缓慢加入到含端氨基的2-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液中,在23℃下搅拌反应5h。然后冷冻干燥,除去溶剂水;用甲醇溶解,过滤,除去不溶盐;而后减压蒸馏除去甲醇。最后,在60℃下真空干燥24h,得到含端氨基的2-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体。

##### [0056] (2)端氨基和过渡金属离子液体的制备

将5g含端氨基的2-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体溶于15mL甲醇中,然后缓慢加入2g二氯化锌。在67℃下回流反应24h。反应结束后,冷却,过滤。滤液用甲醇/乙醇溶液重结晶三

次。收集后得含端氨基和过渡金属离子液体B。

#### [0057] (3)聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备

将5g步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体B加入200mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入1g多壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的多壁碳纳米管分散液C;然后向该多壁碳纳米管分散液C中加入10mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在64℃下回流反应22h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥60h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

#### [0058] 实施例7

##### (1)含端氨基的4-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体的制备

在 N<sub>2</sub>保护下,将11g 4-乙基吡啶滴加到15.4g 2-氯乙胺盐酸盐中,在温度76℃下回流反应36h;反应结束后,经乙醇反复洗涤三次,40℃真空干燥12h,得到含端氨基的4-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A。

[0059] 将11g制得的含端氨基的4-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A加入40mL水中溶解,得含端氨基的4-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液;将2.5g NaOH粉末缓慢加入到含端氨基的4-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液中,在22℃下搅拌反应7h。然后冷冻干燥,除去溶剂水;用甲醇溶解,过滤,除去不溶盐;而后减压蒸馏除去甲醇。最后,在60℃下真空干燥24h,得到含端氨基的4-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体。

##### [0060] (2)端氨基和过渡金属离子液体的制备

将10g含端氨基的4-乙基吡啶-3-氯乙胺离子液体溶于30mL甲醇中,然后缓慢加入4g 二氯化铜。在69℃下回流反应24h。反应结束后,冷却,过滤。滤液用甲醇/乙醇溶液重结晶三次。收集后得含端氨基和过渡金属离子液体B。

##### [0061] (3)聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备

将5g步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体B加入100mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入2g单壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的单壁碳纳米管分散液C;然后向该单壁碳纳米管分散液C中加入10mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在65℃下回流反应24h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥60h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

#### [0062] 实施例8

##### (1)含端氨基的1-乙基N杂环-3-氯乙胺离子液体的制备

在 N<sub>2</sub>保护下,将5.8g 2-乙基吡啶和6.2g 4-乙基吡啶滴加到15.5g 2-氯乙胺盐酸盐中,在温度78℃下回流反应24h;反应结束后,经乙醇反复洗涤三次,50℃真空干燥12h,得到含端氨基的1-乙基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A。

[0063] 将10.5g制得的含端氨基的1-乙基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A加入25mL水中溶解,得含端氨基的1-乙基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液;将2.8g NaOH粉末缓慢加入到含端氨基的1-乙基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液中,在24℃下搅拌反应6h。然后冷冻干燥,除去溶剂水;用甲醇溶解,过滤,除去不溶盐;而后减压蒸馏除去甲醇。最后,在65℃下真空干燥30h,得到含端氨基的1-乙基N杂环-3-氯乙胺离子液体。

##### [0064] (2)端氨基和过渡金属离子液体的制备

将10g含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体溶于20mL甲醇中,然后缓慢加入1.4g氯化铜和2g氯化锰。在70℃下回流反应20h。反应结束后,冷却,过滤。滤液用甲醇/乙醇溶液重结晶三次。收集后得含端氨基和过渡金属离子液体B。

#### [0065] (3)聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备

将10g步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体B加入500mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入0.5g单壁碳纳米管和1.5g多壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的碳纳米管分散液C;然后向该碳纳米管分散液C中加入20mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在68℃下回流反应24h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥72h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

#### [0066] 实施例9

##### (1)含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体的制备

在N<sub>2</sub>保护下,将4.7g N-乙烯基咪唑和5.4g 2-乙烯基吡啶滴加到13.5g 2-氯乙胺盐酸盐中,在温度75℃下回流反应48h;反应结束后,经乙醇反复洗涤三次,40℃真空干燥8h,得到含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A。

[0067] 将5g 制得的含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A加入20mL水中溶解,得含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液;将1g NaOH粉末缓慢加入到含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液中,在20℃下搅拌反应4h。然后冷冻干燥,除去溶剂水;用甲醇溶解,过滤,除去不溶盐;而后减压蒸馏除去甲醇。最后,在40℃下真空干燥8h,得到含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体。

##### [0068] (2)端氨基和过渡金属离子液体的制备

将10g含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体溶于20mL甲醇中,然后缓慢加入2.5g氯化锌和2g氯化锰。在67℃下回流反应20h。反应结束后,冷却,过滤。滤液用甲醇/乙醇溶液重结晶三次。收集后得含端氨基和过渡金属离子液体B。

#### [0069] (3)聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备

将5g步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体B加入100mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入2g单壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的单壁碳纳米管分散液C;然后向该单壁碳纳米管分散液C中加入10mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在64℃下回流反应22h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥48h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

#### [0070] 实施例10

##### (1)含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体的制备

在N<sub>2</sub>保护下,将3g N-乙烯基咪唑、3.25g 2-乙烯基吡啶和3.1g 4-乙烯基吡啶滴加到14g 2-氯乙胺盐酸盐中,在温度75℃下回流反应48h;反应结束后,经乙醇反复洗涤三次,50℃真空干燥12h,得到含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A。

[0071] 将5g制得的含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A加入20mL水中溶解,得含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液;将1g NaOH粉末缓慢加入到含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体盐酸盐A的水溶液中,在23℃下搅拌反应8h。然后冷冻干燥,除去溶剂水;用甲醇溶解,过滤,除去不溶盐;而后减压蒸馏除

去甲醇。最后,在60℃下真空干燥12h,得到含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体。

[0072] (2)端氨基和过渡金属离子液体的制备

将10g含端氨基的1-乙烯基N杂环-3-氯乙胺离子液体溶于30mL甲醇中,然后缓慢加入1.5g氯化锌、1g氯化锰和2g氯化铜。在66℃下回流反应24h。反应结束后,冷却,过滤。滤液用甲醇/乙醇溶液重结晶三次。收集后得含端氨基和过渡金属离子液体B。

[0073] (3)聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料的制备

将1g步骤(2)制得的含端氨基和过渡金属的离子液体B加入50mL去离子水中,充分溶解,得到澄清透明溶液。向该透明溶液中加入0.5g单壁碳纳米管和0.5g多壁碳纳米管,超声分散30min,得到均匀分散的碳纳米管分散液C;然后向该碳纳米管分散液C中加入2mL偶氮二异丁腈的甲醇溶液(15mg/mL),在65℃下回流反应24h。反应结束后,抽滤,采用去离子水洗涤,冷冻干燥48h,得到聚离子液体修饰碳纳米管杂化材料。

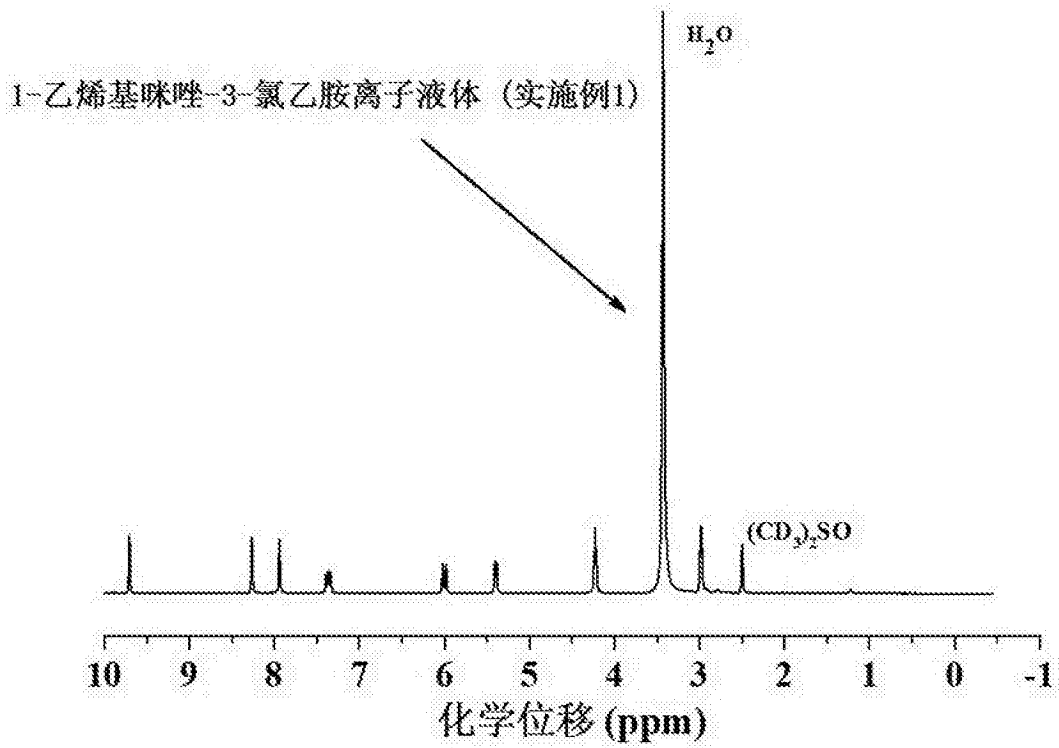


图1

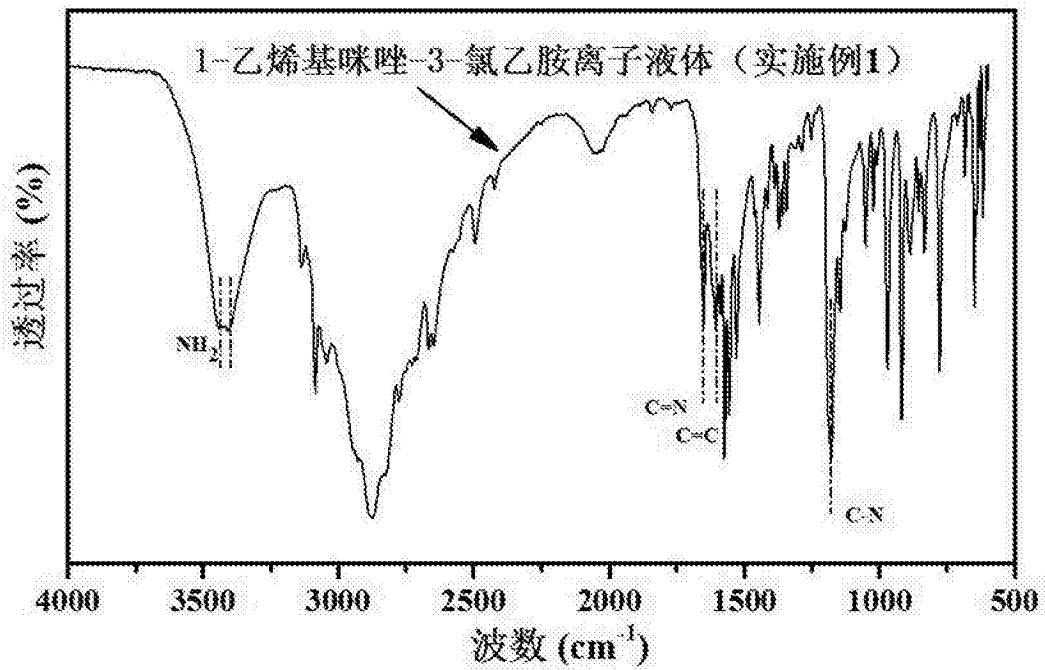


图2

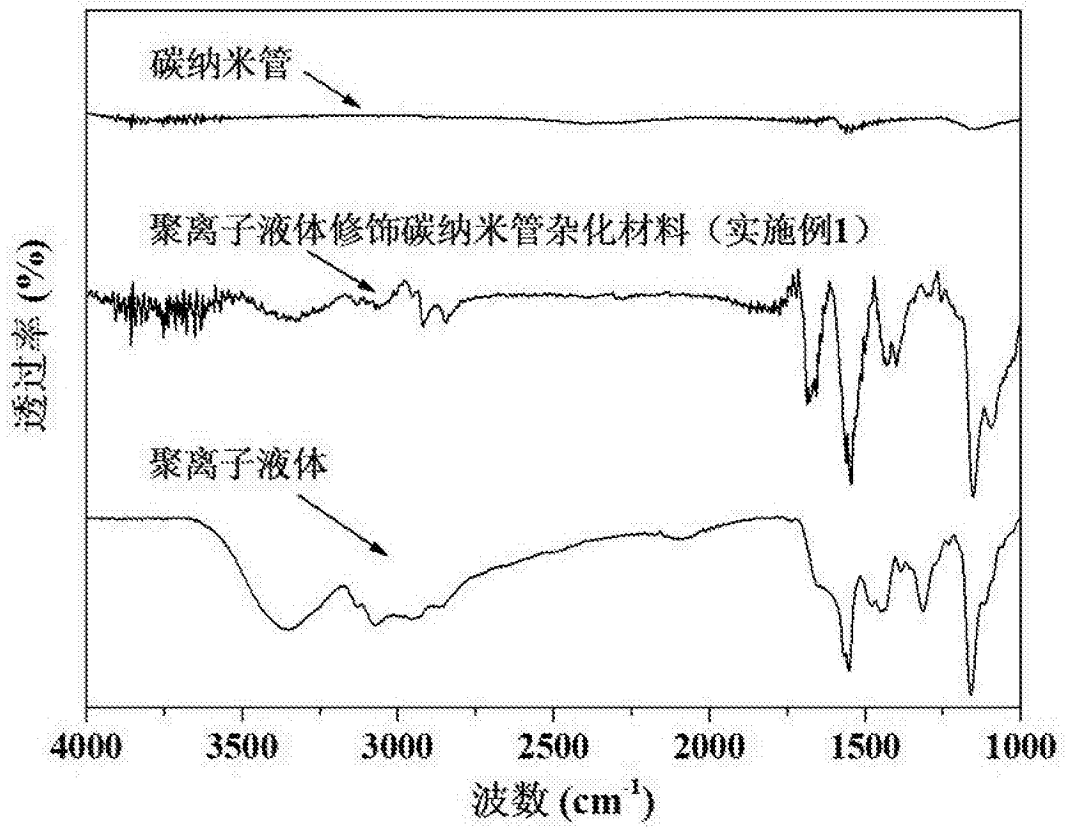


图3

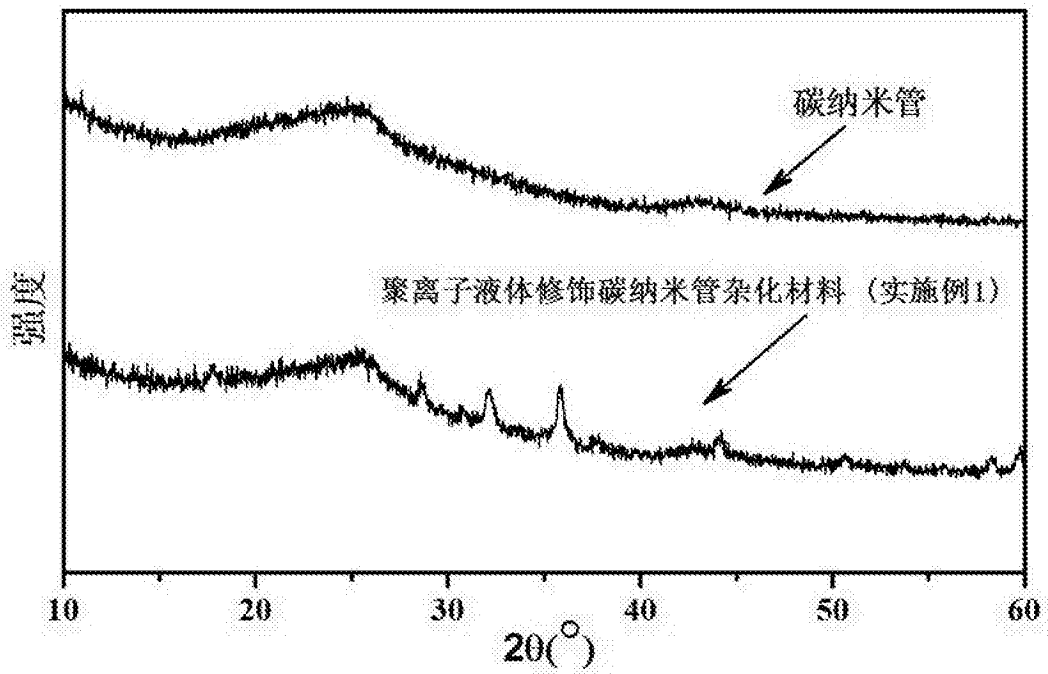


图4

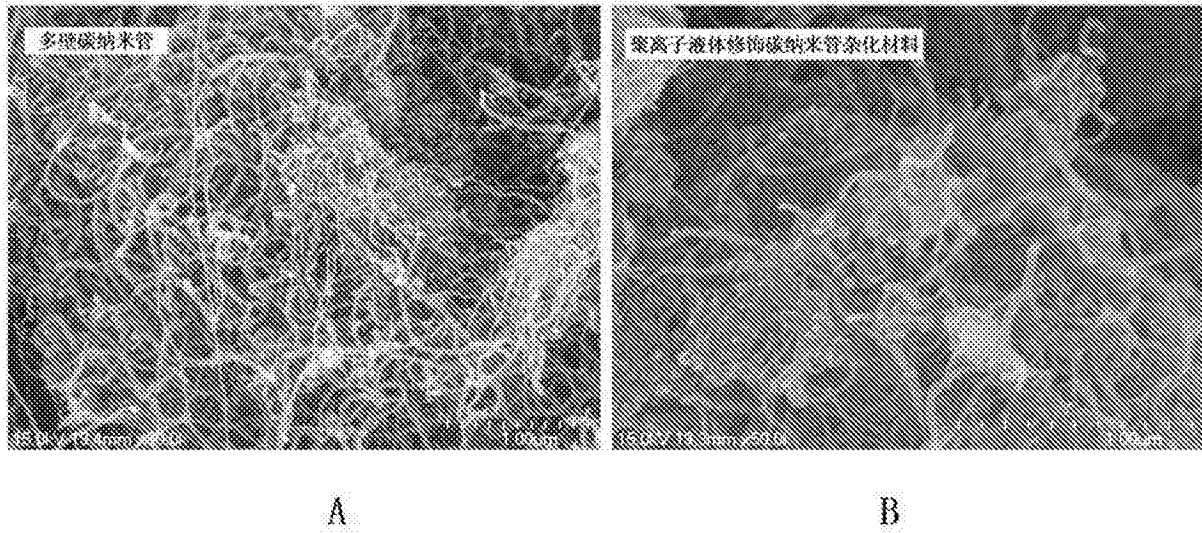


图5

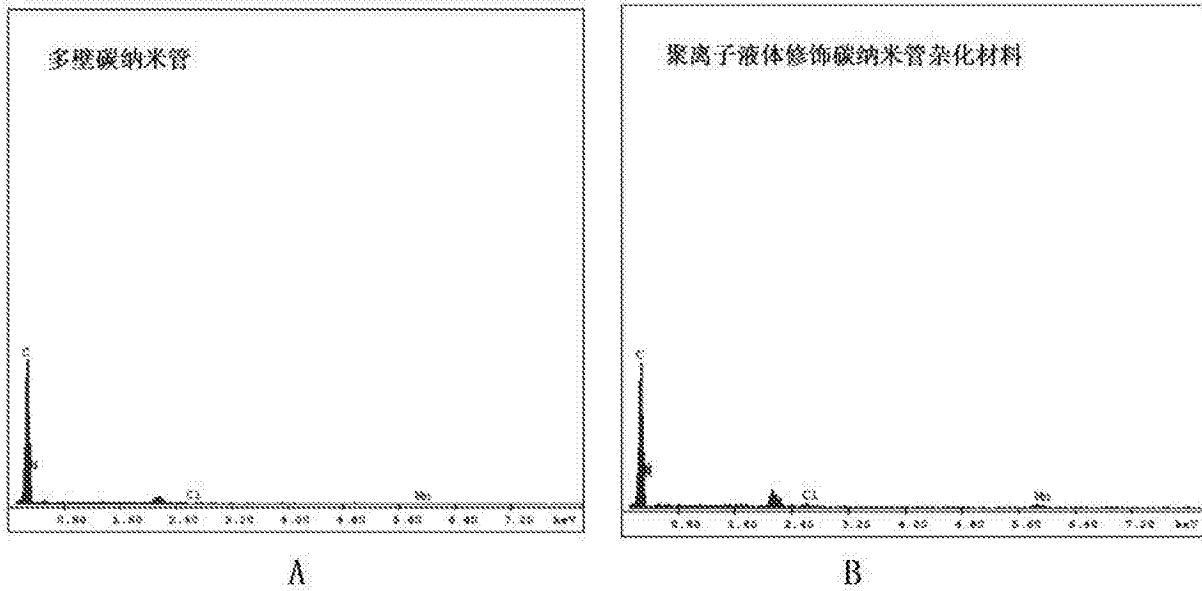


图6

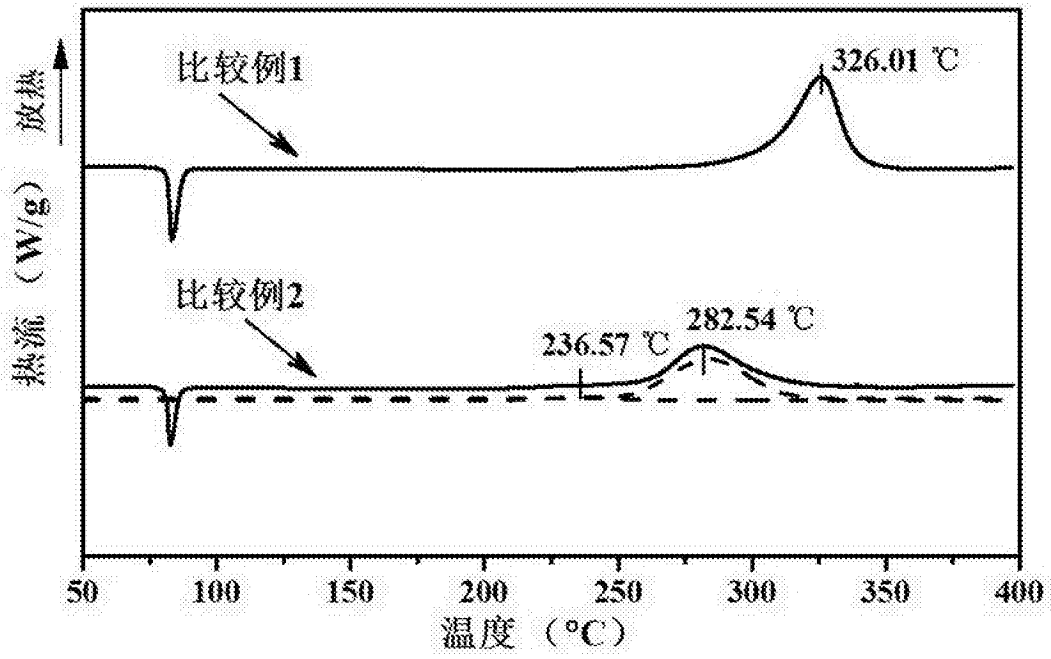


图7

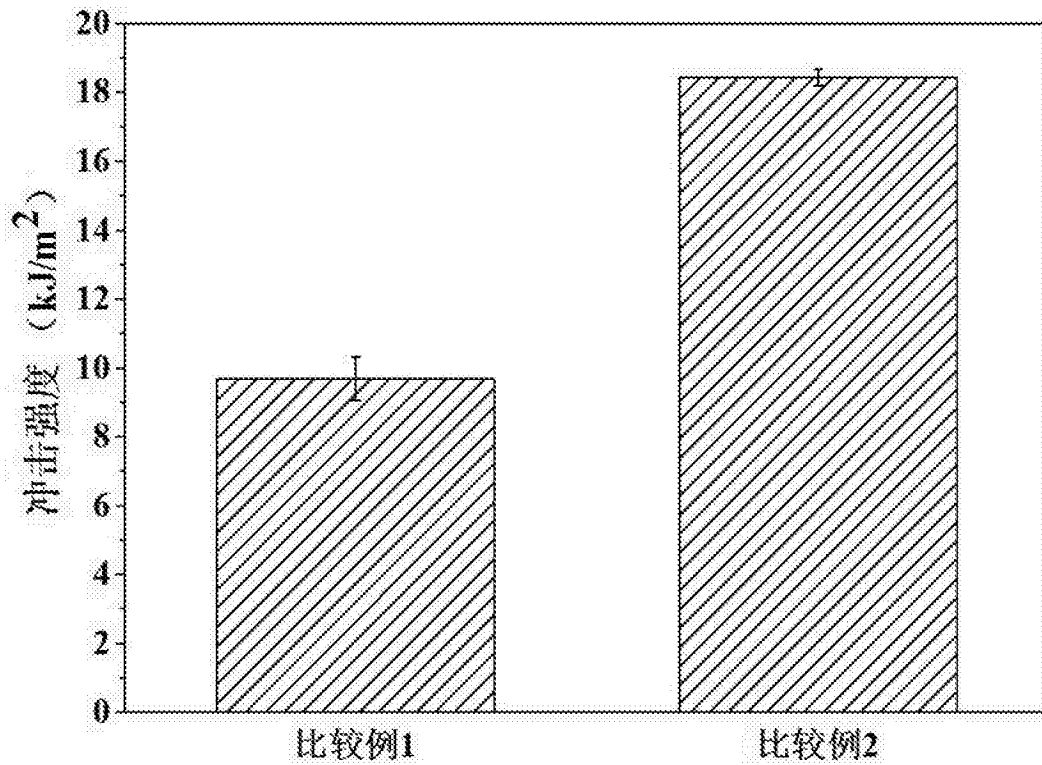


图8