



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105153564 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510689007. 3

(22) 申请日 2015. 10. 21

(71) 申请人 山东科技大学

地址 266590 山东省青岛市黄岛区前湾港路
579 号

(72) 发明人 韩永芹 崔洪芝 李廷希 高萧萧
王天琪 展晓元 张强

(74) 专利代理机构 北京市商泰律师事务所
11255

代理人 毛燕生

(51) Int. Cl.

C08L 25/06(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

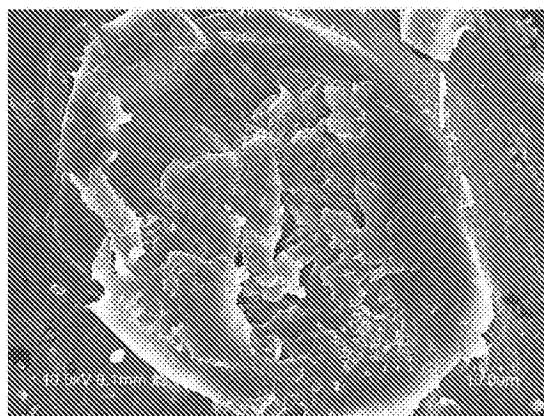
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料,其制备方法包括(1)将氧化石墨烯与钼酸铵混合,所述氧化石墨烯与钼酸铵的质量比为1:8-8:1;(2)将步骤(1)所得到的混合物球磨为氧化石墨烯-钼酸铵复合物;(3)将步骤(2)所得到的复合物加热至100-1050℃,在氮气保护下保温、降温,得到石墨烯-氧化钼纳米复合物;(4)将步骤(3)制备的石墨烯-氧化钼纳米复合物与聚苯乙烯树脂放入转矩流变仪中密炼,所述石墨烯-氧化钼纳米复合物的质量%为0.5-10,所述聚苯乙烯树脂的质量%为90-99.5;(5)将步骤(4)得到的材料挤出造粒,得到石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料。本申请的复合材料中石墨烯起到良好的屏障作用,氧化钼起到协效阻燃抑烟作用,少量添加即可获得良好的阻燃及力学性能。



1. 一种石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料,其特征在于,所述复合材料的生产方法包括以下步骤:

(1) 将氧化石墨烯与钼酸铵混合,所述氧化石墨烯与钼酸铵的质量比为 1:8-8:1;

(2) 将步骤(1)所得到的混合物球磨为氧化石墨烯-钼酸铵复合物;

(3) 将步骤(2)所得到的复合物加热至 100-1050℃,在氮气保护下保温、降温,得到石墨烯-氧化钼纳米复合物;

(4) 将步骤(3)制备的石墨烯-氧化钼纳米复合物与聚苯乙烯树脂放入转矩流变仪中密炼,所述石墨烯-氧化钼纳米复合物的质量%为 0.5-10,所述聚苯乙烯树脂的质量%为 90-99.5;

(5) 将步骤(4)得到的材料挤出造粒,得到石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料,其特征在于,步骤(1)所述的氧化石墨烯是利用 Hummers 方法制备并经冻干成粉末状的氧化石墨烯;所述混合是在高速混合机中进行;所述钼酸铵是二钼酸铵,四钼酸铵、七钼酸铵、八钼酸铵中的一种。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料,其特征在于,步骤(2)中所述的复合物在球磨机中球磨得到,球磨机的转速为 100-200rpm。

4. 根据权利要求1所述的石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料,其特征在于,步骤(3)中所述的加热在管式炉中进行,升温速率为 1-10℃/min,保温时间为 30s-5h,然后降至室温。

5. 根据权利要求1所述的石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料,其特征在于,步骤(4)中转矩流变仪的转速为 40rpm,温度为 180℃。

6. 根据权利要求1所述的石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料,其特征在于,步骤(5)中所述造粒采用双螺杆挤出机,从加料口至机头出料口分为六段,控制各段温度为 180-210℃。

一种石墨烯 - 氧化钼纳米阻燃复合材料

技术领域

[0001] 本申请属于聚合物阻燃技术领域,具体涉及无卤阻燃聚合物纳米复合材料,尤其是一种石墨烯 - 氧化钼纳米阻燃复合材料。

背景技术

[0002] 随着高分子材料工业的发展和应用领域的不断扩展,阻燃聚合物材料在建材、汽车、电子电器、航天航空、日用家具、室内装饰等诸多领域均表现出广阔的市场前景。阻燃剂中最常用的卤系阻燃剂在燃烧时会产生大量有毒、有腐蚀性的烟雾,对环境、模具有污染、腐蚀作用。近年来,有关无卤阻燃剂的开发和应用研究已成为全球阻燃剂行业的研究热点。

[0003] 石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的片状晶体,其厚度仅为一个碳原子层的厚度(约 0.34nm),具有超高的比表面积和优异的耐热性、力学强度。研究表明,石墨烯的加入不仅可以提高聚合物的耐热性,还能够改善其阻燃性能。

[0004] 近年来,石墨烯作为一种新型的无卤阻燃剂引起了研究者的极大兴趣,Bao 等 [Bao CL, Guo YQ, Yuan BH, Hu Y, Song L. Functionalized graphene oxide for fire safety applications of polymers: a combination of condensed phase flame retardant strategies. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(43):23057-23063] 将 GO 利用成炭催化剂及特定反应化合物进行功能化并将其用于聚合物的阻燃,所制备的复合材料表现出良好的阻燃效果。Wang 等 [Wang X, Song L, Yang HY, Xing WY, Kandola B, Hu Y. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide with POSS for reducing fire hazards in epoxy composites. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(41):22037-22043.] 将八氨苯基笼型倍半硅氧烷 (POSS) 接枝于 GO 的表面对其进行功能化,在赋予 GO 疏水性的同时起到还原 GO 的作用。2wt% 的加入量即可使环氧树脂的热降解温度提高 43℃,复合材料的阻燃性能与纯环氧树脂相比有显著改善。Huang 等 [Huang GB, Chen SQ, Tang SW, Gao JR. A novel intumescent flame retardant-functionalized graphene: nanocomposite synthesis, characterization, and flammability properties. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, 135(2-3):938-947.] 将磷系阻燃剂 PPSPB 接枝于 GO 的表面,制备得到的 GO-PPSPB 可在乙烯 - 醋酸乙烯酯 (EVA) 基体中实现良好分散并形成脱层纳米复合材料,复合材料的阻燃性能得以有效提高。然而单纯的石墨烯在聚合物基体中的分散程度难以保证其阻燃改性效果。另一方面,聚合物燃烧时会产生大量带毒性气体的黑烟。据报道,火灾所导致的伤亡主要由于其产生的有毒气体导致的,因此阻燃剂的抑烟性能也显得尤为重要。另据报道,一种已知的三氧化钼 - 氧化石墨烯,其利用三氧化钼表面的氨基与氧化石墨烯表面的醛基反应来制备,得到的复合材料水溶液主要应用于光热治疗、荧光标记、生物探针等方面。

发明内容

[0005] 针对上述存在的问题,本申请的目的是通过热还原的方式引入层状的 MoO_3 协效阻

燃热还原氧化石墨烯来提高材料的阻燃及抑烟性能,三氧化钼因其氧化态和配位数易于改变,其作为阻燃及抑烟剂,可通过路易斯酸或还原耦合机理促进炭层的生成和减少烟量。

[0006] 为了实现上述的发明目的,本申请采用的技术方案如下:

[0007] 一种石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料,其生产方法包括以下步骤:

[0008] (1) 将氧化石墨烯与钼酸铵混合,所述氧化石墨烯与钼酸铵的质量比为 1:8-8:1;

[0009] 所述的氧化石墨烯是利用 Hummers 方法制备并经冻干成粉末状的氧化石墨烯;所述混合是在高速混合机中进行;所述钼酸铵是二钼酸铵,四钼酸铵、七钼酸铵、八钼酸铵中的一种。

[0010] (2) 将步骤(1)所得到的混合物球磨为氧化石墨烯-钼酸铵复合物;所述的复合物在球磨机中球磨得到,球磨机的转速为 100-200rpm;

[0011] (3) 将步骤(2)所得到的复合物加热至 100-1050℃,在氮气保护下保温、降温,得到石墨烯-氧化钼纳米复合物;

[0012] 所述的加热在管式炉中进行,升温速率为 1-10℃/min,保温时间为 30s-5h,然后降至室温。

[0013] (4) 将步骤(3)制备的石墨烯-氧化钼纳米复合物与聚苯乙烯树脂放入转矩流变仪中密炼,所述石墨烯-氧化钼纳米复合物的质量%为 0.5-10,聚苯乙烯树脂的质量%为 90-99.5;所述转矩流变仪的转速为 40rpm,温度为 180℃。

[0014] (5) 将步骤(4)得到的材料挤出造粒,得到石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料。所述造粒采用双螺杆挤出机,从加料口至机头出料口分为六段,控制各段温度为 180-210℃。

[0015] 本申请采用层状 MoO₃协同二维石墨烯纳米片阻燃制备阻燃纳米复合材料,与现有技术相比,本申请制备的阻燃纳米复合材料具有绿色环保,阻燃及抑烟效果显著,易于添加,添加量小,对树脂的力学性能影响小等优点。

[0016] 本申请的积极效果如下:

[0017] 1、将层状的 MoO₃协同一维石墨烯纳米片阻燃 PS,采用热还原的方法将 GO 还原为石墨烯纳米片的同时,钼酸铵分解生成 MoO₃,起到协同阻燃的作用。

[0018] 2、少量的层状 MoO₃的加入即可起到显著的协同阻燃抑烟效果,可有效改善石墨烯纳米片的团聚,制备的 PS 纳米复合材料具有优异的阻燃及抑烟性能,具有广泛的应用前景。

[0019] 3、本申请采取的无卤复配体系更加环保,且对复合材料的力学性能影响小,设备简单、操作容易,容易扩大规模生产。

附图说明

[0020] 图 1 为本申请实施例 1 制备的氧化石墨烯照片(左图),及石墨烯-氧化钼的 SEM 照片(右图)。

[0021] 图 2 为本申请实施例 1 所制备的纳米阻燃复合材料断面的 SEM 照片。

[0022] 图 3 为本申请实施例 1 制备的纳米阻燃复合材料燃烧后的照片。

具体实施方式

[0023] 以下通过具体的实施例对本申请的上述内容作进一步详细说明。但不应将此理解

为本申请的内容仅限于下述实施例。

[0024] 实施例 1

[0025] 一种石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料的制备,包括以下步骤:

[0026] (1) 将 2g 利用 Hummers 方法制备的氧化石墨烯(制备方法参见 Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphite oxide. J Am Chem Soc, 1958, 80:1339) 冻干成粉末状,将其与 16g 二钼酸铵利用高速混合机混合均匀;

[0027] (2) 将上述混合物利用球磨机球磨为氧化石墨烯-钼酸铵复合物,球磨机的转速为 100rpm;

[0028] (3) 将上述复合物置于管式炉中,以 10°C/min 的升温速率至 800°C,在氮气保护下保温 1min 后降至室温,得到石墨烯-氧化钼纳米复合物;

[0029] (4) 将步骤 (3) 制备的石墨烯-氧化钼纳米复合物与通用聚苯乙烯树脂 (PG383, 台湾奇美公司) 放入转矩流变仪中,以 40rpm 的转速密炼混合均匀,加入石墨烯-氧化钼纳米复合物的质量分数为 5 份,树脂的质量份数为 95 份;

[0030] (5) 将步骤 (4) 得到的材料利用双螺杆挤出机造粒,得到石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料。双螺杆挤出机从加料口至机头出料口分为六段,控制各段温度为 180-210°C。

[0031] 图 1 为实施例 1 制备的氧化石墨烯照片(左图),及石墨烯-氧化钼的 SEM 照片(右图)。

[0032] 采用 Nova Nano SEM450 高分辨率型扫描电镜(美国 FEI 公司)测试,样品在测试前镀铂金。由 SEM 图像可见,氧化石墨烯表现为褶皱状的片层结构,石墨烯-氧化钼则表现为薄片层状结构,石墨烯片层相互搭接成空间三维网络结构。

[0033] 图 2 为实施例 1 所制备的纳米阻燃复合材料断面的 SEM 照片。由图 2 可见,石墨烯-氧化钼在聚苯乙烯基体中分布均匀,未出现明显的团聚现象。

[0034] 图 3 为实施例 1 制备的纳米阻燃复合材料燃烧后的照片。

[0035] 左图为纯 PS,右图为加入石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料进行锥形量热测试后的数码照片。由图可见,加入石墨烯-氧化钼后,复合材料燃烧后的覆盖物明显增多,且残余物堆积紧密,说明石墨烯-氧化钼纳米阻燃加入后可有效提高 PS 的成炭量,这有利于 PS 的阻燃。

[0036] 实施例 2

[0037] 一种石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料的制备方法,其与实施例 1 不同之处在于,氧化石墨烯粉末的质量由 2g 变为 4g,16g 二钼酸铵变为 16g 七钼酸铵,球磨机的转速由 100rpm 变为 120rpm,升温速率由 10°C/min 变为 8°C/min,升温温度由 800°C 变为 500,保温时间由 1min 变为 10min,石墨烯-氧化钼纳米复合物的质量份数由 5 份变为 3 份,树脂的质量份数为 95 份变为 97 份。

[0038] 实施例 3

[0039] 一种石墨烯-氧化钼纳米阻燃复合材料的制备方法,其与实施例 1 不同之处在于,氧化石墨烯粉末的质量由 2g 变为 10g,16g 二钼酸铵变为 10g 四钼酸铵,球磨机的转速由 100rpm 变为 150rpm,升温速率由 10°C/min 变为 5°C/min,升温温度由 800°C 变为 400°C,保温时间由 1min 变为 30min,石墨烯-氧化钼纳米复合物的质量份数由 5 份变为 8 份,树脂的质量份数由 95 份变为 92 份。

[0040] 实施例 4

[0041] 一种石墨烯-氧化铝纳米阻燃复合材料的制备方法,其与实施例 1 不同之处在于,氧化石墨烯粉末的质量由 2g 变为 12g,16g 二钼酸铵变为 6g 七钼酸铵,球磨机的转速由 100rpm 变为 180rpm,升温速率由 10℃/min 变为 2℃/min,升温温度由 800℃变为 200℃,保温时间由 1min 变为 1h,石墨烯-氧化铝纳米复合物的质量份数由 5 份变为 1 份,树脂的质量份数由 95 份变为 99 份。

[0042] 实施例 5

[0043] 一种石墨烯-氧化铝纳米阻燃复合材料的制备方法,其与实施例 1 不同之处在于,氧化石墨烯粉末的质量由 2g 变为 15g,16g 二钼酸铵变为 3g 八钼酸铵,球磨机的转速由 100rpm 变为 200rpm,升温温度由 800℃变为 1050℃,保温时间由 1min 变为 30s,石墨烯-氧化铝纳米复合物的质量份数由 5 份变为 0.5 份,树脂的质量份数由 95 份变为 99.5 份。

[0044] 实施例 6

[0045] 一种石墨烯-氧化铝纳米阻燃复合材料的制备方法,其与实施例 1 不同的地方在于,氧化石墨烯粉末的质量由 2g 变为 16g,16g 二钼酸铵变为 2g 八钼酸铵,球磨机的转速由 100rpm 变为 200rpm,升温速率由 10℃/min 变为 1℃/min,升温温度由 800℃变为 100℃,保温时间由 1min 变为 5h,石墨烯-氧化铝纳米复合物的质量份数由 5 份变为 10 份,树脂的质量份数为 95 份变为 90 份。

[0046] 实施例 1-6 所得复合材料的性能参数如下表所示:

[0047] 纯 PS 树脂及各实施例复合材料的力学性能、烟释放总量及氧指数

[0048]

材料	拉伸强度 (MPa)	悬臂梁缺口冲击强度 (KJ/m ²)	烟释放总量 (m ² /m ²)	氧指数
纯聚苯乙烯	18.5	1.2	4498.8	17.2
实施例 1	25.5	2.5	1875.7	27.5
实施例 2	23.5	2.2	2651.2	22.5
实施例 3	22.6	2.6	1625.3	28.4
实施例 4	20.6	1.5	3854.2	19.8
实施例 5	21.3	1.2	3968.6	19.5
实施例 6	24.5	2.3	1521.3	29.6

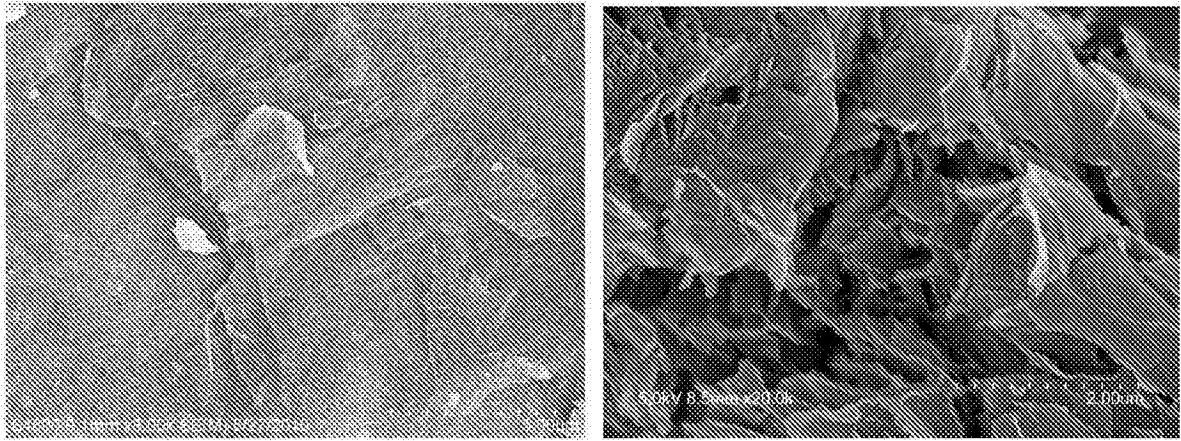


图 1

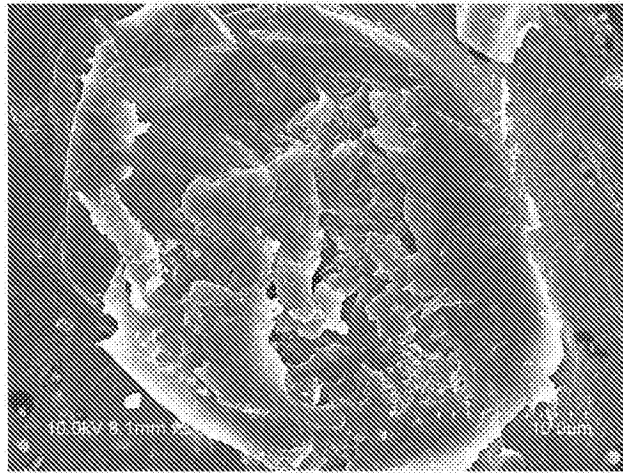


图 2

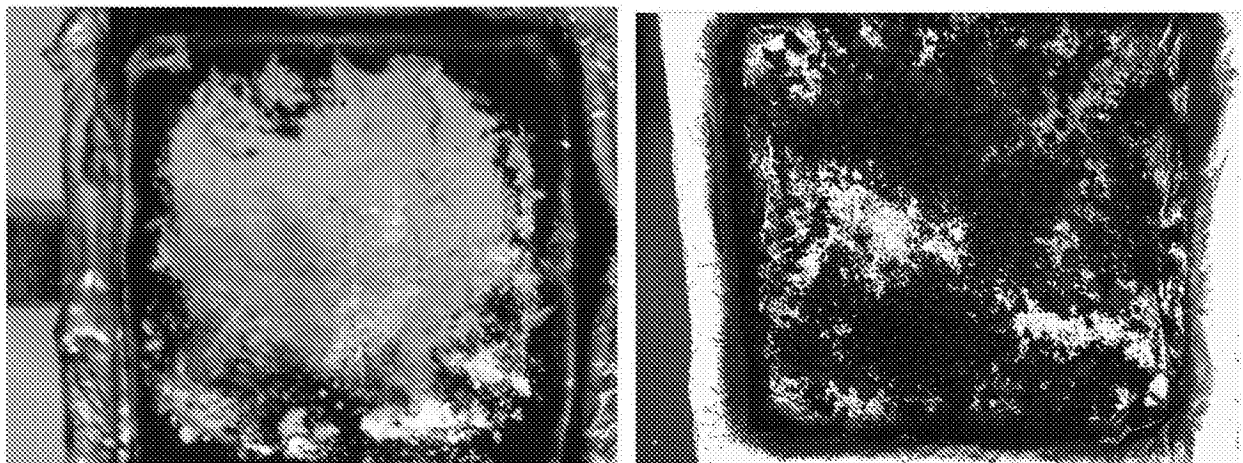


图 3