



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105601909 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201511019805. 1

(22) 申请日 2015. 12. 30

(71) 申请人 余姚中国塑料城塑料研究院有限公司

地址 315400 浙江省宁波市余姚市城区冶山路 471 号中国兵器大楼

(72) 发明人 李文春 张学锋 任业伟 邵军
高信康 孙东 余进娟

(74) 专利代理机构 余姚德盛专利代理事务所
(普通合伙) 33239

代理人 吴晓微

(51) Int. Cl.

C08G 69/16(2006. 01)

C08K 13/04(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

C08K 7/24(2006. 01)

C08K 7/06(2006. 01)

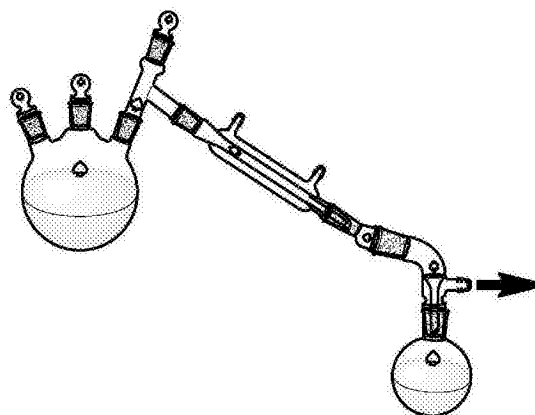
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法。本发明选用石墨烯、己内酰胺作为原料,以己内酰胺开环原位聚合为制备方法;在原料配方中添加导电填料,与石墨烯相互作用形成导电网络,在己内酰胺聚合后形成导电MC尼龙/石墨烯复合材料。本发明方法制备得到的复合材料具有石墨烯添加含量低、复合材料导电性能好的优点。



1. 一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,选用石墨烯、己内酰胺作为原料,以己内酰胺开环原位聚合为制备方法;在原料配方中添加导电填料,与石墨烯相互作用形成导电网络,在己内酰胺聚合后形成导电MC尼龙/石墨烯复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤一、石墨烯的预处理:石墨烯预先在乙醇溶剂中通过超声波预处理,形成石墨烯预分散体;

步骤二、己内酰胺的开环:加热己内酰胺和导电填料形成己内酰胺和导电填料的混合熔液,在所述己内酰胺和导电填料的混合熔液中加入所述步骤一预处理的石墨烯预分散体,开启高速搅拌器搅拌10~20min后,加热除去乙醇溶剂,控制温度在120~130℃;然后加入NaOH进行活化,控制活化时间在10~25min,活化温度在120~150℃,并抽真空除去反应产生的水,使反应向聚合方向进行;在活化完成后的预聚体中加入固化剂,使体系产生交联反应,交联反应后即制备得到所述MC尼龙/石墨烯复合材料。

3. 根据权利要求2所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤一中,石墨烯的预处理的具体方法是:首先将石墨烯与乙醇进行预混合,并用高速搅拌器搅拌10~20min;然后在超声波分散器中分散10~20min后得到石墨烯预分散体。

4. 根据权利要求2所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,其特征在于:所述步骤二中,所述固化剂为PAPI。

5. 根据权利要求2所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,所述导电填料为导电石墨、导电炭黑、导电碳纳米管和导电碳纤维中的一种或多种。

6. 根据权利要求1~5任意一项所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述原料包括以下重量份数的组分:

己内酰胺	1275~1453.5份;
石墨烯	7.5~76.5份;
导电炭黑	15~76.5份;
导电石墨	15~76.5份;
导电碳纳米管	1.5~15.3份;
NaOH	5~10份;
PAPI	10~20份。

7. 根据权利要求1~5任意一项所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述原料包括以下重量份数的组分:

己内酰胺	1453.5份;
石墨烯	15份;
导电炭黑	15份;
导电石墨	15份;
导电碳纳米管	1.5份;
NaOH	5.8份;
PAPI	12份。

8. 根据权利要求1~5任意一项所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述原料包括以下重量份数的组分:

己内酰胺 1438.5份;

石墨烯 7.5份;

导电炭黑 30份;

导电石墨 22.5份;

导电碳纳米管 1.5份;

NaOH 5.8份;

PAPI 12份。

9. 一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料, 其特征在于, 采用权利要求1~8任意一项所述方法制备得到。

一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯复合材料的技术领域,具体地,本发明涉及一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯的纳米结构十分独特,比表面积很大,且石墨烯的电学性能、导热性能和力学性能都十分优异。在聚合物中添加少量石墨烯就可以对聚合物基体性能产生显著的影响。利用石墨烯优异的导电性能能显著提高石墨烯/聚合物导电材料的电性能,可以作为特种功能高分子填料使用。但是石墨烯表面呈惰性状态,与其他介质的界面相容性较差。而且石墨烯层与层之间拥有较强的范德华力,与其他纳米材料一样,石墨烯相互间容易产生团聚。

[0003] 目前研究石墨烯在聚合物的分散方法主要采用共混挤出法,该方法的特点是简单快捷能快速批量化,但是石墨烯在聚合物树脂的分散过程主要在混合混料阶段和熔融共混阶段,在这两个过程中石墨烯的分散比较难以达到分子链级别的分散,在目前的研究中其提高石墨烯/聚合物材料的电性能十分有限。石墨烯改性聚合物复合材料电性能的提高主要由石墨烯在聚合物体系中分散情况决定。而相比于其他石墨烯/尼龙材料,MC尼龙/石墨烯材料是由己内酰胺单体开环聚合而成的,主要制备方法是原位聚合法。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料及其制备方法。本发明方法结合MC尼龙/石墨烯复合材料配方,MC尼龙/石墨烯复合材料以己内酰胺和石墨烯为基本原料,通过添加导电填料等添加剂提高复合材料本身的导电性能。本发明方法制备得到的复合材料具有石墨烯添加含量低、复合材料导电性能好的优点。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是:一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,材料制造过程中选用石墨烯、己内酰胺作为原料,以己内酰胺开环原位聚合为制备方法;在原料配方中添加导电填料,与石墨烯相互作用形成导电网络,在己内酰胺聚合后形成导电MC尼龙/石墨烯复合材料。

[0006] 进一步的,本发明所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一、石墨烯的预处理:石墨烯预先在乙醇溶剂中通过超声波预处理,形成石墨烯预分散体;

[0008] 步骤二、己内酰胺的开环:加热己内酰胺和导电填料形成己内酰胺和导电填料的混合熔液,在所述己内酰胺和导电填料的混合熔液中加入所述步骤一预处理的石墨烯预分散体,开启高速搅拌器搅拌10~20min后,加热除去乙醇溶剂,控制温度在120~130℃;然后加入NaOH进行活化,控制活化时间在10~25min,活化温度在120~150℃,并抽真空除去反应产生的水,使反应向聚合方向进行;在活化完成后的预聚体中加入固化剂,使体系产生交

联反应,交联反应后即制备得到所述MC尼龙/石墨烯复合材料。

[0009] 进一步的,所述步骤一中,石墨烯的预处理的具体方法是:首先将石墨烯与乙醇进行预混合,并用高速搅拌器搅拌10~20min;然后在超声波分散器中分散10~20min后得到石墨烯预分散体。

[0010] 进一步的,所述步骤二中,所述固化剂为PAPI。

[0011] 进一步的,所述步骤二中,所述导电填料为导电石墨、导电炭黑、导电碳纳米管和导电碳纤维中的一种或多种。

[0012] 进一步的,本发明所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,所述原料包括以下重量份数的组分:

己内酰胺 1000~1500 份;

[0013] 石墨烯 10~20 份;

导电炭黑 10~20 份;

导电石墨 10~20 份;

[0014] 导电碳纳米管 1.0~2.0 份;

NaOH 5~10 份;

PAPI 10~20 份。

[0015] 进一步的,本发明所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,所述原料包括以下重量份数的组分:

己内酰胺 1453.5 份;

石墨烯 15 份;

导电炭黑 15 份;

[0016] 导电石墨 15 份;

导电碳纳米管 1.5 份;

NaOH 5.8 份;

PAPI 12 份。

[0017] 进一步的,本发明所述的一种导电MC尼龙/石墨烯复合材料的制备方法,所述原料包括以下重量份数的组分:

己内酰胺 1438.5 份;
石墨烯 7.5 份;
导电炭黑 30 份;
[0018] 导电石墨 22.5 份;
导电碳纳米管 1.5 份;
NaOH 5.8 份;
PAPI 12 份。

[0019] 有益效果:本发明与现有技术相对比具有以下优点:

[0020] (1)本发明导电填料选择导电性能高、比表面大的石墨烯材料作为导电填料改性高分子聚合物时,在添加少量石墨烯(可以低至0.5%)时便能形成有效的导电网络,提升复合材料的电性能,复合材料表面电阻率可以达到 $10^5 \Omega$ 。并且,本发明选择导电石墨、导电炭黑、导电碳纳米管、导电碳纤维等其他导电填料与石墨烯复合提高材料的导电性能,在目前石墨烯价格昂贵的情况下降低生产成本,有助于推广应用。

[0021] (2)在制备导电复合材料过程中,石墨烯分散方法不同于以往其他石墨烯/高聚物复合材料,选择在己内酰胺开环过程中添加石墨烯,经过超声波预分散后的石墨烯在搅拌后,于己内酰胺熔液中形成分子级的分散,在己内酰胺聚合后形成导电复合材料。

[0022] (3)本发明选用石墨烯作为导电填料有着比较好的导电性能。由于石墨烯本身的比表面积比较大,在聚合物体系中分散良好易形成导电网络;选择其他的导电填料与石墨烯复配,有利于聚合物中导电网络的形成,也有助于降低成本;石墨烯在聚合物中的分散是比较有特点的,由于MC尼龙的制备过程是一个开环聚合过程,是一个由小分子到大分子的形成过程,石墨烯在体系中随着MC尼龙聚合度的提高,分子链的形成而形成有效的导电网络,比通常情况下靠螺杆剪切分散形成导电网络的效率要高。

附图说明

[0023] 图1 MC尼龙/石墨烯复合材料合成装置示意图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步说明。但本发明的实施方式并不仅限于此。

[0025] MC尼龙/石墨烯复合材料采用原位聚合技术制备,即通过己内酰胺的开环反应制备。在己内酰胺熔液中加入预处理的石墨烯,开启高速搅拌器搅拌约10~20min后,加热除去溶剂,控制温度在120~130℃;然后加入NaOH进行活化,控制活化时间在10~25min,活化温度在120~150℃,并抽真空除去反应产生的水,使反应向聚合方向进行;在活化完成后的预聚体中加入PAPI等固化剂,使体系产生交联反应,也是在这个阶段中,石墨烯随着MC尼龙分子链的形成而在MC尼龙体系中形成稳定的导电网络结构,提高复合材料的导电性能。

[0026] 石墨烯预先在乙醇溶剂中通过超声波预处理,形成石墨烯/乙醇溶液。石墨烯的分散主要在两个阶段,第一个阶段是预分散阶段,采用超声波分散;第二个阶段是在己内酰胺

熔体中,通过高速搅拌器搅拌和MC尼龙合成过程中的分子运动来分散,这样能够得到石墨烯在MC尼龙中形成分子链分散程度的导电复合材料。

[0027] 实施例1

[0028] (1)石墨烯预分散体的制备。

[0029] 首先将石墨烯与乙醇进行预混合,并用高速搅拌器搅拌10min。然后将石墨烯/乙醇混合在超声波分散器中分散15min后备用。原则上是随时制备随时使用。

[0030] (2)MC尼龙的合成工艺按如下工艺进行:

[0031] 制备MC尼龙/石墨烯复合材料所用主要原材料规格以及厂家,如表1所示。

[0032] 表1原材料规格以及厂家

[0033]

序号	原材料名称	规格	生产厂家
1	石墨烯	Morsh-P2	宁波墨西科技有限公司
2	导电炭黑	---	天津星龙泰化工产品科技有限公司
3	导电石墨	KS-15	青岛晨阳石墨有限公司
4	导电碳纳米管	---	法国 ARKEMA 公司
5	己内酰胺	化学纯	市售
6	NaOH	分析纯	市售
7	PAPI	化学纯	济南泰和树脂有限责任公司

[0034] 制备MC尼龙/石墨烯复合材料工艺条件如表2所示,配方比例如表2:

[0035] 表2制备MC尼龙/石墨烯复合材料制备工艺条件

[0036]

石墨烯预分散搅拌 时间/min	超声波分散 时间/min	反应前搅拌 时间/min	聚合反应 温度/°C	烘箱温度 /°C
10	15	10	130	180

[0037] 表3制备MC尼龙/石墨烯复合材料制备配方

[0038]

反应原 料	己内酰 胺	石墨烯	导电炭 黑	导电石 墨	导电碳纳 米管	NaOH	PAPI
质量/g	1453.5	15	15	15	1.5	5.8	12

[0039] 首先按表3比例称取各个组分,在表2工艺下完全熔化后;加入预处理的石墨烯,加热抽真空除去体系中的乙醇溶剂;以表2工艺控制体系温度,加入NaOH后抽真空,工艺按表2;加入PAPI后,用力摇匀后转移到模具中,然后放置在烘箱中,反应30min后,关闭烘箱,让

其自然冷却。

[0040] 样品性能检测

[0041] (1)表面电阻率和体积电阻率测试

[0042] 采用MC尼龙浇铸方法,在模具中成型成塑料表面体积电阻率的标准样品,以GB/T 1410-2006《材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》测试材料的性能。

[0043] 经测定,实施例1制备得到的复合材料样品的表面电阻率为 $10^4 \Omega$,体积电阻率为 $10^4 \Omega \cdot m$ 。

[0044] (2)样品微观结构分析

[0045] 用透射电镜对样品观察,观察样品中石墨烯在塑料中的分布。

[0046] 实施例2。

[0047] 与实施例1基本相同,其区别在于MC尼龙/石墨烯复合材料配方如表4所示。

[0048] (1)石墨烯预分散体的制备同实施例1。

[0049] (2)MC尼龙的合成工艺同实施例1制备过程。

[0050] MC尼龙/石墨烯复合材料配方如下表4:

[0051] 表4制备MC尼龙/石墨烯复合材料制备配方

[0052]

反应原料	己内酰胺	石墨烯	导电炭黑	导电石墨	导电碳纳米管	NaOH	PAPI
质量/g	1438.5	7.5	30	22.5	1.5	5.8	12

[0053] 按表4比例称取各个组分,合成方法同实施例1。

[0054] 制备标准样片同实施例1。

[0055] 表面电阻率和体积电阻率测试同实施例1。经测定,实施例2制备得到的复合材料样品的表面电阻率为 $10^5 \Omega$,体积电阻率为 $10^5 \Omega \cdot m$ 。

[0056] 以上实施例对本发明进行具体描述,这些实施例仅用于对本发明作用作进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的内容作出一些非本质性改变,均属本发明保护范围。

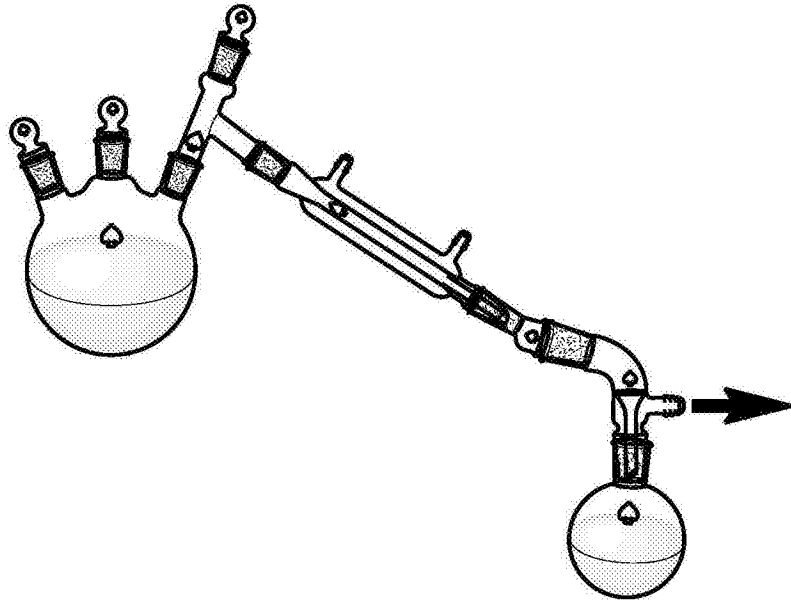


图1