



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106751781 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201611221401.5

(22)申请日 2016.12.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106751781 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(73)专利权人 杭州高烯科技有限公司
地址 311113 浙江省杭州市余杭区良渚街
道七贤桥村(8幢)1楼北侧
专利权人 伟星集团有限公司

(72)发明人 高超 韩焱 刘威 陈琛 杨清
李友良 陈国贵

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200
代理人 邱启旺

(51)Int.Cl.

C08L 77/02(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08G 69/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 101760011 A,2010.06.30,
CN 105949760 A,2016.09.21,
CN 105949760 A,2016.09.21,
US 2015/0114472 A1,2015.04.30,
CN 103923348 A,2014.07.16,
US 2012/0244333 A1,2012.09.27,
CN 103450674 A,2013.12.18,
CN 104404646 A,2015.03.11,
CN 103013105 A,2013.04.03,

审查员 孟浩文

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种耐高温抗熔滴的石墨烯/尼龙6复合板
材及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种耐高温抗熔滴的石墨烯/尼龙6复合板材及其制备方法,属于高分子复合材料领域。该石墨烯/尼龙6复合板材由石墨烯/尼龙6复合材料经熔融挤出制得。上述石墨烯/尼龙6复合材料由尼龙6、石墨烯和助剂通过原位聚合反应得到。该方法所制的复合板材具有优良的物理机械性能,与未复合的纯尼龙6本体板材相比,热变形温度、抗熔滴性和高温下的屈服强度均有显著的提高。此法所得石墨烯/尼龙6复合板材制造工艺简单,成本低廉,具有良好的耐高温和抗熔滴性能,可被用作耐高温工程件、阻燃建筑材料等。

1. 一种耐高温抗熔滴的石墨烯/尼龙6复合板材的制备方法,其特征在于,该方法为:将100重量份的石墨烯/尼龙6纳米复合材料和0.1~15重量份的助剂混合均匀后,经熔融挤出,即得到耐高温抗熔滴的石墨烯/尼龙6复合板材;石墨烯的质量与尼龙6的总质量之比为0.01~0.5:100,所述的石墨烯/尼龙6纳米复合材料由尼龙6和接枝有尼龙6的单层石墨烯组成,均匀地分散在尼龙6基体的石墨烯在尼龙聚合的过程中形成网络结构并形成强的结合力,该网络结构能增加燃烧的聚合物周围的熔体粘度;所述尼龙6/石墨烯纳米复合材料通过以下方法制备得到:

(1) 将0.01-0.5质量份的改性石墨烯和1-10质量份去离子水加入100质量份的己内酰胺熔体中,在80℃下搅拌,搅拌速率为300-500rpm,混匀形成分散液,所述的改性石墨烯为表面具有羧基、羟基的含氧官能团的单层石墨烯;碳氧比为2.5到6之间,横向尺寸为3-80 μ m;

(2) 在氮气保护下,将上述分散液在缩聚反应釜中升温至250-270℃,在0.5-1MPa下反应3小时;然后在真空下反应4小时,得到聚合物熔体;最后将聚合物熔体经水冷造粒得到石墨烯/尼龙6纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述助剂由抗氧化剂、抗静电剂中的一种或多种按照任意配比组成。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,熔融挤出的条件为:熔体温度为260-290℃,螺杆转速为30-90rpm,牵引速度为0.15-6 m/min。

一种耐高温抗熔滴的石墨烯/尼龙6复合板材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子复合材料领域,具体涉及一种耐高温抗熔滴石墨烯/尼龙6复合板材及其制备方法。

背景技术

[0002] 尼龙6具有优异的力学强度,良好的耐磨自润滑性和耐化学药品性,低温性能好,易于加工和生产,被广泛用于工程塑料、合成纤维、包装材料等领域。然而,传统的尼龙6材料的力学强度会随环境温度的增高而快速下降,并且在燃烧时会发生快速溶滴现象,限制了尼龙6的应用范围。

[0003] 石墨烯是一种二维的单层碳材料, sp^2 杂化的共轭碳碳双键结构赋予了其优异的性能。石墨烯弹性模量可达1.1TPa,拉伸强度可达130GPa,石墨烯的热导率高达5000W/(m·K)。由于石墨烯性能优异,因此在复合材料领域具有广泛的用途,可用来提高材料的力学强度,并可以在复合材料内形成网络结构,产生阻隔效应提高材料的阻燃抗熔滴等性能。因此,在尼龙6中加入石墨烯不仅能提高尼龙6的力学强度和高温使用性能,同时还能提高其抗熔滴性能,这样的多重效果是而传统的尼龙6改性剂无法达到的。

[0004] 中国专利CN104277453A以红柱石等为改性剂提高尼龙的耐热性能,但其用量较大,为5-25%。中国专利CN103923348A以石墨烯来替代聚四氟乙烯作为抗熔滴剂,取得了一定的阻燃抗熔滴效果,但所用方法为机械共混,容易导致尼龙树脂的降解和氧化,而且需要二次加工,耗能较高,且所用石墨烯量在0.5%以上。本发明就是通过在尼龙6聚合时即加入石墨烯的方法来提高复合板材的高温使用性能和抗熔滴性,操作简单,耗能较少,适合工业化生产。同时,本发明所用石墨烯单层率高,在尼龙6基体中分散性好,较低的添加量(0.01-0.5%)就可以达到很好的效果。

发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种分散均匀、与尼龙6基体相互作用紧密的低添加量石墨烯/尼龙6复合板材及其制备方法,以提高其高温使用性能和抗熔滴性。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种耐高温抗熔滴石墨烯/尼龙6复合板材,由100重量份的石墨烯/尼龙6纳米复合材料和0.1~15重量份的助剂共同熔融挤出得到。所述的石墨烯/尼龙6纳米复合材料由尼龙6和接枝有尼龙6的单层石墨烯组成,所述接枝有尼龙6的单层石墨烯的横向尺寸大于3微米;石墨烯的质量与尼龙6的总质量之比为0.01-0.5:100。

[0007] 一种耐高温抗熔滴的石墨烯/尼龙6复合板材的制备方法,该方法为:将100重量份的石墨烯/尼龙6纳米复合材料和0.1~15重量份的助剂混合均匀后,经熔融挤出,即得到本发明耐高温抗熔滴的石墨烯/尼龙6复合板材。

[0008] 进一步地,所述尼龙6/石墨烯纳米复合材料通过以下方法制备得到:

[0009] (1) 将0.01-0.5质量份的改性石墨烯和1-10质量份去离子水加入100质量份的己

内酰胺熔体中,在80℃下搅拌(300-500rpm)混匀形成分散液。所述的改性石墨烯为表面具有羧基、羟基等含氧官能团的单层石墨烯;碳氧比为2.5到6之间;

[0010] (2)在氮气保护下,将上述分散液在缩聚反应釜中升温至250-270℃,在0.5-1MPa下反应3小时;然后在真空下反应4小时,得到聚合物熔体;最后将聚合物熔体经水冷造粒得到石墨烯/尼龙6纳米复合材料。

[0011] 进一步地,所述改性石墨烯的横向尺寸大于3 μm 。

[0012] 进一步地,所述改性石墨烯的横向尺寸为3-80 μm 。

[0013] 进一步地,所述助剂由抗氧化剂、抗静电剂、填充剂中的一种或多种按照任意配比组成。

[0014] 进一步地,熔融挤出的条件为:熔体温度为260-290℃,螺杆转速为30-90rpm,牵引速度为0.15-6m/min。

[0015] 本发明的有益效果在于:(1)提高了尼龙6板材的高温使用性能,石墨烯/尼龙6复合板材的热变形温度、屈服强度和弹性模量较未改性纯尼龙6板材最高分别提高了121.2%,32.6%和50%。(2)降低了板材燃烧时的滴落速度,提高了材料的抗熔滴性能。(3)本发明的石墨烯添加量少,工艺简单,成本低廉,适合工业化生产。

附图说明

[0016] 图1为本发明石墨烯/尼龙6纳米复合材料的局部结构示意图,其中1为接枝有尼龙6的单层石墨烯片,2为游离的尼龙6。

具体实施方式

[0017] 以下结合具体实例对本发明进行进一步的说明。

[0018] 以下实例中测试依据的标准如下:

[0019] 热变形温度依据GB/T 1634.1-2004测量。

[0020] 拉伸屈服强度、模量依据GB/T 1040.1-2006测量。

[0021] 阻燃性测试依据UL94水平垂直燃烧试验方法进行。

[0022] 实施例1:

[0023] 将100质量份己内酰胺盐加热熔融,边搅拌边加入0.6份质量份的石墨烯,所用石墨烯横向尺寸为15微米,碳氧比为3.5,含氧官能团主要由羧基和羟基组成。混合均匀后加入反应釜,在氮气气氛保护下,温度250℃,压力0.6-0.9MPa反应2-3h。而后在真空中反应4h。所得熔体经水槽冷却后造粒。然后加入0.2质量份的含有抗氧化剂、抗静电剂的助剂熔融挤出板材。挤出时熔体温度为275℃,螺杆转速为60rpm,牵引速度为2m/min。所得石墨烯/尼龙6复合板材的相关性能见表1。

[0024] 实施例2:

[0025] 将100质量份己内酰胺盐加热熔融,边搅拌边加入0.3份质量份的石墨烯,所用石墨烯横向尺寸为15微米,碳氧比为3.5,含氧官能团主要由羧基和羟基组成。混合均匀后加入反应釜,在氮气气氛保护下,温度250℃,压力0.6-0.9MPa反应2-3h。而后在真空中反应4h。所得熔体经水槽冷却后造粒。然后加入0.2质量份的含有抗氧化剂、抗静电剂的助剂熔融挤出板材。挤出时熔体温度为275℃,螺杆转速为60rpm,牵引速度为2m/min。所得石墨烯/

尼龙6复合板材的相关性能见表1。

[0026] 实施例3:

[0027] 将100质量份己内酰胺盐加热熔融,边搅拌边加入0.2份质量份的石墨烯,所用石墨烯横向尺寸为15微米,碳氧比为3.5,含氧官能团主要由羧基和羟基组成。混合均匀后加入反应釜,在氮气气氛保护下,温度250℃,压力0.6-0.9MPa反应2-3h。而后在真空中反应4h。所得熔体经水槽冷却后造粒。然后加入0.2质量份的含有抗氧化剂、抗静电剂的助剂熔融挤出板材。挤出时熔体温度为275℃,螺杆转速为60rpm,牵引速度为2m/min。所得石墨烯/尼龙6复合板材的相关性能见表1。

[0028] 实施例4:

[0029] 将100质量份己内酰胺盐加热熔融,边搅拌边加入0.1份质量份的石墨烯,所用石墨烯横向尺寸为15微米,碳氧比为3.5,含氧官能团主要由羧基和羟基组成。混合均匀后加入反应釜,在氮气气氛保护下,温度250℃,压力0.6-0.9MPa反应2-3h。而后在真空中反应4h。所得熔体经水槽冷却后造粒。然后加入0.2质量份的含有抗氧化剂、抗静电剂的助剂熔融挤出板材。挤出时熔体温度为275℃,螺杆转速为60rpm,牵引速度为2m/min。所得石墨烯/尼龙6复合板材的相关性能见表1。

[0030] 实施例5:

[0031] 将100质量份己内酰胺盐加热熔融,边搅拌边加入0.1份质量份的石墨烯,所用石墨烯横向尺寸为15微米,碳氧比为2.5,含氧官能团主要由羧基和羟基组成。混合均匀后加入反应釜,在氮气气氛保护下,温度250℃,压力0.6-0.9MPa反应2-3h。而后在真空中反应4h。所得熔体经水槽冷却后造粒。然后加入0.2质量份的含有抗氧化剂、抗静电剂的助剂熔融挤出板材。挤出时熔体温度为275℃,螺杆转速为60rpm,牵引速度为2m/min。所得石墨烯/尼龙6复合板材的相关性能见表1。

[0032] 实施例6:

[0033] 将100质量份己内酰胺盐加热熔融,边搅拌边加入0.1份质量份的石墨烯,所用石墨烯横向尺寸为15微米,碳氧比为6,含氧官能团主要由羧基和羟基组成。混合均匀后加入反应釜,在氮气气氛保护下,温度250℃,压力0.6-0.9MPa反应2-3h。而后在真空中反应4h。所得熔体经水槽冷却后造粒。然后加入0.2质量份的含有抗氧化剂、抗静电剂的助剂熔融挤出板材。挤出时熔体温度为275℃,螺杆转速为60rpm,牵引速度为2m/min。所得石墨烯/尼龙6复合板材的相关性能见表1。

[0034] 实施例7:

[0035] 将100质量份己内酰胺盐加热熔融,边搅拌边加入0.1质量份的石墨烯,所用石墨烯横向尺寸为60微米,碳氧比为3.5,含氧官能团主要由羧基和羟基组成。混合均匀后加入反应釜,在氮气气氛保护下,温度250℃,压力0.6-0.9MPa反应2-3h。而后在真空中反应4h。所得熔体经水槽冷却后造粒。然后加入0.2质量份的含有抗氧化剂、抗静电剂的助剂熔融挤出板材。挤出时熔体温度为275℃,螺杆转速为60rpm,牵引速度为2m/min。所得石墨烯/尼龙6复合板材的相关性能见表1。

[0036] 实施例8:

[0037] 将100质量份己内酰胺盐加热熔融,边搅拌边加入0.1份质量份的石墨烯,所用石墨烯横向尺寸为100微米,碳氧比为3.5,含氧官能团主要由羧基和羟基组成。混合均匀后加

入反应釜,在氮气气氛保护下,温度250℃,压力0.6-0.9MPa反应2-3h。而后在真空中反应4h。所得熔体经水槽冷却后造粒。然后加入0.2质量份的含有抗氧化剂、抗静电剂的助剂熔融挤出板材。挤出时熔体温度为275℃,螺杆转速为60rpm,牵引速度为2m/min。所得石墨烯/尼龙6复合板材的相关性能见表1。

[0038] 以上实施例只用于对本发明做进一步的说明,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上述发明的内容做出一些非本质的改变和调整均属本发明的保护范围。

[0039] 表1是各实施例的高温条件下屈服强度、弹性模量和熔滴速度的汇总,对比了改性石墨烯在不同添加量、尺寸、碳氧比时板材性能的差异。由表1可知,加入石墨烯之后石墨烯/尼龙6复合板材的热变形温度、屈服强度和弹性模量较未改性纯尼龙6板材最高分别提高了121.2%,32.6%和50.0%。这些性能的提高是因为均匀地分散在尼龙6基体的石墨烯在尼龙聚合的过程中形成网络结构,并形成强的结合力,提高了其热稳定性和力学强度。同时,该网络结构还能将燃烧的聚合物周围的熔体粘度增加,类似网兜碳层结构将熔体兜住减少滴落,防止火势的扩散与蔓延。其中,实施例1中石墨烯与尼龙6质量比大于0.5:100,复合板材的屈服强度和弹性模量相对石墨烯与尼龙6质量比小于0.5:100较低。实施例4.5.6的性能对比说明石墨烯的碳氧比越高,复合板材的热变形温度、屈服强度、弹性模量提高幅度越大。对比实施例4.7.8可知大尺寸的石墨烯有利于提高复合板材的抗熔滴性,但尺寸大于80μm时,会导致力学性能的下降。

[0040] 表1.各实例测试结果汇总

[0041]

		PA6	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8
石 墨 烯	含量 (%)	0	0.6	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	平均横向尺寸 (μm)	/	15	15	15	15	15	15	60	100
	碳氧比	/	3.5	3.5	3.5	3.5	2.5	6	3.5	3.5
热变形温度 (°C)		62.2	114.1	117.1	104.3	98.7	93.9	102.5	126.1	137.6
24°C 屈服强度(Mpa)		67.47	74.88	76.49	80.55	79.3	79.77	72.13	75.36	73.68
40°C 屈服强度(Mpa)		39.04	47.27	49.64	51.76	47.52	42.13	41.71	44.22	42.66
80°C 屈服强度(Mpa)		24.74	28.16	28.83	29.01	28.2	28.71	26.1	27.76	26.12
24°C 弹性模量(Mpa)		2.58	2.78	2.99	2.96	2.86	2.81	2.46	2.69	2.67
40°C 弹性模量(Mpa)		1.02	1.04	1.13	1.06	1.05	0.99	0.91	1.06	1.01
80°C 弹性模量(Mpa)		0.32	0.38	0.42	0.4	0.39	0.37	0.36	0.43	0.39
熔滴前燃烧时间 (s)		7.32	35.36	31.59	29.62	26.8	11.31	19.50	28.46	30.59
熔滴速度 (s/滴)		1.17	11.15	8.74	5.21	3.59	4.97	3.02	4.78	6.75

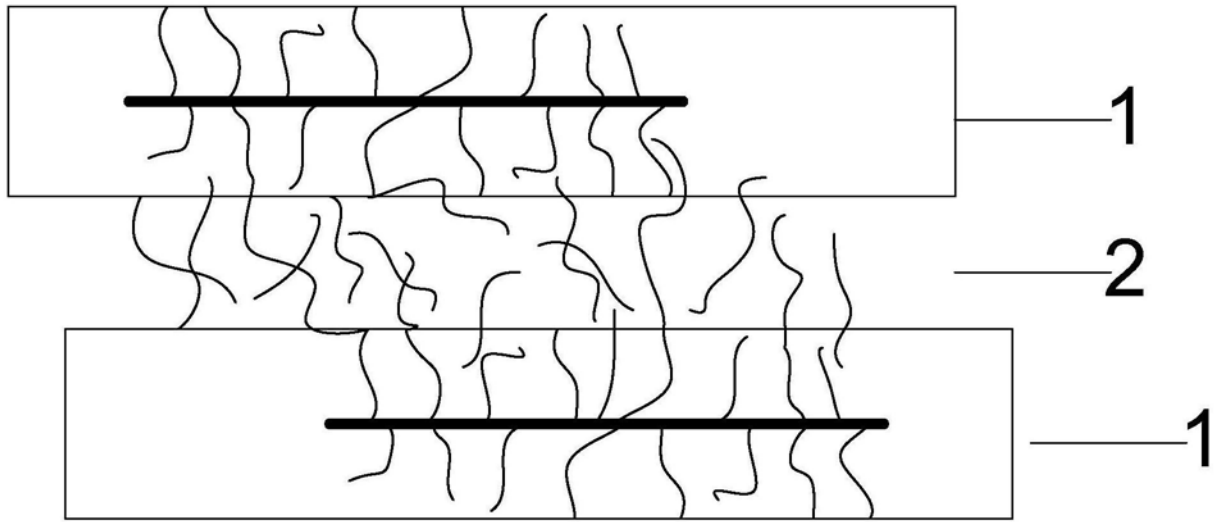


图1