



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102260406 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201110186683. 0

C08G 69/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 05

(56) 对比文件

(73) 专利权人 南京理工大学
地址 210094 江苏省南京市孝陵卫 200 号

CN 101565542 A, 2009. 10. 28, 说明书第 1 页第 12-15 行.

(72) 发明人 张士华 崔崇 陈光 韩萍
程佳平 朱志萍

CN 101624470 A, 2010. 01. 13, 说明书第 6 页第 10 行至第 10 页第 21 行.

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心
32203

US 6265529 B1, 2001. 07. 24, 实施例 1-4.

代理人 马鲁晋

审查员 张旭

(51) Int. Cl.

C08L 77/02 (2006. 01)

C08K 9/10 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C08K 7/24 (2006. 01)

C08K 7/06 (2006. 01)

C08K 7/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

MC 尼龙纳米导电复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 MC 尼龙纳米导电复合材料及其制备方法,其化学组分及含量为:MC 尼龙(85%~100%)、导电填料(0%~15%),所述百分数为重量百分比。所述导电填料为天然鳞片石墨、膨胀石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管中的一种或两种及以上的混合,该导电填料用改性剂处理,改性剂用量为导电填料的 0-10%。所述改性剂为 γ -丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、有机酸铬合物中的一种或两种及以上的混合。本发明 MC 尼龙纳米导电复合材料具有良好的综合性能和使用性能。

CN 102260406 B

1. 一种制备 MC 尼龙纳米导电复合材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤 1、将无水乙醇和蒸馏水混合,加入 0-10% 改性剂混合均匀,所述百分比为体积百分比,再加入导电填料磁力搅拌 30-60min,超声处理 3-5 次,每次 30-50min,间隔 5-15min,升温至 60-100℃进行改性,经抽滤、洗涤,真空干燥得到改性处理导电填料以备用;

步骤 2、将己内酰胺单体加热融化后,加入步骤 1 中真空干燥的改性处理导电填料,磁力搅拌,超声分散 30-60min,再继续对混合物抽真空脱水,保持温度 120~140℃,真空度为 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa,30-60min 后加入催化剂,继续加热抽真空,沸腾 30-60min 后加入助催化剂;

步骤 3、将活性料浇铸静态模具或离心成型机,控制聚合温度 150~200℃,保温 10-30min 后随炉冷却,40-60℃脱模,再经沸水处理或 140 ~ 170℃油处理,即得到 MC 尼龙纳米导电复合材料,其中离心转速为 600 ~ 1500r/min;

其中,MC 尼龙纳米导电复合材料中化学组分及含量为:MC 尼龙 85%~100%、导电填料 0%~15%,所述百分数为重量百分比;MC 尼龙含量不为 100%,导电填料含量不为 0%。

2. 根据权利要求 1 所述的制备 MC 尼龙纳米导电复合材料的方法,其特征在于,步骤 1 中改性剂为 γ -丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂中的一种或两种及以上的混合;所述导电填料为天然鳞片石墨、膨胀石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管中的一种或两种及以上的混合。

MC 尼龙纳米导电复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电塑料的制备技术,特别是 MC 尼龙纳米导电复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] MC 尼龙又称单体浇铸尼龙,是在常压下将熔融的己内酰胺单体,经真空脱水后与碱催化剂、活化剂等助剂一起,直接注入一定温度的模具中聚合成型,该工艺简单方便、生产效率高,已成为尼龙制品的主要生产方式。纯 MC 尼龙制品重量轻、性能好、耐磨性高、使用寿命长,广泛应用于矿山机械、管道运输、冶金化工、纺织、包装等行业。但是其表面电阻率大,在工业生产和日常生活中往往由于静电而带来较大损失和破坏。

[0003] 导电塑料是将树脂和导电物质混合,用塑料的加工方式进行加工的功能型高分子材料,导电塑料能够有效防止聚合物表面产生静电,因此广泛应用于半导体、防静电材料、电磁屏蔽等领域。

[0004] 目前通过挤出、注射、共混等方法成型尼龙导电复合材料的报道较多。中国专利 CN 101407632A 公开了“一种导电、抗静电尼龙”,其以聚酰胺树脂为基础原料,通过加入纳米无机填充材料、导电炭黑、润滑剂、表面处理剂和抗氧化剂等组分,双螺旋挤出成型导电尼龙材料。中国专利 CN 101955653A 报道一种增强导电尼龙材料及其制备方法,提出利用玻璃纤维在塑料中易加工、易分散的特点,提出一种将玻璃纤维二次附着金属粉末,再与塑料共混造粒制备热塑性导电塑料。中国专利 CN 1900162A 报道聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法,将膨胀石墨、聚酰胺和辅料混合均匀后熔融共混而得到复合材料。中国专利 CN 10565542A 公开了导电 MC 尼龙材料及其制备方法,由于导电材料仅仅是简单混合在基体中,使得复合材料导电性能的改进非常有限,而通过导电填料表面改性来制备 MC 尼龙纳米导电复合材料的报道尚未可见。

发明内容

[0005] 本发明所解决的技术问题在于提供一种 MC 尼龙纳米导电复合材料及其制备方法,该材料可广泛应用于化工、电力、机械、建筑、交通运输等行业。。

[0006] 实现本发明目的的技术解决方案为:一种 MC 尼龙纳米导电复合材料,化学组分及含量为:MC 尼龙(85%~100%)、导电填料(0%~15%),所述百分数为重量百分比。所述导电填料为天然鳞片石墨、膨胀石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管中的一种或两种及以上的混合,该导电填料用改性剂处理,改性剂用量为导电填料的 0-10% (体积百分比)。所述改性剂为 γ -丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、有机酸铬合物中的一种或两种及以上的混合。

[0007] 一种制备 MC 尼龙纳米导电复合材料的方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤 1、将无水乙醇和蒸馏水混合,加入 0-10% (体积百分比) 改性剂混合均匀,再

加入导电填料磁力搅拌 30-60min, 超声处理 3-5 次, 每次 30-50min, 间隔 5-15min, 升温至 60-100℃ 进行改性, 经抽滤、洗涤, 真空干燥得到改性处理导电填料以备用; 所述改性剂为 γ -丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、有机酸铬合物中的一种或两种及以上的混合; 所述导电填料为天然鳞片石墨、膨胀石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管中的一种或两种及以上的混合。

[0009] 步骤 2、将己内酰胺单体加热融化后, 加入步骤 1 中真空干燥的改性处理导电填料, 磁力搅拌, 超声分散 30-60min, 再继续对混合物抽真空脱水, 保持温度 120~140℃, 真空度为 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa, 30-60min 后加入催化剂, 继续加热抽真空, 沸腾 30-60min 后加入助催化剂;

[0010] 步骤 3、将活性料浇铸静态模具或离心成型机(转速 600 ~ 1500r/min), 控制聚合温度 150~200℃, 保温 10-30min 后随炉冷却, 40-60℃ 脱模, 再经沸水处理或 140 ~ 170℃ 油处理, 即得到 MC 尼龙纳米导电复合材料。

[0011] 本发明与现有技术相比, 其显著优点为: 1) 采用该方法制备的纳米导电复合材料中导电填料表面被改性剂包覆, 能够消除团聚现象, 导电填料以纳米尺度均匀分散在尼龙基体中, 两者界面结合良好; 2) 采用该方法制备的 MC 尼龙纳米导电复合材料的逾渗阈值 0.5-2Vol%, 电导率可达 10^{-2} - 10^{-5} S/cm; 3) 本发明 MC 尼龙纳米导电复合材料的制备工艺简单, 易于在传统 MC 尼龙生产生产线上实现升级; 4) 本发明 MC 尼龙纳米导电复合材料具有良好的综合性能和使用性能, 广泛应用于化工、电力、机械、建筑、交通运输等行业。

具体实施方式

[0012] 本发明的一种 MC 尼龙纳米导电复合材料, 化学组分及含量为: MC 尼龙 (85%~100%)、导电填料 (0%~15%), 所述百分数为重量百分比。所述导电填料为天然鳞片石墨、膨胀石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管中的一种或两种及以上的混合, 该导电填料用改性剂处理, 改性剂用量为导电填料的 0-10% (体积百分比)。所述改性剂为 γ -丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、有机酸铬合物中的一种或两种及以上的混合。

[0013] 一种制备 MC 尼龙纳米导电复合材料的方法, 包括以下步骤:

[0014] 步骤 1、将无水乙醇和蒸馏水混合, 加入 0-10% (体积百分比) 改性剂混合均匀, 再加入导电填料磁力搅拌 30-60min, 超声处理 3-5 次, 每次 30-50min, 间隔 5-15min, 升温至 60-100℃ 进行改性, 经抽滤、洗涤, 真空干燥得到改性处理导电填料以备用; 改性剂为 γ -丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、有机酸铬合物中的一种或两种及以上的混合; 所述导电填料为天然鳞片石墨、膨胀石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管中的一种或两种及以上的混合。

[0015] 步骤 2、将己内酰胺单体加热融化后, 加入步骤 1 中真空干燥的改性处理导电填

料,磁力搅拌,超声分散 30-60min,再继续对混合物抽真空脱水,保持温度 120~140℃,真空度为 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa,30-60min 后加入催化剂,继续加热抽真空,沸腾 30-60min 后加入助催化剂;

[0016] 步骤 3、将活性料浇铸静态模具或离心成型机(转速 600 ~ 1500r/min),控制聚合温度 150~200℃,保温 10-30min 后随炉冷却,40-60℃脱模,再经沸水处理或 140 ~ 170℃油处理,即得到 MC 尼龙纳米导电复合材料。

[0017] 上述 MC 尼龙纳米导电复合材料中,导电填料以纳米尺度均匀分散在尼龙基体中,MC 尼龙纳米导电复合材料的逾渗阈值 0.5-2Vo1%,电导率可达 10^{-2} - 10^{-5} S/cm。催化剂为金属钠、氢氧化钠、金属钾、氢氧化钾、醇钠、金属锂中的一种或两种及以上的混合。助催化剂为乙酰基己内酰胺、异氰酸酯中的一种或两种及以上的混合。

[0018] 下面结合实施例对本发明做进一步详细的描述:

[0019] 实施例一

[0020] 将 85 % 无水乙醇和 5% 蒸馏水混合,加入 10% 改性剂硅烷偶联剂 γ -丙基三甲氧基硅烷混合均匀,再加入膨胀石墨磁力搅拌 30min,超声处理 3 次,每次 30min,间隔 5min,升温至 60℃进行改性,经抽滤、洗涤,真空干燥得到改性处理膨胀石墨以备用。将己内酰胺单体(占总质量的 85%)加热融化后,加入预先真空干燥的改性处理膨胀石墨(占总质量的 15%),磁力搅拌,超声分散 40min,再继续对混合物抽真空脱水,保持温度 130℃左右,真空度为 10^{-1} Pa,一段时间后加入适量催化剂氢氧化钠,继续加热抽真空,沸腾 60min 后加入适量助催化剂异氰酸酯。将活性料迅速浇铸静态模具,控制聚合温度 170℃,保温 15min 后随炉冷却,60℃脱模,再经沸水处理,即得到 MC 尼龙纳米导电复合材料,其逾渗阈值 0.8Vo1%,电导率可达 10^{-3} S/cm。

[0021] 实施例二

[0022] 将 95 % 无水乙醇和 2% 蒸馏水混合,加入 3% 改性剂硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷混合均匀,再加入碳纤维磁力搅拌 40min,超声处理 4 次,每次 40min,间隔 8min,升温至 70℃进行改性,经抽滤、洗涤,真空干燥得到改性处理碳纤维以备用。将己内酰胺单体(占总质量 90%)加热融化后,加入一定量预先真空干燥的改性处理碳纤维(占总质量的 10%),磁力搅拌,超声分散 40min,再继续对混合物抽真空脱水,保持温度 140℃左右,真空度为 10^{-1} Pa,一段时间后加入适量催化剂氢氧化钾,继续加热抽真空,沸腾 50min 后加入适量助催化剂异氰酸酯。将活性料迅速浇铸离心成型机,调整转速 700r/min,控制聚合温度 160℃,保温 20min 后随炉冷却,60℃脱模,再经 150℃油处理,即得到 MC 尼龙纳米导电复合材料,其逾渗阈值 1.3Vo1%,电导率可达 10^{-2} S/cm。

[0023] 实施例三

[0024] 将 90 % 无水乙醇和 5% 蒸馏水混合,加入 5% 改性剂钛酸酯偶联剂混合均匀,再加入导电炭黑磁力搅拌 40min,超声处理 4 次,每次 40min,间隔 10min,升温至 70℃进行改性,经抽滤、洗涤,真空干燥得到改性处理炭黑以备用。将己内酰胺单体(占总质量的 95%)加热融化后,加入一定量预先真空干燥的改性处理炭黑(占总质量的 5%),磁力搅拌,超声分散 30min,再继续对混合物抽真空脱水,保持温度 120℃左右,真空度为 10^{-1} Pa,一段时间后加入适量催化剂金属钠,继续加热抽真空,沸腾 50min 后加入适量助催化剂乙酰基己内酰胺。将活性料迅速浇铸静态模具,控制聚合温度 180℃,保温 10min 后随炉冷却,60℃脱模,再

经 160℃油处理,即得到 MC 尼龙纳米导电复合材料,其逾渗阈值 2Vol%,电导率可达 10^{-4} S/cm。

[0025] 实施例四

[0026] 将 90 %无水乙醇和 5%蒸馏水混合,加入 5%改性剂钛酸酯偶联剂混合均匀,再加入导电炭黑磁力搅拌 40min,超声处理 4 次,每次 40min,间隔 10min,升温至 70℃进行改性,经抽滤、洗涤,真空干燥得到改性处理炭黑以备用。将己内酰胺单体(占总质量的 99.9%)加热融化后,加入一定量预先真空干燥的改性处理碳纳米管(占总质量的 0.1%),磁力搅拌,超声分散 30min,再继续对混合物抽真空脱水,保持温度 120℃左右,真空度为 10^{-1} Pa,一段时间后加入适量催化剂金属钾,继续加热抽真空,沸腾 50min 后加入适量助催化剂醇钠。将活性料迅速浇铸静态模具,控制聚合温度 180℃,保温 10min 后随炉冷却,60℃脱模,再经 160℃油处理,即得到 MC 尼龙纳米导电复合材料,其逾渗阈值 2Vol%,电导率可达 10^{-4} S/cm。