

# 聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

申请号：[200610041005.4](#)

申请日：2006-07-12

**申请(专利权)人** [扬州大学](#)  
**地址** 225009江苏省扬州市大学南路88号  
**发明(设计)人** [张明](#) [李大军](#) [严长浩](#) [王文](#) [吴德峰](#) [陆宏良](#)  
**主分类号** [C08L77/00\(2006.01\)I](#)  
**分类号** [C08L77/00\(2006.01\)I](#) [C08K3/04\(2006.01\)I](#)  
**公开(公告)号** 1900162  
**公开(公告)日** 2007-01-24  
**专利代理机构** [扬州市锦江专利事务所](#)  
**代理人** [江平](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08L 77/00 (2006.01)  
C08K 3/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610041005.4

[43] 公开日 2007年1月24日

[11] 公开号 CN 1900162A

[22] 申请日 2006.7.12

[21] 申请号 200610041005.4

[71] 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路 88 号

[72] 发明人 张明 李大军 严长浩 王文  
吴德峰 陆宏良

[74] 专利代理机构 扬州市锦江专利事务所

代理人 江平

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

[57] 摘要

聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法，涉及一种聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的工艺，由主基体聚酰胺、辅基体和石墨组成，各组分的质量份为：主基体聚酰胺 100 份、辅基体 5 ~ 60 份、石墨 2 ~ 40 份。本发明具有较低的渗滤阈值 (3 - 4%) 和较高的电导率。由于导电填料填充量较低，本发明基本保持了尼龙的优异的力学性能和加工性能，同时，又具有较好的抗静电性，因此具有广阔的工业化前景，有望在防静电材料、电磁屏蔽材料、微波吸收等领域获得广泛的应用。

1、聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，其特征在于所述复合材料由主基体聚酰胺、辅基体和石墨组成，各组分的质量份为：主基体聚酰胺 100 份、辅基体 5~60 份、石墨 2~40 份。

2、根据权利要求 1 所述聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，其特征在于所述石墨为膨胀倍数在 100 倍以上的天然鳞片膨胀石墨或纳米石墨片。

3、根据权利要求 1 所述聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，其特征在于所述主基体聚酰胺为尼龙 6、尼龙 66、尼龙 1010、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 46、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 1212、尼龙 MXD6、芳香尼龙中的任一种。

4、根据权利要求 1 所述聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，其特征在于所述辅基体为聚乙烯、聚丙烯、马来酸酐接枝聚烯烃、醋酸乙烯酯共聚物、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚苯硫醚中的任一种。

5、如权利要求 1 所述的聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 将天然鳞片石墨加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡  $24 \pm 3$  小时，然后将天然鳞片石墨经水洗、干燥处理后，在温度为  $900 \sim 1100^\circ\text{C}$  的环境温度中加热，制得膨胀倍数在 100 倍以上的膨胀石墨；

2) 将膨胀石墨 2~40 份、主基体聚酰胺 100 份、辅基体 5~60 份混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中，熔融共混，即得到复合材料。

6、如权利要求 1 所述的聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 将天然鳞片石墨加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡  $24 \pm 3$  小时，然后将天然鳞片石墨经水洗、干燥处理后，在温度为  $900 \sim 1100^\circ\text{C}$  的环境温度中加热，制得膨胀倍数在 100 倍以上的膨胀石墨；

2) 将膨胀石墨分散在 70% 的乙醇水溶液中放置  $24 \pm 1$  小时，然后超声  $4 \pm 0.2$  小时得到纳米石墨片；

3) 将纳米石墨片 2~30 份, 主基体聚酰胺 100 份, 辅基体 5~60 份混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中, 熔融共混, 即得到复合材料。

7、根据权利要求 5 或 6 所述聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法, 其特征在于步骤 1) 中天然鳞片石墨的细度为 30~200 目。

8、根据权利要求 5 或 6 所述聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法, 其特征在于步骤 1) 浓硫酸和浓硝酸的混合液中浓硫酸和浓硝酸的质量比为 4:1。

9、根据权利要求 5 或 6 所述聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法, 其特征在于所述主基体聚酰胺为尼龙 6、尼龙 66、尼龙 1010、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 46、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 1212 中的任一种。

10、根据权利要求 5 或 6 所述聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法, 其特征在于所述辅基体为聚乙烯、聚丙烯、马来酸酐接枝聚烯烃、醋酸乙烯酯共聚物、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚苯硫醚中的任一种。

## 聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，特别涉及到多相高分子体系和石墨采用熔融共混插层的方法制备聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。

### 背景技术

聚酰胺（尼龙）是一种应用非常广泛的工程塑料，其产量位居五大工程塑料之首。尼龙具有优良的物理、机械性：拉伸强度高，耐磨性能优异，自润滑性良好，抗冲击性好，耐化学品和耐油性突出。已经在汽车制造业、电子工业、航空工业等得到了广泛的应用。但是，尼龙属于绝缘体，其体积电导率在  $10^{-14}$  S/cm 以下，抗静电性能较差，很容易积累静电荷，给生产和生活带来不便，限制了其应用。通常采用加入碳黑、金属粉、金属氧化物等作为导电填料的方式来改善聚合物的抗静电性能。虽然也能够改善聚合物的导电性能，但是要赋予聚合物理想的导电性能需要较大的填充量，渗滤阈值一般要达到 15~25%，从而导致复合物的成型加工性能和力学性能变差。

近年来，国内外开始使用膨胀石墨（EG）作为导电填料，由于膨胀石墨是天然石墨经酸化氧化和高温膨胀处理而得到，它保留了天然石墨优良的导电性，而且它与蒙脱土类似具有层状结构，可以通过插层复合的方法与聚合物复合可以获得低渗滤阈值的导电复合材料。文献报道，国内外的科研工作者，已经制备出了聚合物（如 PMMA、PSt、PA6、PE、PP 等）/ EG 纳米导电复合材料，具有低渗滤阈值（低于 5%）和较高的高导电性能（可达到  $10^{-4}$  S/cm 以上）。但他们都是采用插层聚合和溶液插层的方法，这两种方法由于工艺复杂，且在溶液法中使用大量溶剂，回收较困难，这些限制了其工业化应用。

## 发明内容

本发明目的在于发明一种既具有尼龙优良的物理、机械性能，又具有较好抗静电性能的聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。

本发明由主基体聚酰胺、辅基体和石墨组成，各组分的质量份为：主基体聚酰胺 100 份、辅基体 5~60 份、石墨 2~40 份。

实验结果表明，本发明具有较低的渗滤阈值（3-4%）和较高的电导率。由于导电填料填充量较低，本发明基本保持了尼龙的优异的力学性能和加工性能，同时，又具有较好的抗静电性，因此具有广阔的工业化前景，有望在防静电材料、电磁屏蔽材料、微波吸收等领域获得广泛的应用。

本发明所述石墨为膨胀倍数在 100 倍以上的膨胀石墨或纳米石墨片。

本发明主基体聚酰胺可以为尼龙 6、尼龙 66、尼龙 1010、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 46、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 1212 中的任一种。

本发明所述辅基体可以为聚乙烯(LDPE、LLDPE、HDPE)、聚丙烯(PP)、马来酸酐接枝聚烯烃(PE-g-MAH、PP-g-MAH)、醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚酯(PET、PBT)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PSt)、聚苯硫醚(PPS)中的任一种。

本发明的第二个目的在于发明上述复合材料的制备方法。

方法之一包括以下步骤：

1) 将天然鳞片石墨加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡  $24 \pm 3$  小时，然后将天然鳞片石墨经水洗、干燥处理后，在温度为  $900 \sim 1100^\circ\text{C}$  的环境温度中加热，制得膨胀倍数在 100 倍以上的膨胀石墨；

2) 将膨胀石墨 2~40 份、主基体聚酰胺 100 份、辅基体 5~60 份混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中，熔融共混，即得到复合材料。

方法之二包括以下步骤：

1) 将天然鳞片石墨加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡  $24 \pm 3$  小时，

然后将天然鳞片石墨经水洗、干燥处理后，在温度为 900~1100℃的环境温度中加热，制得膨胀倍数在 100 倍以上的膨胀石墨；

2) 将膨胀石墨分散在 70% 的乙醇水溶液中放置  $24 \pm 1$  小时，然后超声  $4 \pm 0.2$  小时得到纳米石墨片；

3) 将纳米石墨片 2~40 份，主基体聚酰胺 100 份，辅基体 5~60 份混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中，熔融共混，即得到复合材料。

本发明之方法是利用多相高分子体系能够有效降低导电渗滤阈值的原理，将导电填料膨胀石墨或纳米石墨添加到以聚酰胺为主基体所构成的多相高分子体系中，混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备，如双螺杆挤出机、密炼机中，熔融共混，从而得到导电复合材料。该方法简单，可采用通用设备制得最终产品，制备成本低。

另，两种制备方法中步骤 1) 中天然鳞片石墨的细度为 30~200 目。理由是：如石墨粒度太大，酸浸不透，膨胀后会形成生料；如石墨粒度太小，结晶会变形，难以形成优质膨胀石墨。

为了使膨胀石墨具有较大的膨胀倍数，步骤 1) 浓硫酸和浓硝酸的混合液中浓硫酸和浓硝酸的质量比为 4:1。

#### 具体实施方式

##### 1、制备膨胀石墨：

将颗粒度为  $100 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$  的天然鳞片石墨加入到质量比为 4:1 的浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡  $24 \pm 3$  小时，然后经洗涤、干燥处理后，在温度为 900~1100℃ 的马弗炉中加热膨胀处理，得到膨胀倍数在 100 倍以上的膨胀石墨，待用。

##### 2、制备纳米石墨：

将膨胀石墨分散在 70% 的乙醇水溶液中放置  $24 \pm 1$  小时，然后超声  $4 \pm 0.2$  小时得到纳米石墨片，待用。

下面主基体聚酰胺以尼龙6为例，具体举例说明：

实施例 1：

将 2~40 份的膨胀石墨分别与 100 份主基体尼龙 6、25 份辅基体聚酯（PET）混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备（如：哈克转矩流变仪或密炼机或双螺杆挤出机）中熔融共混，即得到导电复合材料。复合材料的电导率数据见表 1。

实施例 2：

固定膨胀石墨占总体系的质量百分数（6%），100 份主基体尼龙 6、5~60 份辅基体聚酯（PET），混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备（如：哈克转矩流变仪或密炼机或双螺杆挤出机）中熔融共混，即得到导电复合材料。复合材料的电导率数据见表 2。

实施例 3：

固定膨胀石墨占总体系的质量百分数（6%），100 份主基体尼龙 6、5~60 不同份的辅基体，混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备（如：哈克转矩流变仪或密炼机或双螺杆挤出机）中熔融共混，即得到导电复合材料。复合材料的电导率数据见表 3。

实施例 4：

将 2~30 份纳米石墨、100 份主基体尼龙 6、5~60 份辅基体（PET）混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备（如：哈克转矩流变仪或密炼机或双螺杆挤出机）中熔融共混，即得到导电复合材料。复合材料的电导率数据见表 4。

实施例 5：

将 7.98 份纳米石墨、100 份主基体尼龙 6、25 份辅基体，混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备（如：哈克转矩流变仪或密炼机或双螺杆挤出机）中熔融共混，即得到导电复合材料。复合材料的电导率数据见表 5。



### 实施例 6:

将 2~30 份膨胀石墨或纳米石墨、100 份主基体聚酰胺、5~60 份辅基体,混合均匀后加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备(如:哈克转矩流变仪或密炼机或双螺杆挤出机)中熔融共混,即得到导电复合材料。复合材料的电导率数据见表 6。

表 1: 固定尼龙 6 与 PET 的质量比 (8: 2) 改变膨胀石墨含量

实施例	石墨含量 (质量份)	尼龙 6 含量 (质量份)	PET 含量 (质量份)	体积电导率 S/cm
1	0	100	25	$1.3 \times 10^{-15}$
	2	100	25	$2.5 \times 10^{-15}$
	5.21	100	25	$1.3 \times 10^{-6}$
	7.98	100	25	$2.7 \times 10^{-6}$
	13.89	100	25	$2.2 \times 10^{-5}$
	30	100	25	$1.4 \times 10^{-2}$
	40	100	25	$4.5 \times 10^{-2}$

表 2: 固定膨胀石墨含量 (6wt%) 改变尼龙 6 与 PET 的比例

实施例	石墨含量 (质量份)	尼龙 6 含量 (质量份)	PET 含量 (质量份)	体积电导率 S/cm
2	6.70	100	5	$3.2 \times 10^{-13}$
	7.40	100	11.11	$1.62 \times 10^{-7}$
	7.98	100	25	$2.70 \times 10^{-6}$
	9.12	100	42.86	$1.30 \times 10^{-6}$
	10.64	100	60.0	$1.44 \times 10^{-6}$

表 3: 固定膨胀石墨含量 (6wt%) 和主基体与辅基体质量比 (8: 2), 改变辅基体种类

实施例	石墨含量 (质量份)	尼龙 6 含量 (质量份)	辅基体及含量 (质量份)	体积电导率 S/cm
3	7.98	100	PET (25)	$2.70 \times 10^{-6}$
	7.98	100	PP (25)	$4.33 \times 10^{-7}$
	7.98	100	PBT (25)	$2.32 \times 10^{-7}$
	7.98	100	PC (25)	$3.8 \times 10^{-7}$
	7.98	100	PSt (25)	$4.5 \times 10^{-6}$

表 4: 主基体 (尼龙 6) 与辅基体 (PET), 改变纳米石墨的量

实施例	石墨含量 (质量份)	尼龙 6 含量 (质量份)	PET 含量 (质量份)	体积电导率 S/cm
4	2	100	25	$1.8 \times 10^{-15}$
	5.21	100	25	$5.3 \times 10^{-7}$
	7.98	100	25	$1.2 \times 10^{-6}$
	13.89	100	25	$1.5 \times 10^{-4}$
	30	100	25	$7.5 \times 10^{-3}$
	7.98	100	5	$5.0 \times 10^{-5}$
	7.98	100	60	$8.6 \times 10^{-7}$
	2	100	5	$1.8 \times 10^{-15}$
	30	100	5	$2.5 \times 10^{-2}$
	2	100	60	$1.8 \times 10^{-15}$
	30	100	60	$2.6 \times 10^{-3}$

表 5:

实施例	纳米石墨含量 (质量份)	尼龙 6 含量 (质量份)	辅基体种类及 含量 (质量份)	体积电导率 S/cm
5	7.98	100	PET (25)	$3.0 \times 10^{-6}$
	7.98	100	PP (25)	$3.3 \times 10^{-7}$
	7.98	100	PBT (25)	$2.0 \times 10^{-7}$
	7.98	100	PSt (25)	$3.5 \times 10^{-7}$
	7.98	100	PC (25)	$3.0 \times 10^{-7}$

表 6:

实施例	石墨含量 (质量份)	尼龙种类及含量 (质量份)	辅基体种类及含量 (质量份)	体积电导率 S/cm
6	7.98	尼龙 66 (100)	PET (25)	$5.3 \times 10^{-6}$
	6.70	尼龙 66 (100)	PBT (5)	$6.4 \times 10^{-8}$
	10.64	尼龙 66 (100)	PPS (60)	$3.3 \times 10^{-6}$
	2	尼龙 66 (100)	EVA (25)	$1.1 \times 10^{-16}$
	30	尼龙 66 (100)	PET (25)	$5.0 \times 10^{-3}$
	7.98	尼龙 11 (100)	PBT (25)	$1.2 \times 10^{-7}$
	7.98	尼龙 66 (100)	PSt (25)	$6.4 \times 10^{-6}$
	7.98	尼龙 1010 (100)	LDPE (25)	$7.7 \times 10^{-7}$
	7.98	尼龙 12 (100)	LDPE-g-MAH (25)	$1.5 \times 10^{-6}$
	7.98	尼龙 1010 (100)	PC (25)	$5.6 \times 10^{-6}$
	7.98	尼龙 1212 (100)	PET (25)	$5.5 \times 10^{-6}$
	7.98	尼龙 610 (100)	LLDPE 或 HDPE (25)	$1.2 \times 10^{-7}$
	7.98	尼龙 46 (100)	PSt (25)	$6.4 \times 10^{-6}$
	7.98	尼龙 612 (100)	PP-g-MAH (25)	$2.8 \times 10^{-6}$
	7.98	尼龙 610 (100)	PC (25)	$3.2 \times 10^{-7}$