

# 高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

申请号：[200710023889.5](#)

申请日：2007-06-26

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 向晨 严长浩 鲁萍 吴德峰](#)

主分类号 [C08L77/00\(2006.01\)I](#)

分类号 [C08L77/00\(2006.01\)I](#) [C08K3/04\(2006.01\)I](#) [H01B1/24\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 [101081926](#)

公开(公告)日 [2007-12-05](#)

专利代理机构 [扬州苏中专利事务所](#)

代理人 [胡定华](#)

[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)

H01B 1/24 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710023889.5

[43] 公开日 2007年12月5日

[11] 公开号 CN 101081926A

[22] 申请日 2007.6.26

[21] 申请号 200710023889.5

[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 向晨 严长浩  
鲁萍 吴德峰

[74] 专利代理机构 扬州苏中专利事务所

代理人 胡定华

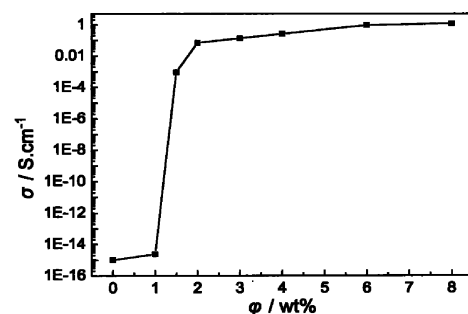
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

## [57] 摘要

本发明公开了一种高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法，将 30 - 200 目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 小时，然后经水洗、干燥处理后，在马弗炉中加热处理，温度为 900 - 1100℃，得到膨胀倍数在 200 倍以上的膨胀石墨；将聚酰胺树脂 90 ~ 99 质量份加入到一定量的溶剂中，待聚酰胺树脂完全溶解后向其中加入上述膨胀石墨 1 ~ 10 质量份，超声 2h 得到均匀分散的混合物，然后在强烈搅拌下加入沉淀剂使混合物沉淀，再将沉淀物抽滤、干燥，制备出高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。本发明工艺先进，制得的复合材料，有较低的渗滤阈值，较高的电导率，有望在防静电材料、电磁屏蔽材料、微波吸收等领域应用。



1、一种高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，其特征是由聚酰胺和石墨组成，聚酰胺和石墨的质量百分比为：聚酰胺 90~99%，石墨 1~10%。

2、根据权利要求 1 所述的高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，其特征是所述的石墨为膨胀倍数为 200-400 倍的膨胀石墨。

3、根据权利要求 1 所述的高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，其特征是所述的聚酰胺包括尼龙 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 和芳香尼龙。

4、一种高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征是包括下述步骤：

(1) 将 30-200 目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 小时，然后经水洗、干燥处理后，在马弗炉中加热处理，温度为 900-1100℃，得到膨胀倍数在 200 倍以上的膨胀石墨；

(2) 将聚酰胺树脂 90~99 质量份加入到一定量的溶剂中，待聚酰胺树脂完全溶解后向其中加入上述膨胀石墨 1~10 质量份，超声 2h 得到均匀分散的混合物，然后在强烈搅拌下加入一定量适当的沉淀剂使混合物沉淀，最后将沉淀物抽滤、干燥，制备出高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。

5、根据权利要求 4 所述的高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征是所述的溶剂包括甲酸、间甲酚、浓无机酸、二甲基甲酰胺、三氟乙醇、 $\alpha$ -氰醇、甲醇-氯化钙、六甲基磷酸三酰胺、1 : 1 苯酚-四氯乙烷。

## 高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种导电性聚酰胺(尼龙)复合材料,特别涉及到聚酰胺与石墨组成的纳米导电复合材料的制备方法。

### 背景技术

尼龙(聚酰胺)是一种性能优异的热塑性工程塑料,在工业领域和日常生活中应用非常广泛,其应用领域从汽车、电子电器、机械、航空航天领域到生活用品。它具有优良的力学性能、较好的电性能以及耐磨、耐油、耐溶剂、自润滑、耐腐蚀和良好的加工性能等。但是尼龙的电绝缘性能导致其容易产生静电,限制了其应用。通常采用添加炭黑等微米级导电填料的方法来改善聚合物的导电性能。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%,结果导致复合物的成型加工性能和力学性能大幅下降。降低导电填料含量的方法之一就是采用颗粒尺寸为纳米级的填料,但纳米粒子自身巨大的表面能使其容易团聚,采用传统的制备方法很难使填料达到纳米尺度的均匀分散。

膨胀石墨(EG)是天然鳞片石墨经酸化后高温处理而得到的,具有膨松多孔的结构,其内部含有大量30~80nm厚度的石墨微片,将其与聚合物进行复合,EG可以剥离为具有较大径厚比的纳米石墨薄片并被聚合物包裹而固定下来,因而能够克服纳米粒子易团聚的缺点,从而有利于导电通道的形成,大幅降低导电填料的填充量。

欧玉春等报道了将膨胀石墨、己内酰胺单体、引发剂的混合物经

适当的方法处理后，在氮气保护下进行原位聚合，制备导电逾渗阈值 ( $\phi_c$ ) 仅为 0.75vol%、电导率达到  $10^{-1}$  S/cm 以上的尼龙 6/石墨纳米导电复合材料的方法，并将此方法申请了国家发明专利(申请号 99108082.3)。陈国华等通过超声将膨胀石墨制成完全游离的石墨纳米薄片，再与聚合物单体进行原位聚合，同样制备出逾渗阈值 ( $\phi_c$ ) 仅为 0.74vol% 的尼龙 6/石墨纳米导电复合材料。虽然这两种方法都制备出了具有较低的填料含量和较高的导电性能的纳米导电复合材料，但由于都是采用原位聚合的方法，工艺比较复杂且耗能和耗时，因而不利于实际应用。

### 发明内容

本发明目的之一将克服现有技术中的不足，提供一种具有较低的填料含量和较高的导电性能，有很好的成型加工性能和力学性能的高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。

本发明目的之二是提供一种工艺先进、简单，节能、省时的制备高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的方法。

本发明的第一个目的是这样实现的：高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料，其特征是由聚酰胺和石墨组成，聚酰胺和石墨的质量百分比为：聚酰胺 90~99%，石墨 1~10%。

所述的石墨为膨胀倍数为 200-400 倍的膨胀石墨。聚酰胺包括尼龙 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 和芳香尼龙。

本发明的第二个目的实现的方案是，高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征是包括下述步骤：

(1) 将 30-200 目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 小时，然后经水洗、干燥处理后，在马弗

炉中加热处理，温度为 900-1100℃，得到膨胀倍数在 200 倍以上的膨胀石墨；

(2) 将聚酰胺树脂 90~99 质量份加入到一定量的溶剂中，待聚酰胺树脂完全溶解后向其中加入上述膨胀石墨 1~10 质量份，超声 2h 得到均匀分散的混合物，然后在强烈搅拌下加入一定量适当的沉淀剂使混合物沉淀，最后将沉淀物抽滤、干燥，制备出高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。

所述的溶剂包括甲酸、间甲酚、浓无机酸、二甲基甲酰胺、三氟乙醇、 $\alpha$ -氰醇、甲醇-氯化钙、六甲基磷酸三酰胺、1:1 苯酚-四氯乙烷。

本发明工艺先进、简单，节能、省时，采用共沉淀法将聚合物和膨胀石墨分散在溶剂中，在溶剂的作用下聚合物分子对 EG 插层，同时在超声的作用下 EG 被剥离为纳米级厚度的石墨薄片，并均匀地分散在体系中，然后在沉淀剂的作用下聚合物和石墨片同时发生沉淀，从而使纳米石墨片均匀分散在聚合物中的状态被固定下来，最终得到纳米复合材料。

实验结果表明，本发明具有较低的渗滤阈值(0.652vol%)，低于欧玉春和陈国华等的实验结果，同时具有较高的电导率，当 EG 含量为 2wt%时，体积电导率已达到  $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。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。

#### 附图说明

图 1 为 EG 含量对 PA6/EG 纳米导电复合材料电导率的影响示意图；

图 2 为 EG 含量对 PA6/EG 纳米导电复合材料缺口冲击强度的影响

示意图。

### 具体实施方式

#### 实施例 1:

将天然鳞片石墨(30-200 目)加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液(质量比为 4 : 1)中浸泡 24 小时,经水洗、干燥处理后,在马弗炉中 900-1100℃下加热处理,得到膨胀倍数 200-400 倍的膨胀石墨。取尼龙 6 树脂 9.9 克加入到 200ml 甲酸中,待完全溶解后,加入上述石墨 0.1 克,超声 2h 得到均匀分散的混合物,然后加入作为沉淀剂的 200ml 去离子水,使分散好的混合物沉淀,把沉淀物抽滤、水洗、干燥,制成含 EG 1wt%的高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。所得复合材料的电导率和缺口冲击强度数据见图 1 和图 2。

#### 实施例 2:

实施步骤同实施例 1,尼龙 6 树脂用量为 9.8 克,膨胀石墨 0.2 克。所得复合材料的电导率和缺口冲击强度数据见图 1 和图 2。

#### 实施例 3:

实施步骤同实施例 1,尼龙 6 树脂用量为 9.2 克,膨胀石墨 0.8 克。所得复合材料的电导率和缺口冲击强度数据见图 1 和图 2。

当聚酰胺树脂采用尼龙 66 或尼龙 1010、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 46、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 1212、芳香尼龙时,同样制备出高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。

当溶剂采用甲酸、间甲酚、二甲基甲酰胺、三氟乙醇、 $\alpha$ -氰醇、甲醇-氯化钙、六甲基磷酸三酰胺、1 : 1 苯酚-四氯乙烷时,也同样制备出高导电性聚酰胺/石墨纳米导电复合材料。

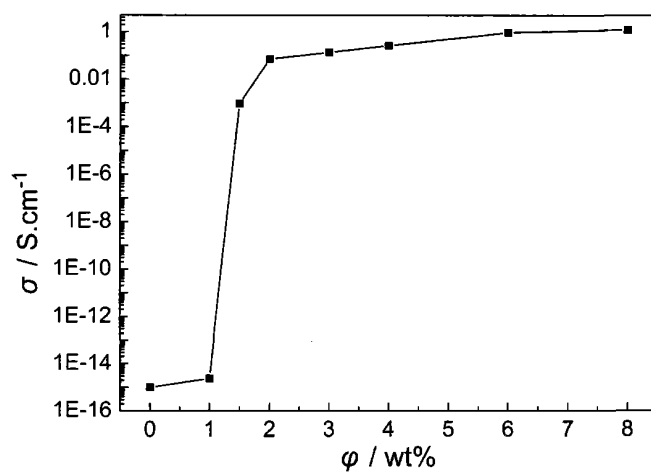


图 1

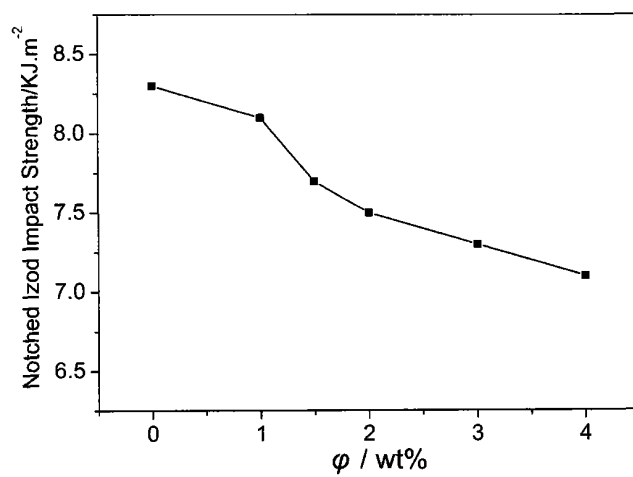


图 2