



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107151363 A

(43)申请公布日 2017.09.12

(21)申请号 201710357082.9

(22)申请日 2017.05.19

(71)申请人 成都新柯力化工科技有限公司

地址 610091 四川省成都市青羊区蛟龙工  
业港东海路4座

(72)发明人 陈庆 曾军堂

(51)Int.Cl.

*C08L 23/06*(2006.01)

*C08K 9/12*(2006.01)

*C08K 3/04*(2006.01)

*C08K 3/08*(2006.01)

*C08L 23/22*(2006.01)

*C08L 23/12*(2006.01)

*C08L 25/06*(2006.01)

*C08J 3/22*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法

(57)摘要

本发明涉及石墨烯复合材料应用领域,具体涉及一种石墨烯增强母料,特别涉及一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法。该方法利用激光快速熔化金属粉表面的属性,将石墨烯粘接负载于金属粉,进一步通过在螺杆挤出中施加交变高频脉冲电场,利用交变高频脉冲电场不断使负载石墨烯的金属粉改变微运动方向、不断改变运动速度从而将石墨烯均匀分散于树脂中,得到了高分散的石墨烯增强母料。该石墨烯增强母料应用于增强树脂、橡胶等高分子材料,不但具有对高分子良好的缠绕增强性能,而且易于散热。应用于汽车、高铁等工程塑料,具有增强、抗静电功能,用于橡胶轮胎具有增强、散热、耐老化功能。

1. 一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:将石墨烯预先与金属粉末研磨,通过研磨将石墨烯预分散,并辅助激光处理使的石墨烯负载于金属粉,进一步,在交变高频脉冲电场作用下将负载有石墨烯的金属粉与基体树脂在螺杆机中熔融分散,获得高分散的石墨烯增强母料;具体制备方法如下:

(1) 将40-60重量份的石墨烯、10-15重量份的金属粉在气流磨中研磨分散,其中,气流磨内腔研磨室为陶瓷材质,在气流磨研磨过程中,石墨烯与金属粉以完全悬浮态接触,通过对悬浮的石墨烯与金属粉激光扫描,从而使金属粉表面微熔化并与石墨烯粘结负载;

(2) 将步骤(1)负载石墨烯的金属粉高压喷雾冷却,形成纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉;

(3) 将步骤(2)得到的纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉与1-3重量份的分散剂、30-40重量份的粉末树脂在100-120℃条件下高速分散30-45min,然后送入双阶式螺杆挤出机,其中第一阶螺杆挤出机从加料口到螺筒均设置交变高频脉冲电场,纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉于粉末树脂在第一阶螺杆挤出机的剪切作用下形成熔体,通过辅助交变高频脉冲电场,纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉在交变高频脉冲电场作用下在熔体中均匀分散;

(4) 步骤(3)分散的物料连续进入第二阶螺杆挤出机,经挤压、拉条切粒,得到石墨烯增强母料。

2. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(1)所述石墨烯为层数100层以内,片径大于100纳米的石墨烯。

3. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(1)所述的金属粉为粒径小于500纳米的锡粉、铝粉、铜粉中的一种。

4. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(1)所述的激光波长为200-500纳米,扫描周期为 $10^{-8}$ s- $10^{-9}$ s。

5. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(2)所述的高压喷雾冷却采用在惰性气体下以2-5MPa的压力喷入液氮环境急速冷却从而形成纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉。

6. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(3)所述的分散剂为聚乙烯蜡、硬脂酸锌、硬脂酸钙中的一种。

7. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(3)所述粉末树脂为过100目筛网的聚乙烯粉末、聚丙烯粉末、聚苯乙烯粉末中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(3)所述的第一阶螺杆挤出机,物料在第一阶螺杆挤出机中的总停留时间为大于10min。

9. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(3)所述的第一阶螺杆挤出机温度在170-200℃,转速在150-200r/min,螺杆的长径比大于56/1。

10. 根据权利要求1所述一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:步骤(3)所述的交变高频脉冲电场频率为4-6kHz,电场强度为5KV/cm。

## 一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯复合材料应用领域,具体涉及一种石墨烯增强母料,特别涉及一种利用电场分散制备墨烯增强母料的方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯作为近年来应用的一种新型的高性能材料,具有增强、导热、导电、电磁屏蔽、光学、大的比表面积、强的界面作用等多种独特的物理化学性能,显现出巨大的应用潜力。石墨烯是目前世界上力学强度最高的材料,其弹性模量高达1TPa,拉伸强度高达180GPa,断裂强度达到125GPa。因此,石墨烯被认为是增强高分子的理想添加剂。特别是在开发更轻、更强、更节能、更安全的车辆方面,石墨烯的增强性将使得材料性能更强、更减量化。这对当今快速发展的汽车和高铁将产生重要的影响。

[0003] 基于石墨烯对聚合物材料属性的深刻影响,它在用于改善车辆生产所使用的先进复合材料中,对强度、尺寸稳定性、耐久性、安全性将产生积极的作用。。理论上,石墨烯粉末作为一种填料可以混入树脂中直接使用或者预先制备成高浓度母料再方便的添加于树脂中使用。然而,鉴于石墨烯为原子级别的层结构,在树脂中的增强功能是依靠石墨烯与树脂分子链的缠绕而产生。如果不能有效将原子级别的石墨烯分散于树脂中,其增强性的发挥会大幅缩减。另一方面,石墨烯在存储时,通常因纳米粒子效应而团聚,无论是直接用于树脂还是预制母料,均需要分散处理。显然,现有常规的以分散助剂为主的分散手段是难以将石墨烯有效分散的。

[0004] 石墨烯的增强机理不是简单地物理增强,而是通过石墨烯与树脂中的分子链缠绕使分子链变长、分子量增加从而达到增强的目的。据报道,氧化石墨烯由于在表面生成羟基、羧基等官能团,因此易于分散。但其显著的劣势是因石墨烯氧化,界面性能遭到破坏,增强性和电性能几乎损失,氧化石墨烯由于石墨烯特殊结构受损,对聚合物的缠绕明显下降,增强性能减弱。这对将石墨烯用于增强领域是致命的。有报道称,为了提高石墨烯的分散性和对纳米粒子锚固作用,对石墨烯进行各种共价/非共价的修饰。但官能化石墨烯难以使石墨烯界面与树脂分子链缠绕,同样降低了石墨烯的增强作用。

[0005] 由于石墨烯不同于传统的无机微粒填料,在制备成母料时分散难度更大,且依靠传统分散剂难以达到较佳的分散性。尽管氧化石墨烯或者共价键修饰石墨烯促进石墨烯的分散,但难以有效发挥石墨烯界面与树脂分子链缠绕性,其增强作用受限。

[0006] 为了进一步推进石墨烯在树脂增强领域的规模化应用,寻求更为有效的石墨烯分散加入方式尤为重要。

### 发明内容

[0007] 针对现有石墨烯在树脂中难以分散的缺陷,本发明提出一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法。其显著的特点是将石墨烯预先与金属粉末研磨,通过研磨将石墨烯预分散,并辅助激光处理使的石墨烯负载于金属粉,进一步,将负载有石墨烯的金属粉与基

体树脂在螺杆机中熔融分散。特别的在分散时施加交变高频脉冲电场,使得负载有石墨烯的金属粉均匀分散于基体树脂中获得高分散的石墨烯增强母料。

[0008] 为解决上述问题,本发明采用以下技术方案:

一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,其特征在于:将石墨烯预先与金属粉末研磨,通过研磨将石墨烯预分散,并辅助激光处理使的石墨烯负载于金属粉,进一步,在交变高频脉冲电场作用下将负载有石墨烯的金属粉与基体树脂在螺杆机中熔融分散,获得高分散的石墨烯增强母料;具体制备方法如下:

(1)将40-60重量份的石墨烯、10-15重量份的金属粉在气流磨中研磨分散,其中,气流磨内腔研磨室为陶瓷材质,在气流磨研磨过程中,石墨烯与金属粉以完全悬浮态接触,通过对悬浮的石墨烯与金属粉激光扫描,从而使金属粉表面微熔化并与石墨烯粘结负载;

(2)将步骤(1)负载石墨烯的金属粉高压喷雾冷却,形成纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉;

(3)将步骤(2)得到的纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉与1-3重量份的分散剂、30-40重量份的粉末树脂在100-120℃条件下高速分散30-45min,然后送入双阶式螺杆挤出机,其中第一阶螺杆挤出机从加料口到螺筒均设置交变高频脉冲电场,纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉于粉末树脂在第一阶螺杆挤出机的剪切作用下形成熔体,通过辅助交变高频脉冲电场,纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉在交变高频脉冲电场作用下在熔体中均匀分散;

(4)步骤(3)分散的物料连续进入第二阶螺杆挤出机,经挤压、拉条切粒,得到石墨烯增强母料。

[0009] 优选的,步骤(1)所述石墨烯为层数100层以内,片径大于100纳米的石墨烯。

[0010] 优选的,步骤(1)所述的金属粉为粒径小于500纳米的锡粉、铝粉、铜粉中的一种。

[0011] 优选的,步骤(1)所述的激光波长为200-500纳米,扫描周期为 $10^{-8}$ s- $10^{-9}$ s,较佳的使石墨烯在金属粉熔化的表面粘接负载。

[0012] 优选的,步骤(2)所述的高压喷雾冷却采用在惰性气体下以2-5MPa的压力喷入液氮环境急速冷却从而形成纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉。

[0013] 优选的,步骤(3)所述的分散剂为聚乙烯蜡、硬脂酸锌、硬脂酸钙中的一种。

[0014] 优选的,步骤(3)所述粉末树脂为过100目筛网的聚乙烯粉末、聚丙烯粉末、聚苯乙烯粉末中的至少一种。使用粉末树脂,有利于纳米级的负载有石墨烯的微细金属粉与其预分散。

[0015] 步骤(3)所述的第一阶螺杆挤出机交变高频脉冲电场作用时间越长,石墨烯的分散越均匀。优选的,物料在第一阶螺杆挤出机中的总停留时间为大于10min。

[0016] 进一步优选的,步骤(3)所述的第一阶螺杆挤出机温度在170-200℃,转速在150-200r/min,螺杆的长径比大于56/1。

[0017] 优选的,步骤(3)所述的交变高频脉冲电场频率为4-6kHz,电场强度为5KV/cm。

[0018] 石墨烯由于特殊的纳米效应,在用于高分子塑料、橡胶增强时因难以分散而造成增强性能的损失。本发明创造性的利用激光快速熔化金属粉表面的属性,将石墨烯粘接负载于金属粉,进一步通过在螺杆挤出中施加交变高频脉冲电场,利用交变高频脉冲电场不断使负载石墨烯的金属粉改变微运动方向、不断改变运动速度从而将石墨烯均匀分散于

树脂中,得到了高分散的石墨烯增强母料。这一将石墨烯均匀分散于树脂的方法较佳的保留了石墨烯的完全分散状态,将该石墨烯增强母料应用于增强树脂、橡胶等高分子材料,不但具有对高分子良好的缠绕增强性能,而且易于散热。显著的应用于汽车、高铁等工程塑料,具有增强、抗静电功能,用于橡胶轮胎具有增强、散热、耐老化功能。

[0019] 本发明一种利用电场分散制备石墨烯增强母料的方法,与现有技术相比,其突出的特点和优异的效果在于:

1、通过将石墨烯微片负载于金属粉,利用交变高频脉冲电场实现了石墨烯良好的分散。

[0020] 2、通过激光的高效快速扫描,较佳的使石墨烯在金属粉熔化的表面粘接负载,使石墨烯在交变高频脉冲电场作用下具备了不断改变方向的微运动和不断改变运动速度,从而实现了石墨烯在熔体中的均匀分散。

[0021] 3、本发明制备方法工艺简单,石墨烯分散均匀,适合于规模化生产和应用。

### 具体实施方式

[0022] 以下通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。

#### [0023] 实施例1

(1) 将40重量份的层数100层以内,片径大于100纳米的石墨烯、10重量份的粒径小于500纳米的锡粉在气流磨中研磨分散,其中,气流磨内腔研磨室为碳化硅陶瓷材质,在气流磨研磨过程中,石墨烯与锡粉以完全悬浮态接触,通过对悬浮的石墨烯与锡粉进行KrF准分子脉冲激光扫描,波长约为250nm,扫描周期为 $10^{-9}$ s,从而使锡粉表面微熔化并与石墨烯粘结负载;

(2) 将步骤(1)负载石墨烯的锡粉在惰性气体下以2MPa的压力喷雾入液氮环境急速冷却从而形成纳米级的负载有石墨烯的微细锡粉;

(3) 将步骤(2)得到的纳米级的负载有石墨烯的微细锡粉与1重量份的分散剂聚乙烯蜡、40重量份的粉末树脂聚乙烯在100-120℃条件下高速分散30min,然后送入双阶式螺杆挤出机,其中第一阶螺杆挤出机从加料口到螺筒均设置频率为6kHz,电场强度为5KV/cm的交变高频脉冲电场,纳米级的负载有石墨烯的微细锡粉与粉末树脂在第一阶螺杆挤出机的剪切作用下形成熔体,交变高频脉冲电场不断使负载石墨烯的锡粉改变微运动方向、不断改变运动速度从而将石墨烯均匀分散于熔体中;其中第一阶螺杆挤出机,转速为150r/min,螺杆的长径比大于65/1,物料第一阶螺杆挤出机中的总停留时间为13min,通过较长时间得交变高频脉冲电场作用,负载石墨烯的微细锡粉分散更为均匀。

[0024] (4) 步骤(3)分散的物料连续进入第二阶螺杆挤出机,经挤压、拉条切粒,得到石墨烯增强母料。

[0025] 将实施例1得到的石墨烯增强母料以5%质量比与95%的丁基橡胶(IIR)直接共混制备橡胶制品,与5%市售石墨烯母料(直接将石墨烯分散于载体树脂造粒得到)增强性能相比,实施例1石墨烯增强母料在增加丁基橡胶杨氏模量、拉伸强度、断裂伸长率方面具有显著的优势。具体测试能如表1所示。

**[0026] 实施例2**

1) 将50重量份的层数100层以内,片径大于100纳米的石墨烯、15重量份的粒径小于500纳米的铝粉在气流磨中研磨分散,其中,气流磨内腔研磨室为碳化硅陶瓷材质,在气流磨研磨过程中,石墨烯与铝粉以完全悬浮态接触,通过对悬浮的石墨烯与铝粉进行脉冲激光扫描,从而使铝粉表面微熔化并与石墨烯粘结负载;

(2) 将步骤(1)负载石墨烯的铝粉在惰性气体下以3MPa的压力喷雾入液氮环境急速冷却从而形成纳米级的负载有石墨烯的微细铝粉;

(3) 将步骤(2)得到的纳米级的负载有石墨烯的微细铝粉与2重量份的分散剂硬脂酸锌、35重量份的粉末树脂聚丙烯在100-120℃条件下高速分散450min,然后送入双阶式螺杆挤出机,其中第一阶螺杆挤出机从加料口到螺筒均设置频率为4kHz的交变高频脉冲电场,纳米级的负载有石墨烯的微细铝粉与粉末树脂在第一阶螺杆挤出机的剪切作用下形成熔体,交变高频脉冲电场不断使负载石墨烯的铝粉改变微运动方向、不断改变运动速度从而将石墨烯均匀分散于熔体中;第一阶螺杆挤出机温度在170-200℃,转速在200r/min,螺杆的长径比大于56/1,确保物料第一阶螺杆挤出机中的总停留时间为11min;

(4) 步骤(3)分散的物料连续进入第二阶螺杆挤出机,经挤压、拉条切粒,得到石墨烯增强母料。

**[0027]** 将实施例2得到的石墨烯增强母料以5%质量比与95%的丁基橡胶(IIR)直接共混制备橡胶制品,与5%市售石墨烯母料(直接将石墨烯分散于载体树脂造粒得到)增强性能相比,实施例2石墨烯增强母料在增加丁基橡胶杨氏模量、拉伸强度、断裂伸长率方面具有显著的优势。具体测试能如表1所示。

**[0028] 实施例3**

1) 将60重量份的层数100层以内,片径大于100纳米的石墨烯、10重量份的粒径小于500纳米的铜粉在气流磨中研磨分散,其中,气流磨内腔研磨室为碳化硅陶瓷材质,在气流磨研磨过程中,石墨烯与铜粉以完全悬浮态接触,通过对悬浮的石墨烯与铜粉进行KrF准分子脉冲激光扫描,波长约为250nm,扫描周期为 $10^{-9}$ s,从而使锡粉表面微熔化并与石墨烯粘结负载;

(2) 将步骤(1)负载石墨烯的铜粉在惰性气体下以4MPa的压力喷雾入液氮环境急速冷却从而形成纳米级的负载有石墨烯的微细铜粉;

(3) 将步骤(2)得到的纳米级的负载有石墨烯的微细铜粉与3重量份的分散剂聚苯乙烯、30重量份的粉末树脂聚乙烯在100-120℃条件下高速分散30min,然后送入双阶式螺杆挤出机,其中第一阶螺杆挤出机从加料口到螺筒均设置频率为5kHz,电场强度为5KV/cm的交变高频脉冲电场,纳米级的负载有石墨烯的微细铜粉与粉末树脂在第一阶螺杆挤出机的剪切作用下形成熔体,交变高频脉冲电场不断使负载石墨烯的铜粉改变微运动方向、不断改变运动速度从而将石墨烯均匀分散于熔体中;第一阶螺杆挤出机转速在150r/min,螺杆的长径比大于56/1,确保物料第一阶螺杆挤出机中的总停留时间为大于12min;

(4) 步骤(3)分散的物料连续进入第二阶螺杆挤出机,经挤压、拉条切粒,得到石墨烯增强母料。

**[0029]** 将实施例3得到的石墨烯增强母料以5%质量比与95%的丁基橡胶(IIR)直接共混制备橡胶制品,与5%市售石墨烯母料(直接将石墨烯分散于载体树脂造粒得到)增强性能相

比,实施例3石墨烯增强母料在增加丁基橡胶杨氏模量、拉伸强度、断裂伸长率方面具有显著的优势。具体测试能如表1所示。

[0030] 实施例4

1)将55重量份的层数100层以内,片径大于100纳米的石墨烯、15重量份的粒径小于500纳米的锡粉在气流磨中研磨分散,其中,气流磨内腔研磨室为碳化硅陶瓷材质,在气流磨研磨过程中,石墨烯与锡粉以完全悬浮态接触,通过对悬浮的石墨烯与锡粉进行KrF准分子脉冲激光扫描,波长约为250nm,扫描周期为 $10^{-8}$ s,从而使锡粉表面微熔化并与石墨烯粘结负载;

(2)将步骤(1)负载石墨烯的锡粉在惰性气体下以5MPa的压力喷雾入液氮环境急速冷却从而形成纳米级的负载有石墨烯的微细锡粉;

(3)将步骤(2)得到的纳米级的负载有石墨烯的微细锡粉与1重量份的分散剂聚乙烯蜡、30重量份的粉末树脂聚苯乙烯在100-120℃条件下高速分散40min,然后送入双阶式螺杆挤出机,其中第一阶螺杆挤出机从加料口到螺筒均设置频率为4kHz,电场强度为5KV/cm的交变高频脉冲电场,纳米级的负载有石墨烯的微细锡粉与粉末树脂在第一阶螺杆挤出机的剪切作用下形成熔体,交变高频脉冲电场不断使负载石墨烯的锡粉改变微运动方向、不断改变运动速度从而将石墨烯均匀分散于熔体中;

(4)步骤(3)分散的物料连续进入第二阶螺杆挤出机,经挤压、拉条切粒,得到石墨烯增强母料。

[0031] 将实施例4得到的石墨烯增强母料以5%质量比与95%的丁基橡胶(IIR)直接共混制备橡胶制品,与5%市售石墨烯母料(直接将石墨烯分散于载体树脂造粒得到)增强性能相比,实施例4石墨烯增强母料在增加丁基橡胶杨氏模量、拉伸强度、断裂伸长率方面具有显著的优势。具体测试能如表1所示。

[0032] 表1:

测试项目	杨氏模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
丁基橡胶	1.1	1.25	210
添加5%市售石墨烯母料的丁基橡胶	1.4	3.6	280
添加5%实施例1石墨烯增强母料的丁基橡胶	2.5	5.3	360
添加5%实施例2石墨烯增强母料的丁基橡胶	2.2	4.9	310
添加5%实施例3石墨烯增强母料的丁基橡胶	2.3	5.2	340
添加5%实施例4石墨烯增强母料的丁基橡胶	2.1	5.1	300