



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107400246 B

(45) 授权公告日 2021. 10. 01

(21) 申请号 201710479193.7

(22) 申请日 2013.03.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107400246 A

(43) 申请公布日 2017.11.28

(30) 优先权数据
61/716,461 2012.10.19 US

(62) 分案原申请数据
201380066787.5 2013.03.14

(73) 专利权人 新泽西鲁特格斯州立大学
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 T·诺斯克 J·林奇
J·亨德里克斯 B·基尔 G·赵
S·谢

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 吴小瑛

(51) Int.Cl.
C08J 3/20 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
B29C 48/00 (2019.01)

审查员 侯尊岩

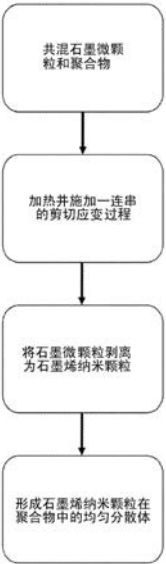
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

制备石墨烯补强的聚合物基质复合材料的
原位剥离法

(57) 摘要

本发明公开的是形成石墨烯补强的聚合物基质复合材料的方法。该方法包括将石墨微颗粒分配到熔融的热塑性聚合物相中;和向熔融聚合物相施加一连串的剪切应变过程,以使所述熔融聚合物相随着每个过程连续地剥离石墨,直到至少50%的石墨被剥离以在所述熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于50纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。



1. 一种用于形成石墨烯补强的聚合物基质复合材料的方法,所述方法包括:
 - (a) 将石墨微颗粒分配到熔融的热塑性聚合物相中,其中所述石墨微颗粒中至少50%的石墨由在c轴方向上厚度为1.0至1000微米的多层石墨晶体组成;和
 - (b) 向该熔融聚合物相施加一连串的剪切应变过程,以使所述熔融聚合物相内的剪切应力等于或大于所述石墨微颗粒的层间剪切强度(ISS),且所述熔融聚合物相随着每个过程连续地剥离石墨,直到至少50%的所述石墨被剥离以在所述熔融聚合物相中形成在所述c轴方向上厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。
2. 如权利要求1所述的方法,其中所述石墨微颗粒通过将含有石墨的矿物质粉碎和研磨到毫米大小的尺寸来制备。
3. 如权利要求1所述的方法,其中所述单层和多层石墨烯纳米颗粒包括纯和未污染的石墨烯。
4. 如权利要求1所述的方法,其中所述石墨是膨胀石墨。
5. 如权利要求1所述的方法,其中所述聚合物选自由如下组成的组:聚醚醚酮、聚醚酮、聚苯硫醚、聚乙烯硫化物、聚醚酰亚胺、聚偏氟乙烯、聚砜、聚碳酸酯、聚苯醚、尼龙、芳族热塑性聚酯、液晶聚合物、热塑性弹性体、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、超高分子量聚乙烯、聚四氟乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚酰胺、聚甲醛塑料、聚醚酰亚胺、聚芳醚酮、聚氯乙烯、丙烯酸类树脂及其混合物。
6. 如权利要求5所述的方法,其中所述聚砜是芳族聚砜。
7. 如权利要求5所述的方法,其中所述聚醚酰亚胺是热塑性聚醚酰亚胺。
8. 如权利要求1所述的方法,其中使所述石墨与其它元素掺杂以将剥离的石墨烯纳米颗粒的表面化学改性。
9. 如权利要求1所述的方法,其中分散的石墨的表面化学或纳米结构被改性,从而增强与所述聚合物基质的粘结强度以提高石墨烯复合材料的强度和刚度。
10. 如权利要求1所述的方法,其中使所述石墨烯纳米颗粒定向排列,以获得所述聚合物基质相的一维、二维或三维补强。
11. 一种石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其由权利要求1所述的方法制备。
12. 如权利要求11所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中所述复合材料包含0.1wt%至50wt%的石墨烯。
13. 如权利要求11所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中所述石墨是膨胀石墨。
14. 如权利要求11所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中所述单层和多层石墨烯纳米颗粒包括纯和未污染的石墨烯。
15. 如权利要求11所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中分散的石墨的表面化学或纳米结构被改性,从而增强与所述聚合物基质的粘结强度以提高石墨烯复合材料的强度和刚度。
16. 如权利要求11所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中使所述石墨烯纳米颗粒定向排列,以获得所述聚合物基质相的一维、二维或三维补强。
17. 一种石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其由权利要求1所述的方法制备,其中所述复合材料包含0.1wt%至30wt%的石墨烯。

18. 如权利要求17所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中所述单层和多层石墨烯纳米颗粒包含在c轴方向上厚度小于10纳米的纯和未污染的单层和多层石墨烯纳米颗粒。

19. 如权利要求11或17所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中所述聚合物选自由如下组成的组:聚醚醚酮、聚醚酮、聚苯硫醚、聚乙烯硫化物、聚醚酰亚胺、聚偏氟乙烯、聚砜、聚碳酸酯、聚苯醚、尼龙、芳族热塑性聚酯、液晶聚合物、热塑性弹性体、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、超高分子量聚乙烯、聚四氟乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚酰胺、聚甲醛塑料、聚酰亚胺、聚芳醚酮、聚氯乙烯、丙烯酸类树脂及其混合物。

20. 如权利要求19所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中所述聚砜是芳族聚砜。

21. 如权利要求19所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料,其中所述聚酰亚胺是热塑性聚酰亚胺。

22. 一种包含如权利要求11至21中任一项所述的石墨烯补强的聚合物基质复合材料的产品,其中所述产品选自由如下组成的组:用作轻型电池的电极、复合船壳、飞机部件、航天系统部件、运输车辆部件、人员甲冑、压力容器、反应器腔室、喷涂涂层、3D打印的聚合物粉末、电子器件触摸屏的透明电极、太阳能电池板部件、平板显示器部件以及医院中的静电放电控制器件,其中所述复合材料包含1wt%至2wt%的石墨烯纳米颗粒。

制备石墨烯补强的聚合物基质复合材料的原位剥离法

[0001] 本申请是申请日为2013年3月14日,申请号为:201380066787.5,名称为:“制备石墨烯补强的聚合物基质复合材料的原位剥离法”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请根据35USC§119(e)要求于2012年10月19日提交的美国临时专利申请序号为61/716,461的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及将含有良好结晶的石墨颗粒的聚合物复合材料转换为具有各种商业应用的纳米分散的单层或多层石墨烯颗粒的高效率混合方法。

[0005] 发明背景

[0006] 聚合物组合物被越来越多地用于各种不同的领域中,这些领域传统上使用其它材料如金属。聚合物具有许多可取的物理性质,并且质轻和价廉。此外,许多聚合物材料可以被制成各种不同的形状和形式,且在其呈现的形式中表现出显著灵活性,并且可以被用作涂料、分散体、挤出和模塑树脂、糊剂、粉剂以及类似物。

[0007] 期望使用聚合物组合物的各种应用需要具有导电性的材料。然而,相当数量的聚合物材料本质上对于许多这样的应用而言都不够导电性或导热性。

[0008] 石墨烯是由纯碳组成的物质,其中原子以六边形图案排布在紧密堆积的一个原子厚的片材中。这种结构是理解许多碳基材料,包括石墨、大富勒烯,纳米管以及类似物的基础(例如,碳纳米管通常被认为是石墨烯片材卷成的纳米大小的圆筒状物)。石墨烯是 sp^2 键合的碳原子的单个平面片材。因为片材是有限大小的并且其他元素可以以非零(non-vanishing)化学计量比附着在边缘,石墨烯不是碳的同素异形体。

[0009] 当用于补强聚合物时,任何形式的石墨烯通过抑制裂纹扩展提高聚合物韧性。石墨烯也被添加到聚合物和其它组合物中以提供导电和导热性。石墨烯的导热性使其成为用于电子器件和激光器的热管理(例如,平面散热)的理想添加剂。碳纤维补强的聚合物基质复合材料(CF-PMCs)的一些商业应用包括飞机和航天系统、汽车、电子、国防/安全、压力容器以及反应腔等。

[0010] 开发有效生产石墨烯补强的聚合物基质复合材料(G-PMCs)的低成本方法进展缓慢。目前,所存在的正影响G-PMCs在现实世界的应用中的可用性发展的一些挑战是所用材料是昂贵的,并且目前使用的化学或机械操作尚未实践于大规模商业化生产。因此,将期望适于大规模商业化生产的生产G-PMC的低成本方法,该方法提供许多性质优点,包括提高的比刚度和强度、增强的导电/导热性以及光学透明保留性。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明内容提供一种聚合物加工方法,该方法通过分散在熔化聚合物基质中的结晶良好的石墨颗粒的拉伸流动(elongational flow)和折叠(folding)来制造石墨烯补强的聚合物基质复合材料(G-PMC)。

[0013] 在一个方面,本文提供用于形成石墨烯补强的聚合物基质复合材料的方法,该方

法包括：将石墨微颗粒分配到熔融的热塑性聚合物相中；和向熔融聚合物相施加一连串的剪切应变过程，以使所述熔融聚合物相随着每个过程剥离(exfoliate)石墨，直到至少50%的石墨被剥离以在所述熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于50纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0014] 在某些实施方式中，石墨颗粒可以通过将含有石墨的矿物质粉碎和研磨到毫米大小的尺寸来制备。

[0015] 在某些实施方式中，毫米大小的颗粒可以通过使用球磨机(ball milling)或磨碎机(attritor milling)缩减至微米大小的尺寸。

[0016] 在某些实施方式中，石墨颗粒可以通过浮选(flotation)法从微米大小的颗粒混合物提取。

[0017] 在某些实施方式中，所提取的石墨颗粒可以通过使用具有轴向槽纹延伸(axial fluted extensional)的混合元件或螺旋槽纹延伸(spiral fluted extensional)的混合元件的单螺杆挤出机掺入到聚合物基质中。

[0018] 在某些实施方式中，含有石墨的聚合物基质经受重复挤出以诱导石墨材料的剥离，从而形成石墨烯纳米颗粒在聚合物基质中的均匀分散体。

[0019] 在某些实施方式中，聚合物选自聚醚醚酮、聚醚酮、聚苯硫醚、聚乙烯硫化物、聚醚酰亚胺、聚偏氟乙烯、聚砜、聚碳酸酯、聚苯醚/氧化物、尼龙、芳族热塑性聚酯、芳族聚砜、热塑性聚酰亚胺、液晶聚合物、热塑性弹性体、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、超高分子量聚乙烯、聚四氟乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚甲醛塑料、聚酰亚胺、聚芳醚酮、聚醚酰亚胺、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、丙烯酸类树脂、聚苯硫醚、聚苯醚及其混合物。

[0020] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中，剪切应变过程可以被连续地施加，直到至少50%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于25纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0021] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中，剪切应变过程可以被连续地施加，直到至少50%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0022] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中，剪切应变过程可以被连续地施加，直到至少90%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0023] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中，剪切应变过程可以被连续地施加，直到至少80%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0024] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中，剪切应变过程可以被连续地施加，直到至少75%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0025] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中，剪切应变过程可以被连续地施加，直到至少70%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0026] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中,剪切应变过程可以被连续地施加,直到至少60%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0027] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中,石墨可以掺杂其它元素以将所剥离的石墨烯纳米颗粒的表面化学改性。

[0028] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中,石墨是膨胀石墨。

[0029] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中,分散石墨的表面化学或纳米结构可以被改性,从而增强与聚合物基质的粘结强度以提高石墨烯复合材料的强度和刚度。

[0030] 在某些与其它实施方式组合的实施方式中,使用定向排列的石墨烯纳米颗粒以获得聚合物基质相的一维、二维或三维补强。

[0031] 附图简要说明

[0032] 图1的流程图示出制备石墨烯补强的聚合物基质复合材料的原位剥离法可执行的各个步骤。

[0033] 图2示出在三个不同的恒定温度下对聚合物所收集的log剪切应力对log剪切变速率的图。

[0034] 图3示出根据本发明公开的原位剥离法在混合时间为3分钟、30分钟和90分钟时在聚砒中的2%剥离石墨的形态分析。

[0035] 图4示出根据本发明公开的原位剥离法在不同缩放比例和放大倍率水平下的90G-PMC的显微照片。

[0036] 图5的图示出应用于来自每一个根据本发明公开的原位剥离法的在聚砒中的2%剥离石墨的平均XRD结果的Debye-Scherrer方程。

[0037] 图6示出根据本发明公开的原位剥离法在聚砒中的2%剥离石墨的描绘晶体大小对FWHM的图。

[0038] 发明详述

[0039] 本发明不限于所描述的特定系统、方法或程序,因为这些可以变化。在本说明书中使用的术语仅是为了描述特定形式或实施方式的目的,并且不意图限制其范围。

[0040] 如本文所用,单数形式“一个(a)”,“一个(an)”和“该(the)”包括复数引用,除非上下文另有明确说明。除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有由本领域的普通技术人员所理解的通常含义。本文中提及的所有出版物都通过引用并入本文。本文中的所有大小仅仅是作为示例的方式,并且本发明不限于以下记载的具有特定大小或尺寸的结构。本文没有任何内容被解释为承认本文中描述的实施方式由于在先发明而没有资格公开。如本文所使用的,术语“包括”意指“包括但不限于”。

[0041] 出于本申请的目的,下文中的一个(多个)术语应具有如下所述的各自含义:

[0042] 术语“石墨烯”是给予紧密堆积成苯环结构的碳原子单层的名字。当单独使用时,石墨烯可以指在纯和未污染形式中的多层石墨烯、石墨烯薄片(flake)、石墨烯片晶(platelet)以及几个石墨烯层或单层石墨烯。

[0043] 本发明提供将含有良好结晶的石墨颗粒的聚合物复合材料转换为纳米分散的单层或多层石墨烯颗粒的高效率混合方法。该方法涉及通过在赋予重复的高剪切应变速率的间歇混合器或挤出机中混配(compounding)原位剥离石墨层。在两种方法中,更长的混合时

间提供在聚合物基质复合材料(PMC)内石墨到石墨烯纳米颗粒增强的剥离。另外,可以使用添加剂以促进石墨烯/聚合物的足够粘结,从而得到低密度石墨烯补强的聚合物基质复合材料(G-PMC)。该方法是低成本的,以生产提供众多性质优点的G-PMC,包括提高的比刚度和强度、增强的导电/导热性、以及光学透明保留性。

[0044] 在间歇混合过程或单螺杆挤出期间使用重复配混以将初始石墨颗粒分散体逐步转换为离散的石墨烯纳米颗粒的均匀纳米分散体。在某些情况下,在加工过程中可以使用惰性气体或真空。本文中的方法被描述为“机械”剥离以区别于“化学”剥离,其是当今许多研究的主要推力。机械方法的优点是在高剪切混合期间形成无污染的石墨-聚合物界面,从而保证良好的界面粘合或粘结。原位剥离的其它优点是,其避免了制造和处理石墨烯薄片,以及避免了将其在聚合物基质相中均匀地分散。

[0045] 取决于原位剪切应变过程的数量,该方法提供纯和未污染形式的多层石墨烯、石墨烯薄片、石墨烯片晶、以及几个石墨烯层或单层石墨烯。片晶具有类金刚石的硬度并且用于聚合物补强材料。任何形式的石墨烯通过抑制裂纹扩展提高聚合物韧性来用作聚合物补强材料。石墨烯可以用作聚合物和其它组合物的添加剂以提供导电和导热性。石墨烯的导热性使其成为用于电子器件和激光器的热管理的理想添加剂。

[0046] 作为形成石墨烯的起始材料的石墨是由层状平面结构组成,其中每一层中的碳原子以六方晶格排列。该平面层被定义为具有“a”轴和“b”轴,以及垂直于由“a”轴和“b”轴定义的平面的“c”轴。通过本发明方法生产的石墨烯颗粒具有由“a”轴或“b”轴的距离除以“c”轴距离所定义的纵横比。本发明的纳米颗粒的纵横比值超过25:1,并且通常为50:1至1000:1。

[0047] 应当理解,基本上对石墨惰性的且能够赋予足够的剪切应变以从石墨剥离石墨烯的任何聚合物都可以用于本发明的方法。这样的聚合物的实例包括但不限于,聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)、聚苯硫醚(PPS)、聚乙烯硫化物(PES)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚砜(PSU)、聚碳酸酯(PC)、聚苯醚/氧化物、尼龙、芳族热塑性聚酯、芳族聚砜、热塑性聚酰亚胺、液晶聚合物、热塑性弹性体、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、聚四氟乙烯(PTFE/Teflon)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚苯醚(PPO)、聚苯硫醚(PPS)、聚甲醛塑料(POM/缩醛)、聚酰亚胺、聚芳醚酮、聚醚酰亚胺(PEI)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏氟乙烯(PVDF)、丙烯酸类树脂、聚苯硫醚(PPS)、聚苯醚(PPO)、其混合物以及类似物。能够润湿石墨表面的聚合物、以及高熔点的无定形聚合物也可以用于根据本发明的方法中。

[0048] 石墨烯可以以适于用作G-PMC的石墨烯-聚合物混合物生产,该G-PMC能够通过常规方法进行造粒,以用于随后的制造加工。或者,也可以在一开始就使用更高浓度的石墨以提供浓缩形式的石墨烯-聚合物母料,所述石墨烯-聚合物母料也可以进行造粒并然后用来将石墨烯作为补强剂加入到聚合物组合物中。再或者,可以例如通过燃烧或选择性溶解使石墨烯从聚合物分离,以提供基本上纯的石墨烯颗粒。

[0049] 根据本发明的石墨补强聚合物通常含有约0.1至约30wt%的石墨烯。更通常地,聚合物含有约1.0至约10wt%的石墨烯。聚合物母料通常含有约5至约50wt%的石墨烯,并且更通常地约10至约30wt%的石墨烯。

[0050] 含有相对高浓度(例如,约20%)的良好结晶石墨的富含石墨的矿床的可用性有利

于低成本和几乎取之不尽的原料来源。如下面讨论的,可以以成本有效的方式完成从开采材料的石墨颗粒提取。高纯度和出色结晶度的合成石墨(例如,热解石墨)也可以用于相同目的。然而,在这种情况下,间歇混合或挤出混配诱导的剥离过程产生层压的复合材料,其中石墨烯纳米颗粒被定向(oriented over)在相对大的面积上。这种层压复合材料对于特定应用可能是优选的。

[0051] 可以通过聚合物加工技术完成在聚合物基质内的石墨的机械剥离,所述聚合物加工技术赋予重复性高剪切应变过程,以将在聚合物基质内的石墨微颗粒(microparticles)机械剥离为多层或单层的石墨烯纳米颗粒。

[0052] 为了本发明的目的,石墨微颗粒被定义为其中至少50%的石墨由在晶格结构的c轴上具有1.0至1000微米厚的多层石墨晶体组成的石墨。通常75%的石墨由100至750微米厚的晶体组成。也可以使用膨胀石墨。可以例如通过将薄片状石墨浸没于铬酸的酸浴,然后浓缩硫酸迫使天然薄片状石墨中的晶格平面分离,从而膨胀所述石墨而制备膨胀石墨。适于本发明中使用的膨胀石墨包括在双层水平(bilayer level)处具有开口边的膨胀石墨,如MESOGRAF。

[0053] 一连串的剪切应变过程被定义为使熔融聚合物在基本相同的时间间隔经受一系列交替的更高和更低的剪切应变速率,从而使得与剪切应变速率有关的一系列脉冲的更高和更低的剪切力被施加到熔融聚合物中的石墨颗粒。更高和更低的剪切应变速率被定义为是第二更低的剪切应变速率的数量级的至少两倍的第一更高的剪切应变速率。第一剪切应变速率将为100至 $10,000\text{s}^{-1}$ 。至少1,000至10,000,000以上的更高和更低的剪切应变脉冲的交替脉冲被施加至熔融聚合物,以形成剥离的石墨烯纳米颗粒。石墨颗粒剥离成石墨烯颗粒所需的交替脉冲数量可能取决于在该过程开始时的原始石墨颗粒尺寸,即更小的原始石墨颗粒可能比更大的原始石墨颗粒需要更少数量的交替脉冲以得到石墨烯。这可以由本领域技术人员通过本说明书的指导容易地确定,无需过度实验。

[0054] 经过高剪切混合后,熔融聚合物中的石墨烯薄片是均匀分散、无规取向,并具有高的纵横比。石墨烯的取向可以通过许多不同方法实现。常规的牵引(drawing)、轧制(rolling)和挤出方法可以用于将石墨烯定向排列在PMC纤维、长丝(filament)、条状(ribbon)、片材或者任何其它长纵横形状内。制造和表征G-PMC的方法包括四个主要步骤并在下面进一步描述:

[0055] 1. 从矿物源提取结晶石墨颗粒;

[0056] 2. 将所提取的石墨颗粒掺入到聚合物基质相中并通过高效率的混合/剥离法将含有石墨的聚合物转化为石墨烯补强的聚合物基质复合材料(G-PMC);

[0057] 3. 形态学分析,以确定机械剥离程度以及多层石墨烯和石墨烯纳米颗粒的分配; 以及

[0058] 4. X射线衍射分析,以确定多层石墨烯或石墨烯晶体大小随机机械剥离的变化。

[0059] 可以通过如下所述的多步方法从石墨矿石提取高度结晶的石墨。

[0060] 1. 粉碎:可以将来自矿的石墨矿石的带孔棒放置于钳(vice)中并粉碎。

[0061] 2. 研磨:然后将粉碎的石墨矿石通过研钵和研杵进行研磨。

[0062] 3. 尺寸缩减:研磨后的石墨矿石可以放置于具有1mm筛目大小的筛子中并缩减尺寸。未通过筛网的较大块可以通过研钵和研杵研磨,然后再通过1mm筛目大小的筛子将尺寸

缩减。最终,所有材料都通过大小为1mm的筛目以获得石墨矿石粉末。

[0063] 4.通过水的密度分离:可以将1毫米大小的粉末放置于装满水的柱中并搅拌,直到密度较高的固体部分和密度较低的部分之间形成清晰的分离。石墨接近水的密度($1\text{g}/\text{cm}^3$),而硅的密度更高($2.33\text{g}/\text{cm}^3$)。最上面的材料被抽走水并然后进行干燥。干燥的粉末石墨称为分离的矿物石墨(SMG)。

[0064] 在工业实践中,非常大的粉碎和研磨机可用于生产吨位量的混合粉末,其中石墨组分可以通过标准的浮选方法分离。

[0065] 现在参考图1,本发明公开的方法描绘于显示各个步骤的流程图中,其中可以执行制造G-PMC的原位剥离法。在该方法中,在聚合物附着在石墨颗粒的温度下,与微米大小的结晶石墨颗粒均匀共混的聚合物在间歇混合或挤出期间经受重复的混配元件加工(compounding-element processing)。通常聚合物混配温度下的热粘度(没有石墨)大于100cps。混配温度将随着聚合物变化,且能够在室温(对于室温下熔化的聚合物)和600°C之间变化。通常混配温度将在180°C和400°C之间变化。

[0066] 在一个实施方式中,挤出混配元件是如美国专利号6,962,431(其公开内容在此通过引用并入)中描述的具有已知的轴向槽纹延伸的混合元件或螺旋槽纹延伸的混合元件的混配区段。混配区段用来拉伸聚合物和石墨的流动,随后重复折叠和伸展材料。这导致优良的分配混合,其反过来使石墨颗粒逐步剥离成离散的石墨烯纳米颗粒。间歇混合器也可以配备等效的混合元件。

[0067] 因此,每个配混循环(pass)的作用是一个接一个地切掉石墨烯层,从而使得原始石墨颗粒逐渐转换为数目非常大的石墨烯纳米颗粒。经过适当数量的这样的循环后,最后的结果是离散的石墨烯纳米颗粒在聚合物基质相中的均匀分散体。更长的混合时间或更多的通过混配元件的循环次数提供更小尺寸的石墨晶体和在聚合物基质中的石墨到石墨烯纳米颗粒的增强剥离,但是,剪切过程不应该是降解聚合物的时间段。

[0068] 随着石墨烯纳米颗粒的密度在多个循环挤出期间增大,聚合物基质的粘度由于越来越多的聚合物/石墨烯界面的影响而增加。为确保复合材料结构的持续精制,对挤出参数进行调整以补偿所述复合材料的更高粘度。

[0069] 具有如美国专利号6,962,431中描述的混合元件并且配备再循环流以引导流动回到挤出机输入口的自动挤出系统是可用的,以使复合材料经受所期望的尽可能多的循环。由于石墨烯补强的PMC的加工是直接的并且不涉及石墨烯颗粒的处理,因此制造成本低。

[0070] 为了将石墨机械剥离成多层石墨烯和/或石墨烯,在加工过程中在聚合物中产生的剪切应变速率必须在石墨颗粒中引起剪切应力,该所引起的剪切应力大于分离两层石墨所需的临界应力或层间剪切强度(ISS)。在聚合物中的剪切应变速率受控于聚合物的类型和加工参数(包括混合器的几何结构、加工温度和每分钟转数(RPM))。

[0071] 由聚合物流变数据可确定一个具体的聚合物所需的加工温度和RPM,前提是在恒定温度下剪切应变速率($\dot{\gamma}$)是线性依赖于RPM,如方程1所示。混合器的几何结构表示为转子半径r,转子和桶之间的空间 Δr 。

[0072] 方程1

$$[0073] \quad \dot{\gamma} = \left(\frac{2\pi r}{\Delta r} \right) \left(\frac{RPM}{60} \right)$$

[0074] 针对一个具体聚合物在三个不同温度下收集的流变数据提供log剪切应力对log剪切应变速率的图,如图2所示。石墨的ISS在0.2MPa至7GPa之间变化,但是新方法已量化所述ISS为0.14GPa。因此,为了在加工期间机械剥离聚合物基质中的石墨,从图2可确定具体聚合物所需的加工温度、剪切应变速率和RPM,从而使得聚合物中的剪切应力等于或大于石墨的ISS。在通常的加工条件下,聚合物具有足够表面能以表现得像透明胶带的粘性面,因此能够在聚合物熔体和石墨颗粒之间共享剪切应力。

[0075] 在一个实施方式中,用于形成G-PMC的方法包括将石墨微颗粒分配到熔融的热塑性聚合物相中。然后向熔融聚合物相施加一连串的剪切应变过程,以使所述熔融聚合物相随着每个过程连续地剥离石墨,直到至少50%的所述石墨被剥离以在所述熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于50纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0076] 在某些实施方式中,可以通过将含有石墨的矿物质粉碎和研磨到毫米大小的尺寸来制备石墨颗粒。可以通过使用球磨机和磨碎机将毫米大小的颗粒缩减至微米大小的尺寸。

[0077] 在某些实施方式中,石墨颗粒可以通过浮选法从微米大小的颗粒混合物提取。所提取的石墨颗粒可以通过使用具有轴向槽纹延伸的混合元件或螺旋槽纹延伸的混合元件的单螺杆挤出机掺入到聚合物基质中。含有石墨的聚合物基质经受如本文所述的重复挤出以诱导石墨材料的剥离,从而形成石墨烯纳米颗粒在聚合物基质中的均匀分散体。

[0078] 在其它实施方式中,剪切应变过程可以被连续地施加,直到至少50%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向上厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0079] 在其它实施方式中,剪切应变过程可以被连续地施加,直到至少90%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向的厚度小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0080] 在其它实施方式中,剪切应变过程可以被连续地施加,直到至少80%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向的厚度上小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0081] 在其它实施方式中,剪切应变过程可以被连续地施加,直到至少75%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向的厚度上小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0082] 在其它实施方式中,剪切应变过程可以被连续地施加,直到至少70%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向的厚度上小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0083] 在其它实施方式中,剪切应变过程可以被连续地施加,直到至少60%的石墨被剥离以在熔融聚合物相中形成在c轴方向的厚度上小于10纳米的单层和多层石墨烯纳米颗粒的分布。

[0084] 在其它实施方式中,石墨可以掺杂其它元素以将剥离的石墨烯纳米颗粒的表面化学改性。石墨是膨胀石墨。

[0085] 在其它实施方式中,分散石墨的表面化学或纳米结构可以被改性,从而增强与聚合物基质的粘结强度以提高石墨烯复合材料的强度和刚度。

[0086] 在其它实施方式中,使用定向排列的石墨烯纳米颗粒以获得聚合物基质相的一维、二维或三维补强。

实施例

[0087] 通过下面的实例进一步说明本发明,其不应该以任何方式被解释为限制性的。虽然已说明和描述一些实施方式,但是应当理解的是,可以根据本领域的普通技术知识在不偏离本发明的情况下在更广方面做出变化和修改,如下述权利要求书所定义的。

[0088] 在一个实施方式中,使用具有10g容量的小规模扩展混合器以在332°C (630°F) 混配2%的SMG和Udel P-1700聚砜 (PSU),并在真空下保持3、30和90分钟。方法如下所述。每个时间段后收集的用于表征的样品被称为3G-PMC、30G-PMC、90G-PMC。

[0089] 1. 将9.8g PSU加入混合器,并使其熔融。

[0090] 2. 将0.2g SMG加入到熔融的PSU并混合。

[0091] 3. 混合3分钟后,将3g G-PMC挤出混合器并收集,以用于表征。

[0092] 4. 将3g在PSU中的2%的SMG加至混合器并混合。

[0093] 5. 混合30分钟后,将3g G-PMC挤出混合器并收集,以用于表征。

[0094] 6. 将3g在PSU中的2%的SMG加至混合器并混合。

[0095] 7. 混合90分钟后,将3g G-PMC挤出混合器并收集,以用于表征。

[0096] 形态分析

[0097] 使用具有Oxford EDS的Zeiss Sigma场发射扫描电子显微镜 (Zeiss Sigma Field Emission Scanning Electron Microscope) (FESEM) 来测定石墨机械剥离成多层石墨烯或石墨烯纳米颗粒的程度以及这些颗粒的厚度。在观察期间使用3kV的加速电压和约8.5mm的工作距离。观察前,将来自3G-PMC、30G-PMC和90G-PMC的每个样品的试样切口 (notch) 并低温断裂以产生平坦的断裂面,置于真空下至少24小时,镀金,并在真空下储存。

[0098] X-射线衍射分析 (XRD)

[0099] 对3G-PMC、30G-PMC和90G-PMC中的每个样品进行的XRD分析包括四个步骤: (1) 样品制备, (2) 取得衍射图, (3) 图形拟合, 和 (4) 根据Debye-Scherrer方程进行平面外 (D) 微晶尺寸计算。

[0100] 1. 通过在5,500psi和230°C下在2分钟的时间段内压制3G-PMC、30G-PMC和90G-PMC的每个样品的薄膜制备XRD分析样品。使用具有加热板的Carver Uniaxial Press进行压制之前将每个样品定位在铝片之间。

[0101] 2. 使用Philips XPert粉末衍射仪在40kV和45mA下取得压制膜的衍射图,该粉末衍射仪具有样品转换器 (Xpert), 且4°到70°的2θ范围的入射狭缝厚度为0.3mm,以及步长为0.02 2θ。

[0102] 3. 衍射图上传到WinPLOTR粉末衍射图形工具,在峰拟合之前没有编辑背景或调整图谱 (profile adjustment)。使用伪-Voigt函数并考虑全FWHM、全eta (global eta) (Lorentz比例) 和线性背景在26°-27.5°的2θ范围内进行单峰拟合。图谱的单峰拟合提供相关峰的半高全宽 (full width at half maximum) (FWHM)。

[0103] 4.使用Debye-Scherrer方程和(002)的FWHM值计算平均的平面外(D)微晶尺寸(有时也称为沿c轴,并正比于其堆叠的石墨烯层数),其中 λ 为X射线波长,系数 $K=0.89$, β 是以弧度表示的FWHM,并且 θ 为衍射角。也计算了d-间距。

[0104] 方程2

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[0106] 形态学结果

[0107] 图3中示出3G-PMC、30G-PMC和90G-PMC的每个样品在三个不同缩放比例(放大倍率)下的形态。在(a-c)中,20 μm 缩放比例和1,000倍的放大倍率显示在每个混合时间下多层石墨烯或石墨烯在PSU基质内的良好分布。在(d-f)中,1 μm 缩放比例和10,000倍的放大倍率以及在(g-i)中1 μm 缩放比例和50,000倍的放大倍率显示PSU基质内机械剥离的石墨。在(d-i)中,微折叠的多层石墨烯或石墨烯以及石墨烯纳米颗粒和聚合物基质之间的良好粘结很明显。

[0108] 混合时间最长和暴露于最多重复剪切的90G-PMC样品展现出优异的机械剥离和最小的晶体尺寸。如图4所示,机械剥离将90G-PMC样品中的石墨烯纳米颗粒厚度缩减至8.29nm。

[0109] X射线衍射结果

[0110] 将Debye-Scherrer方程应用于从3G-PMC、30G-PMC和90G-PMC的X射线衍射图得到的FWHM与d-间距结果,以提供多层石墨烯或石墨烯纳米颗粒的晶体厚度(D)。表1示出了XRD结果和晶体厚度。对于3G-PMC、30G-PMC和90G-PMC样品,晶体厚度分别为40nm、31nm和23nm;FWHM为 0.202° 、 0.257° 和 0.353° ;d-间距为3.361nm、3.353nm以及3.387nm。FWHM随着混合时间增大,而晶体厚度随着混合物时间缩减(图5),其表明发生石墨到多层石墨烯或石墨烯的机械剥离并且所述剥离随着混合时间延长而增强。图6显示了晶体尺寸随FWHM增大而缩减。

[0111] 表1.将Debye-Scherrer方程应用于来自混合3分钟、30分钟和90分钟的每一个PSU样品中剥离的2%石墨的平均XRD结果

样品	混合时间(分钟)	(d 002)	FWHM(度)	沿c轴方向的平均
		(nm)		D-晶体厚度(nm)
3G-PMC	3	0.3361	0.202	40
30G-PMC	30	0.3353	0.257	31
90G-PMC	90	0.3387	0.353	23

[0113] 石墨烯改性

[0114] 作为聚合物加工设备中重复剪切应变作用的结果,石墨机械剥离成多层多层石墨烯或石墨烯产生悬空的初级和次级键,这些悬空的初级和次级键为各种化学反应的发生提供机会,其可被用来获得性质提高的G-PMC。这代表了优于现有技术中用于形成石墨烯氧化物的传统方法的先进性,其中悬空的初级和次级键与氧共价结合,其通常保持在这些位置上,即使在所述石墨烯氧化物被还原后。

[0115] 例如,将多层石墨烯或石墨烯纳米颗粒的这些悬空键共价附接至聚合物基质的化

学反应将提供机械性质优异的G-PMC。或者,可以通过在石墨烯纳米颗粒的边缘化学连接适当的带隙 (band gap) 材料或通过与导电金属如金、银、铜以及类似物配位而提高导电性。然后可以将石墨烯补强的聚合物加入到聚合物或其它组合物以提供或提高导电性。在石墨烯补强聚合物作为催化剂载体的情况下,所述键也可以与金属如铂和钯配位以提供催化剂。其它形式的官能化石墨烯公开于美国专利号8,096,353中,其公开内容在此通过引用并入。

[0116] 本发明的方法是特别有利的,因为原位官能化反应可以在剥离过程中通过一锅反应性混配进行。

[0117] 石墨烯补强的聚合物可以用作轻型电池的电极。其它用途包括复合船壳 (boat hull)、飞机、航天系统、运输车辆、人员甲冑、压力容器、反应器腔室、喷涂涂层、3D打印的聚合物粉末、电子器件触摸屏的透明电极以及类似物。向聚合物基质加入1-2wt%的石墨烯赋予导电性,同时保持光学透明性,因此能够用于太阳能电池板、平板显示器、以及医院中的静电放电控制的应用。

[0118] 通过使用Randcastle挤出系统的小型延伸混合器 (Randcastle Extrusion System's Small Scale Extension Mixer) 中的重复剪切作用,机械剥离成功地将2%的与PSU熔融共混的石墨转化为G-PMC。可以通过调改机器 (machine modification), 例如通过使用更大直径的混合元件以增加旋转速度和/或通过最小化混合元件和圆筒壁之间的间距以增加剪切从而改善结果。

[0119] 1. 调改的Randcastle挤出系统的小型延伸混合器:

[0120] 可以调改现有小型间歇混合器的设计以提供更高的剪切速率,其反过来又提供了聚合物基质内石墨的更好的机械剥离。根据方程3计算剪切速率 $\dot{\gamma}$, 其中r是模具 (tooling) 半径, Δr 为混配间隙 (clearance)。机器调改和可实现的最大剪切速率列于表2中。新设计的混合器具有的最大剪切速率是目前混合器的22倍,其将在更短时间内提供聚合物基质内石墨的增强机械剥离。换句话说,晶体尺寸D可以在更有效的时间段内缩减至更小尺寸。

[0121] 方程3

$$[0122] \quad \dot{\gamma} = \left(\frac{\text{RPM}}{60} \right) \left(\frac{2\pi r}{\Delta r} \right)$$

[0123] 表2. 调改Randcastle挤出系统的小型延伸混合器以提供增强的机械剥离

[0124]		目前的 Randcastle 混合器	改善的 Randcastle 混合器
	模具半径 (英寸)	0.5	1
	混配间隙, Δr (英寸)	0.04	0.01
	最大 RPM	100	360
	最大剪切应变速率 (sec^{-1})	133	2900

[0125] 2. 调改单螺杆挤出机:

[0126] Randcastle已对挤出机螺杆做了调改,其将更好地使聚合物基质内的石墨机械剥

离为多层石墨烯或石墨烯,以制造G-PMC。

[0127] 上述优选实施方式的实例和描述应被视为说明性的,而不是通过权利要求书限定的范围对本发明作出的限制。如将容易理解的,上述特征的许多变化和组合可以在不脱离如权利要求书中阐述的本发明的范围的情况下被利用。不将这样的变化视为脱离本发明的精神和范围,并且所有这样的变化旨在被包括在下述权利要求的范围之内。

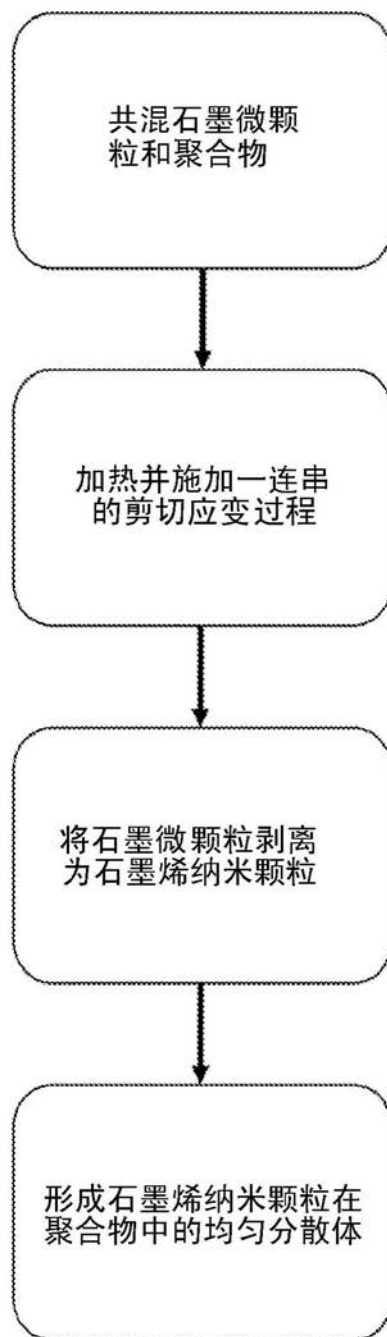


图1

聚合物流变学

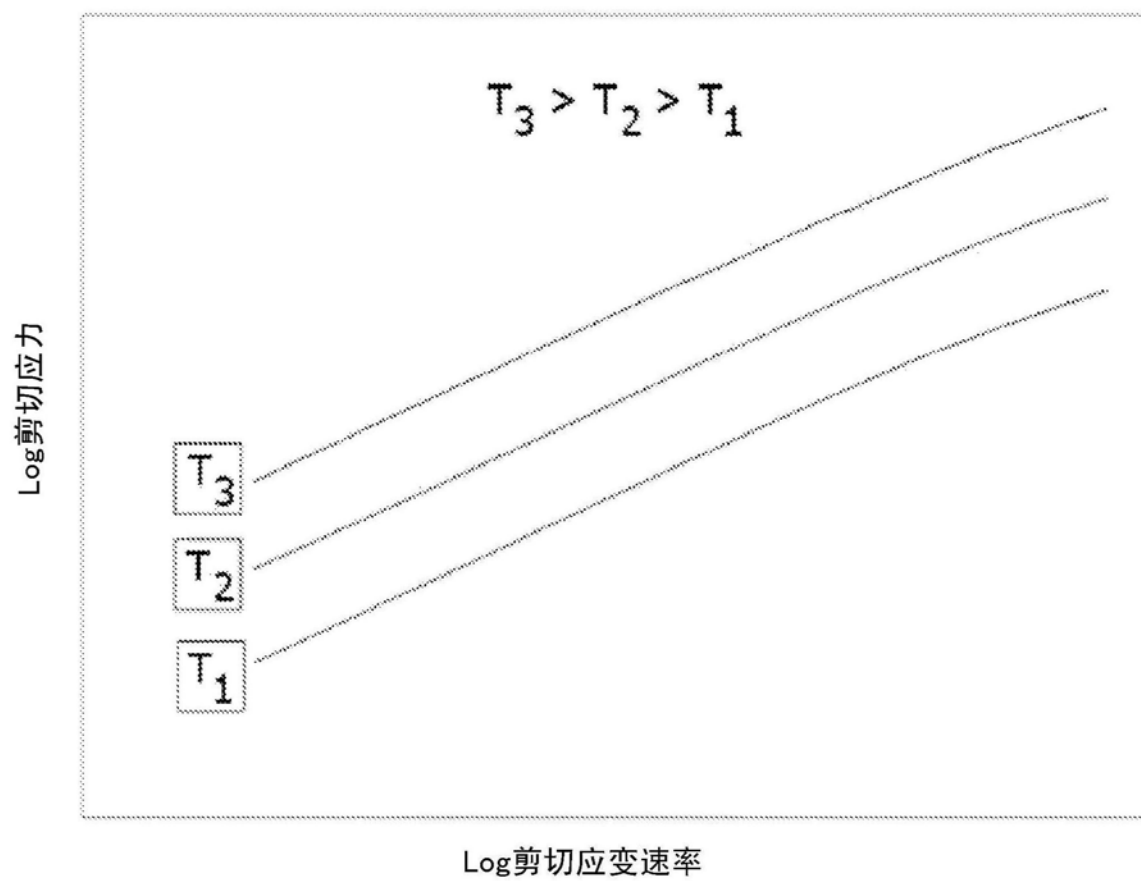


图2

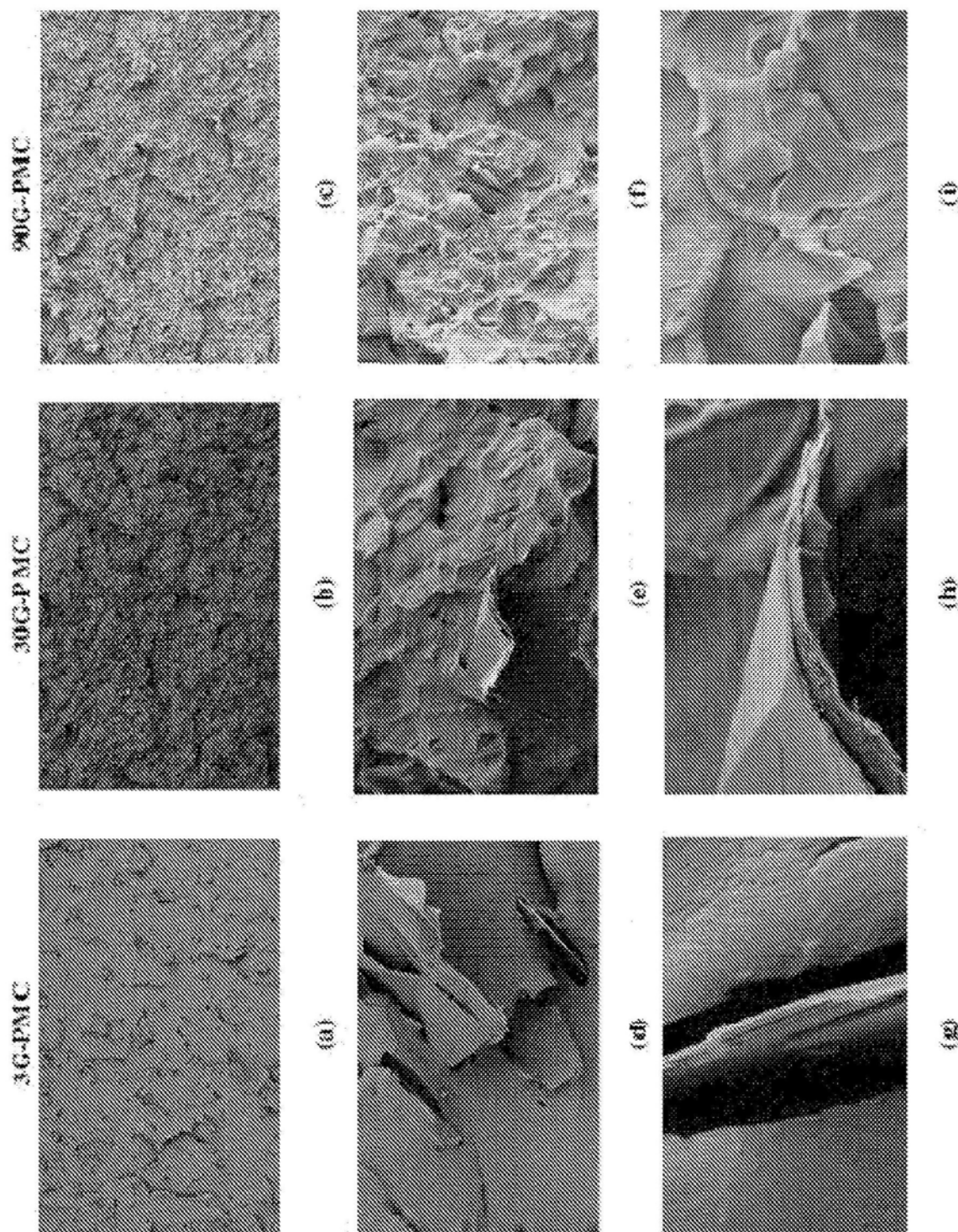


图3

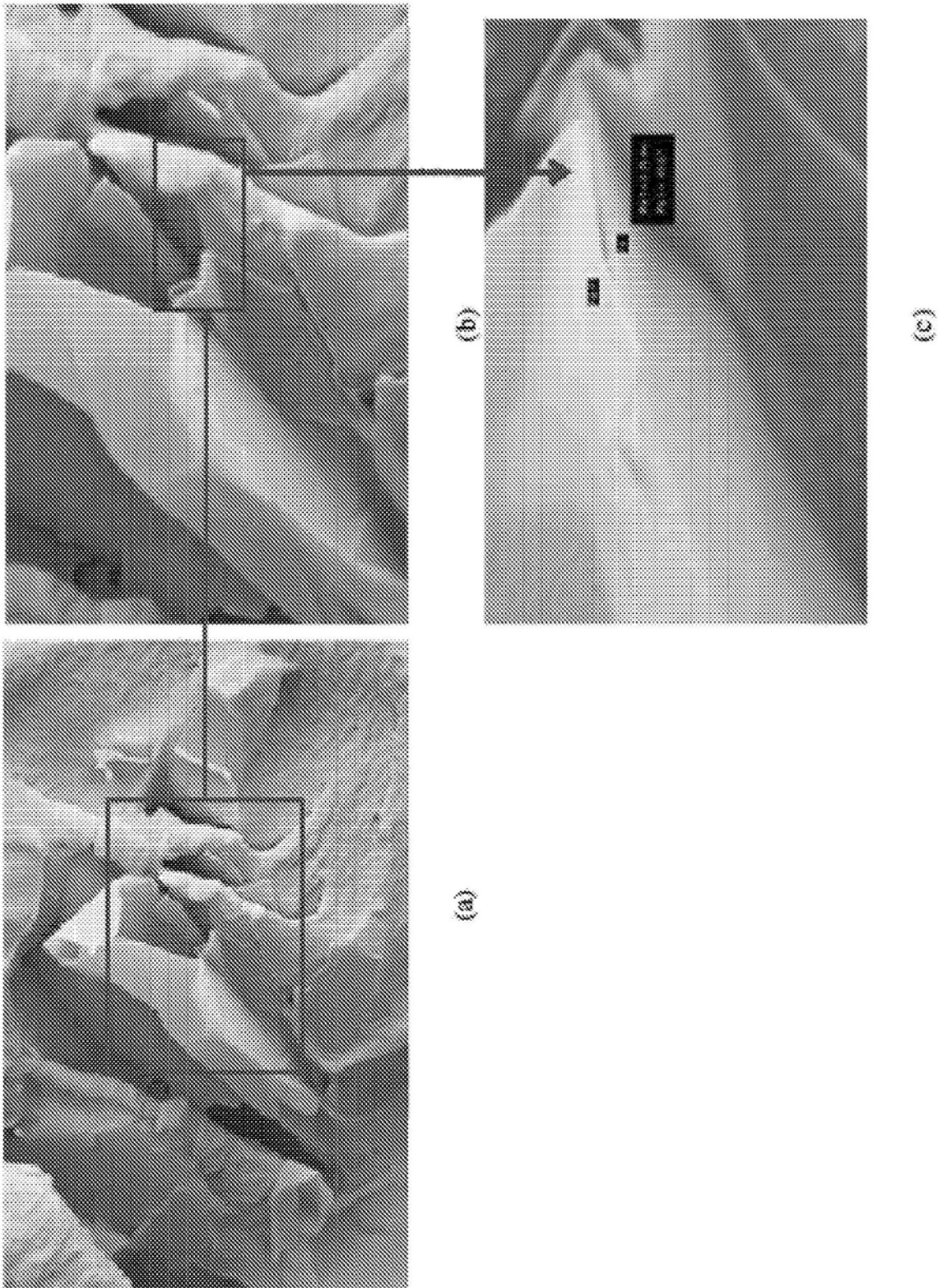


图4

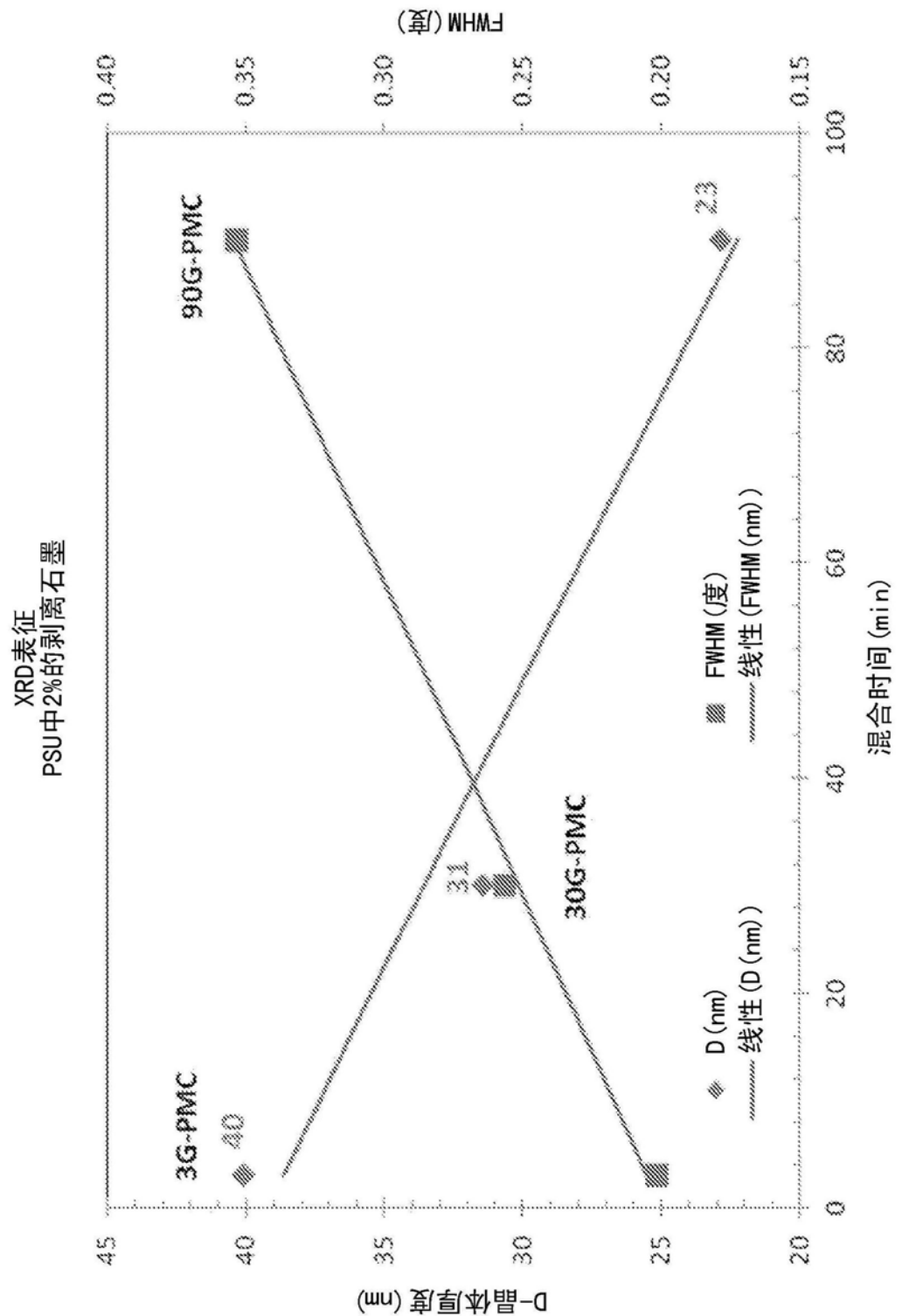


图5

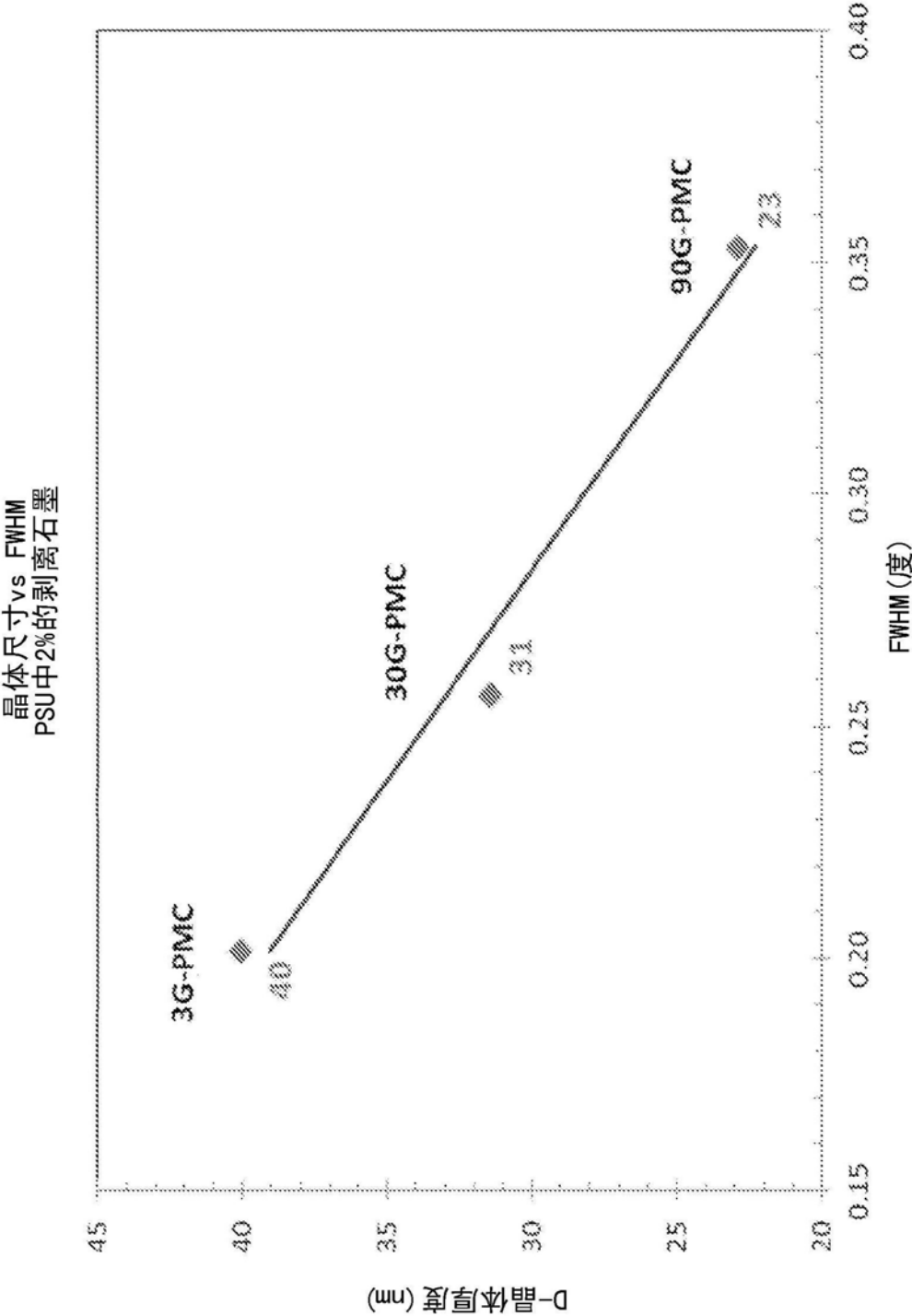


图6