

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101348587 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200810196833.4

B29K 23/00(2006.01)

(22) 申请日 2008.09.01

B29K 307/04(2006.01)

(73) 专利权人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122 号

(56) 对比文件

US 5554679 A, 1996.09.10, 全文.
JP 昭 59-136225 A, 1984.08.04, 全文.
CN 101173051 A, 2008.05.07, 全文.
US 6620359 B1, 2003.09.16, 全文.
CN 1328309 C, 2007.07.25, 全文.
CN 1262593 C, 2006.07.05, 全文.
CN 101104789 A, 2008.01.16, 全文.
US 6028136 A, 2000.02.22, 全文.

(72) 发明人 宾晓蓓 曹天珺 薛俊 曹宏

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 唐万荣

薛俊. 超高分子量聚乙烯 / 石墨包覆纳米铜
复合导电材料研究. 《塑料》. 2008, 第 37 卷 (第
1 期),

(51) Int. Cl.

C08L 23/06(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 5/04(2006.01)

C08K 5/54(2006.01)

H01B 1/24(2006.01)

B29B 13/10(2006.01)

B29C 70/58(2006.01)

审查员 曹敏芳

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材
料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种导电复合材料的制备方法。
超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材
料的制备方法,其特征是包括如下步骤:1) 按各原
料所占质量百分数为:超高分子量聚乙烯 85 ~
99%,石墨 1 ~ 15%,量好超高分子量聚乙烯和
石墨原料备用;2) 加入到研磨罐中,并按照石
墨质量 0.5% ~ 1.5% 的比例加入偶联剂;按照
1 : 1 ~ 6 : 1 的球料比加入研磨球;3) 将上述球
磨罐装到球磨机上,以 350 ~ 580 转 / 分钟的转速
球磨 1 ~ 4 小时;4) 将球磨好的物料干燥,得到母
料;5) 将母料用热压成型方法成型,得到超高分
子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料。该复合
材料具有良好的导电性、极好的耐磨性、良好的自
润滑性;该制备方法能够工业化规模生产、成本
低廉且环境友好。

CN 101348587 B

1. 超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法,其特征是包括如下步骤:

1) 按各原料所占质量百分数为:超高分子量聚乙烯 85 ~ 99%,石墨 1 ~ 15%,量好超高分子量聚乙烯和石墨原料备用;所述超高分子量聚乙烯的粒径为 50 ~ 100 目,超高分子量聚乙烯的分子量为 150 万 ~ 600 万;

2) 采用下述二种方法之一:

①采取干法:将步骤 1) 中称量好的超高分子量聚乙烯和石墨加入到研磨罐中,并按照石墨质量 0.5% ~ 1.5% 的比例加入偶联剂;按照 1 : 1 ~ 6 : 1 的球料比加入研磨球;

②采取湿法:将步骤 1) 中称量好的超高分子量聚乙烯和石墨加入到研磨罐中,并按照石墨质量 0.5% ~ 1.5% 的比例加入偶联剂;按照 1 : 1 ~ 6 : 1 的球料比加入研磨球;研磨罐中加入球磨介质,球磨介质为蒸馏水、乙醇、丙酮中的任意一种或者任意两种的混合物,任意两种混合时为任意配比;球磨介质的加入量为超高分子量聚乙烯粉料和石墨总质量的 1/3 ~ 4/5;

所述偶联剂为钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂中的任意一种;

3) 将上述球磨罐装到球磨机上,以 350 ~ 580 转 / 分钟的转速球磨 1 ~ 4 小时;

4) 采用下述二种方法之一:

①当步骤 2) 采取干法时,将球磨好的物料干燥,得到母料;

②步骤 2) 采取湿法时,将球磨好的物料除去球磨介质,干燥,得到母料;

5) 将母料装入热压模具,用热压成型方法成型,热压成型的工艺条件为:成型温度 165°C ~ 190°C,成型压力 0.25 ~ 0.6MPa;得到超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法,其特征是:步骤 2) 所述研磨罐的材质为刚玉或玛瑙材质,研磨球的材质为与研磨罐同样材质。

3. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法,其特征是:步骤 2) 中研磨球、超高分子量聚乙烯、石墨和偶联剂的总体积占研磨罐容积的 1/2 ~ 2/3。

4. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法,其特征是:步骤 4) 所述干燥是加热干燥、红外辐照或微波干燥,干燥时温度为 50 ~ 100°C。

超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电复合材料的制备方法,特别是超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备。

背景技术

[0002] 石墨纳米片是以天然鳞片石墨为原料经过加工形成的厚度在 100 纳米以下,粒径为微米或亚微米量级的薄片。石墨纳米片除了具有普通石墨良好化学稳定性、导电、导热、自润滑性能之外,还具有明显的纳米尺度效应。近年,人们对以纳米石墨片作为填充料制备导电复合材料进行了较多研究。陈国华等人用超声波粉碎方法将膨胀石墨加工成纳米级厚度的石墨薄片,然后与多种高分子材料复合制备了 AS/ 石墨纳米薄片复合材料,环氧树脂 / 石墨微片复合导电材料,聚甲基丙烯酸甲酯 / 石墨薄片纳米复合材料,聚苯乙烯 / 石墨薄片纳米复合导电材料;张明等将高分子材料用适当溶剂溶解,然后加入膨胀石墨,经超声处理后挥发掉溶剂制备了聚酯 / 石墨纳米导电复合材料,聚酰胺 / 石墨纳米导电复合材料;莫尊理等申请了“采用超声分散技术制备聚合物-石墨纳米复合材料的方法”的发明专利。所有这些研究表明,石墨纳米片具有比传统导电填料低得多的导电渗滤阈值,即石墨纳米片具有添加量少,对基体材料力学性能负面影响小的优点。从制备工艺看,无论后续工艺如何,以上方法都是采用超声粉碎获得石墨纳米片。但目前尚无能够大规模工业生产的超声粉碎设备,因此上述所有方法都无法实现工业生产。此外,超声粉碎法还存在能耗高、设备成本大的缺点。

[0003] 参考文献

[0004] [1] 陈翔峰,陈国华,吴大军,等. AS/ 石墨纳米薄片复合材料的制备 [J]. 功能材料,2004,35(增刊):1007-1008。

[0005] [2] 翁建新,吴大军,陈国华. 环氧树脂 / 石墨微片复合导电材料的导电性 [J]. 华侨大学学报(自然科学版),2004,25(4):379-382。

[0006] [3] 陈国华,吴翠玲,吴大军,等. 聚甲基丙烯酸甲酯 / 石墨薄片纳米复合及其导电性能研究 [J]. 高分子学报,2003,№ 5:742-745。

[0007] [4] 吴翠玲,翁文桂,陈国华. 原位聚合制备聚苯乙烯 / 石墨薄片纳米复合导电材料 [J]. 塑料,2003,32(3):56-58。

[0008] [5] 张明,李大军,王文,等. 聚酯 / 石墨纳米导电复合材料及其制备方法:中国, CN 1887960A[P],2007-1-3。

[0009] [6] 张明,李大军,向晨,等. 高导电性聚酰胺-石墨纳米导电复合材料及其制备方法:中国, CN 101081926A[P]. 2007-12-5。

[0010] [7] 莫尊理,左丹丹,陈红,等. 采用超声分散技术制备聚合物-石墨纳米复合材料的方法:中国, CN 1803927A[P]. 2006-7-19。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法 ; 该复合材料具有良好的导电性、极好的耐磨性、良好的自润滑性 ; 该制备方法能够工业化规模生产、成本低廉且环境友好。

[0012] 为了实现上述目的, 本发明的技术方案是 : 超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料, 其特征是由包含超高分子量聚乙烯和石墨原料制备而成, 各原料所占质量百分数为 : 超高分子量聚乙烯 85 ~ 99%, 石墨 1 ~ 15%; 所述超高分子量聚乙烯的分子量为 150 万 ~ 600 万。

[0013] 所述石墨为任意方法制备的, 且薄片平均厚度小于 100nm 的石墨粉 ; 或为高膨胀容的膨胀石墨。

[0014] 所述膨胀石墨是以天然鳞片石墨为原料, 采用酸浸 - 高温膨化法或者任意其它方法制备的膨胀容在 250mL/g 以上的蠕虫状石墨制品。

[0015] 上述超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法, 其特征是包括如下步骤 :

[0016] 1) 按各原料所占质量百分数为 : 超高分子量聚乙烯 85 ~ 99%, 石墨 1 ~ 15%, 量好超高分子量聚乙烯和石墨原料备用 ; 所述超高分子量聚乙烯的粒径为 50 ~ 100 目, 超高分子量聚乙烯的分子量为 150 万 ~ 600 万 ;

[0017] 2) 采用下述二种方法之一 :

[0018] ①采取干法 : 将步骤 1) 中称量好的超高分子量聚乙烯和石墨加入到研磨罐中, 并按照石墨质量 0.5% ~ 1.5% 的比例加入偶联剂 ; 按照 1 : 1 ~ 6 : 1 的球料比加入研磨球 ;

[0019] ②采取湿法 : 将步骤 1) 中称量好的超高分子量聚乙烯和石墨加入到研磨罐中, 并按照石墨质量 0.5% ~ 1.5% 的比例加入偶联剂 ; 按照 1 : 1 ~ 6 : 1 的球料比加入研磨球 ; 研磨罐中加入球磨介质, 球磨介质为蒸馏水、乙醇、丙酮中的任意一种或者任意两种的混合物, 任意两种混合时为任意配比 ; 球磨介质的加入量为超高分子量聚乙烯粉料和石墨总质量的 1/3 ~ 4/5 ;

[0020] 3) 将上述球磨罐装到球磨机上, 以 350 ~ 580 转 / 分钟的转速球磨 1 ~ 4 小时 ;

[0021] 4) 采用下述二种方法之一 :

[0022] ①当步骤 2) 采取干法时, 将球磨好的物料干燥, 得到母料 (即超高分子量聚乙烯粉料 / 石墨纳米片复合材料的母料) ;

[0023] ②步骤 2) 采取湿法时, 将球磨好的物料除去球磨介质, 干燥, 得到母料 (即超高分子量聚乙烯粉料 / 石墨纳米片复合材料的母料) ;

[0024] 5) 将母料装入热压模具, 用热压成型方法成型, 得到超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料。

[0025] 步骤 2) 所述研磨罐的材质为刚玉或玛瑙材质, 研磨球的材质为与研磨罐同样材质。

[0026] 步骤 2) 所述偶联剂为钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂中的任意一种。

[0027] 步骤 2) 装料时, 研磨球、超高分子量聚乙烯、石墨和偶联剂的总体积占研磨罐容积的 1/2 ~ 2/3。

[0028] 步骤 4) 所述干燥可以是加热干燥, 红外辐照, 微波干燥等所有除去液体球磨介质

的方法,干燥时温度为 50 ~ 100℃ ;

[0029] 所述步骤 5) 中的热压成型的工艺条件为 :成型温度 165℃ ~ 190℃ ,成型压力 0.25 ~ 0.6MPa。

[0030] 本发明的有益效果是 :

[0031] 1、超高分子量聚乙烯具有极好的耐磨性,良好的耐低温冲击性和自润滑性 ;以超高分子量聚乙烯作为基体,以石墨纳米片为填充料制成导电复合材料,因导电填充料含量较低,故能够保持超高分子量聚乙烯基体各项优点 ;本发明的导电复合材料具有良好的导电性、极好的耐磨性、良好的耐低温冲击性和自润滑性 ;有望用作各种导电滑块、传感器材料 ;

[0032] 2、可以规模化工业生产 :超高分子量聚乙烯和石墨原料为出售的商品,而球磨和热压成型也都很容易实现工业化生产,因此本发明能够实现规模化工业生产 ;

[0033] 3、采用球磨 - 热压成型工艺设备投资小,因而成本低廉 ;

[0034] 4、整个制备工艺无废气、废水和固体废物排放,对环境影响很小,具有环境友好特性 ;且工艺简单。

附图说明

[0035] 图 1 是实施例 1 制备的超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片复合材料的扫描电镜照片。

[0036] 图 2 是实施例 1 制备的超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片复合材料的 X 射线衍射图谱。

[0037] 图 3 是实施例 1 ~ 实施例 5 制备的超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片复合材料电导率随纳米石墨片含量变化的关系曲线图。

具体实施方式

[0038] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0039] 实施例 1 :

[0040] 超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法,包括如下步骤 :

[0041] 1) 按各原料所占质量百分数为 :超高分子量聚乙烯 90%,石墨 10%,称量好超高分子量聚乙烯和石墨原料备用 ;所述超高分子量聚乙烯的粒径为 60 ~ 80 目,超高分子量聚乙烯的分子量为 450 万 ;

[0042] 所述石墨为任意方法制备的,且薄片平均厚度小于 100nm 的石墨粉 ;

[0043] 2) 将步骤 1) 中称量好的超高分子量聚乙烯和石墨加入到玛瑙材质的研磨罐中,按照超高分子量聚乙烯和石墨总质量 :医用酒精体积 = 1.5g : 1mL 的比例量取医用酒精 (含乙醇) ;并按照石墨质量 1.0% 的比例加入钛酸酯偶联剂 NXT401,并将钛酸酯偶联剂 NXT401 溶于以上量取的医用酒精中 ;将溶有偶联剂的医用酒精倒入球磨罐 ;按照 3 : 1 的球料比加入玛瑙材质的研磨球 ;装料时,研磨球、超高分子量聚乙烯、石墨和偶联剂的总体积占研磨罐容积的 1/2 ;

[0044] 3) 将上述球磨罐装到球磨机上,以 500 转 / 分钟的转速球磨 2 小时 ;

[0045] 4) 将球磨好的物料过滤除去球磨介质(含乙醇的医用酒精),用红外灯辐照烘干(温度不超过 100℃),得到母料(即超高分子量聚乙烯粉料/石墨纳米片复合材料的母料);

[0046] 5) 将母料装入热压模具,以 0.6MPa 压力,185℃温度热压成型,得到超高分子量聚乙烯/石墨纳米片导电复合材料。

[0047] 测试超高分子量聚乙烯/石墨纳米片导电复合材料的电导率为 $2.57 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (相同实验条件下纯超高分子量聚乙烯电导率测试值为 $4.34 \times 10^{-11} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$),用 XP 销盘摩擦磨损试验机测试其摩擦系数为 0.178(相同实验条件下纯超高分子量聚乙烯摩擦系数的测试值为 0.137),磨痕宽度为 2.03mm(相同实验条件下纯超高分子量聚乙烯磨痕宽度的测试值为 1.92mm)。由此可见,超高分子量聚乙烯/石墨纳米片导电复合材料保持了超高分子量聚乙烯润滑耐磨的优良性能。图 1 是本实施例制备的超高分子量聚乙烯粉料/石墨纳米片复合材料的扫描电镜照片,从中可以看到石墨呈纳米片状,均匀分布在超高分子量基体之中,构成网络结构。图 2 是本实施例制备的超高分子量聚乙烯/石墨纳米片复合材料的 X 射线衍射图谱,从中可以看到复合材料由超高分子量聚乙烯和石墨组成,二者没有形成化合物,因此是它们两者的复合材料。

[0048] 实施例 2:

[0049] 按各原料所占质量百分数为:超高分子量聚乙烯 85%,石墨 15%,分别称量超高分子量聚乙烯和石墨,按照实施例 1 的条件和步骤就得到了石墨含量 15%的超高分子量聚乙烯/石墨纳米片导电复合材料。按照实施例 1 完全相同的测试条件,测试其电导率为 $4.48 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,摩擦系数为 0.186,磨痕宽度为 2.14mm。

[0050] 实施例 3:

[0051] 按各原料所占质量百分数为:超高分子量聚乙烯 97%,石墨 3%,分别称量超高分子量聚乙烯和石墨,按照实施例 1 的条件和步骤就得到了石墨含量 3%的超高分子量聚乙烯/石墨纳米片导电复合材料。按照实施例 1 完全相同的测试条件,测试其电导率为 $2.40 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,摩擦系数为 0.151,磨痕宽度为 1.62mm(低于纯超高分子量聚乙烯)。

[0052] 实施例 4:

[0053] 按各原料所占质量百分数为:超高分子量聚乙烯 95%,石墨 5%,分别称量超高分子量聚乙烯和石墨,按照实施例 1 的条件和步骤就得到了石墨含量 5%的超高分子量聚乙烯/石墨纳米片导电复合材料。按照实施例 1 完全相同的测试条件,测试其电导率为 $1.37 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,摩擦系数为 0.158,磨痕宽度为 2.00mm。

[0054] 将实施例 1~实施例 4,以及纯超高分子量聚乙烯和石墨质量百分数为 1%时的电导率数据对石墨的质量百分含量作图(图 3),可以看到随着石墨质量百分含量增大,电导率呈对数增长,当石墨含量达到 15%时增长趋于饱和。因此,根据图 3 的拟合曲线,添加不同含量的石墨纳米片就得到了不同电导率的超高分子量聚乙烯/石墨纳米片导电复合材料。

[0055] 实施例 5:

[0056] 超高分子量聚乙烯/石墨纳米片导电复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0057] 1) 按各原料所占质量百分数为:超高分子量聚乙烯 85%,石墨 15%,量好超高分子量聚乙烯和石墨原料备用;所述超高分子量聚乙烯为粒径为 80~100 目粉料,超高分子

量聚乙烯的分子量为 250 万；

[0058] 所述石墨为高膨胀容的膨胀石墨，膨胀石墨是以天然鳞片石墨为原料，采用酸浸 - 高温膨化法或者任意其它方法制备的膨胀容在 250mL/g 以上的蠕虫状石墨制品；

[0059] 2) 将步骤 1) 中称量好的超高分子量聚乙烯和石墨加入到刚玉材质的研磨罐中，并按照石墨质量 0.5% 的比例加入硅烷偶联剂（如江苏晨光偶联剂有限公司生产的硅烷偶联剂 KH-550, KH-560, KH-570, KH-792, DL-602 等）；按照 1 : 1 的球料比加入刚玉材质的研磨球；装料时，研磨球、超高分子量聚乙烯、石墨和偶联剂的总体积占研磨罐容积的 1/2；

[0060] 3) 将上述球磨罐装到球磨机上，以 350 转 / 分钟的转速球磨 4 小时（采取干法）；

[0061] 4) 将球磨好的物料加热 85℃ 干燥，得到母料（即超高分子量聚乙烯粉料 / 石墨纳米片复合材料的母料）；

[0062] 5) 将母料装入热压模具，用热压成型方法成型，成型温度 165℃，成型压力 0.25MPa；得到超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料。

[0063] 实施例 6：

[0064] 上述超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法，包括如下步骤：

[0065] 1) 按各原料所占质量百分数为：超高分子量聚乙烯 99%，石墨 1%，量好超高分子量聚乙烯和石墨原料备用；所述超高分子量聚乙烯的粒径为 100 目，超高分子量聚乙烯的分子量为 150 万；所述石墨为任意方法制备的，且薄片平均厚度小于 100nm 的石墨粉；

[0066] 2) 采取干法：将步骤 1) 中称量好的超高分子量聚乙烯和石墨加入到研磨罐中，并按照石墨质量 1.5% 的比例加入偶联剂；按照 6 : 1 的球料比加入研磨球；所述研磨罐的材质为刚玉或玛瑙材质，研磨球的材质为与研磨罐同样材质；所述偶联剂为铝酸酯偶联剂（扬州立达树脂有限公司生产的铝酸酯偶联剂）；研磨球、超高分子量聚乙烯、石墨和偶联剂的总体积占研磨罐容积的 0.6；

[0067] 3) 将上述球磨罐装到球磨机上，以 580 转 / 分钟的转速球磨 2 小时；

[0068] 4) 将球磨好的物料干燥（干燥时温度为 80℃），得到母料（即超高分子量聚乙烯粉料 / 石墨纳米片复合材料的母料）；

[0069] 5) 将母料装入热压模具，用热压成型方法成型，成型温度 190℃，成型压力 0.6MPa，得到超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料。

[0070] 实施例 7：

[0071] 超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料的制备方法，包括如下步骤：

[0072] 1) 按各原料所占质量百分数为：超高分子量聚乙烯 99%，石墨 1%，量好超高分子量聚乙烯和石墨原料备用；所述超高分子量聚乙烯为 50 目粒径的粉料，超高分子量聚乙烯的分子量为 600 万；

[0073] 所述石墨为任意方法制备的，且薄片平均厚度小于 100nm 的石墨粉；

[0074] 2) 将步骤 1) 中称量好的超高分子量聚乙烯和石墨加入到玛瑙材质的研磨罐中，按球磨介质蒸馏水的加入量为超高分子量聚乙烯粉料和石墨总质量的 1/3，选取蒸馏水；并按照石墨质量 1.5% 的比例加入铝酸酯偶联剂（如绿色化工助剂厂专业生产和销售的铝酸酯偶联剂，或扬州立达树脂有限公司生产的铝酸酯偶联剂，等），将铝酸酯偶联剂溶解于蒸馏水中，然后将溶有偶联剂的蒸馏水倒入球磨罐；按照 6 : 1 的球料比加入玛瑙材质的研磨球；装料时，研磨球、超高分子量聚乙烯、石墨和偶联剂的总体积占研磨罐容积的 2/3；

[0075] 3) 将上述球磨罐装到球磨机上,以 580 转 / 分钟的转速球磨 1 小时 (采取湿法);

[0076] 4) 将球磨好的物料过滤除去球磨介质 (即蒸馏水), 微波干燥, 得到母料 (即超高分子量聚乙烯粉料 / 石墨纳米片复合材料的母料);

[0077] 5) 将母料装入热压模具, 用热压成型方法成型, 成型温度 190 °C, 成型压力 0.6MPa ; 得到超高分子量聚乙烯 / 石墨纳米片导电复合材料。

[0078] 本发明中超高分子量聚乙烯和石墨质量百分比的之上下限值, 以及球料比之上下限值, 以及球磨转速、球磨时间之上下限值都能实现本发明 ; 本发明所列举的各原料都能实现本发明 ; 在此不一一列举实施例。

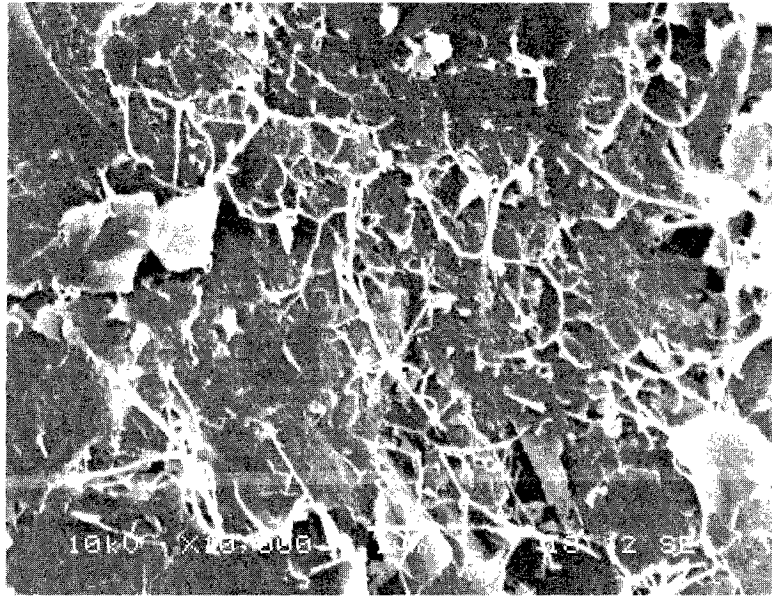


图 1

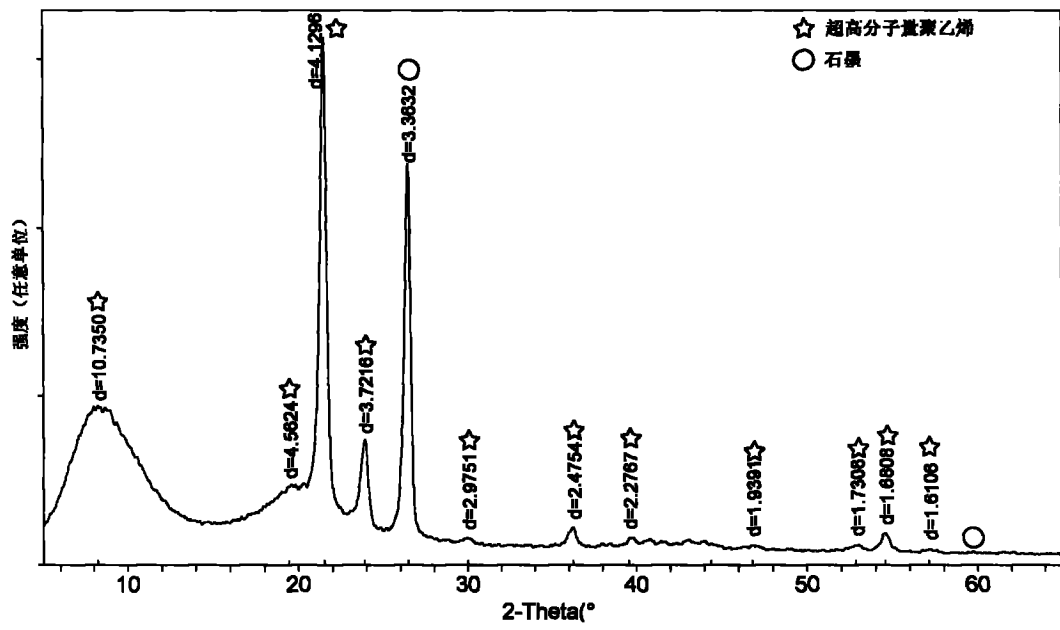


图 2

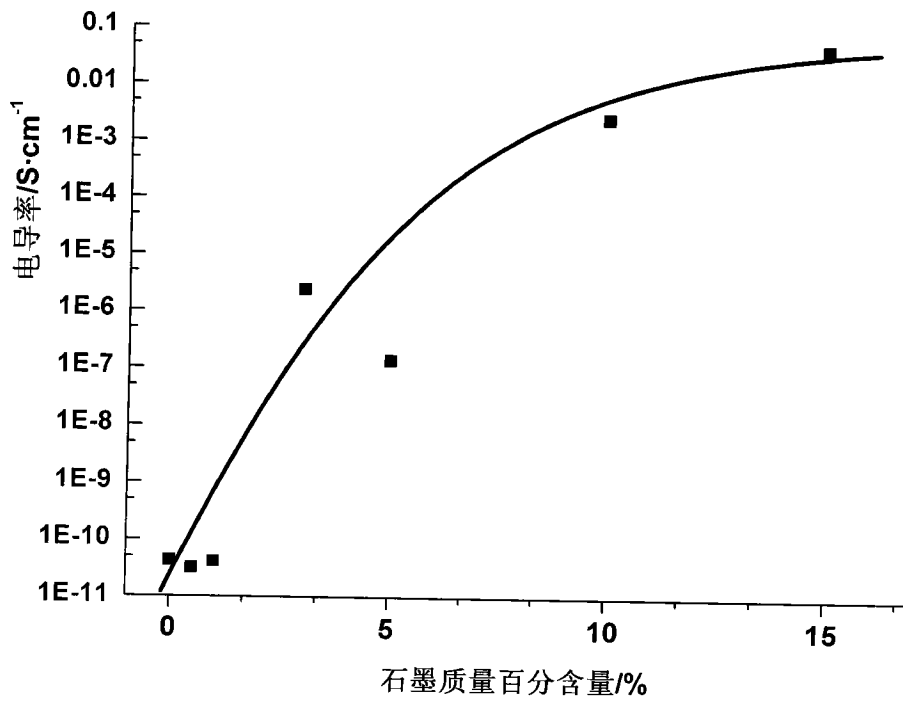


图 3