



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115380077 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 26

(21) 申请号 202080093018.4

(22) 申请日 2020.01.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115380077 A

(43) 申请公布日 2022.11.22

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2020/072005 2020.01.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/142616 EN 2021.07.22

(73) 专利权人 赢创特种化学(上海)有限公司
地址 201507 上海市金山区化学工业区联
合路68号

(72) 发明人 王群玥 郭娟 陈晓珏
U·韦尔兹-比尔曼 王智生

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务
所有限公司 11038
专利代理师 宓霞

(51) Int.Cl.

C08L 65/00 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0138424 A2, 1985.04.24

KR 20120091709 A, 2012.08.20

US 4153772 A, 1979.05.08

US 4183876 A, 1980.01.15

US 2010160079 A1, 2010.06.24

US 2007142568 A1, 2007.06.21

Felix Kirschvink.Semikristalline

Blockcopolymere, Graphen- und Gibbsite-
Nanokomposite durch Kettenübertragung bei
der ringöffnenden Metathesepolymerisation
von cis-Cycloocten.弗莱堡大学博士学位论
文.2017,第91-101页.

Melanie Anselm.Polyethylen- und
Polyoctenamer-Nanokomposite durch
katalytische Polymerisation in Gegenwart
von funktionalisierten Graphenen.弗莱堡大
学博士学位论文.2012,第39-59页.

审查员 安娜

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

包含石墨烯的聚合物组合物

(57) 摘要

本公开提供一种聚合物组合物,所述聚合物
组合物包含基于该聚合物组合物的总重量计的:
a) 40重量%至99重量%的衍生自至少一种具有5
至12个碳原子的环烯烃的开环聚环烯烃,其中所
述开环聚环烯烃具有基于该开环聚环烯烃的重
量计的大于50重量%的反式-异构体含量,和b) 1
重量%至60重量%的石墨烯.可由所述聚合物组
合物制备模塑制品,该模塑制品可以是板、薄膜、
鬃丝或泡沫.还提供了模塑制品作为服装元件、
运动元件、密封材料、导电制品、摩擦控制元件、
运输元件或结构元件的用途。

1. 聚合物组合物,其包含:基于所述聚合物组合物的总重量计的,
 - a) 40重量%至91重量%的衍生自至少一种具有5至12个碳原子的环烯烃的开环聚环烯烃,其中所述开环聚环烯烃具有基于该开环聚环烯烃的重量计的大于50重量%的反式-异构体含量,和
 - b) 9重量%至60重量%的石墨烯。
2. 根据权利要求1的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯选自剥离的石墨烯、热还原的氧化石墨烯、官能化的氧化石墨烯、机械化学制备的石墨烯或它们的混合物。
3. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述开环聚环烯烃包含开环聚环辛烯。
4. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述开环聚环烯烃具有高于5℃的熔点。
5. 根据权利要求4的聚合物组合物,其特征在于,所述开环聚环烯烃具有高于15℃的熔点。
6. 根据权利要求4的聚合物组合物,其特征在于,所述开环聚环烯烃具有高于30℃的熔点。
7. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物组合物具有小于 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 的体积电阻率。
8. 根据权利要求7的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物组合物具有小于 $10^4 \Omega \text{ cm}$ 的体积电阻率。
9. 根据权利要求7的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物组合物具有小于 $100 \Omega \text{ cm}$ 的体积电阻率。
10. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物组合物进一步包含至少一种添加剂。
11. 根据权利要求10的聚合物组合物,其特征在于,所述至少一种添加剂选自光稳定剂、热稳定剂、阻燃剂、增塑剂、填料、纳米粒子、抗静电剂、染料、颜料、脱模剂、助流剂或它们的任何混合物。
12. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯的含量为基于所述聚合物组合物的总重量计的9重量%至50重量%。
13. 根据权利要求12的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯的含量为基于所述聚合物组合物的总重量计的9重量%至45重量%。
14. 根据权利要求12的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯的含量为基于所述聚合物组合物的总重量计的19重量%至40重量%。
15. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯的形式是颗粒、粉末、薄膜、片材、纳米带、纤维或它们的混合物。
16. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯是薄片形式的。
17. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯的堆积密度在 0.01 g/cm^3 至 0.10 g/cm^3 的范围内。
18. 根据权利要求17的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯的堆积密度在 0.01 g/cm^3 至 0.08 g/cm^3 的范围内。

19. 根据权利要求17的聚合物组合物,其特征在于,所述石墨烯的堆积密度在 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

20. 根据权利要求1或2的聚合物组合物,其特征在于,所述开环聚环烯烃具有大于10%的结晶度。

21. 根据权利要求20的聚合物组合物,其特征在于,所述开环聚环烯烃具有大于20%的结晶度。

22. 根据权利要求20的聚合物组合物,其特征在于,所述开环聚环烯烃具有大于25%的结晶度。

23. 使用根据权利要求1-22中任一项的聚合物组合物制备的模塑制品。

24. 根据权利要求23的模塑制品,其特征在于,所述模塑制品是板、薄膜、鬃丝或泡沫。

25. 根据权利要求23或24的模塑制品,其特征在于,所述模塑制品的制备中还使用以下聚合物基体,所述聚合物基体包含至少一种选自以下的物质:聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、天然橡胶、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯、聚甲醛、聚酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚碳酸酯、乙烯-乙酸乙烯酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚酰胺、聚醚嵌段酰胺、聚酰亚胺、聚甲醛、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚氨酯和聚脲。

26. 根据权利要求23或24的模塑制品,其中该模塑制品是通过熔丝制造、立体光刻、材料喷射、粉末床熔合、压延、压塑、发泡、挤出、吹塑、共挤出吸吹成型或注塑制备的。

27. 根据权利要求26的模塑制品,其中该模塑制品是通过粘结剂喷射制备的。

28. 根据权利要求26的模塑制品,其中该模塑制品是通过共挤出、或3D吹塑制备的。

29. 根据权利要求26的模塑制品,其中该模塑制品是通过共挤出吹塑制备的。

30. 根据权利要求26的模塑制品,其中该模塑制品是通过共挤出3D吹塑制备的。

31. 根据权利要求23至30中任一项的模塑制品作为服装元件、运动元件、密封材料、导电制品、摩擦控制元件、运输元件或结构元件的用途。

包含石墨烯的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及包含石墨烯的聚合物组合物、其制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 石墨烯是碳的二维同素异形体,其中碳原子形成蜂窝状结构。它具有一系列出色的性能,包括高的弹性模量、优异的电导性和热导性。石墨烯已被提出作为聚合物的多功能填料或改性剂。

[0003] 已经发现可以将石墨烯配混到多种聚合物中,所述聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等。然而,由于石墨烯易于聚集,尤其是石墨烯纳米片,因此石墨烯在聚合物中的分散性对于一些要求所述聚合物同时具有不同特征(例如高导电性和高机械强度)的应用而言仍然是一个瓶颈。

[0004] KR 2012091709 A教导了通过在改性的氧化石墨烯和降冰片烯聚合物之间进行共价键合形成的聚降冰片烯/氧化石墨烯复合材料。所述改性的氧化石墨烯是通过用以下化合物改性氧化石墨烯的表面获得的,所述化合物在一个末端具有能够与存在于所述氧化石墨烯表面上的环氧基团反应的胺基团,并且在另一个末端具有能够与所述降冰片烯聚合物的酸酐基团反应的官能团。所述聚降冰片烯是通过催化的开环反应制备的。

[0005] Felix Kirschvink在一篇标题为“Semikristalline Blockcopolymeren, Graphen- und Gibbsite Nanokomposite durch Kettenübertragung bei der **ringöffnenden** Metathesepolymerisation von cis-Cycloocten (在顺式-环辛烯的开环易位聚合中通过链转移形成的半结晶嵌段共聚物、石墨烯和三水铝石纳米复合材料)”的博士论文(可经由<http://d-nb.info/1125905557/34>, KATALOG DER DEUTSCHEN NATIONALBIBLIOTHEK获得)中教导了采用顺式-环辛烯的原位开环易位聚合通过链转移合成聚合物-石墨烯纳米复合材料。经由顺式-环辛烯的原位聚合获得了含有热还原氧化石墨、十一烷酸官能化的热还原氧化石墨或研磨石墨的不同纳米复合材料。所述合成使用过渡金属化合物作为催化剂和甲苯作为溶剂。据报道,有或没有石墨烯作为填料的开环聚环辛烯的熔点低于0°C,表明顺式-异构体占多数。另外,填料在所述复合材料中的重量百分比非常低。对于热还原氧化石墨,填料含量低于7重量%;对于十一烷酸改性的热还原氧化石墨,填料含量低于9重量%;并且对于研磨石墨,填料含量只有5重量%。

[0006] 本领域中还已知石墨烯或剥离石墨向聚合物中的基于溶剂的分散。使该方案不适合于工业应用的因素是在将石墨烯和聚合物溶解在一种或多种溶剂中和随后除去所述一种或多种溶剂的过程中产生的资源和/或能量消耗。

[0007] 由于石墨烯已被公认为是用于多种聚合物应用的有前途的改性剂,因此希望制备具有高浓度石墨烯的聚合物组合物,其可容易地分散在不同的聚合物基体中。然而,由于粉末形式的石墨烯可能非常蓬松,将其添加到聚合物中仍然是一个技术挑战。

发明内容

[0008] 发明概述

[0009] 为此,本公开的目的是提供包含高浓度石墨烯的聚合物组合物。

[0010] 这个目的通过以下聚合物组合物实现,所述聚合物组合物包含基于该聚合物组合物的总重量计的:a) 40重量%至99重量%的衍生自至少一种具有5至12个碳原子的环烯烃的开环聚环烯烃(polyalkenamer),其中所述开环聚环烯烃具有基于该开环聚环烯烃的重量计的大于50重量%的反式-异构体含量,和b) 1重量%至60重量%的石墨烯。

[0011] 在一个优选的实施方案中,所述石墨烯选自剥离的石墨烯、热还原的氧化石墨烯、官能化的氧化石墨烯、机械化学制备的石墨烯,或它们的混合物。

[0012] 在一个优选的实施方案中,所述开环聚环烯烃包含开环聚环辛烯。

[0013] 在一个优选的实施方案中,所述开环聚环烯烃具有高于5℃,优选高于15℃,更优选高于30℃的熔点。

[0014] 在一个优选的实施方案中,所述聚合物组合物具有小于 $10^6 \Omega \text{cm}$,优选小于 $10^4 \Omega \text{cm}$,更优选小于 $100 \Omega \text{cm}$ 的体积电阻率。

[0015] 在一个优选的实施方案中,所述聚合物组合物进一步包含至少一种添加剂,该添加剂优选选自光稳定剂、热稳定剂、阻燃剂、增塑剂、填料、纳米粒子、抗静电剂、染料、颜料、脱模剂、助流剂或它们的任何混合物。

[0016] 在一个优选的实施方案中,石墨烯的含量为基于所述聚合物组合物的总重量计的4重量%至50重量%,优选9重量%至45重量%,更优选19重量%至40重量%。

[0017] 在一个优选的实施方案中,石墨烯的形式是颗粒、薄片(flake)、粉末、薄膜、片材(sheet)、纳米带、纤维或它们的混合物。

[0018] 在一个优选的实施方案中,石墨烯的堆积密度在 0.01g/cm^3 至 0.10g/cm^3 ,优选 0.01g/cm^3 至 0.08g/cm^3 ,更优选 0.01g/cm^3 至 0.05g/cm^3 的范围内。

[0019] 在一个优选的实施方案中,开环聚环烯烃具有大于10%、优选大于20%、更优选大于25%的结晶度。

[0020] 本公开进一步提供由所述聚合物组合物制备的模塑制品。

[0021] 在一个优选的实施方案中,所述模塑制品优选是模制件、薄膜、鬃丝(bristle)或泡沫。

[0022] 在一个优选的实施方案中,所述模塑制品是由以下聚合物基体制成的,所述聚合物基体包含至少一种选自以下的物质:聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、天然橡胶、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯、聚甲醛、聚酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚碳酸酯、乙烯-乙酸乙烯酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚酰胺、聚醚嵌段酰胺、聚酰亚胺、聚甲醛、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚氨酯和聚脲。

[0023] 在一个优选的实施方案中,所述模塑制品是通过熔丝制造、立体光刻、粘结剂喷射、材料喷射、粉末床熔合、压延、压塑、发泡、挤出、共挤出、吹塑、3D吹塑、共挤出吹塑、共挤出3D吹塑、共挤出吸吹成型或注塑制备的。

[0024] 在一个优选的实施方案中,本公开进一步提供所述模塑制品作为服装元件、运动元件、密封材料、导电制品、摩擦控制元件、运输元件或结构元件的用途。

附图说明

[0025] 在整个说明书中,参考以下附图,其中:

[0026] 图1显示了5条热重曲线,从上到下分别为,具有44.87重量%石墨烯的组合物、具有29.31重量%石墨烯的组合物、具有19.53重量%石墨烯的组合物、具有9.90重量%石墨烯的组合物和具有4.98重量%石墨烯的组合物的热重曲线。

[0027] 发明详述

[0028] 以下描述仅用于示例性说明,而不限制本公开的范围。

[0029] 术语“聚合物”是指但并不限于低聚物、均聚物、共聚物、三元共聚物和类似物。所述聚合物可具有各种结构,包括但不限于规则的、不规则的、交替的、周期性的、无规的、嵌段的、接枝的、线性的、支化的、等规立构的、间规立构的、无规立构的和类似结构。

[0030] 术语“石墨烯”是指石墨的单层或多层(few layers),无论它是原始的还是被化学官能化的(例如石墨烯氧化物、氧化的石墨烯),其包括但不限于通过机械、溶剂热、超声或热还原方法获得的剥离石墨,通过化学气相沉积或热解制备的或在基材上生长的单层或多层 sp^2 碳。

[0031] [石墨烯]

[0032] 本文中使用的石墨烯优选选自剥离的石墨烯、热还原的氧化石墨烯、官能化的氧化石墨烯、机械化学制备的石墨烯或它们的混合物。更优选地,石墨烯是剥离的石墨烯、热还原的氧化石墨烯、官能化的石墨烯或它们的混合物。在各种官能化的石墨烯中,在所述聚合物组合物中优选使用具有卤素原子或氨基、酰胺、巯基、羧基、羧酸酯、羰基、环氧基或羟基基团的石墨烯。这些官能团优选通过例如卤化、氧化、氨基取代、巯基取代、酯化、酯交换、还原、氢化或它们的组合引入到石墨烯中。

[0033] 本公开中使用的石墨烯具有大于80重量%,优选大于90重量%,更优选大于95重量%的碳含量。

[0034] 根据本公开的石墨烯是单层的或多层的。在多层石墨烯中,优选使用具有2到10层共面碳-碳网络的那些。所述石墨烯具有小于10nm、优选小于5nm、更优选小于3nm的厚度。

[0035] 本文中使用的石墨烯的堆积密度在优选 $0.01g/cm^3$ 至 $0.10g/cm^3$,更优选 $0.01g/cm^3$ 至 $0.08g/cm^3$,又更优选 $0.01g/cm^3$ 至 $0.05g/cm^3$ 的范围内。

[0036] 石墨烯的形式优选是颗粒、薄片、粉末、薄膜、片材、纳米带、纤维或它们的混合物。

[0037] 石墨烯可以不同的商品名商购自多个供应商,所述商品名例如“石墨烯”、“石墨烯氧化物”、“氧化的石墨烯”、“单层石墨烯薄膜”、“石墨烯纳米小板(platelet)”等。

[0038] [开环聚环烯烃]

[0039] 根据本公开的开环聚环烯烃是通过将一种或多种环烯烃在催化剂下进行开环聚合制备的。优选地,所述开环聚环烯烃包含具有反式-构型的双键的反式-异构体含量。所述反式-异构体含量为基于开环聚环烯烃的重量计的大于50重量%,优选大于60重量%,更优选大于70重量%。

[0040] 开环聚环烯烃的实例包括开环聚环戊烯、开环聚环庚烯、聚降冰片烯、开环聚环辛烯、开环聚环癸烯、聚二环戊二烯和开环聚环十二碳烯。这些开环聚环烯烃也可以以下品牌名商购获得,例如得自Evonik Resource Efficiency GmbH的**Vestenamer®**6213和**Vestenamer®**8012,或得自Astrotech Advanced Elastomerproducts GmbH的

Norsorex®。优选的物质是由Evonik Resource Efficiency GmbH制造的品牌名为**Vestenamer®** 8012的开环聚环辛烯。

[0041] 优选地,根据本公开,所述开环聚环烯烃具有高于5℃,优选高于15℃,更优选高于30℃的熔点。

[0042] 所述开环聚环烯烃具有大于10%、优选大于20%、更优选大于25%的结晶度。

[0043] 本文中的“反式-异构体含量”是指在开环聚环烯烃总重量中的反式-异构体的重量百分比。通常,在所述开环聚环烯烃中的反式-异构体含量会影响所述开环聚环烯烃的结晶度。随着反式-异构体含量的增加,会获得更高的结晶度并因此获得更高的熔融温度。

[0044] 优选地,所述开环聚环烯烃具有大于100,000,更优选地大于120,000,又更优选大于140,000的数均分子量。所述数均分子量可使用多种方法测量,例如凝胶渗透色谱法。

[0045] [聚合物组合物]

[0046] 根据本公开的聚合物组合物包含基于其总重量计的1重量%至60重量%,优选4重量%至50重量%,更优选9重量%至45重量%,又更优选19重量%至40重量%的石墨烯。相应地,所述聚合物组合物包含基于所述总重量计的40重量%至99重量%,优选50重量%至96重量%,更优选55重量%至91重量%,又更优选60重量%至81重量%的开环聚环烯烃。高浓度的石墨烯意味着当使用石墨烯母料改性目标聚合物时,将需要较少的贮存空间,并且要被引入的开环聚环烯烃的量将显著减少。

[0047] 根据本公开的聚合物组合物可以各种方式实现。可以使用双辊混炼机(mill)、捏合机或双螺杆挤出机。然而,本领域技术人员将会考虑用于配混聚合物或橡胶的其它已知的技术或方法。

[0048] 在一个特定的实施方案中,使用双辊混炼机将石墨烯与开环聚环烯烃进行配混。将所述双辊混炼机预热到30℃至50℃的温度范围。然后将预先计算量的粒料形式的开环聚环烯烃添加到所述混炼机中以将其成型为片材。将石墨烯粉末分批添加到所述混炼机中,并将温度升高到约40℃至70℃。获得黑色片材,并然后将其进料到造粒机中以生产含有石墨烯的粒料。

[0049] 根据本公开,所述聚合物组合物具有小于 $10^6 \Omega \text{cm}$,优选小于 $10^4 \Omega \text{cm}$,更优选小于 $100 \Omega \text{cm}$ 的体积电阻率。该低的电阻率有望实现在导电聚合物体系领域中得到广泛应用。

[0050] 根据本公开的聚合物组合物除了根据a)和b)的组分外,还可包含另外的添加剂作为成分,该添加剂优选选自光稳定剂、热稳定剂、阻燃剂、增塑剂、填料、纳米粒子、抗静电剂、染料、颜料、脱模剂或助流剂,其中总量为基于所述聚合物组合物的总重量计的不大于10重量%,优选不大于5重量%。

[0051] 优选地,根据本公开的聚合物组合物由上文明确指出的成分组成。

[0052] [母料]

[0053] 根据本公开的聚合物组合物可用作石墨烯母料,用于将石墨烯引入聚合物基体中。母料是在加热工艺过程中被包封到载体树脂中的添加剂或改性剂的浓缩混合物,其然后被冷却并切割成颗粒形状或被造粒。母料允许加工者在制造工艺过程中经济地改性原料聚合物。由于石墨烯采用的形式通常是粉末、薄片、小板、纳米带或其它低密度形式,因此使用石墨烯母料会带来很多益处,例如减少贮存石墨烯所需的空间、简化和加速配混过程,和/或促进最终混合物的均匀性。

[0054] 在其中需要存在石墨烯的聚合物组合物中,可以将所述母料添加到聚合物基体中并与该聚合物基体配混,以实现石墨烯的均匀且方便的分散。所述聚合物基体可以由一种或多种聚合物形成,所述聚合物例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、天然橡胶(NB)、聚丁二烯(丁二烯橡胶,BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚甲醛(POM)、聚酮、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯(PC)、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚酰胺(PA)、聚醚嵌段酰胺(PEBA)、聚酰亚胺(PI)、聚甲醛(POM)、聚砜、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)、聚氨酯(PU)、聚脲或类似物。所述石墨烯母料可以将导电性、导热性和机械强度方面的优异性能引入到所述聚合物基体中。得益于在众多聚合物中的开环聚环烯烃的低熔点和高分散性,石墨烯可以被均匀地分散在聚合物混合物中,并且可以控制和减少聚集。

[0055] 除了开环聚环烯烃在多种聚合物中的良好分散性外,所述母料还可将开环聚环烯烃的弹性和回弹性带入到其中添加了所述母料的聚合物基体中。在一些情况下,开环聚环烯烃将降低石墨烯对所述聚合物基体的伸长率、弹性、回弹性或其它机械性能的负面影响。由于开环聚环烯烃还用作加工助剂或增塑剂,因此添加母料可改进最终组合物的可加工性。

[0056] 本公开的聚合物组合物,尤其是石墨烯母料粒料形式的聚合物组合物,可以多种方式与上述聚合物配混,所述方式例如干法共混、班伯里(Banbury)型混合、同向旋转双螺杆挤出或任何其它合适的方式。在所述配混工艺过程中可以使用诸如混合器、挤出机或共混机的装置。在所述配混过程中,可以分批或一次性添加石墨烯母料粒料。最后,将获得含有石墨烯的模塑组合物。

[0057] 所述配混可通过使用用于塑料或橡胶加工的分散机来实现,所述分散机例如内部混合器、高剪切混合器、动态管道混合器(inline mixer)、均质机、强力管道混合器、双辊混合磨机、均质混合器、球磨机、珠磨机、高压均质机、超声均质机、胶体研磨机、混合喷嘴或熔体共混机。

[0058] 在配混后,所述模塑组合物可用于制造模塑制品,例如板、薄膜、鬃丝、泡沫或任何其它形状或形式。

[0059] 优选地,所述模塑制品是由以下聚合物基体制成的,所述聚合物基体包含至少一种选自以下的物质:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、天然橡胶(NB)、聚丁二烯(丁二烯橡胶,BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚甲醛(POM)、聚酮、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯(PC)、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚酰胺(PA)、聚醚嵌段酰胺(PEBA)、聚酰亚胺(PI)、聚甲醛(POM)、聚砜、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)、聚氨酯(PU)、聚脲。可将石墨烯母料添加到上述聚合物中作为改性剂或添加剂。

[0060] 所述制造可通过一种或多种方法实现,所述方法包括熔丝制造、立体光刻、粘结剂喷射、材料喷射、粉末床熔合、压延、压塑、发泡、挤出、共挤出、吹塑、3D吹塑、共挤出吹塑、共挤出3D吹塑、共挤出吸吹成型或注塑。

[0061] 所述模塑制品可用作服装元件(织物、鞋底等)、运动元件(身体保护、头盔、雪橇或雪板的上覆层、诸如足球或篮球的充气球、高尔夫球)、密封材料(O型环、支撑环、唇形密封件等)、导电制品(电线、导电膜、导电板等)、摩擦控制元件(滑动环、衬套、轴承、磨损组件)、运输元件(轮胎、皮带、绳索、垫圈、ABS气囊、座垫)或结构元件(框架、杆、块、泡沫等)。

具体实施方式

[0062] 下文中通过本发明实施例和对比实施例对本公开进行举例说明。

[0063] [实施例]

[0064] 由 **Vestenamer®**8012和 **KNG®-G2** 石墨烯制备五个样品,所述样品具有在开环聚环辛烯中不同的石墨烯浓度。所述五个样品经历体积电阻率测试和热重分析(TGA)。每个样品的石墨烯含量都是根据TGA通过测量残余质量来测定的。

[0065] 可得自Evonik Resource Efficiency GmbH的 **Vestenamer®**8012是一种半结晶的开环聚环辛烯,其具有反式异构体作为主要组成,和具有高比例的大环聚合物。

[0066] **KNG®-G2** 是得自厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司(Xiamen Knano Graphene Technology Corporation Limited)的石墨烯产品,其由大部分的单层片和少部分的具有高纵横比的多层石墨烯组成。制备方法以剥离为基础,并且不涉及氧化和还原处理,因此在石墨烯中的平面蜂窝结构得到了很好的保存,产生良好的导电性和稳定性。堆积密度为约0.01-0.02g/cm³。平均碳含量为约98重量%。

[0067] 制备含有石墨烯的聚酰胺12组合物和橡胶组合物的样品以及它们的对比样品。所有样品都经过机械和电性能测试。

[0068] **Vestamid®**L1600是得自Evonik Resource Efficiency GmbH的具有低粘度的聚酰胺12。

[0069] **Buna®**VSL 4526-2是得自Arlanxeo Deutschland GmbH的用于高性能轮胎的溶聚苯乙烯-丁二烯橡胶(S-SBR)。

[0070] **Taipol®** BR 0150是得自台湾合成橡胶股份有限公司(Taiwan Synthetic Rubber Corporation)的1,3-聚丁二烯橡胶,其是用齐格勒(Ziegler)钴型催化剂通过溶液聚合获得的。它是96%顺式构型的并包含非污染性的(non-staining)稳定剂。

[0071] **Ultrasil®**7000GR是得自Evonik Resource Efficiency GmbH的在橡胶工业中用作增强填料的沉淀二氧化硅。

[0072] **Irganox®** 1098是由BASF SE制造的N,N'-1,6-己烷二基双[3,5-双-4-羟基苯丙酰胺]的商品名,并且主要用于将聚合物,尤其是聚酰胺稳定化。

[0073] 制备含石墨烯的聚酰胺复合颗粒

[0074] 1.将石墨烯母料与PA12进行配混:

[0075] 将市售的聚酰胺12、29.31重量%石墨烯母料和热稳定剂干法共混并进料到Coperion ZSK26mc同向旋转双螺杆挤出机的主端口中,然后将它们在250℃下混合。在将混合物送至造粒机并造粒后获得聚酰胺复合颗粒。

[0076] 2.石墨烯粉末与PA12:

[0077] 由于石墨烯粉末太蓬松,以至于不能被直接进料到挤出机中。首先,将10份(基于

重量) 石墨烯粉末与90份聚酰胺粉末干法共混。然后,将混合物通过侧进料器进料到所述挤出机中。将其它颗粒和热稳定剂干法共混并进料到挤出机的主端口中,并将它们在250℃下熔融。在将混合物造粒后获得聚酰胺复合颗粒。

[0078] 制备含石墨烯的橡胶复合颗粒

[0079] 方法1.将石墨烯母料和橡胶进行配混:

[0080] 阶段1

[0081] 将市售橡胶 **BUNA®**VSL 4526-2、**Taipol®** BR 0150、19.53重量%石墨烯母料、**ULTRASIL®** 7000GR二氧化硅、抗氧化剂和其它助剂干法共混并进料到W&P型号GK 1.5N内转子混合器(班伯里型混合器)中,并然后将它们在150℃至160℃下混合。转子速度为80rpm。阶段1持续12小时至48小时。

[0082] 在阶段1结束后,由所述混合器输出黑色橡胶片。然后在第二阶段使用所述橡胶片。

[0083] 阶段2

[0084] 在与阶段1相同的混合器中将在阶段1中制备的橡胶片和硫化添加剂混合在一起。将转速提高到95rpm,同时温度保持几乎不变。阶段2持续2小时至48小时。

[0085] 阶段3

[0086] 在该阶段中,将硫和促进剂添加到所述橡胶片中以进行硫化。批料温度为约90℃至120℃。由所述混合器输出最终的橡胶片。

[0087] 在硫化前将混合物贮存12小时。通过热压缩所述橡胶片获得橡胶复合样品。

[0088] 方法2.将石墨烯粉末和橡胶进行配混:

[0089] 从石墨烯粉末和橡胶制备橡胶复合样品的方法与方法1相同,只是将所述石墨烯母料替换为石墨烯粉末。

[0090] 方法3.将石墨烯粉末、开环聚环辛烯和橡胶进行配混:

[0091] 从石墨烯粉末、开环聚环辛烯和橡胶制备橡胶复合样品的方法与方法1相同,只是将所述石墨烯母料替换为石墨烯粉末和开环聚环辛烯。

[0092] [测试过程]

[0093] 使用热重测试仪对每个石墨烯母料样品进行热重分析。将样品在氮气气氛下以10℃/分钟的速度从室温连续加热至约650℃,以测定石墨烯的热稳定性以及重量百分比。

[0094] 对于所有母料样品,通过热压缩制备厚度为2mm的板。取决于样品的电阻率将落入的范围,将所述板切割成60mm×60mm×2mm(高电阻率)或80mm×10mm×2mm(低电阻率)。

[0095] 具有高电阻率的60mm×60mm×2mm的样品的测量标准是IEC 62631-3-1,通过ZC46A高绝缘电阻测试仪进行。具有低电阻率的80mm×10mm×2mm的样品的测量标准是ISO 3915,通过用于半导体橡胶和塑料材料的体积电阻率测试仪进行。

[0096] 对于PA12组合物,通过注塑制备60mm×60mm×2mm的板,使用与采用石墨烯母料时相同的装置,根据IEC 62631-3-1标准对其进行测量。而对于橡胶组合物,则通过热压缩制备厚度为2mm的样品,并然后将其切割成60mm×60mm×2mm的板以进行测试,其体积电阻率是使用与采用石墨烯母料时相同的装置,根据IEC 62631-3-1标准测量的。

[0097] 通过Zwick Z020材料测试系统,根据ISO 527,在ISO拉伸试样,1A型,170mm×10mm×4mm上,在(23±2)℃的温度下,在(50±10)%的相对湿度下,测定拉伸弹性模量、屈服拉

伸应力、断裂拉伸应力和断裂伸长率。对于缺口冲击强度,使用完全断裂的失效类型,如ISO179-1中所描述的。

[0098] 使用门尼(Mooney)粘度计测量橡胶的门尼粘度。将包括硫化体系的橡胶配混物在所述混炼机上成型为6-8mm厚的片材。从所述片材上切割下直径为45mm的圆形样品。将该样品在中间刺穿,以便让转子轴通过。在开始测量之前,将仪器加热到所需温度。在引入所述样品后,该样品需要一分钟达到热平衡,并然后启动转子。

[0099] 门尼粘度测量ML(1+4)是使用大转子在100℃下进行的,并将其记录为当转子已旋转4分钟时的扭矩。在转子启动之前,将原料在100℃下预热1分钟。该值通常指示了橡胶配合物的加工特性。

[0100] 焦烧时间MS t₅是在130℃下在门尼焦烧测量过程中增加5个门尼单位所需的时间。它被用作预测在诸如挤出的工艺过程中配混物粘度将上升多快的指标。据信,t₅值指示了所述配混物的早期硫化倾向。

[0101] [结果]

[0102] 对每个样品进行热重分析(TGA)以确定在不同温度以下的重量损失。图1中表明了,在500℃以下加热后,所述开环聚环辛烯组分将要么分解要么蒸发,只留下固相的石墨烯。所述分析还确认了石墨烯在样品中的浓度。在温度达到高于600℃后,残余物质是石墨烯,因为它既不是挥发性的也不是热不稳定的。另外,TGA曲线还表明本公开的聚合物组合物在300℃以下具有优异的热稳定性。

[0103] 母料的结果示于表1中。

[0104] 表1:实施例1-5和对比实施例的石墨烯含量和体积电阻率

实施例	E1	E2	E3	E4	E5	CE1
开环聚环辛烯含量(%)	55.13	70.69	80.47	90.10	95.02	100
[0105] 石墨烯含量(%)	44.87	29.31	19.53	9.90	4.98	0
体积电阻率(Ω cm)	2~3	10	1.5 × 10 ⁵	3.0 × 10 ⁷	1.1 × 10 ¹⁶	1.1 × 10 ¹⁶

[0106] 由上表可以清楚地看出,将本发明实施例E5和对比实施例CE1进行比较,在石墨烯的浓度低的情况下,母料的体积电阻率将不偏离开环聚环辛烯的体积电阻率。随着石墨烯浓度增加,聚合物组合物的体积电阻率显著下降。在石墨烯含量达到约30重量%后,所述体积电阻率与半导体或海水的体积电阻率相当。如果石墨烯在开环聚环辛烯中的分散度可能不均匀,尤其是在浓度高达30重量%的情况下,关于电导率的巨大变化是突出的,并且可能会产生新的应用,尤其是在电气工业中。

[0107] 为了测试与其它聚合物的相容性,将石墨烯母料添加到两种不同的聚合物,“聚酰胺”和“聚丁二烯”中。进行机械测试以分析由石墨烯母料带来的对聚合物基体的影响。具体而言,将29.31重量%石墨烯母料添加到聚酰胺 **Vestamid®** L1600中以制备两种聚酰胺组合物,其分别具有约1重量%和2重量%的石墨烯。将19.53重量%石墨烯母料添加到聚丁二烯中以制备一种橡胶组合物,其具有约1重量%的石墨烯。

[0108] 含石墨烯的聚酰胺模塑组合物

[0109] 表2显示了聚酰胺模塑组合物的配方和性能

[0110] 表2:实施例6、7和对比实施例2-5的组成和性能

配方——PA12						
实施例	E6	E7	CE2	CE3	CE4	CE5
Vestamid® L1600 (%)	96.05	92.55	98.55	97.55	96.05	92.55
Vestenamer® 8012 (%)	-	-	-	-	2.5	5
KNG-G2® 石墨烯 (%)	-	-	1	2	1	2
29.31 重量%母料 (%)	3.5	7	-	-	-	-
[0111] Irganox® 1098 (%)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
测试结果比较						
弹性模量 (MPa)	1750	1750	1870	1930	1780	1780
屈服应力 (MPa)	45.6	42.2	48.8	48.3	45.8	43.0
断裂应力 (MPa)	33.4	33.6	37.1	46.1	33.3	38.1
断裂伸长率 (%)	32.9	20.0	17.4	14.8	19.9	18.4
缺口冲击强度 (kJ/m ²)	3.4 C	3.7 C	2.4 C	2.4 C	3.2 C	2.8 C

[0112] 实施例E6和CE4都具有大致相同的化学组成,然而实施例E6是通过将预混合的石墨烯-开环聚环辛烯母料与聚酰胺混合制备的,而实施例CE4是通过同时混合相同量的石墨烯、开环聚环辛烯和聚酰胺制备的。同样的情况适用于实施例E7和CE5。

[0113] 在引入石墨烯后,无论其形式是单独的石墨烯还是石墨烯母料,聚合物组合物的断裂伸长率都显著降低(此处未显示未改性的聚酰胺 **Vestamid®** L1600的数据)。然而,实施例E6或E7的断裂伸长率高于实施例CE4或CE5,这表明回弹性更好。

[0114] 随着石墨烯在聚合物组合物中的含量增加,缺口冲击强度增加。另外,实施例E6或E7的缺口冲击强度高于实施例CE4或CE5,这表明抗冲击性更高。

[0115] 不希望受理论束缚,据信,较高的回弹性和抗冲击性是由石墨烯在聚酰胺基体中的高分散性所导致的,所述高分散性是由于将开环聚环辛烯和石墨烯进行预混而产生的。

[0116] 含石墨烯的橡胶模塑组合物

[0117] 表3显示了橡胶模塑组合物的配方和性能。

[0118] 表3:实施例8和对比实施例6-8的组成和性能

[0119]

配方——橡胶				
实施例	E8	CE6	CE7	CE8
BUNA® VSL 4526-2 (份)	96.25	96.25	96.25	96.25
Taipol® BR 0150 (份)	30	30	30	30
ULTRASIL® 7000 GR (份)	80	80	80	80
Vestenamer® 8012 (份)	-	-	-	4
KNG-G2®石墨烯 (份)	-	-	1	1
19.53 重量%母料 (份)	5	-	-	-
其它添加剂 (份)	34.85	34.85	34.85	34.85
测试结果比较				
门尼 ML 1+4 (100℃) (MU)	52	53	54	52
门尼 MS t5 (130℃) (分钟)	40	38	38	39
100%模量 (MPa)	2.3	2.1	2.3	2.2
抗拉强度 (MPa)	17.6	16.0	17.5	17.1
断裂伸长率 (%)	409	384	396	407
DIE C 撕裂 (N/mm)	41	40	37	40

[0120] 实施例E8和CE8都具有大致相同的化学组成,然而实施例E8是通过将预混合的石墨烯-开环聚环辛烯母料与橡胶和其它添加剂混合制备的,而实施例CE8是通过同时混合相同量的石墨烯、开环聚环辛烯、橡胶和其它添加剂制备的。

[0121] 在引入石墨烯后,无论其形式是单独的石墨烯还是石墨烯母料,聚合物组合物的抗拉强度与实施例CE6相比都显著提高。然而,实施例E8的抗拉强度略高于实施例CE8。粘度数据证实,添加石墨烯母料不会对粘度或动态性能产生负面影响。

[0122] 不希望受理论束缚,据信,较高的抗拉强度是由石墨烯在橡胶基体中的高分散性所导致的,所述高分散性是由于将开环聚环辛烯和石墨烯进行预混而产生的。

[0123] 在已经详细描述了本公开的情况下,在不背离本公开的主旨和范围的情况下对实施方案的各种改进和改变对于本领域技术人员来说将是显而易见的。应该理解的是,本公开不限于本文中阐述的示例性说明的实施方案。

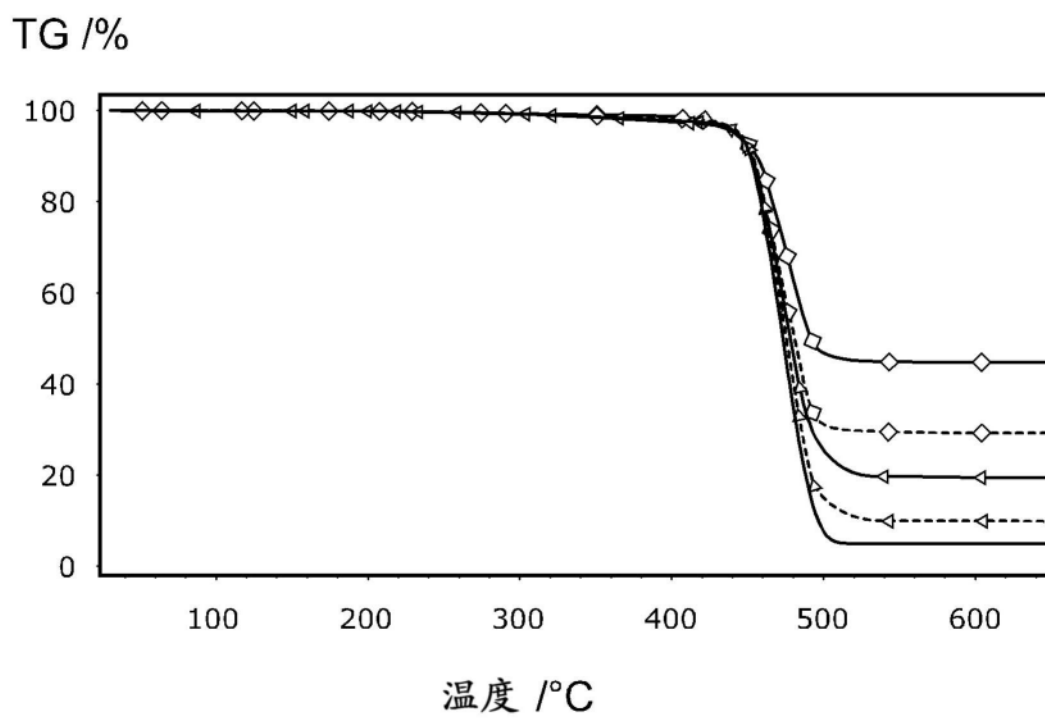


图1