

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2017 年 11 月 2 日 (02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/186127 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 120/14 (2006.01) C08K 9/02 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01) C08K 7/24 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/082040

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 26 日 (26.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201610261079.2 2016 年 4 月 26 日 (26.04.2016) CN

(71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

(72) 发明人: 卢红斌 (LU, Hongbin); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。王鹏 (WANG, Peng); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

(74) 代理人: 上海一平知识产权代理有限公司 (XU & PARTNERS, LLC.); 中国上海市普陀区真北路 958 号天地科技广场 1 号楼 106 室, Shanghai 200333 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING GRAPHENE-MODIFIED POLYMETHYL METHACRYLATE COMPOSITE MATERIAL HAVING ULTRA-HIGH CONDUCTIVITY

(54) 发明名称: 一种超高电导率石墨烯改性聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a graphene-modified polymethyl methacrylate complex having ultra-high conductivity. The method comprises the following steps: (1) firstly, slightly oxidizing an expanded graphite to obtain an expanded graphite intercalation compound (EGIC); (2) modifying the EGIC with a silane coupling agent to obtain an mEGIC; (3) adding the mEGIC, methyl methacrylate and dibenzoyl peroxide to an 1-methyl-2-pyrrolidone solvent, stirring the mixture at room temperature for a period of time, and then warming to a reaction temperature for polymerization reaction; after the reaction, pouring the product into methanol for centrifugation, washing and vacuum drying, thus obtaining a graphene-modified polymethyl methacrylate complex. In the present invention, when the mEGIC content reaches 10wt%, the glass transition temperature of the complex can be increased to be 18 °C higher than that of polymethyl methacrylate, the elastic storage modulus is increased by approximately 300%, and the electrical conductivity can reach 1700 S/m or more.

(57) 摘要: 本发明涉及一种超高电导率石墨烯改性聚甲基丙烯酸甲酯复合物的制备方法。该方法包括如下步骤: (1) 首先将膨胀石墨进行轻微氧化得到膨胀的石墨插层化合物 (EGIC); (2) 用硅烷偶联剂对 EGIC 进行修饰得到修饰后的 mEGIC; (3) 将 mEGIC 和甲基丙烯酸甲酯、过氧化二苯甲酰加入到 1-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中, 先在常温下搅拌一段时间, 然后再升至反应温度进行聚合反应, 反应结束后将产物倒入甲醇中进行离心、洗涤和真空干燥, 得到石墨烯改性的聚甲基丙烯酸甲酯复合物。本发明中, 当 mEGIC 含量达到 10wt%, 复合物的玻璃化温度比纯聚甲基丙烯酸甲酯可提高 18 °C, 弹性储能模量提高约 300%, 电导率可达到 1700 S/m 以上。

WO 2017/186127 A1

一种超高电导率石墨烯改性聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种简单的石墨烯/聚合物复合物的制备方法，具体是一种硅烷化轻度氧化的
5 石墨烯改性聚甲基丙烯酸甲酯复合物的制备方法，属于纳米复合材料领域。

背景技术

石墨烯是一种只有单原子厚度的二维碳纳米材料。因其具有的独特性质诸如很大的比表
面积($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)，很高的杨氏模量($\sim 1\text{TPa}$)，超高的热传导率($5100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)以及优良的电
10 性能等受到许多研究者的青睐。石墨烯凭借其优良的综合性能使得其在电子器件、聚合物复
合物等领域有着广泛的应用前景，尤其是在聚合物复合材料领域，石墨烯目前已成为最热门
的高性能材料之一。

然而，若要实现石墨烯对聚合物综合性能的改善、制得性能优异的石墨烯-聚合物复合
材料，核心的关键问题在于解决石墨烯在聚合物基体中的分散以及石墨烯与聚合物之间的界
15 面相互作用。在过去许多研究中，人们通常需要首先制备石墨烯，然后再对石墨烯进行各种
改性，最后再与聚合物进行复合。这种制备方法流程长，操作复杂，并且随着石墨烯含量的
增加，复合材料材料中的分散效果显著恶化，这为其实际的规模化应用提出了挑战。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是广泛应用的一类高分子材料，具有极好的透明性、突出的
耐老化性以及期望的机械强度，并且价格相对低廉。在已有的一些工作中，人们用已经尝试
20 用石墨烯来改进聚甲基丙烯酸甲酯的力学和电学性能。然而，虽然改性后的 PMMA 复合材
料的许多性能显示出改进趋势，但大多方法工艺流程长、操作复杂，无法满足工业应用的实
际需要。本发明提出一种简单、有效的制备石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯复合物的新方法，该方
法无须事先制备石墨烯，而是直接采用硅烷偶联剂修饰的、轻度氧化的膨胀石墨(mEGIC)，
并将之与 MMA 单体直接混合后进行原位聚合，复合材料中的膨胀石墨可以在随后的挤出或
25 混合过程中得到剥离、并实现均匀分散，极大地简化了复合材料的制备工艺流程，也使其得
以真正实现规模化应用。在聚合过程中，由于膨胀石墨表面存在硅烷偶联剂分子，因而 MMA
可以渗透进入 mEGIC 层间发生层间聚合反应，并通过 MMA 在 mEGIC 层间的聚合反应自发
将 mEGIC 剥离成石墨烯，而且，石墨烯的剥离还会在后续挤出和混合过程中进一步得到强
化和均匀化，因而从根本上解决了石墨烯在 PMMA 中的分散和加工等问题。此外，由于部
30 分 PMMA 分子链会在聚合过程中接枝到 mEGIC 上，强化了石墨烯与 PMMA 的界面相互作
用，也使得制备的 PMMA 复合材料表现出优异的力学和电学性质。该方法制备 PMMA-石墨

烯复合材料的工艺流程短、操作简便，具有良好的实际应用价值。

发明内容

5 本发明的目的在于提供一种能够显著改善 PMMA 综合性能的一种硅烷化低氧化程度石墨改性聚甲基丙烯酸甲酯复合物的制备方法。

本发明是采用硅烷化的低氧化程度膨胀石墨(mEGIC)通过原位聚合方法改善 PMMA 的性能。当 mEGIC 含量达到 10 wt%，复合材料的玻璃化温度相比纯 PMMA 提高了 18℃，弹性储能模量提高约 300%，电导率达到惊人的 1719 S/m，是目前电导率最高的聚合物复合物之一。

10 本发明是采用如下技术方案实现的：

本发明第一方面提供了一种硅烷化低氧化程度石墨改性聚甲基丙烯酸甲酯复合物的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 1~3 g 膨胀石墨用 200~600 mL 浓硫酸和 1~3 g 强氧化剂进行轻微氧化；

15 (2) 将轻微氧化的膨胀石墨(EGIC)加入到 50~150 mL 去离子水和 100~300 mL 乙醇的混合溶液中在 60~70℃下搅拌均匀，得到 EGIC 的混合溶液；将 2.5~7.5 mL 硅烷偶联剂在 pH=4~5 的 40~120 mL 的水溶液中搅拌水解；将彻底水解后的硅烷偶联剂溶液倒入上述 EGIC 的混合溶液中，在 60~70℃反应 2 小时，最后将产物用甲醇和水洗涤抽滤得到 mEGIC；

20 (3) 将 mEGIC、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和过氧化二苯甲酰(BPO)加入到 NMP 溶剂中，于常温下搅拌一段时间后，升温到 70~90℃反应 7~12 小时，将产物倒入甲醇中经过离心、洗涤和真空干燥，得到改性的 PMMA 复合材料。其中：甲基丙烯酸甲酯(MMA)和过氧化二苯甲酰(BPO)的质量比为 100~300：1。

在另一优选例中，所述硅烷化低氧化程度石墨改性聚甲基丙烯酸甲酯复合物的制备方法包括步骤：

(a) 将膨胀石墨、浓硫酸与氧化剂混合，制得低氧化程度的膨胀石墨；

25 (b) 有机溶剂中，将步骤(a)得到的低氧化程度的膨胀石墨与硅烷偶联剂混合，制得 mEGIC；和

(c) 有机溶剂中，将 mEGIC、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和过氧化二苯甲酰(BPO)混合，制得改性的聚甲基丙烯酸甲酯复合材料。

在另一优选例中，步骤(1)中所述膨胀石墨为热膨胀石墨或化学膨胀石墨。

30 在另一优选例中，，步骤(1)中所用氧化剂为高锰酸钾、重铬酸钾、浓硫酸/浓硝酸混合物

(体积比 1-5:1)、高铁酸钾, 氧化剂与原料膨胀石墨质量比为 1-5: 1。

在另一优选例中, 所述步骤(1)或步骤(a)中, 所述氧化剂选自下组: 高锰酸钾、重铬酸钾、浓硫酸/浓硝酸混合物(体积比 1-5:1)、高铁酸钾、或其组合。

5 在另一优选例中, 所述步骤(1)或步骤(a)中, 所述氧化剂与浓硫酸的质量体积比为 1 g: (40-200) ml。

在另一优选例中, 所述步骤(3)或步骤(c)中, 所述 mEGIC 与甲基丙烯酸甲酯的质量比为 1: (10-100)。

10 在另一优选例中, 步骤(2)中所用硅烷偶联剂为 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷等含有双键的硅烷偶联剂中任一种。

在另一优选例中, 步骤(2)中所用硅烷偶联剂溶液的浓度为 0.02~0.2 g/mL。

在另一优选例中, 步骤(3)中常温下搅拌一段时间是指在常温下搅拌 0.1~10 小时。

在另一优选例中, 所述步骤(c)中, 所述有机溶剂选自下组: N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N、N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、或其组合。

15 在另一优选例中, 石墨烯在复合材料中的含量为 0.1-15wt%, 较佳地为 1-10 wt%。

需注意的是, 上述机理性的描述不作为对本发明保护范围的限制, 本发明中的制备方法主要由所述步骤进行限定。

本发明的有益效果在于:

20 本发明直接将硅烷偶联剂修饰后的轻微氧化的膨胀石墨(mEGIC)与 MMA 进行原位聚合就能得到性能优异的聚合物复合材料。当 mEGIC 含量达到 10 wt%时, 复合材料的玻璃化温度比纯 PMMA 提高 18℃, 弹性储能模量提高约 300%, 电导率可达 1700 S/m 以上, 是目前电导率最高的聚合物复合材料之一。此方法无须首先制备石墨烯, 制备流程短、操作简单, 具有良好的工业应用价值。

25

附图说明

图 1 为轻微氧化的膨胀石墨(EGIC)和经硅烷偶联剂修饰后的膨胀石墨 mEGIC 的热失重(TGA)曲线。

图 2 为含有 1 wt% mEGIC 的 PMMA 复合材料的超薄切片透射电镜图。

30 图 3 为含有 4 wt% mEGIC 的 PMMA 复合材料的超薄切片透射电镜图。

图 4 为含有 10 wt% mEGIC 的 PMMA 复合材料的超薄切片透射电镜图。

图 5 为含有 1 wt% EGIC 的 PMMA 复合材料的超薄切片透射电镜图。

图 6 为含有 4 wt% EGIC 的 PMMA 复合材料的超薄切片透射电镜图。

图 7 为含有 10 wt% EGIC 的 PMMA 复合材料的超薄切片透射电镜图。

5 图 8 为含有 1、4、10 wt% mEGIC 的 PMMA 复合材料的动态热机械分析(DMA)曲线。

图 9 为含有 1、4、10 wt% EGIC 的 PMMA 复合材料的动态热机械分析(DMA)曲线。

具体实施方式

10 以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。应当理解，这些实例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。对于本领域的技术人员在不违背本发明精神和保护范围的情况下做出的其它的变化和修改，仍包括在本发明保护范围之内。

下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

以下实施例中所用的实验材料和试剂如无特别说明均可从市售渠道获得。

15

术语说明

除非另外定义，否则本文中所用的全部技术与科学术语均具有如本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。

20 如本文所用，在提到具体列举的数值中使用时，术语“约”意指该值可以从列举的值变动不多于 1%。例如，如本文所用，表述“约 100”包括 99 和 101 之间的全部值(例如，99.1、99.2、99.3、99.4 等)。

如本文所用，术语“含有”或“包括(包含)”可以是开放式、半封闭式和封闭式的。换言之，所述术语也包括“基本上由...构成”、或“由...构成”。

25 如本文所用，所述“低氧化程度的膨胀石墨”、“轻微氧化的膨胀石墨”、“EGIC”可互换使用，具有相同含义。

如本文所用，所述“mEGIC”、“硅烷偶链剂修饰的轻度氧化的膨胀石墨”、“经修饰的膨胀石墨”可互换使用，具有相同含义。

原料与通用方法

30 膨胀石墨：本发明实施例中，所述原料膨胀石墨是按照传统热膨胀石墨制备方法或发明

人之前专利技术（卢红斌、张佳佳、陈宇菲，一种常温常压下直接制备膨胀石墨或石墨烯的方法，CN201510792745.0）和论文公开的膨胀石墨室温制备技术（林珊、董雷、张佳佳、卢红斌*, Room-Temperature Intercalation and ~1000-Fold Chemical Expansion for Scalable Preparation of High-Quality Graphene, *Chemistry of Materials* 2016, 28, 2138-2146）所述制备。

储能模量：

DMA 分析曲线测试方法：我们用动态力学分析仪（DMA，厂家：Mettler Toledo，型号：SDTA861e）测试复合物的弹性储能模量，我们选取拉伸模式，样品尺寸为长：10.5 mm，宽：6 mm，高：0.5 mm。测试频率为 1Hz，测试温度为 40 到 140℃。

实施例 1：复合材料 1

将 2 g 膨胀石墨、350 mL 浓硫酸、2g 高锰酸钾混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中，在 35℃下反应 1 小时，得到低氧化程度的膨胀石墨(EGIC)。

取上述 EGIC 的一半加入到含有 50 mL 去离子水和 100 mL 乙醇的混合溶剂的三口烧瓶中，在 62℃下搅拌。然后将 2.5 mL 硅烷偶联剂 MPS 加入到 pH=4 的 40 mL 去离子水中搅拌水解，待 MPS 水解完后，加入到上述 EGIC 的混合溶液在 62℃下继续反应 2 h。产物用 100 mL 和 200 mL 去离子水洗涤后抽滤，得到改性后的 mEGIC。

将 0.5 g 上述 mEGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入到含有 100 mL NMP 溶剂的 500 mL 三口烧瓶中，在常温和氮气保护下搅拌 1 h。然后，升温至 80℃反应 7 h 后结束。将反应后产物倒入 500 mL 甲醇中，有黑色固体颗粒产生。离心分离，留取下层沉淀，用乙醇和水洗涤多次后将产物于 80℃鼓风烘箱中干燥 24 小时，得到黑色粉末状固体，即为目标产物硅烷化石墨烯改性的 PMMA 复合材料，其中，石墨烯在复合材料中的含量为 1 wt%。

图 1 是 EGIC 和 mEGIC 的热失重曲线，可以看到由于 MPS 接枝到 EGIC 的含氧官能团中使得 mEGIC 起始分解温度提高 30℃左右。

图 2 经过 mEGIC 改性后复合材料的超薄切边透射电镜图，可以看出石墨烯在复合物中分散良好。

图 8 为各组 mEGIC 改性复合材料的 DMA 图，可以看到当 mEGIC 含量为 1 wt%时，复合材料的储能模量增大 26%。

实施例 2: 复合材料 2

同实施例 1, 不同之处在于, 用重铬酸钾替换高锰酸钾, 制得轻度氧化的膨胀石墨。包括步骤:

5 将 2 g 膨胀石墨、350 mL 浓硫酸、2 g 重铬酸钾混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中, 在 35°C 下反应 1 小时, 得到轻度氧化的膨胀石墨(EGIC)。

取上述 EGIC 的一半加入到含有 50 mL 去离子水和 100 mL 乙醇的混合溶剂的三口烧瓶中, 在 62°C 下搅拌。然后将 2.5 mL 硅烷偶联剂(乙烯基三甲氧基硅烷)加入到 pH=4 的 40 mL 去离子水中搅拌水解, 待硅烷偶联剂水解完后, 加入到上述 EGIC 的混合溶液在 62°C 下继续反应 2 h。产物用 100 mL 和 200 mL 去离子水洗涤后抽滤, 得到改性后的 mEGIC。

10 将 0.5 g 上述 mEGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入到含有 100 mL NMP 溶剂的 500 mL 三口烧瓶中, 先在常温下, 氮气保护中搅拌 4 h。然后, 升温至 80°C 反应 12 h 后结束。将反应后产物倒入 500 mL 甲醇中, 有黑色固体颗粒产生。离心分离, 留取下层沉淀, 用乙醇和水洗涤多次后将产物于 80°C 鼓风烘箱中干燥 24 小时, 得到黑色粉末状固体, 即为目标产物硅烷化石墨烯改性的 PMMA 复合材料, 其中, 石墨烯在复合材料中的含量为 1 wt%。

15 本实施例所制得复合材料结构性能与实施例 1 相当。

实施例 3: 复合材料 3

1) 将 1g 膨胀石墨、200 mL 浓硫酸、1 g 高锰酸钾混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中, 在 35°C 下反应 1 小时, 得到轻微氧化的膨胀石墨(EGIC)。

20 2) 将上述 EGIC 加入含有 50 mL 去离子水和 100 mL 乙醇的混合溶剂的三口烧瓶中, 在 62°C 下搅拌。然后将 3 mL 硅烷偶联剂(乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷)加入到 pH=5 的 50 mL 去离子水中搅拌水解, 待硅烷偶联剂水解完后加入到上述 EGIC 的混合溶液在 62°C 下继续反应 2 h。产物用 100 mL 和 200 mL 去离子水洗涤后, 抽滤得到改性后的 mEGIC。

25 3) 将 1g 上述 mEGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入含有 100 mL NMP 溶剂的 500 mL 三口烧瓶中, 在常温和氮气保护中搅拌 5 h。然后, 升温至 80°C 反应 7h 后结束反应。接着, 将产物倒入 500 mL 甲醇中, 有黑色固体颗粒产生。离心分离, 留取下层沉淀, 用乙醇和水洗涤多次后将产物于 80°C 鼓风烘箱中干燥 24 小时, 得到黑色粉末状固体, 即为目标产物硅烷化石墨烯改性 PMMA 复合材料。石墨烯在复合材料中的含量为 4 wt%。

30 本实施例 mEGIC 与 EGIC 的热失重曲线也为图 1 所示。复合材料的透射电镜结果如图 3 所示, 可以看出石墨烯在复合物中具有良好的分散性。复合材料的 DMA 结果如图 8 所示, 可以看到复合材料储能模量增加约 100%。

实施例 4：复合材料 4

1)将 1g 膨胀石墨、200 mL 浓硫酸、1 g 高铁酸钾混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中，在 35℃下反应 1 小时，得到轻微氧化的膨胀石墨(EGIC)。

2)将上述 EGIC 加入含有 50 mL 去离子水和 100 mL 乙醇的混合溶剂的三口烧瓶中，在 62℃下搅拌。然后将 3 mL 硅烷偶联剂(乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷)加入到 pH=5 的 50 mL 去离子水中搅拌水解，待硅烷偶联剂水解完后加入到上述 EGIC 的混合溶液在 62℃下继续反应 2 h。产物用 100 mL 和 200 mL 去离子水洗涤后，抽滤得到改性后的 mEGIC

3)将 1g 上述 mEGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入含有 100 mL NMP 溶剂的 500 mL 三口烧瓶中，在常温和氮气保护中搅拌 0.1 h。然后，升温至 80℃反应 7h 后结束反应。接着，将产物倒入 500 mL 甲醇中，有黑色固体颗粒产生。离心分离，留取下层沉淀，用乙醇和水洗涤多次后将产物于 80℃鼓风烘箱中干燥 24 小时，得到黑色粉末状固体，即为目标产物硅烷化石墨烯改性 PMMA 复合材料。石墨烯在复合材料中的含量为 4 wt%。

本实施例所制得复合材料的结构性能与实施例 3 相当。

实施例 5：复合材料 5

1)将 2g 膨胀石墨、350 mL 浓硫酸、2g 高锰酸钾混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中，在 35℃下反应 1 小时，得到低氧化程度的膨胀石墨(EGIC)。

2)将上述 EGIC 加入到含有 50 mL 去离子水和 100 mL 乙醇的混合溶剂的三口烧瓶中，在 62℃下搅拌。然后将 16 mL 硅烷偶联剂(乙烯基三甲氧基硅烷)加入到 pH=5 的 80 mL 去离子水中搅拌水解，待硅烷偶联剂水解完后加入到上述 EGIC 的混合溶液在 62℃下继续反应 2 h。产物用 100 mL 和 200 mL 去离子水洗涤后，抽滤得到改性后的 mEGIC。

3)将 1.5g 上述 mEGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入含有 100 mL NMP 溶剂的 500 mL 三口烧瓶中，在常温和氮气保护下搅拌 10 h，然后升温至 80℃反应 7h 后结束反应。接着，将产物倒入 500 mL 甲醇中，有黑色固体颗粒产生。离心分离，留取下层沉淀，用乙醇和水洗涤多次后将产物于 80℃鼓风烘箱中干燥 24 小时，得到黑色粉末状固体，即为目标产物硅烷化石墨烯改性的 PMMA 复合材料。石墨烯在复合材料中的含量为 10 wt%。

本实施例 mEGIC 与 EGIC 的热失重曲线如图 1 所示。复合材料的透射电镜结果如图 4 所示，可以看出石墨烯在复合物中稍有聚集。复合材料的 DMA 结果如图 8 所示，其储能模量增加约 300%。

实施例 6：复合材料 6

1)将 2g 膨胀石墨、300 mL 浓硫酸、50 mL 浓硝酸混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中，在 55℃下反应 1 小时，得到低氧化程度的膨胀石墨(EGIC)。

2)将上述 EGIC 加入到含有 50 mL 去离子水和 100 mL 乙醇的混合溶剂的三口烧瓶中，
5 在 62℃下搅拌。然后将 5 mL 硅烷偶联剂(乙烯基三乙氧基硅烷)加入到 pH=5 的 80 mL 去离子水中搅拌水解，待硅烷偶联剂水解完后加入到上述 EGIC 的混合溶液在 62℃下继续反应 2 h。产物用 100 mL 和 200 mL 去离子水洗涤后，抽滤得到改性后的 mEGIC。

3)将 1.5g 上述 mEGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入含有 100 mL NMP 溶剂的 500 mL 三口烧瓶中，在常温和氮气保护下搅拌 6 h，然后升温至 80℃反应 7h 后结束反应。接着，将
10 产物倒入 500 mL 甲醇中，有黑色固体颗粒产生。离心分离，留取下层沉淀，用乙醇和水洗涤多次后将产物于 80℃鼓风烘箱中干燥 24 小时，得到黑色粉末状固体，即为目标产物硅烷化石墨烯改性的 PMMA 复合材料。石墨烯在复合材料中的含量为 10 wt%。

本实施例所制得复合材料结构和性能与实施例 5 相当。

15 对比例 1：复合材料 C1

同实施例 1，不同之处在于，不添加硅烷偶联剂 MPS，具体步骤包括：

将 2 g 膨胀石墨、350 mL 浓硫酸、2g 高锰酸钾混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中，在 35℃下反应 1 小时，得到低氧化程度的膨胀石墨(EGIC)。

将 0.5 g 上述未经修饰的 EGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入到含有 100 mL NMP 溶剂
20 的 500 mL 三口烧瓶中，在常温和氮气保护下搅拌 4 h，然后升温至 80℃反应 7 h 后结束反应。随后将产物倒入 500 mL 甲醇中，有黑色固体颗粒产生。离心分离，留取下层沉淀，用乙醇和水洗涤多次后，将产物于 80℃鼓风烘箱中干燥 24 小时，得到黑色粉末状固体，即为石墨烯改性的 PMMA 复合材料 C1，其中，石墨烯的含量为 1 wt%。

本对比例中，mEGIC 与 EGIC 的热失重曲线也基本如图 1 所示。复合材料 C1 的透射电
25 子显微镜结果如图 5 所示，可以看出石墨烯在复合材料 C1 中的分散明显不如 mEGIC 改性后的复合材料 1 (图 2)。

可以看出，未经硅烷偶联剂修饰的 EGIC 不利于 MMA 进入 EGIC 层间反应，因而无法很好地实现石墨烯的剥离。

复合材料 C1 的 DMA 结果如图 9(1wt%EGIC 曲线)所示，可以看到复合物储能模量未发
30 生明显改变。

对比例 2: 复合材料 C2

同实施例 3, 不同之处在于, 不添加硅烷偶联剂 MPS, 具体步骤包括:

1) 将 1 g 膨胀石墨、200 mL 浓硫酸、1 g 高锰酸钾混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中, 在 35°C 下反应 1 小时, 得到轻度氧化的膨胀石墨(EGIC)。

5 2) 将 1g 上述未经修饰的 EGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入含有 100 mL NMP 溶剂的 500 mL 三口烧瓶中, 在常温和氮气保护下搅拌 5 h, 然后升温至 80°C 反应 7 h 后结束反应。随后, 将产物倒入 500 mL 甲醇中, 有黑色固体颗粒产生。离心分离, 留取下层沉淀, 用乙醇和水洗涤多次后将产物于 80°C 鼓风烘箱中干燥 24 小时, 得到黑色粉末状固体, 即为目标产物石墨烯改性的 PMMA 复合材料, 其中, 石墨烯的含量为 4 wt%。

10 本对比例中, mEGIC 与 EGIC 的热失重曲线基本如图 1 所示。PMMA 复合材料的透射电子显微镜结果如图 6 所示, 可以看出石墨烯在复合材料 C2 中的分散明显不如 mEGIC 改性后的复合材料。

可以看出, 未经硅烷偶联剂修饰的 EGIC 不利于 MMA 进入 EGIC 层间反应, 因而无法实现对 EGIC 的充分剥离。

15 复合材料 C2 的 DMA 数据如图 9(4wt%EGIC 曲线)所示, 可以看到复合物储能模量增加约 58%, 明显低于复合材料 3 所增加的储能模量。

对比例 3: 复合材料 C3

同实施例 5, 不同之处在于, 不添加硅烷偶联剂 MPS, 具体步骤包括:

20 1) 将 2 g 膨胀石墨、350 mL 浓硫酸、2 g 高锰酸钾混合后加入到 500 mL 三口烧瓶中, 在 35°C 下反应 1 小时, 得到轻度氧化的膨胀石墨(EGIC)。

2) 将 1.5 g 上述未经修饰的 EGIC、30 g MMA、0.15 g BPO 加入含有 100 mL NMP 溶剂的 500 mL 三口烧瓶中, 在常温和氮气保护下搅拌 6 h, 然后升温至 80°C 反应 7 h 后结束反应。随后, 将产物倒入 500 mL 甲醇中, 有黑色固体颗粒产生。离心分离, 留取下层沉淀, 用乙醇和水洗涤多次后将产物于 80°C 鼓风烘箱中干燥 24 小时, 得到黑色粉末状固体, 即为目标产物石墨烯改性的 PMMA 复合材料, 其中, 石墨烯的含量为 10 wt%。

25 本对比例中, mEGIC 与 EGIC 的热失重曲线基本如图 1 所示。PMMA 复合材料的透射电子显微镜结果如图 7 所示, 可以看出石墨烯在复合材料 C3 中的分散明显不如 mEGIC 改性后的复合材料。

30 可以看出, 未经硅烷偶联剂修饰的 EGIC 不利于 MMA 进入 EGIC 层间反应, 因而不能

对 EGIC 的产生充分剥离效果。

复合材料 C3 的 DMA 数据如图 9(10wt%EGIC 曲线)所示, 可以看到复合物储能模量增加 108%, 大大低于复合材料 5 所增加的储能模量。

- 5 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考, 就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解, 在阅读了本发明的上述讲授内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种超高电导率石墨烯改性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合物的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

5 (1) 将 1~3 g 膨胀石墨用 200~600 mL 浓硫酸和氧化剂轻微氧化;

(2) 将轻微氧化后的膨胀石墨(EGIC)加入到 50~150 mL 去离子水和 100~300 mL 乙醇组成的混合溶液中, 在 60~70℃下搅拌均匀, 得到 EGIC 的混合溶液; 将 2.5~7.5 mL 的硅烷偶联剂在 pH=4~5 的 40~120 mL 的水溶液中搅拌水解, 然后将彻底水解后的硅烷偶联剂溶液倒入所述 EGIC 的混合溶液中在 60~70℃下继续反应 2 小时, 将产物用甲
10 醇和水洗涤抽滤, 得到硅氧烷改性的膨胀石墨(mEGIC);

(3) 将步骤(2)得到的 mEGIC、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和过氧化二苯甲酰(BPO)加入到 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中, 并于常温下搅拌一段时间, 升温到 70~90℃后反应 7~12 小时, 将产物倒入到甲醇中进行离心、洗涤和真空干燥处理, 得到改性的 PMMA 复合物; 在所得 PMMA 复合物中, mEGIC 占整个 PMMA 复合物的质量分数为 1% ~10%,
15 甲基丙烯酸甲酯和过氧化二苯甲酰质量比为 100~300: 1。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(1)中所述膨胀石墨为热膨胀石墨或化学膨胀石墨。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(1)中所用氧化剂为高锰酸钾、重铬酸钾、体积比为 1:1 的浓硫酸/浓硝酸混合物或高铁酸钾中任一种, 氧化剂与原料膨胀
20 石墨质量比为(1-5): 1。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(2)中所用硅烷偶联剂为 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷中任一种。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(2)中所用硅烷偶联剂溶液的浓度为
25 为 0.02~0.2 g/mL。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(3)中常温下搅拌一段时间为在常温下搅拌 0.5~6 小时。

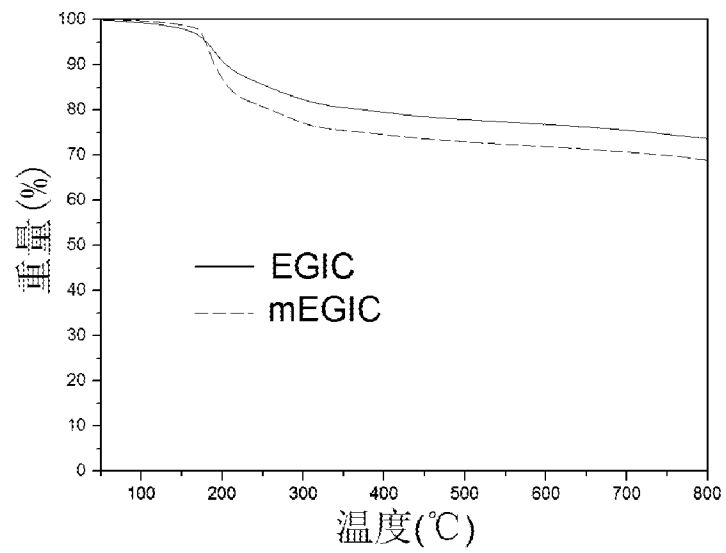


图 1

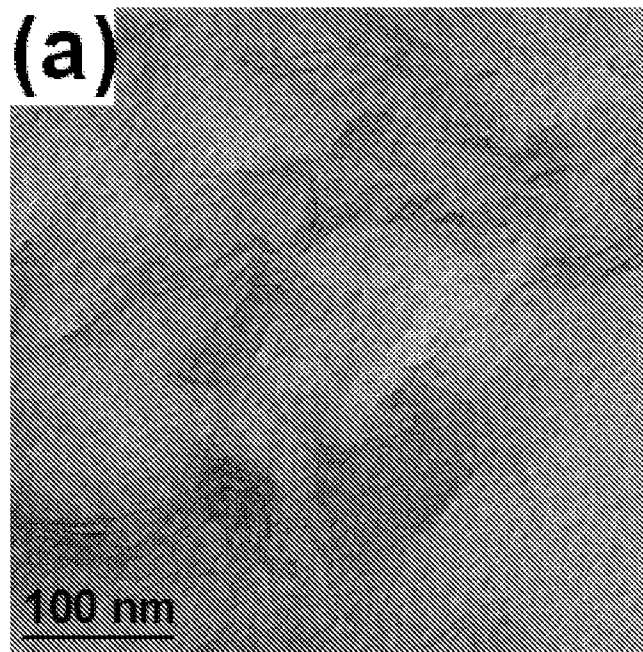


图 2

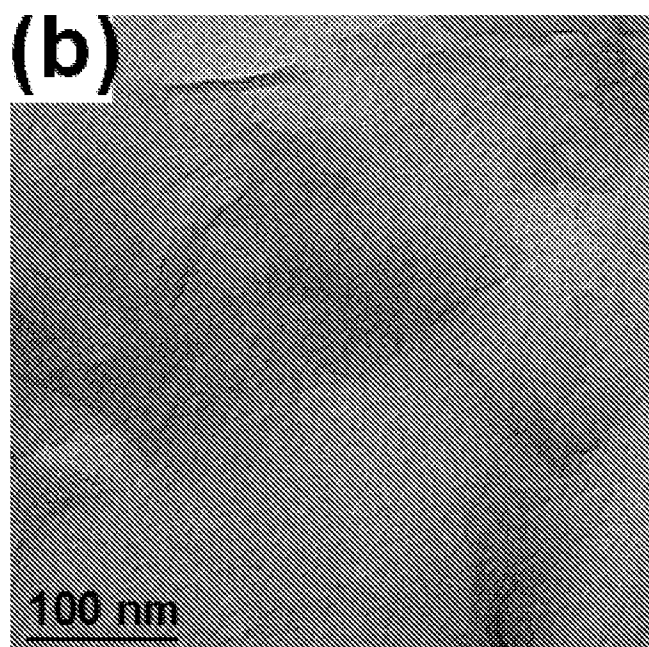


图 3

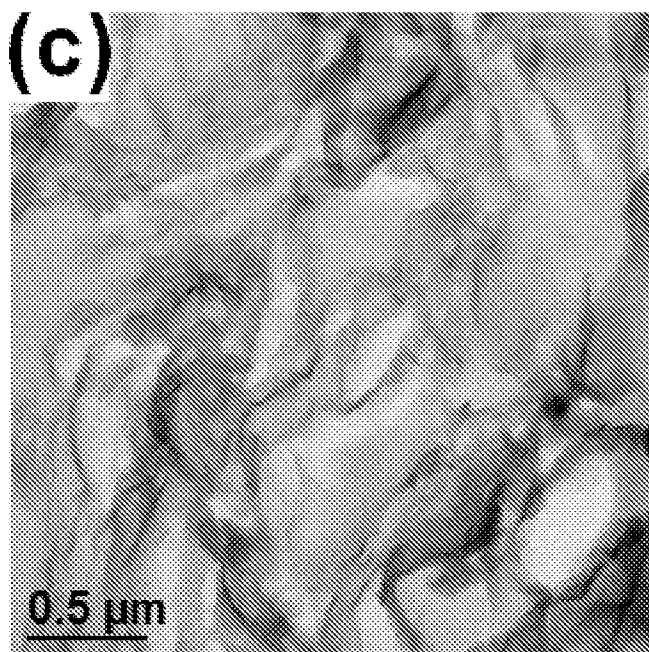


图 4

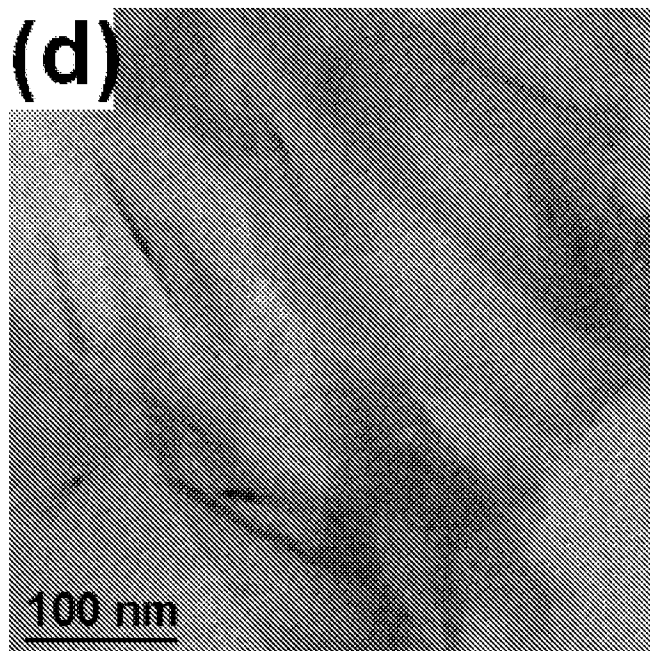


图 5

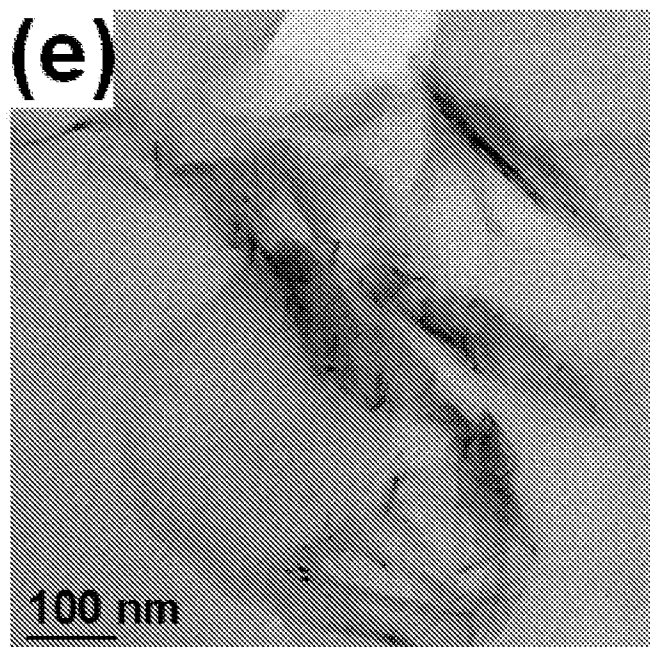


图 6

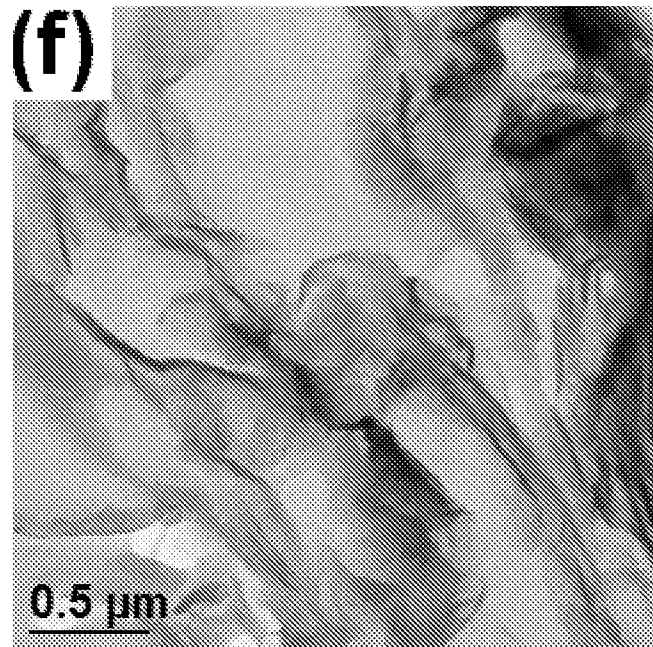


图 7

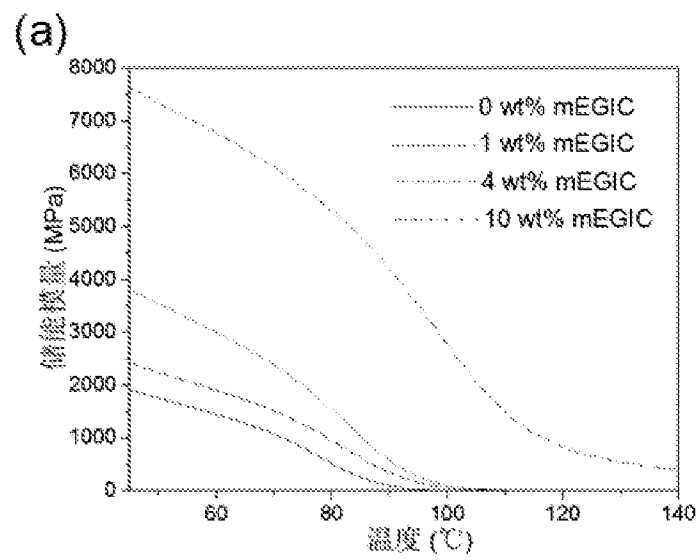


图 8

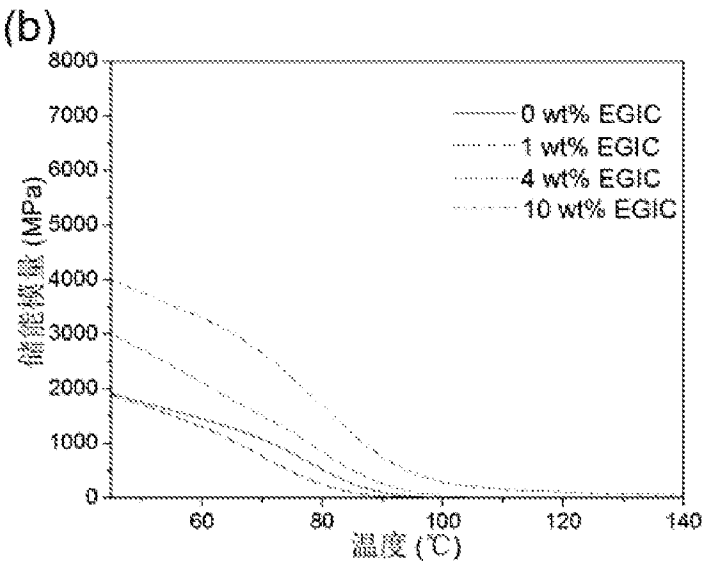


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/082040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 120/14 (2006.01) i; C08F 2/44 (2006.01) i; C08K 9/06 (2006.01) i; C08K 9/02 (2006.01) i; C08K 7/24 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CNKI, CA, CNABS, VEN: oxidation, PMMA, graphene, oxide, GO, composite?, coupling agent, methyl methacrylate, silane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105820276 A (FUDAN UNIVERSITY), 03 August 2016 (03.08.2016), the whole description	1-6
Y	CN 102642830 A (NANJING UNIVERSITY), 22 August 2012 (22.08.2012), description, pages 2-3	1-6
Y	ZHANG, Danfeng et al., "Preparation of FGO/PBMA Composites with Improved Thermal Stability", CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES, vol. 35, no. 11, 30 November 2014 (30.11.2014), pages 2466-2467	1-6
Y	ZHANG, Lin et al., "Preparation of PMMA/Graphene Composites by In Situ Polymerization", ENGINEERING PLASTICS APPLICATION, vol. 44, no. 4, 10 April 2016 (10.04.2016), pages 11-12	1-6
Y	XU, Lining et al., "Preparation of New Conductive PMMA/Graphite Nano-Composite by In-Situ Polymerization", CHINA PLASTICS INDUSTRY, vol. 29, no. 6, 30 November 2001 (30.11.2001), page 17	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 July 2017 (17.07.2017)	Date of mailing of the international search report 28 July 2017 (28.07.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer SHOU, Jianhong Telephone No.: (86-10) 62084481

International application No.
PCT/CN2017/082040

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/082040

A. 主题的分类 C08F 120/14(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08K 9/02(2006.01)i; C08K 7/24(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08F; C08K 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI, CA, CNABS, VEN, 氧化, 石墨烯, 硅烷, 偶联剂, 甲基丙烯酸甲酯, 复合物, PMMA, graphene, oxide, GO, composite?, coupling agent, methyl methacrylate, silane		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105820276 A (复旦大学) 2016年 8月 3日 (2016 - 08 - 03) 说明书全文	1-6
Y	CN 102642830 A (南京大学) 2012年 8月 22日 (2012 - 08 - 22) 说明书第2-3页	1-6
Y	张丹凤等. "氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸丁酯复合材料的热稳定性" 高等学校化学学报, 第35卷, 第11期, 2014年 11月 30日 (2014 - 11 - 30), 第2466-2467页	1-6
Y	张琳等. "原位聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯/石墨烯复合材料" 工程塑料应用, 第44卷, 第4期, 2016年 4月 10日 (2016 - 04 - 10), 第11-12页	1-6
Y	许立宁等. "原位聚合法制备PMMA/石墨纳米导电复合材料" 塑料工业, 第29卷, 第6期, 2001年 11月 30日 (2001 - 11 - 30), 第17页	1-6
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2017年 7月 17日		2017年 7月 28日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		寿建宏 电话号码 (86-10)62084481

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/082040

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105820276	A	2016年 8月 3日	无	
CN	102642830	A	2012年 8月 22日	无	