

# 聚酯/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

申请号：[200610041003.5](#)

申请日：2006-07-12

**申请(专利权)人** [扬州大学](#)  
**地址** [225009江苏省扬州市大学南路88号](#)  
**发明(设计)人** [张明 李大军 王文 严长浩 吴德峰 刘磊](#)  
**主分类号** [C08L67/03\(2006.01\)I](#)  
**分类号** [C08L67/03\(2006.01\)I](#) [C08K3/04\(2006.01\)I](#)  
[C08L63/00\(2006.01\)N](#) [H01B1/24\(2006.01\)N](#)  
**公开(公告)号** [1887960](#)  
**公开(公告)日** [2007-01-03](#)  
**专利代理机构** [扬州市锦江专利事务所](#)  
**代理人** [江平](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610041003.5

[51] Int. Cl.

*C08L 67/03 (2006.01)*

*C08K 3/04 (2006.01)*

*C08L 63/00 (2006.01)*

*H01B 1/24 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年1月3日

[11] 公开号 CN 1887960A

[22] 申请日 2006.7.12

[21] 申请号 200610041003.5

[71] 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路 88 号

[72] 发明人 张明 李大军 王文 严长浩  
吴德峰 刘磊

[74] 专利代理机构 扬州市锦江专利事务所

代理人 江平

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

聚酯/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

[57] 摘要

聚酯/石墨纳米导电复合材料及其制备方法，涉及一种导电复合材料的制备方法。由聚酯、环氧树脂和石墨组成，聚酯、环氧树脂和石墨的质量比为：100：1～15：2～30。本发明具有较低的渗滤阈值（3～4%），且电导率可达到  $10^{-4}$  S/cm 以上，具有较好的抗静电性。由于导电填料填充量较低，本发明基本保持了聚酯的优异的力学性能和加工性能，有望在防静电材料、电磁屏蔽材料、微波吸收等领域获得广泛的应用。

1、聚酯/石墨纳米导电复合材料，其特征在于所述复合材料由聚酯、环氧树脂和石墨组成，聚酯、环氧树脂和石墨的质量比为：100：1~15：2~30。

2、一种如权利要求1所述聚酯/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 将天然鳞片石墨加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡24小时，然后经洗涤、干燥处理后，在温度为900~1100℃的加热容器中膨胀处理，得到膨胀倍数在100倍以上的膨胀石墨；

2) 将环氧树脂1~15份溶解在100~400ml丙酮中，加入上述膨胀石墨2~30份，搅拌2小时后，再除去丙酮，即获得环氧树脂改性石墨；

3) 将环氧树脂改性石墨和100份聚酯混合均匀后，加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中熔融共混，即得到导电复合材料。

3、一种如权利要求1所述聚酯/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 将天然鳞片石墨加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡24小时，然后经洗涤、干燥处理后，在温度为900~1100℃的加热容器中膨胀处理，得到膨胀倍数在100倍以上的膨胀石墨；

2) 将膨胀石墨分散在70%的乙醇水溶液中放置24小时，然后超声4小时得到纳米石墨片；

3) 将环氧树脂1~15份溶解在100~400ml丙酮中，加入上述纳米石墨片2~30份，搅拌2小时后，再去除丙酮，即获得环氧树脂改性石墨；

4) 将环氧树脂改性石墨和100份聚酯混合均匀后，加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中熔融共混，即得到导电复合材料。

4、根据权利要求2或3所述聚酯/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于所述聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯。

5、根据权利要求2或3所述聚酯/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于所述的环氧树脂为环氧E44、环氧E51、环氧628、环氧1051、环氧4051、聚环氧乙烷、聚环氧氯丙烷中的任意一种。

6、根据权利要求2或3所述聚酯/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于步骤1)中石墨颗粒度为100 $\mu$ m~500 $\mu$ m。

7、根据权利要求2或3所述聚酯/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于步骤1)中混合液的浓硫酸和浓硝酸的质量比为4：1。

8、根据权利要求2或3所述聚酯/石墨纳米导电复合材料的制备方法，其特征在于去除丙酮的方法是：先让丙酮自然挥发，待大部分丙酮挥发掉以后，再将反应物放入烘箱中，在80℃条件下干燥，去除剩余丙酮。

## 聚酯/石墨纳米导电复合材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种导电复合材料的制备方法。

### 背景技术

聚酯是一种综合性能优良的聚合物，广泛应用于纤维、薄膜和工程塑料。PET纤维以其强度、弹性模量高，回弹性适中，耐热、耐光性好，织物具有洗可穿性等优点而居世界合成纤维产量之首，被广泛应用于生产和生活的各个领域。PBT作为一种新兴的工程塑料以其优良的力学性能、耐热性能、加工性能，广泛应用于汽车、电子、电器等领域，其发展速度超过了其它工程塑料。但聚酯属于绝缘体，其体积电导率在 $10^{-16}$ S/cm以下，抗静电性能较差，很容易积累静电荷，给生产和生活带来很多的不便。因此，改善聚酯导电性成为聚酯改性的一个重要内容。科技工作者在塑料金属镀层、加入导电粒子共混等方面做了大量工作。虽然也能够改善聚合物的导电性能，但其导电介质大多是石墨粉、碳黑和金属氧化物，但从制造成本和使用安全性来考虑，碳黑是最佳选择。可是导电碳黑粒径小，易于团聚，分散困难，且要赋予聚合物理想的导电性能需要较大的填充量，渗滤阈值一般要达到15~25%，从而导致复合物的成型加工性能和力学性能变差。

据文献报道，将天然石墨经酸化氧化和高温膨胀处理制成的膨胀石墨，保留了天然石墨优良的导电性，其室温电导率可以达到 $10^4$ S/cm，而且它与蒙脱土类似具有层状结构，因此可以采用插层的方法与聚合物复合制备低渗滤阈值的导电复合材料。近年来，国内外使用膨胀石墨(EG)作为导电填料，已经制备出了聚合物(如PMMA、PSt、PA6、PE、PP等)/EG纳米导电复合材料。虽然制备出的导电复合材料具有低渗滤阈值(低于5%)和较高的高导电性能(可达到 $10^{-4}$ S/cm以上)，但他们都是采用插层聚合和溶液插层的方法，这两种方法由于工艺复杂，且在溶液法中使用大量溶剂，回收较困难，这些限制了其工业化应用。

### 发明内容

本发明目的在于提供一种既保持聚酯优良的力学性能、耐热性能、加工性能，又能克服其抗静电能力差的聚酯/石墨纳米导电复合材料。

本发明由聚酯、环氧树脂和石墨组成，聚酯、环氧树脂和石墨的质量比为：100：1~15：2~30。

本发明具有较低的渗滤阈值（3~4%），且电导率可达到 $10^{-4}$ S/cm以上，具有较好的抗静电性。由于导电填料填充量较低，本发明基本保持了聚酯的优异的力学性能和加工性能，有望在防静电材料、电磁屏蔽材料、微波吸收等领域获得广泛的应用。另外，经大量的试验证明：当石墨含量低于3%时，不易形成导电网络；当石墨含量超过15%时，本发明的材料力学性能会逐渐下降。

本发明还提供了两种聚酯/石墨纳米导电复合材料的制备方法。

方法一包括以下步骤：

1) 将天然鳞片石墨加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡24小时，然后经洗涤、干燥处理后，在温度为900~1100℃的加热容器中膨胀处理，得到膨胀倍数在100倍以上的膨胀石墨；

2) 将环氧树脂1~15份溶解在100~400ml丙酮中，加入上述膨胀石墨2~30份，搅拌2小时后，再除去丙酮，即获得环氧树脂改性石墨；

3) 将环氧树脂改性石墨和100份聚酯混合均匀后，加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中熔融共混，即得到导电复合材料。

方法二包括以下步骤：

1) 将天然鳞片石墨加入到浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡24小时，然后经洗涤、干燥处理后，在温度为900~1100℃的加热容器中膨胀处理，得到膨胀倍数在100倍以上的膨胀石墨；

2) 将膨胀石墨分散在70%的乙醇水溶液中放置24小时，然后超声4小时得到纳米石墨片；

3) 将环氧树脂1~15份溶解在100~400ml丙酮中，加入上述纳米石墨片2~30份，搅拌2小时后，再去除丙酮，即获得环氧树脂改性石墨；

4) 将环氧树脂改性石墨和100份聚酯混合均匀后，加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中熔融共混，即得到导电复合材料。

本发明可采用聚合物加工的通用设备，如双螺杆挤出机、密炼机等，将聚酯与经环氧树脂改性的膨胀石墨或纳米石墨熔融共混，就可制备出具有较低的渗滤阈值，且具有较好的抗静电性的导电复合材料。本发明工艺简单、合理，加工成本低，具有广阔的工业化前景。

另，本发明所述聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯。

所述的环氧树脂为环氧 E44、环氧 E51、环氧 628、环氧 1051、环氧 4051、聚环氧乙烷、聚环氧氯丙烷中的任意一种。

另外，如石墨粒度太大，酸浸不透，膨胀后会形成生料；如石墨粒度太小，结晶会变形，难以形成优质膨胀石墨，故，本发明步骤 1) 中石墨颗粒度选为  $100\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ 。

为了使膨胀石墨具有较高的膨胀体积，步骤 1) 中混合液的浓硫酸和浓硝酸的质量比为 4 : 1。

另外，本发明中去除丙酮的方法是：先让丙酮自然挥发，待大部分丙酮挥发掉以后，再将反应物放入烘箱中，在  $80^\circ\text{C}$  条件下干燥，去除所有丙酮。通过自然挥发去除绝大部分丙酮，可达对节能的效果，再通过高温去除，使多余的丙酮彻底去除。

#### 具体实施方式

##### 1、制备膨胀石墨：

将粒度为  $100\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$  的天然鳞片石墨加入到质量比为 4 : 1 的浓硫酸和浓硝酸的混合液中浸泡 24 小时，然后经洗涤、干燥处理后，在温度为  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  的马弗炉中加热膨胀处理，得到膨胀倍数在 100 倍以上的膨胀石墨，待用。

##### 2、制备纳米石墨：

将膨胀石墨分散在 70% 的乙醇水溶液中放置 24 小时，然后超声 4 小时得到纳米石墨片，待用。

##### 3、制备环氧树脂改性石墨 1：

将环氧树脂 1~15 份溶解在  $100\sim 400\text{ml}$  丙酮中，加入上述膨胀石墨 2~30 份，搅拌 2 小时后，让丙酮自然挥发，待大部分丙酮挥发掉以后，再将其放入烘箱中  $80^\circ\text{C}$  下干燥除去所有丙酮，即获得环氧树脂改性石墨 1，待用。

##### 4、制备环氧树脂改性石墨 2：

将环氧树脂 1~15 份溶解在  $100\sim 400\text{ml}$  丙酮中，加入上述纳米石墨 2~30 份，搅拌 2 小时后，让丙酮自然挥发，待大部分丙酮挥发掉以后，再将其放入烘箱中  $80^\circ\text{C}$  下干燥除去所有丙酮，即获得环氧树脂改性石墨 2，待用。

##### 5、制备导电复合材料：

将环氧树脂改性石墨 1 或 2 和 100 份聚酯混合均匀后，加入到既能提供剪切力又能同时将聚合物加热到熔点以上的设备中熔融共混，即得到导电复

合材料。

以上各例中，聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯。

以上各例中，环氧树脂为环氧 E44、环氧 E51、环氧 628、环氧 1051、环氧 4051、聚环氧乙烷、聚环氧氯丙烷中的任意一种。

下表为选用膨胀石墨制备导电复合材料时，具体不同聚酯、环氧树脂的各试验数据表：

实施例	膨胀石墨含量 (质量份)	聚酯含量 (质量份)	环氧树脂含量 (质量份)	体积电导率 (S/cm)
1	2	100	5	$4.0 \times 10^{-16}$
2	9.13	100	5	$8.7 \times 10^{-5}$
3	14.32	100	5	$6.8 \times 10^{-4}$
4	30	100	2	$6.5 \times 10^{-2}$
5	2	100	1	$3.4 \times 10^{-16}$
6	30	100	15	$4.7 \times 10^{-2}$
7	15	100	10	$8.0 \times 10^{-4}$

下表为选用纳米石墨片制备导电复合材料时，具体不同聚酯、环氧树脂的各试验数据表：

实施例	纳米石墨片含量 (质量份)	聚酯含量 (质量份)	环氧树脂含量 (质量份)	体积电导率 (S/cm)
1	4.38	100	5	$1.0 \times 10^{-8}$
2	9.13	100	5	$8.7 \times 10^{-5}$
3	14.32	100	5	$6.8 \times 10^{-4}$
4	30	100	2	$6.4 \times 10^{-2}$
5	2	100	1	$3.4 \times 10^{-16}$
6	30	100	15	$6.6 \times 10^{-2}$
7	15	100	10	$8.8 \times 10^{-4}$