



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103275524 A

(43) 申请公布日 2013.09.04

(21) 申请号 201310218934.8 *C08L 27/06* (2006.01)

(22) 申请日 2013.05.27 *C08L 23/12* (2006.01)

(71) 申请人 淮北师范大学 *C08L 25/06* (2006.01)

地址 235000 安徽省淮北市东山路 100 号 *C08L 21/00* (2006.01)

(72) 发明人 代凯 徐美彦 朱光平 刘亲壮
刘忠良

(51) Int. Cl.

C09C 1/42 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法,步骤包括:一、高岭土预处理:将高岭土矿石原料粉碎颗粒处于 1~100 微米大小,然后利用化学插层法将高岭土颗粒剥离形成纳米级高岭土,利用复合球磨使纳米高岭土达到粒度均匀;二、高岭土改性:将步骤一制得的纳米高岭土使用偶联剂进行表面改性;三、制备石墨烯:将氧化石墨分散到去离子水中制成石墨烯分散液;四、制备石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料。本发明材料性能可控,工艺流程简单,成本低,适于工业化规模生产,具有高导电、耐摩擦的特性,用本发明填料制成的橡胶制品具有优良的弹性、抗屈挠性、拉断伸长率、抗静电性和耐磨擦性能。

1. 一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法,其特征在于,步骤如下:一、高岭土预处理:将高岭土矿石原料进行粉碎,使原料颗粒处于1~100微米大小,将高岭土置入球磨机中以100~1000转/分钟的转速球磨30~600分钟,获得粒径为1~100 μm 的高岭土颗粒,然后利用化学插层法将高岭土颗粒剥离形成纳米级高岭土,然后利用复合球磨使纳米高岭土达到粒度均匀;

二、高岭土改性:将步骤一制得的纳米高岭土使用偶联剂进行表面改性,偶联剂的使用量为纳米高岭土材料质量比的0.01%~40%;

三、制备石墨烯:将氧化石墨分散到去离子水中制成石墨烯分散液;

四、制备石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料:向步骤三中得到的石墨烯分散液中加入步骤二中得到的表面改性后纳米高岭土,两者的质量比为1:1~200,在功率1~1000kW功率下超声10~1000分钟或者在搅拌速率为10~10000转/分钟的搅拌器中搅拌10~1000分钟或者超声结合搅拌的条件,制备石墨烯、高岭土复合浆料,然后通过清洗、蒸发或者喷雾干燥制得石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法,其特征在于:所述步骤一中,化学插层法是指:使用有机小分子与高岭土颗粒混合,按有机小分子与纳米高岭土质量比为0.5~10:1的比例混合,搅拌30~600分钟,然后用去离子水离心或者抽滤清洗至pH值为7,在60~90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干,以100~1000转/分钟球磨30~120分钟,获得粒径在10~100纳米的高岭土材料。

3. 根据权利要求2所述石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法,其特征在于:所述有机小分子是指醋酸钾、吡啶、水合肼、二甲基酰胺、二甲基亚砷中的一种。

4. 根据权利要求1所述的石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法,其特征在于:所述步骤二中,偶联剂是铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂、硅烷偶联剂的一种或者几种混合。

5. 根据权利要求1所述的石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法,其特征在于:所述步骤三中,将氧化石墨放入到去离子水中,在功率1~1000kW下超声10~1000min,制得氧化石墨分散液,其中氧化石墨的质量百分比占氧化石墨分散液的0.01%~20%。

一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法,属于化学工程及新材料领域。

背景技术

[0002] 橡胶行业对我国国民经济起到了不可或缺的配套作用,尤其是随着我国机械化水平的提高以及新材料的应用,橡胶行业不断与相关领域相互渗透,开拓了橡胶的应用范围和领域,产品广泛应用于冶金、航空、航天、港口、汽车、纺织、轻工、工程机械、矿山、石油、建筑、海洋、农业等领域。目前橡胶使用量最大的填料为炭黑和白炭黑。然而这两种材料价格昂贵、制备能耗高且耐摩擦性能不够,完全不能满足我国可持续发展战略的低碳环保的要求。

[0003] 高岭土由于其储量丰富,成本低廉,易于开采,并以其优良力学性能在填充料领域中的应用越来越引人注目。但是在作为橡胶的填料时,由于普通高岭土本身是无机刚性粒子,尺寸较大,过多地添加往往导致材料的机械强度下降、易脆化等缺点,严重影响橡胶材料的力学性能。

[0004] 随着粉体制备技术向纳米尺度推进,纳米高岭土原料的化学成分比较接近高岭石的理论值,属环境适应性、无毒性以及重金属含量均符合环保要求的材料,并由于其特殊的小尺寸效应,在增强橡胶的力学性能的同时,可提高橡胶材料的气密性,从而减小输送带运输过程的摩擦力,降低磨损,纳米高岭土得到了人们广泛的关注。但是纳米高岭土与有机聚合物的界面性质不同,相容性差,难以均匀分散,解决纳米高岭土在橡胶中的团聚问题就成为其应用的关键。如申请号为 201010289872.6 的专利采用活化剂十六烷基三甲基溴化铵和硬脂酸改性高岭土作为橡胶填料,在用于轿车轮胎时取得了较好的力学性能。但是这种方法抗静电能力不足,其耐摩擦性能没有得到体现;申请号为 200510018202.X 的专利直接采用 $AlCl_3 \cdot 3H_2O$ 和硬脂酸作为活性剂将煤系高岭土活化用于制备丁基橡胶瓶塞补强填料,这种方法制备简单,能够提高瓶塞的物理机械性能,但是很难用于输送带、电缆包层、胶辊、铁轨枕垫、胶管、橡胶垫等大规模化橡胶产业领域。

[0005] 石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,只有一个碳原子或者少层碳原子厚度的二维材料。石墨烯的理论比表面积为 $2630m^2/g$,杨氏模量可达 $1060Gpa$,是一种半金属或零能隙半导体,且是目前世上最薄却也是最坚硬的纳米材料,这些都表明石墨烯在材料高效增强导电性和力学强度的应用具有潜在的应用优势。

[0006] 如何利用石墨烯、高岭土制造出高导电、耐摩擦的复合纳米橡胶填料,且方法,利用此方法生产出的石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料制成的橡胶制品具有优良的弹性、抗屈挠性、拉断伸长率、抗静电性和耐摩擦性能,这种技术尚未见报道。

发明内容

[0007] 本发明为了克服现有技术中存在的上述缺点,提供一种材料性能可控,工艺参数

容易实现,工艺流程简单,成本低,适于工业化大规模生产的高导电、耐摩擦石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法。

[0008] 为达到上述目的,本发明所采用的技术解决方案是:一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法,其特征在于步骤如下:

[0009] 一、高岭土预处理:将高岭土矿石原料进行粉碎,使原料颗粒处于1~100微米大小,将高岭土置入球磨机中以100~1000转/分钟的转速球磨30~600分钟,获得粒径为1~100 μ m的高岭土颗粒,然后利用化学插层法将高岭土颗粒剥离形成纳米级高岭土,然后利用复合球磨使纳米高岭土达到粒度均匀;

[0010] 二、高岭土改性:将步骤一制得的纳米高岭土使用偶联剂进行表面改性,偶联剂的使用量为纳米高岭土材料质量比的0.01%~40%;

[0011] 三、制备石墨烯:将氧化石墨分散到去离子水中制成石墨烯分散液;

[0012] 四、制备石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料:向步骤三中得到的石墨烯分散液中加入步骤二中得到的表面改性后纳米高岭土,两者的质量比为1:1~200,在功率1~1000kW功率下超声10~1000分钟或者在搅拌速率为10~10000转/分钟的搅拌器中搅拌10~1000分钟或者超声结合搅拌的条件,制备石墨烯、高岭土复合浆料,然后通过清洗、蒸发或者喷雾干燥制得石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料。

[0013] 进一步的,所述步骤一中,化学插层法是指:使用有机小分子与高岭土颗粒混合,按有机小分子与纳米高岭土质量比为0.5~10:1的比例混合,搅拌30~600分钟,然后用去离子水离心或者抽滤清洗至pH值为7,在60~90 $^{\circ}$ C条件下烘干,以100~1000转/分钟球磨30~120分钟,获得粒径在10~100纳米的高岭土材料。

[0014] 更进一步的,所述有机小分子是指醋酸钾、吡啶、水合肼、二甲基酰胺、二甲基亚砷中的一种。

[0015] 进一步的,所述步骤二中,偶联剂是铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂、硅烷偶联剂的一种或者几种混合。

[0016] 进一步的,所述步骤三将氧化石墨放入到去离子水中,在功率1~1000kW下超声10~1000min,制得氧化石墨分散液,其中氧化石墨的质量百分比占氧化石墨分散液的0.01%~20%

[0017] 本发明的有益效果在于:从上述步骤中可以看出,本发明材料性能可控,工艺参数容易实现,工艺流程简单,成本低,适于工业化大规模生产,所生产的石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料具有高导电、耐摩擦的特性,采用此种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料制成的橡胶制品具有优良的弹性、抗屈挠性、拉断伸长率、抗静电性和耐磨擦性能,具有很高的实用价值。

具体实施方式

[0018] 实施例1

[0019] 将100g高岭土矿石粉碎,使原料颗粒处于100微米大小,将高岭土置入球磨机中以1000转/分钟的转速球磨60分钟,获得粒径约为50 μ m的高岭土颗粒,然后置入5L去离子水中,加入100g醋酸钾搅拌60分钟,抽滤清洗至pH值为7,然后在80 $^{\circ}$ C条件下烘干,以1000转/分钟的转速球磨60分钟,然后加入200g硅烷偶联剂对纳米高岭土进行表面改

性;将 20g 氧化石墨加入 5L 去离子水中,在功率 1000kW 功率下超声 120 分钟后制得氧化石墨分散液,将上述改性后高岭土加入石墨烯分散液中在 1kW 功率下超声 100 分钟,然后抽滤、烘干,制得石墨烯 / 高岭土复合纳米材料。

[0020] 将复合纳米材料与 1000g 输送带橡胶基带原材料 PVC、100g 助剂等均匀混合,然后将物料在 160 度预热 10 分钟,然后将混合物在 170 度混炼,混炼时间 20 分钟,然后经过造粒、拉片、压片等工艺,制得输送带样品。

[0021] 经测试该复合材料拉伸强度大于 25MPa,拉断伸长率大于 450%,老化后拉伸强度和拉断伸长率变化率: $-25 \sim +25\%$,磨耗量小于 100mm^3 。

[0022] 实施例 2

[0023] 将 100g 高岭土矿石以 1000 转 / 分钟的转速球磨 60 分钟,然后置入 5L 去离子水中,加入 200g 醋酸钾搅拌 60 分钟,抽滤清洗至 pH 值为 7 左右,然后在 80 度条件下烘干后以 1000 转 / 分钟的转速球磨 60 分钟,然后加入 30g 十六烷基三甲基溴化铵和 100g 偶联剂 (KH560) 对纳米高岭土进行表面改性。将 50g 氧化石墨加入 5L 去离子水中,在功率 1000kW 功率下超声 120 分钟后制得氧化石墨分散液,将上述改性后高岭土加入石墨烯分散液中在 1kW 功率下超声 100 分钟,然后抽滤、烘干,制得石墨烯 / 高岭土复合纳米材料,然后加入到 700g 聚丙烯和 300g 聚苯乙烯中进行熔融共混,在转矩流变仪中加热混合,设定温度为 180 度,转速 100 转 / 分钟,20 分钟后取出,在平板硫化机上 200 度热压成型,取出保压冷却至 60 度,在万能制样机上切割制样。

[0024] 该材料体系的冲击性能达到 $11\text{kJ}/\text{m}^2$,拉伸强度达 24MPa。

[0025] 实施例 3

[0026] 将 100g 高岭土矿石置入球磨机中以 100 转 / 分钟的转速球磨 120 分钟,获得粒径为 $100\ \mu\text{m}$ 的高岭土颗粒,然后置入 5L 去离子水中,加入 1000g 醋酸钾搅拌 30 分钟,抽滤清洗至 pH 值为 7,然后在 80°C 条件下烘干,以 1000 转 / 分钟的转速球磨 60 分钟,然后加入 400g 硅烷偶联剂对纳米高岭土进行表面改性;将 100g 氧化石墨加入 5L 去离子水中,在功率 500kW 功率下超声 120 分钟后制得氧化石墨分散液,将上述改性后高岭土加入石墨烯分散液中在 1kW 功率下超声 100 分钟,然后抽滤、烘干,制得石墨烯 / 高岭土复合纳米材料。

[0027] 将复合纳米材料与 1000g 橡胶基带原材料、100g 助剂等均匀混合,然后将物料在 170 度预热 10 分钟,然后将混合物在 170 度混炼,混炼时间 15 分钟,然后经过压片工艺,制得抗静橡胶材料。

[0028] 经测试该复合材料表面电阻率 $\rho_s < 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}$,体积电阻 $\rho_v < 10^4\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0029] 采用石墨烯 / 纳米高岭土复合材料能够开发出一种增强力学性能、阻隔性能和热稳定性能的橡胶填料产品,主要用于提高橡胶材料在弹性、抗屈挠性、尺寸稳定性、拉断伸长率、抗静电性和耐磨擦等方面的综合性能,具有传统填料无法比拟的优势。以石墨烯和纳米高岭土复合材料制备的橡胶制品,可广泛用于输送带、胶辊、铁轨枕垫、胶管、橡胶垫等工业制品、航空航天领域及各种密封领域。

[0030] 以上是对本发明的较佳实施例进行了具体说明,但是本发明并不仅限于上述的实施例,熟悉本领域的科技人员在不违背本发明精神的前提下还可以作出种种等同的变型或者是替换,这些等同的变型或者替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。