

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/06

C08K 3/04

C08F 2/44

C08F 4/642



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011336.4

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1640923A

[22] 申请日 2004. 12. 10

[21] 申请号 200410011336.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 唐涛 李世云 陈辉 石丽雅
毕务国

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 碳纳米管与聚乙烯复合材料的原位聚合制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种碳纳米管与聚乙烯复合材料的制备方法。将单壁或多壁碳纳米管用氧化剂处理得到表面带有羟基，羰基和羧基功能团的官能化碳纳米管，其在惰性气氛下与烷基金属化合物反应后，进一步连接上可催化乙烯聚合的金属有机物组份而得到碳纳米管负载烯烃聚合催化剂。制备的碳纳米管负载催化剂在烷基金属化合物助催化剂存在下进行乙烯聚合，得到碳纳米管与聚乙烯的复合物。该方法得到的复合物两组分相互分散更加均匀，复合物较其它催化剂得到的聚乙烯具有更好的电性能及机械性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种碳纳米管与聚乙烯复合材料，是由碳纳米管和聚乙烯两部分组成，其中按重量比计碳纳米管的含量为 0.05%至 5%。

2. 如权利要求书 1 所述的碳纳米管与聚乙烯复合材料，其特征在于所述碳纳米管为单壁或多壁纳米管，管长 500 纳米~500 微米，管径 2 纳米~300 纳米。

3. 一种制备权利要求 1 所述的碳纳米管与聚乙烯复合材料的方法，首先进行碳纳米管负载茂金属催化剂的制备，由以下几步构成：

1) 将碳纳米管在体积比为 3: 1 的硝酸和硫酸混合液中，温度为 130℃处理 2 小时，反应后滤去酸液，水洗至中性，真空加热除去水分；碳纳米管表面羟基，羰基及羧基摩尔总含量为 1%~30%；2) 将氧化处理后的碳纳米管在除去湿气和空气的反应器中加入甲苯及甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷，碳纳米管与甲基铝氧烷的重量比为 1: 1~1: 5，在温度为 20℃~80℃反应 1~48 小时，反应结束后滤去溶剂，用甲苯洗至洗涤液中无游离的甲基铝氧烷；3) 在经步骤 2 处理后的碳纳米管中加入甲苯和二氯二环戊二烯基钛或二氯二环戊二烯基锆，碳纳米管与钛或锆化合物的重量比为 1:0.05~1:0.50，在温度为 20℃~80℃反应 1~48 小时并用甲苯洗至滤液中无游离的钛或锆化合物，滤去溶剂，得到载体催化剂；经等离子发射光谱测定，得到的产物中碳纳米管与钛或锆的重量比为 1:0.001~1:0.05；

原位催化乙烯聚合在无水无氧聚合反应器中进行，先加入经除水

处理的甲苯，通入乙烯气体，加入甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷，最后加入碳纳米管负载催化剂；甲基铝氧烷与催化剂中锆或钛的摩尔比为 500~2500，在温度 30°C~80°C 反应 0.2~10 小时，反应后加入盐酸乙醇液，过滤后得到碳纳米管与聚乙烯复合材料。

碳纳米管与聚乙烯复合材料的原位聚合制备方法

发明领域

本发明属于碳纳米管与聚乙烯复合材料的原位聚合制备方法。具体涉及碳纳米管负载烯烃聚合催化剂的制备及其原位催化乙烯聚合，可得到碳纳米管均匀分散的聚乙烯基复合材料。

背景技术

上世纪九十年代初发现了碳纳米管，其具有良好的光学，热学，电磁及力学性能。制备碳纳米管的聚合物基复合材料可使得到的材料具有改善的电学及力学性能。使复合物具有良好性能的关键是使碳纳米管在聚合物基体中均匀分散。中国专利 02113457.X 公开了一种聚合物基碳纳米管复合材料的制备方法，通过超声波使碳纳米管在液相的单体中分散，然后催化聚合该单体而得到聚合物基碳纳米管复合材料。该方法只适用于常温常压下为液体的单体，不适用于常压下为气体的乙烯单体制备聚乙烯基复合材料；另一方面，该方法也很难防止碳纳米管在聚合过程中的重新聚集。对于制备碳纳米管与聚乙烯的复合物，美国 The University of Texas-Pan American 的 Karen Lozano 在 Carbon 杂志 2004 年第 42 卷 2329 页的论文中描述的方法是使聚乙烯和碳纤维或碳纳米管两组分熔融态共混而得到复合物。由于碳纳米

管本身的易自聚集和缠结的特性及聚合物混合体系本体粘度大等原因，用该方法很难得到碳纳米管分散非常均匀的复合材料。

发明内容

本发明的目的是提供一种碳纳米管与聚乙烯的复合材料；

本发明的另一目的是提供一种碳纳米管与聚乙烯的复合材料的制备方法。

本发明使用官能化的碳纳米管作为乙烯聚合催化剂的载体，通过原位聚合的方法，碳纳米管作为催化剂载体通过聚合中催化剂的分散作用从而在聚乙烯基体中均匀分布，得到具有良好电学及力学性能的复合材料。

为了制备碳纳米管均匀分散的聚乙烯基复合物，本发明将首先提供一种碳纳米管负载茂金属催化剂的制备方法；然后通过碳纳米管负载茂金属催化剂催化乙烯原位聚合实现。

本发明提供的复合物由碳纳米管与聚乙烯组成。适用于本发明的碳纳米管包括单壁和多壁碳纳米管。

制备碳纳米管负载茂金属催化剂由以下几步构成：1) 将碳纳米管在体积比为 3:1 的硝酸和硫酸混合液中，温度为 130℃处理 2 小时，反应后滤去酸液，水洗至中性，真空加热除去水分；经 X 射线光电子能谱分析，碳纳米管表面羟基，羰基及羧基摩尔总含量为 1%~30%。2) 将氧化处理后的碳纳米管在除去湿气和空气的反应器

中加入甲苯及甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷，碳纳米管与甲基铝氧烷的重量比为 1: 1~1: 5，在温度为 20℃~80℃反应 1~48 小时，反应结束后滤去溶剂，用甲苯洗至洗涤液中无游离的甲基铝氧烷。3) 在经步骤 2 处理后的碳纳米管中加入甲苯和二氯二环戊二烯基钛或二氯二环戊二烯基锆，碳纳米管与钛或锆化合物的重量比为 1:0.05~1:0.50，在温度为 20℃~80℃反应 1~48 小时并用甲苯洗至滤液中无游离的钛或锆化合物，滤去溶剂，得到载体催化剂；经等离子发射光谱测定，得到的产物中碳纳米管与钛或锆的重量比为 1:0.001~1:0.05。

原位催化乙烯聚合在无水无氧聚合反应器中进行，先加入经除水处理的甲苯，通入乙烯气体，加入甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷，最后加入本发明制备碳纳米管负载催化剂；甲基铝氧烷与催化剂中锆或钛的摩尔比为 500~2500，在温度 30℃~80℃反应 0.2~10 小时，反应后加入盐酸乙醇液，过滤后得到碳纳米管与聚乙烯复合物。

本发明涉及的碳纳米管负载茂金属催化剂制备方法简单，用该催化剂通过催化乙烯聚合直接得到碳纳米管分散均匀的聚乙烯基复合物。

实施例 1

1) 碳纳米管的官能化

在装有冷凝和搅拌装置的 200 毫升反应瓶中加入 0.5 克管长为 500 纳米，管径 20 纳米的多壁碳纳米管，然后加入 50 毫升体积比为 3 比 1 的硫酸与硝酸混合液，于 130℃反应 2 小时，滤去酸液，用去

离子水洗涤余下的碳纳米管至洗涤液的 PH 值为 6，样品在 80℃真空干燥 24 小时得到官能化碳纳米管；反应收率为 60%；在红外吸收谱图上可以看到羟基，羰基和羧基的特征吸收峰，由 X 射线光电子能谱测定三种基团在碳纳米管上的摩尔总量为 30%。

2) 甲基铝氧烷与官能化碳纳米管反应

将配有搅拌和过滤装置的反应器经除水除氧处理，用惰性气体饱和后加入 0.3 克步骤 1) 得到的官能化碳纳米管，加入 20 毫升脱水甲苯，加入 25 毫升 1 摩尔每升浓度的甲基铝氧烷甲苯溶液，碳纳米管与甲基铝氧烷以重量比计为 1 比 5；于 20℃反应 48 小时，滤去溶剂，用甲苯洗涤三次，得到甲基铝氧烷处理的碳纳米管。

3) 碳纳米管负载二氯二环戊二烯基锆催化剂的制备

将经甲基铝氧烷处理的碳纳米管在将配有搅拌和过滤器的反应器中惰性气体下加入 20 毫升甲苯，然后加入 0.15 克二氯二环戊二烯基锆，碳纳米管与锆化合物以重量比计为 1 比 0.5；于 20℃反应 48 小时，滤去溶剂甲苯，用甲苯洗涤三次，滤干溶剂，真空干燥得到黑色固体即为碳纳米管负载二氯二环戊二烯基锆催化剂；由等离子发射光谱测定，得到的产物中锆含量为 50 毫克锆每克载体催化剂

4) 碳纳米管负载二氯二环戊二烯基锆催化剂催化乙烯聚合

在除水除氧的配有搅拌的聚合瓶中，依次加 100 毫升甲苯，5.5 毫升 1 摩尔每升浓度的甲基铝氧烷，0.1 克步骤 3) 合成的碳纳米管负载催化剂，反应体系中甲基铝氧烷与锆的比例以摩尔比计为 100；30℃下通入乙烯气体，反应 10 小时后停止反应，将产物倒入盐酸化

的乙醇中沉淀出，得到灰白色产物。过滤，真空干燥得到 2.0 克碳纳米管与聚乙烯的复合物；按重量比计碳纳米管在复合物中的含量为 5.0%。

实施例 2

1) 改性甲基铝氧烷与官能化单壁碳纳米管反应

在与实施例 1 步骤 1) 相同方法将管长为 200 微米，管径 2 纳米的单壁碳纳米管官能化，由 X 射线光电子能谱测定三种基团在碳纳米管上的摩尔总量为 2%。

将与实施例 1 步骤 2) 相同的反应器经除水除氧处理，用惰性气体饱和后加入 0.3 克官能化单壁碳纳米管，加入 20 毫升脱水甲苯，加入 5 毫升 1 摩尔每升浓度的改性甲基铝氧烷甲苯溶液，碳纳米管与改性甲基铝氧烷的重量比为 1 比 1；于 80℃ 下反应 1 小时后滤去溶剂，用甲苯洗涤三次，得到改性甲基铝氧烷处理的单壁碳纳米管。

2) 碳纳米管负载二氯二环戊二烯基钛催化剂制备

将经改性甲基铝氧烷处理的单壁碳纳米管在将配有搅拌和过滤器的反应器中惰性气体下加入 20 毫升甲苯，然后加入 0.003 克二氯二茂钛，碳纳米管与二氯二茂钛的重量比为 1 比 0.01；于 80℃ 反应 1 小时，滤去溶剂甲苯，用甲苯洗涤三次，滤去溶剂，真空干燥得到黑色固体即为碳纳米管负载二氯二环戊二烯基钛催化剂；由等离子发射光谱测定，得到的产物中钛含量为 1 毫克钛每克载体催化剂。

3) 碳纳米管负载二氯二环戊二烯基钛催化剂催化乙烯聚合

在除水除氧的配有搅拌的压力釜中，加入 0.5 毫升 1 摩尔每升浓度的改性甲基铝氧烷，0.01 克步骤 2) 合成的碳纳米管负载催化剂，反应体系中改性甲基铝氧烷与钛的比例以摩尔比计为 2500；80℃下通入乙烯气体，反应 0.2 小时后停止反应，将产物倒入盐酸化的乙醇中沉淀出，得到灰白色产物。过滤，真空干燥得到 10.5 克碳纳米管与聚乙烯的复合物；按重量比计碳纳米管在复合物中的含量为 1.0%。

实施例 3

1) 碳纳米管负载二氯二环戊二烯基锆催化剂制备

在与实施例 1 步骤 1) 相同方法将管长为 500 微米，管径 300 纳米的多壁碳纳米管氧化处理，由 X 射线光电子能谱测定三种基团在碳纳米管上的摩尔总量为 5%。

与实施例 1 步骤 2) 相同的方法将官能化碳纳米管加入 10 毫升的 1 摩尔每升浓度的甲基铝氧烷的甲苯溶液，碳纳米管与甲基铝氧烷的重量比为 1 比 2；于 50℃反应 12 小时，得到甲基铝氧烷处理的碳纳米管。

将经甲基铝氧烷处理的碳纳米管在配有搅拌和过滤器的反应器中惰性气体下加入 20 毫升甲苯，然后加入 0.05 克二氯二环戊二烯基锆，碳纳米管与二氯二茂锆的重量比为 1 比 0.1，于 50℃反应 24 小时，滤去溶剂甲苯，用甲苯洗涤三次，滤干溶剂，真空干燥得到黑色固体即为碳纳米管负载二氯二环戊二烯基锆催化剂；由等离子发射光谱测定，得到的产物中锆含量为 20 毫克锆每克载体催化剂

2) 碳纳米管负载二氯二茂锆催化剂催化乙烯聚合

在除水除氧的配有搅拌的反应器中，依次加甲苯，11 毫升 1 摩尔每升的甲基铝氧烷，0.01 克步骤 1) 合成的碳纳米管负载催化剂，甲基铝氧烷与钛金属以摩尔比计为 1000；60℃下通入乙烯气体，反应 2 小时后停止反应，将产物倒入盐酸化的乙醇中沉淀出，得到灰白色产物。过滤，真空干燥得到 21 克碳纳米管与聚乙烯的复合物；按重量比计碳纳米管在复合物中的含量为 0.05%。

得到的复合物样品 180℃熔融压片后，在液氮中将样品淬断，用扫描电子显微镜观察断面形态，可看到碳纳米管均匀分散在聚乙烯基体中；哑铃状复合物样条的电子拉力机测试的数据为：抗拉强度 28MPa，断裂伸长率 1200%。