



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011337.9

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1636868A

[22] 申请日 2004. 12. 10

[21] 申请号 200410011337.9

[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 陈学成 孟晓宇 姜治伟
陈 辉

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法

[57] 摘要

本发明属于一种燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法，采用聚烯烃、增容剂与有机改性蒙脱土、镍负载催化剂按一定组成比在密炼机或双螺杆挤出机中熔融混合，在坩埚中通过煤气火焰加热，使其在 660 - 850℃ 下燃烧的方法来制备碳纳米管。本发明中采用的碳源材料是聚烯烃或回收聚烯烃，价格低廉，来源丰富，采用的镍负载催化剂和改性蒙脱土易得，所使用的混合设备是聚合物材料的普通加工设备，且所使用的合成碳纳米管材料的设备为陶瓷坩埚和普通火焰。采用本发明的方法制备碳纳米管材料的成本比其它方法具有优势，同时可以解决废旧塑料回收利用的问题。

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

1、一种燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法，其主要步骤为：

a) 聚烯烃—改性蒙脱土—镍负载催化剂混合物的制备

按重量组成比，将 65—85%聚烯烃、10%增容剂、2.5—20%改性蒙脱土和 2.5—5%镍负载催化剂加入密炼机中于 160—200℃下，在转速 70 转/分熔融混合 10 分钟，制得聚丙烯混合物，且改性蒙脱土与镍负载催化剂总量之和不低于 5%；

b) 碳纳米管的制备

将步骤 a) 制备的聚烯烃混合物置于陶瓷坩埚中并加盖，加热至容器内温度为 660—850℃，加热时间为聚合物开始燃烧至容器上方无火焰产生，冷却至室温，得到碳纳米管与镍负载催化剂及蒙脱土的黑色混合物；

c) 碳纳米管的提纯

用 10—30%的氢氟酸加入到步骤 b) 制备的黑色混合物中，搅拌下放置 25—30 小时，分离得到黑色碳粉；加入比例为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合物，进行回流 2—4 小时，分离得到提纯的碳纳米管。

2、如权利要求 1 所述的燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法，其特征在于，步骤 a) 还可以先将聚烯烃、增容剂与改性蒙脱土在室温下预混合，从主加料口将此混合物进入挤出机中熔融混合制备母料，然后从第 2 加料口将镍负载催化剂加入继续进行熔融混合，挤出机各段温度在 160—200℃范围内，挤出机螺杆转速为 200—300 转/分。

3. 如权利要求 1 所述的燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法, 其特征在于, 所述改性蒙脱土为微米级, 粒径在 10—50 微米。

4. 如权利要求 1 所述的燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法, 其特征在于, 所述镍负载催化剂为镍粒子负载在 20—50 微米级的氧化铝-氧化硅杂化物上, 负载催化剂中镍含量为 50%重量比。

5. 如权利要求 1 所述的燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法, 其特征在于, 所用聚烯烃为聚丙烯、聚乙烯和聚苯乙烯。

6. 如权利要求 1 所述的燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法, 其特征在于, 所用增容剂为酸酐化聚丙烯、酸酐化聚乙烯, 马来酸酐含量为 1—2.5%重量比或苯乙烯—马来酸酐共聚物, 马来酸酐含量为 12.5%重量比。

燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法

技术领域

本发明涉及一种燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法，具体地讲，涉及利用聚烯烃-蒙脱土复合材料在负载催化剂作用下，通过燃烧方法合成碳纳米管的方法。

背景技术

碳纳米管的特点是其直径通常为几个埃到几十纳米，长径比为几十到几千。由于碳纳米管具有优异的物理机械性能和导电性能，已被广泛应用。近几年，人们采用碳纳米管改性聚合物的研究越来越多，而所使用的碳纳米管并不要求其结构非常完善，但需求量大，这就要求制备成本低而产量大的碳纳米管合成技术。

通常，碳纳米管采用电弧发电法、激光蒸发法、电化学气相沉积法、催化合成法及等离子合成法制备。这些方法中碳源通常是有机碳氢小分子，如：甲烷、乙炔、乙烯、CO 等等，很少有采用有机聚合物，特别是回收聚合物作为碳纳米管制备的碳源材料。如 ZL01118349.7 报道采用流化床裂解反应器，以 CO 及 7 碳以下低碳烃为碳源，以氢气为还原气，制备过程中均采用惰性气体保护，反应装置包括主反应器、催化剂活化器、气体分布器、气固分离器和产品脱气段，所采用的设备复杂。

发明内容

本发明的目的是提供一种燃烧聚烯烃合成碳纳米管的方法。

本发明采用烯烃聚合物与改性蒙脱土混合物作为碳源，催化剂作用下，在空气中合成碳纳米管，更为重要的是，随着聚合物材料广泛应用在工农业生产和人们日常生活中，废旧塑料所带来的“白色污染”问题对环境产生了严重威胁。其中，聚烯烃类聚合物占废旧塑料的50%以上。本发明采用的烯烃聚合物为聚烯烃类废旧塑料作为合成碳纳米管的碳源，为解决“白色污染”开辟一条新途径。同时克服了现有技术中原料昂贵以及所使用装置复杂的缺点，以及现有废旧塑料回收利用中将其作为填料使用而不能最终解决废旧塑料的利用问题。

本发明将聚烯烃、增容剂与镍负载催化剂、有机改性蒙脱土混合，通过燃烧的方法来制备碳纳米管。其基本步骤和工艺条件为：

a) 聚烯烃—改性蒙脱土—镍负载催化剂混合物的制备

按重量组成比，将 65—85%聚烯烃、10%增容剂、2.5—20%改性蒙脱土和 2.5—5%镍负载催化剂加入密炼机中于 160—200℃下，在转速 70 转/分熔融混合 10 分钟，制得聚丙烯混合物，且改性蒙脱土与镍负载催化剂总量之和不低于 5%；或者

先将聚烯烃、增容剂与改性蒙脱土在室温下预混合，从主加料口将此混合物进入挤出机中熔融混合制备母料，然后从第 2 加料口将镍负载催化剂加入继续进行熔融混合，挤出机各段温度在 160—200℃范围内，挤出机螺杆转速为 200—300 转/分，得聚烯烃混合物。

所用的聚烯烃是聚丙烯、聚乙烯或聚苯乙烯；所用增容剂为酸酐

化聚丙烯、酸酐化聚乙烯,马来酸酐含量为 1—2.5%重量比或苯乙烯—马来酸酐共聚物,马来酸酐含量为 12.5%重量比;所用改性蒙脱土的粒径在 10—50 微米;所用催化剂为镍粒子负载在 20—50 微米级的氧化铝-氧化硅杂化物上,负载催化剂中镍含量为 50%重量比。

b) 碳纳米管的制备

将步骤 a)制备的聚烯烃混合物置于陶瓷坩埚中并加盖,加热至容器内温度为 660—850℃,加热时间为聚合物开始燃烧至容器上方无火焰产生,冷却至室温,得到碳纳米管与镍负载催化剂及蒙脱土黑色混合物。

c) 碳纳米管的提纯

用 10—30%的氢氟酸加入到步骤 b)制备的黑色混合物中,搅拌下放置 25—30 小时,分离得到黑色碳粉;加入比例为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合物,进行回流 2—4 小时,分离得到提纯的碳纳米管。

本发明方法的优点:

本发明中采用的碳源材料是聚烯烃或回收聚烯烃,价格低廉,来源丰富,采用的镍负载催化剂和改性蒙脱土易得,所使用的混合设备是聚合物材料的普通加工设备,且所使用的合成碳纳米管材料的设备为陶瓷坩埚和普通火焰。采用本发明的方法制备碳纳米管材料的成本比其它方法具有优势,同时可以解决废旧塑料回收利用的问题。

具体实施方式

实施例 1

将聚丙烯、马来酸酐含量为 1%重量比的酸酐化聚丙烯与粒径为

10 微米的改性蒙脱土、粒径为 30 微米的镍负载催化剂按 80: 10: 5: 5 重量比同时进入密炼机中, 在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟, 得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 1 克放于 15 毫升坩埚中, 并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后, 聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 660°C。聚合物不再燃烧后, 取下坩埚, 放于阴凉处冷却至室温。此时得到是碳纳米管与镍催化剂及蒙脱土的黑色混合物。

用 30%的氢氟酸加入到上述黑色混合物中, 并在磁力搅拌下放置 25 小时。离心分离后得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合物, 回流 4 小时后, 取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.21 克。

实施例 2

按重量比将 85%回收聚丙烯、10%马来酸酐含量为 2.5%重量比的酸酐化聚丙烯与 2.5%粒径为 30 微米的改性蒙脱土、2.5%粒径为 20 微米的镍负载催化剂同时进入密炼机中, 在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟, 得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 3 克放于 15 毫升坩埚中, 并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后, 聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 700°C。聚合物不再燃烧后, 取下坩埚, 放于阴凉处冷却至室温。此时得到是碳纳米管与镍负载催化剂的黑色混合物。

用 10%的氢氟酸加入到上述黑色混合物中, 并在磁力搅拌下放置 30 小时。然后离心分离, 得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓

硫酸与浓硝酸的混合物，回流 2 小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.15 克。

实施例 3

按重量比将 5% 粒径为 50 微米的镍负载催化剂与 70% 回收聚丙烯、10% 马来酸酐含量为 2% 重量比的酸酐化聚丙烯和 15% 粒径为 40 微米改性蒙脱土同时加入密炼机中，在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 2 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 850°C。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到是碳纳米管与镍负载催化剂及蒙脱土的黑色混合物。

用 20% 的氢氟酸加入到上述黑色混合物中，并于磁力搅拌下放置 28 小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 3 小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.49 克。

实施例 4

按重量比将 5% 实例 2 中镍负载催化剂与 75% 聚苯乙烯、10% 苯乙烯-马来酸酐共聚物和 10% 粒径为 50 微米的改性蒙脱土同时加入密炼机中，在 180°C 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚苯乙烯混合物。

取上述混合物 2 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度

为 800℃。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到是碳纳米管与镍负载催化剂及蒙脱土的黑色混合物。

用 25%的氢氟酸加入到上述黑色混合物中，并于磁力搅拌下放置 30 小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 4 小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.19 克。

实施例 5

按重量比将 5%实例 2 中所用的镍负载催化剂与 65%聚乙烯、10%马来酸酐含量为 2.5%重量比的酸酐化聚乙烯和 20%实例 3 中所用的改性蒙脱土同时加入密炼机中，在 160℃ 和 70 转/分下进行熔融混合 10 分钟，得到聚乙烯混合物。

取上述混合物 2 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度约为 750℃左右。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到是碳纳米管与镍负载催化剂及蒙脱土的黑色混合物。

用 20%的氢氟酸加入到上述黑色混合物中，并于磁力搅拌下放置 30 小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 3 小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.29 克。

实施例 6

采用重量比 10%的实例 3 中所用的改性蒙脱土、4%实例 2 中所用的镍负载催化剂与 76%聚乙烯和 10%马来酸酐含量为 1%重量比

的酸酐化聚乙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合，螺杆转速为200转/分，四段温度分别为160°C、170°C、170°C和170°C。在双螺杆挤出机中先将含聚乙烯与改性蒙脱土在第1加料口加入，再在第2加料口将镍负载催化剂加入。

取上述混合物1克放于15毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度约为800°C左右。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到是碳纳米管与镍负载催化剂及蒙脱土的黑色混合物。

用20%的氢氟酸加入到上述黑色混合物中，并于磁力搅拌下放置27小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为1:1浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流2小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管0.10克。

实施例7

采用重量比10%的实例1中所用的改性蒙脱土、5%实例1中所用的镍负载催化剂与75%聚丙烯和10%马来酸酐含量为1.5%重量比的酸酐化聚丙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合，螺杆转速为300转/分，四段温度分别为180°C、190°C、200°C和200°C。在双螺杆挤出机中先将含聚丙烯与改性蒙脱土在第1加料口加入，再在第2加料口将镍负载催化剂加入。

取上述混合物1克放于15毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度约为850°C左右。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至

室温。此时得到是碳纳米管与镍负载催化剂及蒙脱土的黑色混合物。

用 30%的氢氟酸加入到上述黑色混合物中，并于磁力搅拌下放置 25 小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 3 小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.35 克。

实施例 8

采用重量比 10%的实例 2 中所用的改性蒙脱土、5%实例 3 中所用的镍负载催化剂与 75%聚丙烯和 10%马来酸酐含量为 1.5%重量比的酸酐化聚丙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合，螺杆转速为 250 转/分，四段温度分别为 180°C、190°C、200°C 和 200°C。在双螺杆挤出机中先将含聚丙烯与改性蒙脱土在第 1 加料口加入，再在第 2 加料口将镍负载催化剂加入。

取上述混合物 1 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度约为 750°C 左右。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到是碳纳米管与镍负载催化剂及蒙脱土的黑色混合物。

用 20%的氢氟酸加入到上述黑色混合物中，并于磁力搅拌下放置 28 小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 4 小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.41 克。