



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101987908 A

(43) 申请公布日 2011.03.23

(21) 申请号 201010287963.6

C08K 3/04 (2006.01)

(22) 申请日 2010.09.21

(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 牛利 张齐贤 杨化峰 邓鹏颺
韩冬雪 范立双

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供的一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法,环氧树脂与石墨烯水溶液按配比相混合,温度控制在 60~120℃,搅拌 5~60 分钟,静止 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯-环氧树脂继续在 80~150℃搅拌反应 2~12 小时,加入环氧树脂固化剂,并于 100℃固化 1 小时,再于 150℃下固化 2 小时;所用的环氧树脂是双官能团双酚 A 类环氧树脂或多官能团环氧树脂。水相反应无环境污染,上层水可回收利用,操作过程简便且负载量可控,易于大批量制备及合成。所制备的石墨烯-环氧树脂复合材料单分散性好,比环氧树脂材料,本发明制备的石墨烯-环氧树脂复合材料的硬度增加了超过 50%,而耐冲击性增加了近 12 倍。

1. 一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于步骤和条件如下:

环氧树脂与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 0.5 ~ 3 相混合,温度控制在 60 ~ 120°C,搅拌 5 ~ 60 分钟,静置 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯-环氧树脂继续在 80 ~ 150°C 搅拌反应 2 ~ 12 小时,加入环氧树脂固化剂,并于 100°C 固化 1 小时,再于 150°C 下固化 2 小时,得到固化的石墨烯-环氧树脂复合材料;所用的环氧树脂是双官能团双酚 A 类环氧树脂或多官能团环氧树脂。

2. 如权利要求 1 所述的一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤和条件如下:

双酚 A 类环氧树脂 E51 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 0.5 相混合,温度控制在 120°C 搅拌 5 分钟,静置 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯-环氧树脂继续在 80°C 搅拌反应 12 小时,加入环氧树脂固化剂 H-1618,并于 100°C 固化 1 小时,再于 150°C 下固化 2 小时,得到固化的石墨烯-环氧树脂复合材料。

3. 如权利要求 1 所述的一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤和条件如下:

双酚 A 类环氧树脂 E44 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 1 相混合,温度控制在 100°C 搅拌 10 分钟,静置 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯-环氧树脂继续加热 90°C 搅拌反应 10 小时,加入环氧树脂固化剂 H-1618,并于 100°C 固化 1 小时,再于 150°C 下固化 2 小时,得到固化的石墨烯-环氧树脂复合材料。

4. 如权利要求 1 所述的一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤和条件如下:

三官能团环氧树脂 TDE-85 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 1.5 相混合,温度控制在 90°C 搅拌 20 分钟,静置 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯-环氧树脂继续加热 100°C 搅拌反应 8 小时,加入环氧树脂固化剂 H-1618,并于 100°C 固化 1 小时,再于 150°C 下固化 2 小时,得到固化的石墨烯-环氧树脂复合材料。

5. 如权利要求 1 所述的一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤和条件如下:

四官能团环氧树脂 AG-80 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 2 相混合,温度控制在 80°C 搅拌 30 分钟,静置 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯-环氧树脂继续加热 110°C 搅拌反应 6 小时,加入环氧树脂固化剂 H-1618,并于 100°C 固化 1 小时,再于 150°C 下固化 2 小时,得到固化的石墨烯-环氧树脂复合材料。

6. 如权利要求 1 所述的一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤和条件如下:

双酚 A 类环氧树脂 E51 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 2.4 相混合,温度控制在 70°C 搅拌 50 分钟,静置 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯-环氧树脂继续加热 130°C 搅拌反应 4 小时,加入环氧树脂固化剂 H-1618,并于 100°C 固化 1 小时,再于 150°C 下固化 2 小时,得到固化的石墨烯-环氧树脂复合材料。

7. 如权利要求 1 所述的一种石墨烯-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤和条件如下:

双酚 A 类环氧树脂 E51 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 3 相混合,温度控制

在 60℃搅拌 60 分钟,静置 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯-环氧树脂继续加热 150℃搅拌反应 2 小时,加入环氧树脂固化剂 H-1618,并于 100℃固化 1 小时,再于 150℃下固化 2 小时,得到固化的石墨烯-环氧树脂复合材料。

一种石墨烯 - 环氧树脂复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种石墨烯 - 环氧树脂复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂是由含有 2 个以上环氧基的分子聚合而成的低聚物,可与固化剂反应形成三维网状热固性塑料。环氧树脂具有优良的粘结、耐腐蚀、绝缘等性能,广泛应用于粘合剂、涂料、电气绝缘材料以及复合材料中。由于环氧树脂复合材料具有强度较高、密度低的特点,已经逐渐成为工业领域不可缺少的基础材料之一。因其固化物具有粘接力强、电绝缘性能好、稳定性强和收缩率小等优良特性,已在涂料、电子电气、复合材料和粘接等领域获得广泛的应用。另外通过选用不同的固化剂、改性剂、增韧剂和填料或颜料,还可以使环氧树脂获得各种需要的特异性能,从而大大开拓了环氧树脂的应用范围,使它的应用面非常广阔。环氧树脂复合材料的缺点是比较脆,其耐疲劳性、耐热性、耐冲击性等也比较差,使其应用受到了很大的限制。

[0003] 石墨烯是由单层碳原子紧密排列成二维六角结构的一种碳质新材料,是构建其它维度碳质材料,如零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨的基本单元,是目前已知世界上强度最高的材料。(ChangguLee,Xiaoding Wei,Jefferey W. Kysar,James Hone,“Measurement of theElastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”,Science,2008,321,385-388)。将石墨烯用作环氧树脂的改性材料,可大大提高环氧树脂的韧性、耐疲劳性、耐冲击性等,具有极其重要的应用价值。关于石墨烯 - 环氧树脂复合材料的制备方法较少,已有的方法采用有机溶剂丙酮做反应介质,制备方法较为复杂且存在环境污染。(Jiajie Liang,Yan Wang,Yi Huang,“Fluorination effects of carbonblack additives for electrical properties and EMI shielding efficiency byimproved dispersion and adhesion”,Carbon,2009,47,922-925)。

发明内容

[0004] 为了解决已有技术存在的问题,本发明的目的是提供一种石墨烯 - 环氧树脂复合材料的制备方法,其步骤和条件如下:

[0005] 环氧树脂与 0.3mg/ml 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 0.5 ~ 3 相混合,温度控制在 60 ~ 120℃,搅拌 5 ~ 60 分钟,静止 30 分钟分层,将上层水溶液倒出,下层石墨烯 - 环氧树脂继续在 80 ~ 150℃搅拌反应 2 ~ 12 小时,加入环氧树脂固化剂,并于 100℃固化 1 小时,再于 150℃下固化 2 小时,得到固化的石墨烯 - 环氧树脂复合材料;所用的环氧树脂是双官能团双酚 A 类环氧树脂或多官能团环氧树脂。

[0006] 有益效果:本发明提供的一种石墨烯 - 环氧树脂复合材料的制备方法,水相反应无环境污染,上层水可回收利用,操作过程简便且负载量可控,易于大批量制备及合成。所制备的石墨烯 - 环氧树脂复合材料单分散性好,相比于常规的环氧树脂材料,本发明制备的石墨烯 - 环氧树脂复合材料的硬度增加了超过 50%,而耐冲击性增加了近 12 倍。

附图说明

[0007] 图 1 是环氧树脂 (A) 与实施例 1 中的石墨烯 - 环氧树脂复合材料 (B) 的扫描电镜照片。右上角的插图分别为两种材料的高倍扫描电镜照片。

[0008] 图 2 的下图是环氧树脂与实施例 1 中制备的石墨烯 - 环氧树脂复合材料的力学性能比较图。上图中 (a) 是压缩破坏应力图 ;(b) 是拉伸应力图 ;(c) 是硬度测试图。由图可知本发明制备的石墨烯 - 环氧树脂复合材料的硬度增加了超过 50%, 而耐冲击性增加了近 12 倍。

具体实施方式

[0009] 实施例 1 :

[0010] 双酚 A 类环氧树脂 E51 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 0.5 相混合, 温度控制在 120℃, 搅拌 5 分钟, 静止 30 分钟分层, 将上层水溶液倒出, 下层石墨烯 - 环氧树脂继续在 80℃ 搅拌反应 12 小时, 加入环氧树脂固化剂 H-1618 (石家庄惠利化工有限公司, 中国河北石家庄), 并于 100℃ 固化 1 小时, 再于 150℃ 下固化 2 小时, 得到固化的石墨烯 - 环氧树脂复合材料。

[0011] 实施例 2 :

[0012] 双酚 A 类环氧树脂 E44 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 1 相混合, 温度控制在 100℃ 搅拌 10 分钟, 静止 30 分钟分层, 将上层水溶液倒出, 下层石墨烯 - 环氧树脂继续加热 90℃ 搅拌反应 10 小时, 加入环氧树脂固化剂 H-1618 (石家庄惠利化工有限公司, 中国河北石家庄), 并于 100℃ 固化 1 小时, 再于 150℃ 下固化 2 小时, 得到固化的石墨烯 - 环氧树脂复合材料。

[0013] 实施例 3 :

[0014] 三官能团环氧树脂 TDE-85 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 1.5 相混合, (三官能团环氧树脂 TDE-85, 天津津东化工厂, 中国天津), 温度控制在 90℃ 搅拌 20 分钟, 静止 30 分钟分层, 将上层水溶液倒出, 下层石墨烯 - 环氧树脂继续加热 100℃ 搅拌反应 8 小时, 加入环氧树脂固化剂 H-1618 (石家庄惠利化工有限公司, 中国河北石家庄), 并于 100℃ 固化 1 小时, 再于 150℃ 下固化 2 小时, 得到固化的石墨烯 - 环氧树脂复合材料。

[0015] 实施例 4 :

[0016] 四官能团环氧树脂 AG-80 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 2 相混合, (四官能团环氧树脂 AG-80, 上海市合成树脂研究所, 中国上海), 温度控制在 80℃ 搅拌 30 分钟, 静止 30 分钟分层, 将上层水溶液倒出, 下层石墨烯 - 环氧树脂继续加热 110℃ 搅拌反应 6 小时, 加入环氧树脂固化剂 H-1618 (石家庄惠利化工有限公司, 中国河北石家庄), 并于 100℃ 固化 1 小时, 再于 150℃ 下固化 2 小时, 得到固化的石墨烯 - 环氧树脂复合材料。

[0017] 实施例 5 :

[0018] 双酚 A 类环氧树脂 E51 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 2.4 相混合, 温度控制在 70℃ 搅拌 50 分钟, 静止 30 分钟分层, 将上层水溶液倒出, 下层石墨烯 - 环氧树脂继续加热 130℃ 搅拌反应 4 小时, 加入环氧树脂固化剂 H-1618 (石家庄惠利化工有限公司, 中国河北石家庄), 并于 100℃ 固化 1 小时, 再于 150℃ 下固化 2 小时, 得到固化的石墨烯 - 环

氧树脂复合材料。

[0019] 实施例 6：

[0020] 双酚 A 类环氧树脂 E51 与 0.3mg/mL 的石墨烯水溶液以体积比 1 : 3 相混合, 温度控制在 60℃ 搅拌 60 分钟, 静止 30 分钟分层, 将上层水溶液倒出, 下层石墨烯 - 环氧树脂继续加热 150℃ 搅拌反应 2 小时, 加入环氧树脂固化剂 H-1618 (石家庄惠利化工有限公司, 中国河北石家庄), 并于 100℃ 固化 1 小时, 再于 150℃ 下固化 2 小时, 得到固化的石墨烯 - 环氧树脂复合材料。

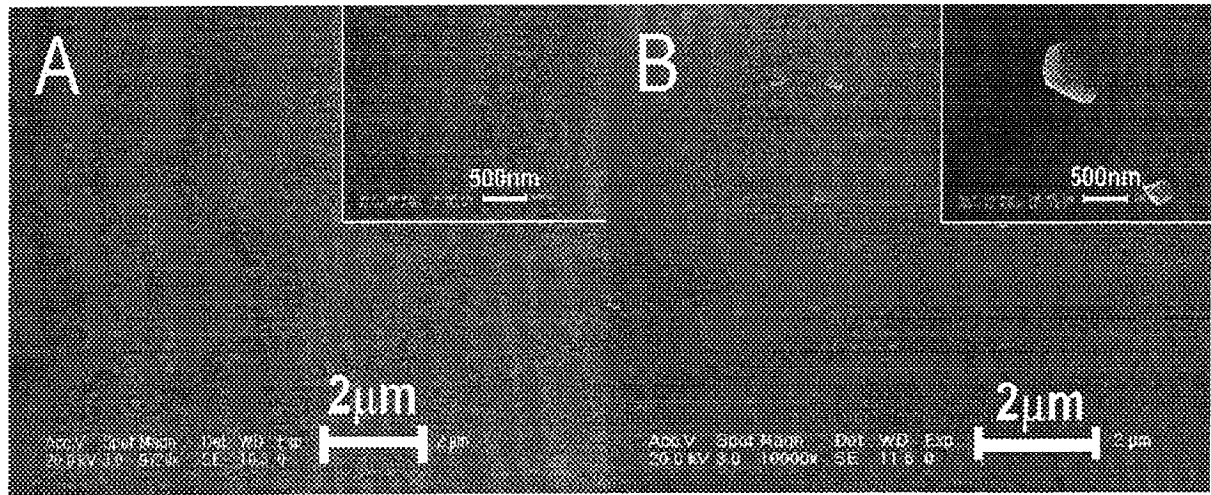


图 1

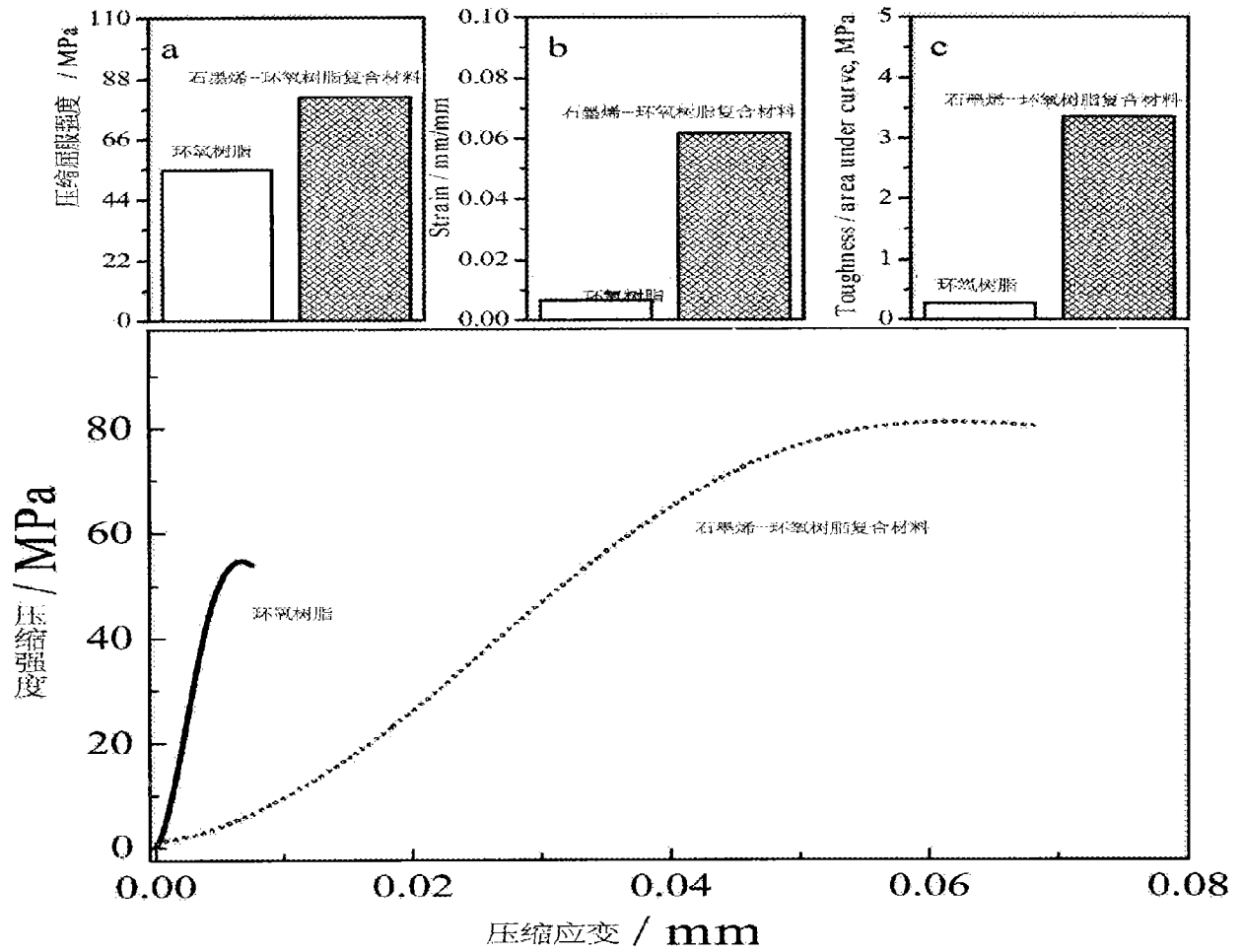


图 2