



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109971233 A

(43)申请公布日 2019.07.05

(21)申请号 201910283113.X

(22)申请日 2019.04.10

(71)申请人 常州第六元素材料科技股份有限公司

地址 213100 江苏省常州市武进经发区西  
太湖大道9号8号厂房

(72)发明人 杨修宝 郑雅轩 刘天祥 成涛

(74)专利代理机构 北京世衡知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11686

代理人 肖淑芳 史琳琳

(51)Int.Cl.

C09D 5/24(2006.01)

C09D 133/04(2006.01)

权利要求书3页 说明书22页 附图5页

### (54)发明名称

高比表面积石墨烯聚集体及其制备方法、石  
墨烯导静电涂料及其制备方法

### (57)摘要

本发明提供一种高比表面积石墨烯聚集体及其制备方法、石墨烯导静电涂料及其制备方法。所述高比表面积石墨烯聚集体中石墨烯含量为10wt%-30wt%。所述高比表面积石墨烯聚集体的制备方法包括,先将石墨烯分散于高挥发性溶剂中,再将分散有石墨烯的高挥发型溶剂与低挥发性溶剂混合,再通过蒸馏分离出高挥发性溶剂,即可得到高比表面积石墨烯聚集体,所述高比表面积聚集体为半固体状态。本发明提供的高比表面积石墨烯聚集体石墨烯含量高、分散均匀,使用更方便、稳定性更好,简单搅拌即可分散均匀。



1. 一种高比表面积石墨烯聚集体, 其特征在于, 所述聚集体中石墨烯的含量为10wt%–30wt%;

优选地, 所述聚集体包括石墨烯、分散剂、稳定剂和低挥发速率溶剂。

2. 根据权利要求1所述的高比表面积石墨烯聚集体, 其特征在于, 所述石墨烯的比表面积大于 $400\text{m}^2/\text{g}$ ;

优选地, 所述石墨烯为通过化学法或物理法制备而成的石墨烯粉体; 进一步优选地, 所述石墨烯为通过氧化还原法制备而成的石墨烯粉体;

优选地, 所述分散剂的含量为10wt%–30wt%;

优选地, 所述分散剂包括脂肪酰胺、酸性基团共聚物、丙烯酸酯类或丙烯酸酯类嵌段共聚物中的一种或两种以上的组合;

优选地, 所述稳定剂的含量为0.1wt%–10wt%;

优选地, 所述稳定剂包括改性聚脲的N-甲基吡咯烷酮溶液、改性氢化蓖麻油、膨润土、钛酸酯偶联剂、聚酰胺蜡或聚乙烯蜡中一种或两种以上的组合; 进一步优选地, 所述稳定剂为聚酰胺蜡和聚乙烯蜡的组合;

优选地, 所述低挥发速率溶剂的含量为30wt%–80wt%;

优选地, 所述低挥发速率溶剂的挥发速率不大于醋酸丁酯挥发速率的20%; 优选地, 所述低挥发速率溶剂包括丙二醇丁醚、一缩乙二醇丁醚、一缩丙二醇丁醚、一缩乙二醇乙醚醋酸酯、一缩乙二醇丁醚醋酸酯、醇酯十二、DBE、二乙二醇丁醚、邻苯二甲酸二丁酯中的一种或两种以上的混合溶剂; 进一步优选地, 所述低挥发速率溶剂为二乙二醇丁醚。

3. 一种根据权利要求1或2所述的高比表面积石墨烯聚集体的制备方法, 其特征在于, 先将石墨烯分散于高挥发速率溶剂中, 再将分散有石墨烯的高挥发速率溶剂与低挥发速率溶剂混合, 再通过蒸馏分离出高挥发速率溶剂, 即可得到高比表面积石墨烯聚集体。

4. 根据权利要求3所述的高比表面积石墨烯聚集体的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

步骤1): 将石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂混合, 分散、研磨, 得到第一溶液;

步骤2): 将第一溶液与低挥发速率溶剂混合, 分散, 得到第二溶液;

步骤3): 蒸馏第二溶液, 得到高比表面积石墨烯聚集体。

5. 根据权利要求4所述的高比表面积石墨烯聚集体的制备方法, 其特征在于, 步骤1) 中, 所述石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的质量比为(0.1–5):(0.1–5):(0.001–1.7):(50–100), 优选(1–3):(1–3):(0.01–1):(80–100), 进一步优选为2:2:0.1:95.9;

优选地, 所述石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液的粘度为研磨所采用的研磨设备加工上限粘度的90%;

优选地, 所述石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液的粘度为500–5000 $\text{mpa}\cdot\text{s}$ ;

优选地, 所述石墨烯为通过化学法或物理法制备而成的石墨烯粉体; 进一步优选地, 所述石墨烯为通过氧化还原法制备而成的石墨烯粉体;

优选地, 所述石墨烯的比表面积大于 $400\text{m}^2/\text{g}$ ;

优选地, 所述分散剂为脂肪酰胺、酸性基团共聚物、丙烯酸酯类或丙烯酸酯类嵌段共聚物中的一种或两种以上的组合;

优选地,所述稳定剂为改性聚脲的N-甲基吡咯烷酮溶液、改性氢化蓖麻油、膨润土、钛酸酯偶联剂、聚酰胺蜡或聚乙烯蜡中的一种或两种以上的组合;进一步优选地,所述稳定剂为聚酰胺蜡和聚乙烯蜡的组合;

优选地,所述高挥发速率溶剂为挥发速率不小于醋酸丁酯挥发速率的溶剂;优选地,所述高挥发速率溶剂包括醋酸丁酯、甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、醋酸乙酯、丙酮、丁酮、二氯甲烷、环己烷、四氯化碳或四氢呋喃中的一种或两种以上的混合溶剂;进一步优选地,所述高挥发速率溶剂为乙醇;

优选地,所述分散为采用分散机进行搅拌;优选地,所述分散机的搅拌时间为10-30min,优选20min;优选地,所述分散机的转速为400-1000rpm,优选800rpm;

所述研磨采用的研磨设备为卧式砂磨机、立式砂磨机、篮式砂磨机、三辊研磨机或均质机;进一步优选地,所述研磨采用的研磨设备为卧式砂磨机;

优选地,所述研磨的方法为将石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液研磨至粒径小于10 $\mu$ m。

6. 根据权利要求4所述的高比表面积石墨烯聚集体的制备方法,其特征在于,步骤2)中,所述第一溶液与所述低挥发速率溶剂的质量比为100:(1-100),优选100:(1-30),进一步优选100:6;

优选地,所述低挥发速率溶剂的挥发速率不大于醋酸丁酯挥发速率的20%;优选地,所述低挥发速率溶剂包括丙二醇丁醚、一缩乙二醇丁醚、一缩丙二醇丁醚、一缩乙二醇乙醚醋酸酯、一缩乙二醇丁醚醋酸酯、醇酯十二、DBE、二乙二醇丁醚、邻苯二甲酸二丁酯中的一种或两种以上的混合溶剂;进一步优选地,所述低挥发速率溶剂为二乙二醇丁醚;

优选地,所述分散为采用分散机进行搅拌;优选地,所述分散机的搅拌时间为10-30min,优选20min;优选地,所述分散机的转速为400-1000rpm,优选800rpm;

优选地,所述分散时,搅拌完成后进行研磨;优选地,所述研磨的时间为1h-6h。

7. 根据权利要求4所述的高比表面积石墨烯聚集体的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述蒸馏的设备为带有冷凝条件的蒸馏设备;进一步优选地,所述冷凝温度为-5 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C,优选0 $^{\circ}$ C;

优选地,所述蒸馏的温度为50-80 $^{\circ}$ C,优选55-65 $^{\circ}$ C;

优选地,所述蒸馏的时间为1-10h,优选6h。

8. 一种石墨烯导静电涂料,其特征在于,包括:丙烯酸树脂溶液、流变助剂、权利要求1或2所述的高比表面积石墨烯聚集体、有机硅硅脂、流平剂、醋酸丁酯和二甲苯;

优选地,按质量份计,所述石墨烯导静电涂料总份数为199.4份,丙烯酸树脂溶液为120份、流变助剂为18份、高比表面积石墨烯聚集体为(2-6)份、有机硅硅脂为0.4份、流平剂为0.2份、醋酸丁酯为30份和二甲苯为(24.8-28.8)份;

优选地,丙烯酸树脂占丙烯酸树脂溶液的50wt%;

优选地,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯或醋酸丁酯;

优选地,所述流变助剂包括醋酸丁酸纤维素溶液和聚酰胺蜡;

优选地,所述醋酸丁酸纤维素溶液和聚酰胺蜡的质量比为8:1;

优选地,醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%;

优选地,所述醋酸丁酸纤维素溶液中的溶剂为醋酸丁酯。

9. 根据权利要求8所述的石墨烯导静电涂料的制备方法, 其特征在于, 将各组分混合, 分散搅拌, 得到石墨烯导静电涂料。

10. 根据权利要求9所述的石墨烯导静电涂料的制备方法, 其特征在于, 所述分散搅拌采用的分散机的转速为1000-2000rpm, 优选1500rpm;

优选地, 所述分散搅拌的时间为0.5-1.5h, 优选1h。

## 高比表面积石墨烯聚集体及其制备方法、石墨烯导静电涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料领域,涉及一种高比表面积石墨烯聚集体及其制备方法、制备工艺和应用,该方法和工艺适合高含量的高比表面积石墨烯聚集体的生产。

### 背景技术

[0002] 石墨烯作为一种新型材料有很多优越性能,如强度高、导电性好、高比表面积、优良的热传导性等;因而在高性能纳米电子器件、场发射材料、储量以及传感器等领域有潜在的应用价值。然而,由于石墨烯的高比表面积,石墨烯材料层与层之间存在范德华力,因而容易团聚;在实际应用中,石墨烯材料需要分散在介质中,但是石墨烯材料疏水疏油,且易团聚,从而很难分散于各种介质中,大大限制了其应用。

[0003] 为解决应用过程中的石墨烯分散困难问题,石墨烯浆料应运而生。相比于石墨烯粉体,石墨烯浆料使用方便、易分散,添加到复合材料体系简单搅拌即可分散。目前,浆料的制备方法主要有两种,第一种方法是将石墨烯粉体通过改性、分散剂、研磨等方法分散到溶剂中制成石墨烯浆料;第二种方法是利用机械剥离的方法,直接在液相中将石墨烯剥离制成石墨烯浆料。

[0004] 但是由于石墨烯的高比表面积,需要大量溶剂将其润湿。随着石墨烯分散或剥离程度的提高,润湿石墨烯所需要的溶剂也变多,从而导致体系的粘度升高。受限于分散设备的加工粘度上限,石墨烯浆料中的石墨烯含量较低,且质量越高、比表面积越大、层数越低的石墨烯,其制备的浆料中石墨烯含量越低。根据研究Acc.Chem.Res.46,14-22(2013),单层石墨烯分散液极易形成凝胶,浓度阈值为1mg/mL,即0.1%。实际应用中,由于石墨烯质量不一、层数较多,且引入分散剂、改性等手段,石墨烯浆料的石墨烯含量一般在1%-10%之间,尤其对于高比表面积的石墨烯(比表面积大于400m<sup>2</sup>/g),其浆料中石墨烯含量一般小于5%。这种低石墨烯含量的浆料,在使用过程中会引入大量溶剂,严重限制了其在塑料、无溶剂涂料等领域的应用,而且与我国当前的环保政策背道而驰。

[0005] 背景技术部分的内容仅仅是发明人所知晓的技术,并不当然代表本领域的现有技术。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术存在问题中的一个或多个,本发明设计一种二步法制备高比表面积的石墨烯聚集体的方法,制备高含量的高比表面积的石墨烯聚集体,所制备的聚集体为半固体状态,石墨烯含量为10%-30%。目的是制备一种使用更方便、更易分散、稳定性更好的高比表面积石墨烯聚集体,简单搅拌即可分散均匀。将高比表面积石墨烯聚集体应用于石墨烯导静电涂料中,分散均匀的高比表面积石墨烯聚集体使石墨烯导静电涂料表面电阻降低,具有优异的导电性能。

[0007] 基于以上目的,本发明提供一种高比表面积石墨烯聚集体,所述聚集体中,石墨烯

的含量为10wt%-30wt%。

[0008] 优选地,所述聚集体包括石墨烯、分散剂、稳定剂和低挥发速率溶剂。

[0009] 高比表面积石墨烯聚集体中石墨烯的含量非常高,溶剂的含量低,占用空间小,聚集体呈半固体状态,粘度较高,石墨烯分散均匀,不容易产生沉降和团聚。聚集体中的溶剂为低挥发速率溶剂,不容易挥发,稳定性高,便于储存和使用,将聚集体应用于涂料、塑料、橡胶等领域时易分散,简单搅拌即可分散均匀。聚集体的石墨烯含量为10wt%-30wt%,石墨烯含量越低,溶剂的含量越多,聚集体的状态接近于“面团”样;石墨烯含量越高,溶剂的含量越低,石墨烯表面将溶剂吸附得更多,聚集体的状态接近于“干粉”样。选择石墨烯的含量在10wt%-30wt%是因为当聚集体中石墨烯的含量超过30wt%,聚集体中的石墨烯发生团聚,无法再重新分散,在后续的涂料、塑料、橡胶等领域的应用方面会使性能变差。

[0010] 根据本发明的一个方面,所述石墨烯的比表面积大于400m<sup>2</sup>/g。

[0011] 优选地,所述石墨烯为通过化学法或物理法制备而成的石墨烯粉体。

[0012] 进一步优选地,所述石墨烯为通过氧化还原法制备而成的石墨烯粉体。

[0013] 根据本发明的一个方面,所述分散剂的含量为10wt%-30wt%。

[0014] 优选地,所述分散剂包括脂肪酰胺、酸性基团共聚物、丙烯酸酯类或丙烯酸酯类嵌段共聚物中的一种或两种以上的组合。

[0015] 根据本发明的一个方面,所述稳定剂的含量为0.1wt%-10wt%。

[0016] 优选地,所述稳定剂包括改性聚脲的N-甲基吡咯烷酮溶液、改性氢化蓖麻油、膨润土、钛酸酯偶联剂、聚酰胺蜡或聚乙烯蜡中的一种或两种以上的组合。

[0017] 根据本发明的一个方面,所述低挥发速率溶剂的含量为30wt%-80wt%。

[0018] 根据本发明的一个方面,所述低挥发速率溶剂的挥发速率不大于醋酸丁酯挥发速率的20%。

[0019] 优选地,所述低挥发速率溶剂包括丙二醇丁醚、一缩乙二醇丁醚、一缩丙二醇丁醚、一缩乙二醇乙醚醋酸酯、一缩乙二醇丁醚醋酸酯、醇酯十二、DBE、二乙二醇丁醚、邻苯二甲酸二丁酯中的一种或两种以上的混合溶剂。

[0020] 进一步优选地,所述低挥发速率溶剂为二乙醇丁醚。

[0021] 本发明还提供高比表面积石墨烯聚集体的制备方法,先将石墨烯分散于高挥发性溶剂中,再将分散有石墨烯的高挥发性溶剂与低挥发性溶剂混合,再通过蒸馏分离出高挥发性溶剂,即可得到高比表面积石墨烯聚集体。

[0022] 根据本发明的一个方面,所述高比表面积石墨烯聚集体的制备方法包括以下步骤:

[0023] 步骤1):将石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂混合,分散、研磨,得到第一溶液;

[0024] 步骤2):将第一溶液与低挥发速率溶剂混合,分散,得到第二溶液;

[0025] 步骤3):蒸馏第二溶液,得到高比表面积石墨烯聚集体。

[0026] 将石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂混合,通过分散、研磨,将石墨烯均匀分散在高挥发速率溶剂中;再加入低挥发速率溶剂,通过分散,使高挥发速率溶剂和低挥发速率溶剂形成混合溶液,令石墨烯均匀分散在混合溶液中;再通过蒸馏的方式去除高挥发速率溶剂,使得石墨烯分散在低挥发速率溶剂中,形成高比表面积石墨烯聚集体。低挥发速

率溶剂基本不挥发,使石墨烯在聚集体中的含量升高。

[0027] 根据本发明的一个方面,步骤1)中,所述石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的质量比为(0.1-5):(0.1-5):(0.001-1.7):(50-100),优选(1-3):(1-3):(0.01-1):(80-100)。

[0028] 优选地,步骤1)中,所述石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的质量比为2:2:0.1:95.9。

[0029] 根据本发明的一个方面,所述石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液的粘度为研磨所采用的研磨设备加工上限粘度的90%。

[0030] 优选地,所述石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液的粘度为500-5000mpa·s。

[0031] 现有技术中无法制备出含量高的石墨烯浆料是因为石墨烯含量的增高会使浆料的粘度增大,粘度过大会使研磨设备无法研磨。石墨烯在高挥发速率溶剂中的含量不高,但是通过添加少量的低挥发速率溶剂再蒸发高挥发速率溶剂,使同样量的石墨烯在低挥发速率溶剂中的含量比在高挥发速率溶剂中的含量高,从而得到了高含量的石墨烯聚集体。

[0032] 根据本发明的一个方面,所述石墨烯为通过化学法或物理法制备而成的石墨烯粉体。

[0033] 优选地,所述石墨烯为通过氧化还原法制备而成的石墨烯粉体。

[0034] 进一步优选地,所述石墨烯的比表面积大于400m<sup>2</sup>/g。

[0035] 根据本发明的一个方面,所述分散剂为脂肪酰胺、酸性基团共聚物、丙烯酸酯类或丙烯酸酯类嵌段共聚物中的一种或两种以上的组合。

[0036] 随着溶液中石墨烯的增多,容易团聚,溶液体系的粘度会升高,分散剂的添加能够降低浆料的粘度,增加石墨烯的分散性和流动性。

[0037] 根据本发明的一个方面,所述稳定剂为改性聚脲的N-甲基吡咯烷酮溶液、改性氢化蓖麻油、膨润土、钛酸酯偶联剂、聚酰胺蜡或聚乙烯蜡中的一种或两种以上的组合。

[0038] 优选地,所述稳定剂为聚酰胺蜡和聚乙烯蜡的组合。

[0039] 根据本发明的一个方面,所述高挥发速率溶剂为挥发速率不小于醋酸丁酯挥发速率的溶剂。

[0040] 优选地,所述高挥发速率溶剂包括醋酸丁酯、甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、醋酸乙酯、丙酮、丁酮、二氯甲烷、环己烷、四氯化碳或四氢呋喃中的一种或两种以上的混合溶剂。

[0041] 进一步优选地,所述高挥发速率溶剂为乙醇。

[0042] 根据本发明的一个方面,步骤1)中,所述分散为采用分散机进行搅拌。

[0043] 优选地,所述分散机的搅拌时间为10-30min,优选20min。

[0044] 进一步优选地,所述分散机的转速为400-1000rpm,优选800rpm。

[0045] 根据本发明的一个方面,步骤1)中,所述研磨采用的研磨设备为卧式砂磨机、立式砂磨机、篮式砂磨机、三辊研磨机或均质机。

[0046] 优选地,所述研磨采用的研磨设备为卧式砂磨机。

[0047] 根据本发明的一个方面,步骤1)中,所述研磨的方法为将石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液研磨至粒径小于10μm。

[0048] 根据本发明的一个方面,步骤2)中,所述第一溶液与所述低挥发速率溶剂的质量

比为100:(1-100),优选100:(1-30)。

[0049] 优选地,步骤2)中,所述第一溶液与所述低挥发速率溶剂的质量比为100:6。

[0050] 高比表面积 of 的石墨烯聚集体中石墨烯含量为10wt%-30wt%,低挥发速率溶剂的添加量主要是根据石墨烯在聚集体中的含量而定。当石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的质量比为2:2:0.1:95.9时,石墨烯在第一溶液中的含量为2%,分散效果最佳,此时选择第一溶液与低挥发速率溶剂的质量比为100:6时,最终制备的高比表面积 of 的石墨烯聚集体中石墨烯含量为20wt%。石墨烯含量为20wt%的高比表面积 of 的石墨烯聚集体应用到下游产品时效果最佳,以涂料领域为例,将石墨烯含量为20wt%的高比表面积 of 的石墨烯聚集体添加到导静电涂料中时,涂料的表面电阻大大降低。

[0051] 根据本发明的一个方面,所述低挥发速率溶剂的挥发速率不大于醋酸丁酯挥发速率的20%。

[0052] 优选地,所述低挥发速率溶剂包括丙二醇丁醚、一缩乙二醇丁醚、一缩丙二醇丁醚、一缩乙二醇乙醚醋酸酯、一缩乙二醇丁醚醋酸酯、醇酯十二、DBE、二乙二醇丁醚、邻苯二甲酸二丁酯中的一种或两种以上的混合溶剂。

[0053] 进一步优选地,所述低挥发速率溶剂为二乙二醇丁醚。

[0054] 根据本发明的一个方面,步骤2)中,所述分散采用分散机进行搅拌。

[0055] 优选地,所述分散机的搅拌时间为10-30min,优选20min。

[0056] 进一步优选地,所述分散机的转速为400-1000rpm,优选800rpm。

[0057] 根据本发明的一个方面,所述分散时,搅拌完成后进行研磨。研磨能使石墨烯的分散效果更佳。

[0058] 优选地,所述研磨的时间为1h-6h。

[0059] 根据本发明的一个方面,步骤3)中,所述蒸馏的设备为带有冷凝条件的蒸馏设备。

[0060] 优选地,所述冷凝温度为-5℃-5℃,优选0℃。

[0061] 根据本发明的一个方面,步骤3)中,所述蒸馏的温度为50-80℃,优选55-65℃。

[0062] 优选地,所述蒸馏的时间为1-10h,优选6h。

[0063] 高挥发速率溶剂与低挥发速率溶剂混合时,因为高挥发速率溶剂的挥发性很强,和低挥发速率溶剂的挥发速率相差很大,通过蒸馏的方式,可以除去高挥发速率溶剂。石墨烯在高挥发速率溶剂和低挥发速率溶剂的混合溶液中经过分散后已经均匀分散,当蒸馏高挥发速率溶剂时,随着溶剂变少,体系的粘度不断增大,高比表面积 of 的石墨烯会吸附低挥发速率溶剂,使整个溶液由液体状态向半固体状态转变,甚至趋向于干粉状态。石墨烯比表面积越大,吸附低挥发速率溶剂的能力越强。而石墨烯的含量越高,低挥发速率溶剂的含量越低,制备出的高比表面积 of 的石墨烯聚集体越趋向于干粉状态。通过蒸馏冷凝的方式将高挥发速率溶剂回收,进行循环利用,满足工业上环保无污染、大规模生产的需求。高比表面积 of 的石墨烯聚集体的表面包覆这分散剂与低挥发速率溶剂,在下游应用中也容易分散。

[0064] 本发明还提供一种石墨烯导静电涂料,采用所述的高比表面积 of 的石墨烯聚集体,包括:丙烯酸树脂溶液、流变助剂、高比表面积 of 的石墨烯聚集体、有机硅硅脂、流平剂、醋酸丁酯和二甲苯。

[0065] 优选地,按质量份计,所述石墨烯导静电涂料总份数为199.4份时,丙烯酸树脂溶液为120份、流变助剂为18份、高比表面积 of 的石墨烯聚集体为(2-6)份、有机硅硅脂为0.4份、流



平剂为0.2份、醋酸丁酯为30份和二甲苯为(24.8-28.8)份。

[0066] 优选地,丙烯酸树脂占丙烯酸树脂溶液的50wt%。

[0067] 进一步优选的,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯或醋酸丁酯。

[0068] 优选地,所述流变助剂包括醋酸丁酸纤维素溶液和聚酰胺蜡。

[0069] 进一步优选地,所述醋酸丁酸纤维素和聚酰胺蜡的质量比为8:1。

[0070] 优选地,醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%。

[0071] 进一步优选地,所述醋酸丁酸纤维素溶液中的溶剂为醋酸丁酯。

[0072] 相比以往的使用低含量的石墨烯浆料,石墨烯导静电涂料采用高比表面积石墨烯聚集体,使石墨烯材料的添加量大幅度降低;而高比表面积石墨烯聚集体为半固体状态,石墨烯分散良好,只需要将高比表面积石墨烯聚集体与其他材料混合搅拌,即可得到石墨烯分散良好的石墨烯导静电涂料。由于石墨烯分散均匀,石墨烯导静电涂料的电阻低,导电性能优异。二甲苯根据石墨烯添加量的不同而不同。

[0073] 本发明的还提供石墨烯导静电涂料的制备方法,制备出所述石墨烯导静电涂料。石墨烯导静电涂料的制备方法为,将丙烯酸树脂溶液、流变助剂、所述的高比表面积石墨烯聚集体、有机硅硅脂、流平剂、醋酸丁酯和二甲苯混合,分散搅拌,得到石墨烯导静电涂料。

[0074] 优选地,所述分散搅拌采用的分散机的转速为1000-2000rpm,优选1500rpm。

[0075] 进一步优选地,所述分散搅拌的时间为0.5-1.5h,优选1h。

[0076] 本发明的有益效果:

[0077] 本发明提出简便的“两步法”的制备方法,制备出高含量的高比表面积石墨烯聚集体,石墨烯含量高、使用简便、易分散、稳定性能好;采用高比表面积石墨烯聚集体制备的石墨烯导静电涂料分散均匀,表面电阻低,导电性能优异。通过以下几点对本发明优越性进行阐述:

[0078] 1、本发明提出的“两步法”制备方法简便,蒸馏分离的高挥发速率溶剂可回收利用,环保无污染,适合规模化生产。

[0079] 2、本发明的高比表面积石墨烯聚集体内石墨烯含量高,使用溶剂少,能够解决现有技术中低石墨烯含量浆料在应用领域添加量大、溶剂用量多的问题,符合环保要求,除应用于涂料领域外,还可以应用于塑料、橡胶等对溶剂敏感领域。

[0080] 3、本发明的高比表面积石墨烯聚集体为半固体状态,体系粘度高,石墨烯不会沉降或团聚,溶剂挥发速率慢,常温下基本不挥发,稳定性高,便于储存。

[0081] 4、本发明的高比表面积石墨烯聚集体使用简单、易分散,简单搅拌即可分散均匀。

[0082] 5、在石墨烯导静电涂料中,高比表面积石墨烯聚集体分散良好,未发生团聚,石墨烯导静电涂料表面电阻低,导电性强,导电性能不低于使用普通低石墨烯含量浆料的石墨烯导静电涂料。

## 附图说明

[0083] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0084] 图1是30wt%石墨烯含量的高比表面积石墨烯聚集体的实物图;

[0085] 图2是20wt%石墨烯含量的高比表面积石墨烯聚集体的实物图;

- [0086] 图3是10wt%石墨烯含量的高比表面积石墨烯聚集体的实物图；
- [0087] 图4是高比表面积石墨烯聚集体的SEM照片；
- [0088] 图5是高比表面积石墨烯聚集体在导静电涂料中分散后SEM照片；
- [0089] 图6是35.7wt%石墨烯含量的高比表面积石墨烯聚集体在导静电涂料中分散后的SEM照片；
- [0090] 图7是石墨烯粉体在导静电涂料中分散后SEM照片。

### 具体实施方式

[0091] 在下文中,仅简单地描述了某些示例性实施例。正如本领域技术人员可认识到的那样,在不脱离本发明的精神或范围的情况下,可通过各种不同方式修改所描述的实施例。因此,附图和描述被认为本质上是示例性的而非限制性的。

[0092] 以下结合附图对本发明的优选实施例进行说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0093] 作为本发明的第一种实施方式,提供了一种高比表面积石墨烯聚集体,聚集体包括石墨烯、分散剂、稳定剂和低挥发速率溶剂。其中,石墨烯的含量为10wt%-30wt%,例如:10wt%、11wt%、12wt%、15wt%、18wt%、20wt%、22wt%、25wt%、28wt%、29wt%、30wt%,等。分散剂的含量为10wt%-30wt%,例如:10wt%、11wt%、12wt%、15wt%、18wt%、20wt%、22wt%、25wt%、28wt%、29wt%、30wt%,等。稳定剂的含量为0.1wt%-10wt%,例如:0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.5wt%、0.8wt%、1.0wt%、2wt%、3wt%、5wt%、8wt%、9wt%、9.2wt%、9.5wt%、9.8wt%、9.9wt%,等。低挥发速率溶剂的含量为30wt%-80wt%,例如:30wt%、31wt%、32wt%、34wt%、36wt%、38wt%、40wt%、42wt%、45wt%、48wt%、50wt%、52wt%、55wt%、58wt%、60wt%、62wt%、65wt%、68wt%、70wt%、72wt%、75wt%、78wt%、79wt%、80wt%,等。石墨烯的比表面积大于400m<sup>2</sup>/g,是通过化学法或物理法制备而成的石墨烯粉体,优选氧化还原法。分散剂包括脂肪酰胺、酸性基团共聚物、丙烯酸酯类或丙烯酸酯类嵌段共聚物中的一种或两种以上的组合。稳定剂包括改性聚脲的N-甲基吡咯烷酮溶液、改性氢化蓖麻油、膨润土、钛酸酯偶联剂、聚酰胺蜡或聚乙烯蜡中的一种或两种以上的组合,优选聚酰胺蜡和聚乙烯蜡的组合。低挥发速率溶剂的挥发速率不大于醋酸丁酯挥发速率的20%,包括丙二醇丁醚、一缩乙二醇丁醚、一缩丙二醇丁醚、一缩乙二醇醚醋酸酯、一缩乙二醇丁醚醋酸酯、醇酯十二、DBE、二乙二醇丁醚、邻苯二甲酸丁酯中的一种或两种以上的混合溶剂,优选二乙二醇丁醚。

[0094] 高比表面积石墨烯聚集体中石墨烯的含量非常高,溶剂的含量低,占用空间小,聚集体呈半固体状态,粘度较高,石墨烯分散均匀,不容易产生沉降和团聚,聚集体中的溶剂为低挥发速率溶剂,不容易挥发,稳定性高,便于储存和使用,将聚集体应用于涂料、塑料、橡胶等领域时易分散,简单搅拌即可分散均匀。如图4所示,高比表面积石墨烯聚集体中石墨烯分散均匀,没有产生团聚。聚集体的石墨烯含量为10wt%-30wt%,石墨烯含量越低,溶剂的含量越多。如图3所示,10wt%高比表面积石墨烯聚集体的状态接近于“面团”样;石墨烯含量越高,溶剂的含量越低。如图2所示,20wt%高比表面积石墨烯聚集体的状态为“半面团半干粉”样;随着石墨烯含量的升高,如图1所示,石墨烯表面将溶剂吸附得更多,30wt%高比表面积石墨烯聚集体的状态接近于“干粉”样。选择石墨烯的含量在10wt%-30wt%是

因为当聚集体中石墨烯的含量超过30wt%，聚集体中的石墨烯发生团聚，无法再重新分散，在后续的涂料、塑料、橡胶等领域的应用方面会使性能变差。如图5所示，本发明的聚集体在导静电涂料中分散后石墨烯分散均匀，没有团聚。而如图6所示，35.7wt%含量的石墨烯超过了30wt%的含量，在导静电涂料中分散后出现大量团聚；如图7所示，石墨烯粉体分散到溶剂后，直接加入到导静电涂料中，在导静电涂料中也会出现大量石墨烯团聚。

[0095] 高比表面积石墨烯聚集体的制备方法是先将石墨烯分散于高挥发速率溶剂中，再将分散有石墨烯的高挥发速率溶剂与低挥发速率溶剂混合，再通过蒸馏分离出高挥发速率溶剂，即可得到高比表面积石墨烯聚集体。具体步骤如下：

[0096] 步骤1)：将石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂混合，分散、研磨，得到第一溶液；

[0097] 步骤2)：将第一溶液与低挥发速率溶剂混合，分散，得到第二溶液；

[0098] 步骤3)：蒸馏第二溶液，得到高比表面积石墨烯聚集体。

[0099] 将石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂混合，通过分散、研磨，将石墨烯均匀分散在高挥发速率溶剂中；再加入低挥发速率溶剂，通过分散，使高挥发速率溶剂和低挥发速率溶剂形成混合溶液，令石墨烯均匀分散在混合溶液中；再通过蒸馏的方式去除高挥发速率溶剂，使得石墨烯分散在低挥发速率溶剂中，形成高比表面积石墨烯聚集体。低挥发速率溶剂的量比高挥发速率溶剂少，使石墨烯在聚集体中的含量升高。

[0100] 步骤1)中，石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的质量比为(0.1-5)：(0.1-5)：(0.001-1.7)：(50-100)，例如：0.1:0.1:0.001:50、1:1:0.01:80、1:1:0.01:97.99、2:2:0.1:95.9、3:3:1:100、5:5:1.7:100，等。作为优选的实施方式，石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的质量比为(1-3)：(1-3)：(0.01-1)：(80-100)，例如1:1:0.01:80、1:1:0.01:97.99、2:2:0.1:95.9、3:3:1:100，等。作为最佳的实施方式，石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的质量比为2:2:0.1:95.9。石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液的粘度为研磨所采用的研磨设备加工上限粘度的90%。石墨烯、分散剂、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液的粘度为500-5000mpa·s，例如：500mpa·s、510mpa·s、520mpa·s、530mpa·s、540mpa·s、550mpa·s、600mpa·s、700mpa·s、800mpa·s、900mpa·s、1000mpa·s、1200mpa·s、1400mpa·s、1500mpa·s、1800mpa·s、2000mpa·s、2200mpa·s、2500mpa·s、2800mpa·s、3000mpa·s、3200mpa·s、3500mpa·s、3800mpa·s、4000mpa·s、4200mpa·s、4500mpa·s、4800mpa·s、4900mpa·s、4950mpa·s、4960mpa·s、4970mpa·s、4980mpa·s、4990mpa·s、5000mpa·s，等。现有技术中无法制备出含量高的石墨烯浆料是因为石墨烯含量的增高会使浆料的粘度增大，粘度过大会使研磨设备无法研磨。石墨烯在高挥发速率溶剂中的含量不高，但是通过添加少量的低挥发速率溶剂再蒸发高挥发速率溶剂，使同样量的石墨烯在低挥发速率溶剂中的含量比在高挥发速率溶剂中的含量高，从而得到了高含量的石墨烯聚集体。石墨烯的比表面积大于400m<sup>2</sup>/g，是通过化学法或物理法制备而成的石墨烯粉体，优选氧化还原法。分散剂包括脂肪酰胺、酸性基团共聚物、丙烯酸酯类或丙烯酸酯类嵌段共聚物中的一种或两种以上的组合。稳定剂包括改性聚脲的N-甲基吡咯烷酮溶液、改性氢化蓖麻油、膨润土、钛酸酯偶联剂、聚酰胺蜡或聚乙烯蜡中的一种或两种以上的组合，优选聚酰胺蜡和聚乙烯蜡的组合。高挥发速率溶剂的挥发速率不小于醋酸丁酯的挥发速率，包括：醋酸丁酯、甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、醋酸乙酯、丙酮、丁酮、二氯甲

烷、环己烷、四氯化碳或四氢呋喃中的一种或两种以上的混合溶剂,优选乙醇。分散采用分散机进行搅拌,搅拌的时间为10-30min,例如:10min、12min、14min、15min、18min、20min、22min、24min、25min、26min、28min、29min、30min,等。搅拌的时间优选20min。分散机的转速为400-1000rpm,例如:400rpm、410rpm、420rpm、430rpm、440rpm、450rpm、500rpm、550rpm、600rpm、650rpm、700rpm、750rpm、800rpm、850rpm、900rpm、950rpm、960rpm、970rpm、980rpm、990rpm、1000rpm,等。分散机的转速优选800rpm。研磨采用卧式砂磨机、立式砂磨机、篮式砂磨机、三辊研磨机或均质机等研磨设备,优选卧式砂磨机。将石墨烯、分散机、稳定剂和高挥发速率溶剂的混合溶液研磨至粒径小于10 $\mu$ m,得到第一溶液。

[0101] 步骤2)中,第一溶液与低挥发速率溶剂的质量比为100:(1-100),例如:100:1、100:2、100:3、100:4、100:5、100:6、100:8、100:10、100:12、100:15、100:18、100:20、100:25、100:30、100:40、100:50、100:60、100:70、100:80、100:90、100:95、100:96、100:97、100:98、100:99、100:100,等。作为优选的实施方式,第一溶液与低挥发速率溶剂的质量比为100:(1-30),例如:100:1、100:2、100:3、100:4、100:5、100:6、100:8、100:10、100:12、100:15、100:18、100:20、100:22、100:25、100:26、100:27、100:28、100:29、100:30,等。作为最佳的实施方式,第一溶液与低挥发速率溶剂的质量比为100:6。高比表面积 of 的石墨烯聚集体中石墨烯含量为10wt%-30wt%,低挥发速率溶剂的添加量主要是根据石墨烯在聚集体中的含量而定。石墨烯在第一溶液中的含量为2%时,分散效果最佳,此时选择第一溶液与低挥发速率溶剂的质量比为100:6时,最终制备的高比表面积 of 的石墨烯聚集体中石墨烯含量为20wt%。石墨烯含量为20wt%的高比表面积 of 的石墨烯聚集体应用到下游产品时效果最佳,以涂料领域为例,将石墨烯含量为20wt%的高比表面积 of 的石墨烯聚集体添加到导静电涂料中时,涂料的表面电阻大大降低。低挥发速率溶剂的挥发速率不大于醋酸丁酯挥发速率的20%,包括丙二醇丁醚、一缩乙二醇丁醚、一缩丙二醇丁醚、一缩乙二醇乙醚醋酸酯、一缩乙二醇丁醚醋酸酯、醇酯十二、DBE、二乙二醇丁醚、邻苯二甲酸丁酯中的一种或两种以上的混合溶剂,优选二乙二醇丁醚。分散采用分散机进行搅拌,搅拌的时间为10-30min,例如:10min、12min、14min、15min、18min、20min、22min、24min、25min、26min、28min、29min、30min,等。搅拌的时间优选20min。分散机的转速为400-1000rpm,例如:400rpm、410rpm、420rpm、430rpm、440rpm、450rpm、500rpm、550rpm、600rpm、650rpm、700rpm、750rpm、800rpm、850rpm、900rpm、950rpm、960rpm、970rpm、980rpm、990rpm、1000rpm,等。分散机的转速优选800rpm。分散时,搅拌完成后进行研磨,研磨的时间为1-6h,例如:1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h,等。研磨能使石墨烯的分散效果更佳。

[0102] 步骤3)中,蒸馏的设备带有冷凝装置,冷凝温度为-5 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C,例如:-5 $^{\circ}$ C、-4 $^{\circ}$ C、-3 $^{\circ}$ C、-2 $^{\circ}$ C、-1 $^{\circ}$ C、0 $^{\circ}$ C、1 $^{\circ}$ C、2 $^{\circ}$ C、3 $^{\circ}$ C、4 $^{\circ}$ C、5 $^{\circ}$ C,等。冷凝温度优选0 $^{\circ}$ C。蒸馏的温度为50-80 $^{\circ}$ C,例如:50 $^{\circ}$ C、51 $^{\circ}$ C、52 $^{\circ}$ C、55 $^{\circ}$ C、56 $^{\circ}$ C、57 $^{\circ}$ C、58 $^{\circ}$ C、59 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、62 $^{\circ}$ C、64 $^{\circ}$ C、65 $^{\circ}$ C、67 $^{\circ}$ C、68 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C、72 $^{\circ}$ C、74 $^{\circ}$ C、76 $^{\circ}$ C、78 $^{\circ}$ C、79 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C、80 $^{\circ}$ C,等。蒸馏温度优选55-65 $^{\circ}$ C,例如:55 $^{\circ}$ C、56 $^{\circ}$ C、57 $^{\circ}$ C、58 $^{\circ}$ C、59 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、61 $^{\circ}$ C、62 $^{\circ}$ C、63 $^{\circ}$ C、64 $^{\circ}$ C、65 $^{\circ}$ C,等。蒸馏的时间为1-10h,例如:1h、1.5h、2h、3h、4h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h、8h、9h、9.5h、10h,等。蒸馏的时间优选6h。高挥发速率溶剂与低挥发速率溶剂混合时,通过蒸馏的方式,可以除去高挥发速率溶剂,石墨烯在高挥发速率溶剂和低挥发速率溶剂的混合溶液中经过分散后已经均匀分散,当蒸馏高挥发速率溶剂时,随着溶剂变少,体系的粘度不断增大,高比表面积 of 的石墨烯会吸附低挥发速率

溶剂,使整个溶液由液体状态向半固体状态转变,甚至趋向于干粉状态。石墨烯比表面积越大,吸附低挥发速率溶剂的能力越强。而石墨烯的含量越高,低挥发速率溶剂的含量越低,制备出的高比表面积石墨烯聚集体越趋向于干粉状态。通过蒸馏冷凝的方式将高挥发速率溶剂回收,进行循环利用,满足工业上环保无污染、大规模生产的需求。高比表面积石墨烯聚集体的表面包覆这分散剂与低挥发速率溶剂,在下游应用中也容易分散。

[0103] 作为本发明的第二种实施方式,展示了一种石墨烯导静电涂料,包括:丙烯酸树脂溶液、流变助剂、本发明第一种实施方式的高比表面积石墨烯聚集体、有机硅硅脂、流平剂、醋酸丁酯和二甲苯。按质量份计,石墨烯导静电涂料总份数为199.4份,丙烯酸树脂溶液为120份、流变助剂为18份、高比表面积石墨烯聚集体为(2-6)份、有机硅硅脂为0.4份、流平剂为0.2份、醋酸丁酯为30份和二甲苯为(24.8-28.8)份;其中,丙烯酸树脂占丙烯酸树脂溶液的50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯或醋酸丁酯。流变助剂包括醋酸丁酸纤维素溶液和聚酰胺蜡,醋酸丁酸纤维素溶液和聚酰胺蜡的质量比为8:1。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%。醋酸丁酸纤维素溶液中的溶剂为醋酸丁酯。相比以往的使用低含量的石墨烯浆料,石墨烯导静电涂料采用高比表面积石墨烯聚集体,使石墨烯材料的添加大幅度降低;而高比表面积石墨烯聚集体为半固体状态,石墨烯分散良好,只需要将高比表面积石墨烯聚集体与其他材料混合搅拌,即可得到石墨烯分散良好的石墨烯导静电涂料,由于石墨烯分散均匀,石墨烯导静电涂料的电阻低,导电性能优异。

[0104] 石墨烯导静电涂料的制备方法包括将丙烯酸树脂溶液、流变助剂、本发明第一种实施方式的高比表面积石墨烯聚集体、有机硅硅脂、流平剂、醋酸丁酯和二甲苯混合,分散搅拌,得到石墨烯导静电涂料。分散搅拌的时间为0.5-1.5h,例如:0.5h、0.6h、0.7h、0.8h、0.9h、1h、1.1h、1.2h、1.3h、1.4h、1.5h、1.5h,等。作为优选的实施方式,分散搅拌的时间为1h。采用的分散机的转速为1000-2000rpm,例如:1000rpm、1100rpm、1200rpm、1300rpm、1400rpm、1500rpm、1600rpm、1700rpm、1800rpm、1900rpm、2000rpm,等。作为优选的实施方式,采用的分散机的转速为1500rpm。

[0105] 下面结合实施例和对比例来对本发明的优越性进一步阐述:

[0106] 实施例1A:

[0107] 本实施例示出了一种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺。

[0108] 步骤1):提供如下原料:

[0109] 石墨烯(比表面积为 $463\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0110] 丙烯酸酯类嵌段共聚物 2kg

[0111] 膨润土 0.1kg

[0112] 无水乙醇 95.9kg

[0113] 步骤2):制备第一溶液:

[0114] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物、膨润土和无水乙醇混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0115] 步骤3):制备第二溶液:

[0116] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:2.6,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌

20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0117] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏。蒸馏温度设定在55-65℃,冷凝装置温度设定在0℃,回收无水乙醇,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积石墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为29.9%。

[0118] 实施例1B:

[0119] 本实施例示出了利用实施例1A的方法制得的高比表面积石墨烯聚集体配制石墨烯导静电涂料的方法。

[0120] 步骤1):将以下组分混合:

[0121] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0122] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0123] 聚酰胺蜡 2g

[0124] 高比表面积石墨烯聚集体 2g

[0125] 有机硅硅脂 0.4g

[0126] 流平剂 0.2g

[0127] 醋酸丁酯 30g

[0128] 二甲苯 28.8g

[0129] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0130] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0131] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^7 \Omega$ 。

[0132] 实施例2A:

[0133] 本实施例示出了一种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺。

[0134] 步骤1):提供如下原料:

[0135] 石墨烯(比表面积为 $490\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0136] 丙烯酸酯类嵌段共聚物 2kg

[0137] 膨润土 0.1kg

[0138] 无水乙醇 95.9kg

[0139] 步骤2):制备第一溶液:

[0140] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物、膨润土和无水乙醇混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0141] 步骤3):制备第二溶液:

[0142] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:3,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0143] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在55-65℃,冷凝装置温度设定在0℃,回收无水乙醇,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积石

墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为28.2%。

[0144] 实施例2B:

[0145] 本实施例示出了利用实施例2A的方法制得的高比表面积墨烯聚集体配制墨烯导静电涂料的方法。

[0146] 步骤1):将以下组分混合:

[0147] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0148] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0149] 聚酰胺蜡 2g

[0150] 高比表面积墨烯聚集体 2.1g

[0151] 有机硅硅脂 0.4g

[0152] 流平剂 0.2g

[0153] 醋酸丁酯 30g

[0154] 二甲苯 28.7g

[0155] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0156] 步骤2):将步骤1)得到的将混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0157] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^7 \Omega$ 。

[0158] 实施例3A:

[0159] 本实施例示出了一种高比表面积墨烯聚集体的制备工艺。

[0160] 步骤1):提供如下原料:

[0161] 墨烯(比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0162] 脂肪酰胺 2kg

[0163] 膨润土 0.1kg

[0164] 无水乙醇 95.9kg

[0165] 步骤2):制备第一溶液:

[0166] 将墨烯、脂肪酰胺、膨润土和无水乙醇混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0167] 步骤3):制备第二溶液:

[0168] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:4,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0169] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在 $55-65^\circ\text{C}$ ,冷凝装置温度设定在 $0^\circ\text{C}$ ,回收无水乙醇,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积墨烯聚集体,聚集体中墨烯的含量为24.7%。

[0170] 实施例3B:

[0171] 本实施例示出了利用实施例3A的方法制得的高比表面积墨烯聚集体配制墨

烯导静电涂料的方法。

[0172] 步骤1):将以下组分混合:

[0173] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0174] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0175] 聚酰胺蜡 2g

[0176] 高比表面积石墨烯聚集体 2.4g

[0177] 有机硅硅脂 0.4g

[0178] 流平剂 0.2g

[0179] 醋酸丁酯 30g

[0180] 二甲苯 28.4g

[0181] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0182] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0183] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^7 \Omega$ 。

[0184] 实施例4A:

[0185] 本实施例示出了一种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺。

[0186] 步骤1):提供如下原料:

[0187] 石墨烯(比表面积为 $605\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0188] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液 5kg

[0189] 膨润土 0.1kg

[0190] 无水乙醇 92.9kg

[0191] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液中包含丙烯酸酯类嵌段共聚物和醋酸丁酯,其中丙烯酸酯类嵌段共聚物占分散剂溶液的40wt%。

[0192] 步骤2):制备第一溶液:

[0193] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液、膨润土和无水乙醇混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0194] 步骤3):制备第二溶液:

[0195] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:4.5,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0196] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在 $55\text{--}65^\circ\text{C}$ ,冷凝装置温度设定在 $0^\circ\text{C}$ ,回收无水乙醇和醋酸丁酯,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积石墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为23.3%。分散剂溶液中40wt%的分散剂之外为溶剂醋酸丁酯,溶剂在蒸馏时会一起蒸馏出去。

[0197] 实施例4B:

[0198] 本实施例示出了利用实施例4A的方法制得的高比表面积石墨烯聚集体配制石墨



烯导静电涂料的方法。

[0199] 步骤1):将以下组分混合:

[0200] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0201] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0202] 聚酰胺蜡 2g

[0203] 高比表面积石墨烯聚集体 2.6g

[0204] 有机硅硅脂 0.4g

[0205] 流平剂 0.2g

[0206] 醋酸丁酯 30g

[0207] 二甲苯 28.2g

[0208] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0209] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0210] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^6 \Omega$ 。

[0211] 实施例5A:

[0212] 本实施例示出了一种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺。

[0213] 步骤1):提供如下原料:

[0214] 石墨烯(比表面积为 $645\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0215] 丙烯酸酯类嵌段共聚物 2kg

[0216] 膨润土 0.1kg

[0217] 无水乙醇 95.9kg

[0218] 步骤2):制备第一溶液:

[0219] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物、膨润土和无水乙醇混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0220] 步骤3):制备第二溶液:

[0221] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:5,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0222] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在 $55\text{--}65^\circ\text{C}$ ,冷凝装置温度设定在 $0^\circ\text{C}$ ,回收无水乙醇,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积石墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为22.0%。

[0223] 实施例5B:

[0224] 本实施例示出了利用实施例5A的方法制得的高比表面积石墨烯聚集体配制石墨烯导静电涂料的方法。

[0225] 步骤1):将以下组分混合:

[0226] 丙烯酸树脂溶液 120g

- [0227] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g
- [0228] 聚酰胺蜡 2g
- [0229] 高比表面积石墨烯聚集体 2.7g
- [0230] 有机硅硅脂 0.4g
- [0231] 流平剂 0.2g
- [0232] 醋酸丁酯 30g
- [0233] 二甲苯 28.1g
- [0234] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。
- [0235] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。
- [0236] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^6 \Omega$ 。
- [0237] 实施例6A:
- [0238] 本实施例示出了一种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺。
- [0239] 步骤1):提供如下原料:
- [0240] 石墨烯(比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg
- [0241] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液 5kg
- [0242] 膨润土 0.1kg
- [0243] 醋酸丁酯 92.9kg
- [0244] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液中包含丙烯酸酯类嵌段共聚物和醋酸丁酯,其中丙烯酸酯类嵌段共聚物占分散剂溶液的40wt%。
- [0245] 步骤2):制备第一溶液:
- [0246] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液、膨润土和醋酸丁酯混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。
- [0247] 步骤3):制备第二溶液:
- [0248] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:6,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。
- [0249] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在 $55\text{--}65^\circ\text{C}$ ,冷凝装置温度设定在 $0^\circ\text{C}$ ,回收醋酸丁酯,蒸馏5.5h。结束蒸馏后得到高比表面积石墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为19.8%。分散剂溶液中40wt%的分散剂之外为溶剂醋酸丁酯,溶剂在蒸馏时会一起蒸馏出去。
- [0250] 实施例6B:
- [0251] 本实施例示出了利用实施例6A的方法制得的高比表面积石墨烯聚集体配制石墨烯导静电涂料的方法。
- [0252] 步骤1):将以下组分混合:
- [0253] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0254] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0255] 聚酰胺蜡 2g

[0256] 高比表面积石墨烯聚集体 3.0g

[0257] 有机硅硅脂 0.4g

[0258] 流平剂 0.2g

[0259] 醋酸丁酯 30g

[0260] 二甲苯 27.8g

[0261] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0262] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0263] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^7 \Omega$ 。

[0264] 实施例7A:

[0265] 本实施例示出了种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺。

[0266] 步骤1):提供如下原料:

[0267] 石墨烯(比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0268] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液 5kg

[0269] 膨润土 0.1kg

[0270] 二甲苯 92.9kg

[0271] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液中包含丙烯酸酯类嵌段共聚物和醋酸丁酯,其中丙烯酸酯类嵌段共聚物占分散剂溶液的40wt%。

[0272] 步骤2):制备第一溶液:

[0273] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液、膨润土和二甲苯混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0274] 步骤3):制备第二溶液:

[0275] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:10,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0276] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在 $55-65^\circ\text{C}$ ,冷凝装置温度设定在 $0^\circ\text{C}$ ,回收二甲苯和醋酸丁酯,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积石墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为14.2%。分散剂溶液中40wt%的分散剂之外为溶剂醋酸丁酯,溶剂在蒸馏时会一起蒸馏出去。

[0277] 实施例7B:

[0278] 本实施例示出了利用实施例7A的方法制得的高比表面积石墨烯聚集体配制石墨烯导静电涂料的方法。

[0279] 步骤1):将以下组分混合:

[0280] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0281] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0282] 聚酰胺蜡 2g

[0283] 高比表面积石墨烯聚集体 4.2g

[0284] 有机硅硅脂 0.4g

[0285] 流平剂 0.2g

[0286] 醋酸丁酯 30g

[0287] 二甲苯 26.6g

[0288] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0289] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0290] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^7 \Omega$ 。

[0291] 实施例8A:

[0292] 本实施例示出了一种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺

[0293] 步骤1):提供如下原料:

[0294] 石墨烯(比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0295] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液 5kg

[0296] 膨润土 0.1kg

[0297] 醋酸乙酯 92.9kg

[0298] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液中包含丙烯酸酯类嵌段共聚物和醋酸丁酯,其中丙烯酸酯类嵌段共聚物占分散剂溶液的40wt%。

[0299] 步骤2):制备第一溶液:

[0300] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液、膨润土和醋酸乙酯混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0301] 步骤3):制备第二溶液:

[0302] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:15,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0303] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在 $55\text{--}65^\circ\text{C}$ ,冷凝装置温度设定在 $0^\circ\text{C}$ ,回收醋酸乙酯和醋酸丁酯,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积石墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为10.5%。分散剂溶液中40wt%的分散剂之外为溶剂醋酸丁酯,溶剂在蒸馏时会一起蒸馏出去。

[0304] 实施例8B:

[0305] 本实施例示出了利用实施例8A的方法制得的高比表面积石墨烯聚集体配制石墨烯导静电涂料的方法。

[0306] 步骤1):将以下组分混合:

[0307] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0308] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0309] 聚酰胺蜡 2g

[0310] 高比表面积石墨烯聚集体 5.7g

[0311] 有机硅硅脂 0.4g

[0312] 流平剂 0.2g

[0313] 醋酸丁酯 30g

[0314] 二甲苯 25.1g

[0315] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0316] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0317] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^7 \Omega$ 。

[0318] 对比例9A:

[0319] 本对比例示出了一种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺。

[0320] 步骤1):提供如下原料:

[0321] 石墨烯(比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0322] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液 5kg

[0323] 膨润土 0.1kg

[0324] 无水乙醇 92.9kg

[0325] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液中包含丙烯酸酯类嵌段共聚物和醋酸丁酯,其中丙烯酸酯类嵌段共聚物占分散剂溶液的40wt%。

[0326] 步骤2):制备第一溶液:

[0327] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液、膨润土和无水乙醇混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0328] 步骤3):制备第二溶液:

[0329] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:2,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0330] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在 $55\text{--}65^\circ\text{C}$ ,冷凝装置温度设定在 $0^\circ\text{C}$ ,回收无水乙醇和醋酸丁酯,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积石墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为32.8%。分散剂溶液中40wt%的分散剂之外为溶剂醋酸丁酯,溶剂在蒸馏时会一起蒸馏出去。

[0331] 对比例9B:

[0332] 本对比例示出了利用对比例9A的方法制得的高比表面积石墨烯聚集体配制石墨烯导静电涂料的方法。

[0333] 步骤1):将以下组分混合:

[0334] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0335] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0336] 聚酰胺蜡 2g

[0337] 高比表面积石墨烯聚集体 1.8g

[0338] 有机硅硅脂 0.4g

[0339] 流平剂 0.2g

[0340] 醋酸丁酯 30g

[0341] 二甲苯 29.0g

[0342] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0343] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0344] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值为 $10^{11}\Omega$ 。

[0345] 对比例10A:

[0346] 本对比例示出了一种高比表面积石墨烯聚集体的制备工艺。

[0347] 步骤1):提供如下原料:

[0348] 石墨烯(比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0349] 丙烯酸酯类嵌段共聚物 2kg

[0350] 膨润土 0.1kg

[0351] 无水乙醇 95.9kg

[0352] 步骤2):制备第一溶液:

[0353] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物、膨润土和无水乙醇混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到第一溶液。

[0354] 步骤3):制备第二溶液:

[0355] 选取二乙二醇丁醚作为低挥发速率溶剂与第一溶液混合,第一溶液与二乙二醇丁醚的质量比为100:1.5,再将二乙二醇丁醚与第一溶液的混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm,得到第二溶液。

[0356] 步骤4):使用带有冷凝装置的蒸馏设备,对第二溶液进行蒸馏,蒸馏温度设定在 $55\text{--}65^\circ\text{C}$ ,冷凝装置温度设定在 $0^\circ\text{C}$ ,回收无水乙醇,蒸馏6h。结束蒸馏后得到高比表面积石墨烯聚集体,聚集体中石墨烯的含量为35.7%。

[0357] 对比例10B:

[0358] 本对比例示出了利用对比例10A的方法制得的高比表面积石墨烯聚集体配制石墨烯导静电涂料的方法。

[0359] 步骤1):将以下组分混合:

[0360] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0361] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0362] 聚酰胺蜡 2g

[0363] 高比表面积石墨烯聚集体 1.7g

[0364] 有机硅硅脂 0.4g

[0365] 流平剂 0.2g

[0366] 醋酸丁酯 30g

[0367] 二甲苯 29.1g

[0368] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0369] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0370] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值大于 $10^{12}\Omega$ 。

[0371] 对比例11A:

[0372] 本对比例示出了一种普通石墨烯浆料的制备工艺:

[0373] 步骤1):提供如下原料:

[0374] 石墨烯(比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0375] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液 5kg

[0376] 膨润土 0.1kg

[0377] 无水乙醇 92.9kg

[0378] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液中包含丙烯酸酯类嵌段共聚物和醋酸丁酯,其中丙烯酸酯类嵌段共聚物占分散剂溶液的40wt%。

[0379] 步骤2):制备石墨烯浆料:

[0380] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液、膨润土和无水乙醇混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再使用卧式砂磨机进行研磨,研磨至粒径小于 $10\mu\text{m}$ ,得到普通石墨烯浆料,石墨烯浆料中石墨烯的含量为2%。

[0381] 对比例11B:

[0382] 本对比例示出了利用对比例11A的方法制得的石墨烯浆料配制石墨烯导静电涂料的方法。

[0383] 步骤1):将以下组分混合:

[0384] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0385] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0386] 聚酰胺蜡 2g

[0387] 石墨烯浆料 30g

[0388] 有机硅硅脂 0.4g

[0389] 流平剂 0.2g

[0390] 醋酸丁酯 30g

[0391] 二甲苯 0.8g

[0392] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0393] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0394] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值大于 $10^7 \Omega$ 。

[0395] 对比例12A:

[0396] 本对比例示出了一种石墨烯粉体分散浆料的制备工艺。

[0397] 步骤1):提供如下原料:

[0398] 石墨烯(比表面积为 $550\text{m}^2/\text{g}$ ) 2kg

[0399] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液 5kg

[0400] 膨润土 0.1kg

[0401] 二甲苯 92.9kg

[0402] 丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液中包含丙烯酸酯类嵌段共聚物和醋酸丁酯,其中丙烯酸酯类嵌段共聚物占分散剂溶液的40wt%。

[0403] 步骤2):制备石墨烯粉体分散浆料:

[0404] 将石墨烯、丙烯酸酯类嵌段共聚物分散剂溶液、膨润土和二甲苯混合,将混合溶液置于分散机中搅拌20min,分散机转速为800rpm;再静置浸泡2h,得到石墨烯粉体分散浆料,石墨烯粉体分散浆料中石墨烯的含量为2%。

[0405] 对比例12B:

[0406] 本对比例示出了利用对比例12A的方法制得的石墨烯粉体分散浆料配制石墨烯导静电涂料的方法。

[0407] 步骤1):将以下组分混合:

[0408] 丙烯酸树脂溶液 120g

[0409] 醋酸丁酸纤维素溶液 16g

[0410] 聚酰胺蜡 2g

[0411] 石墨烯粉体分散浆料 30g

[0412] 有机硅硅脂 0.4g

[0413] 流平剂 0.2g

[0414] 醋酸丁酯 30g

[0415] 二甲苯 0.8g

[0416] 其中,丙烯酸树脂溶液中丙烯酸树脂占50wt%,丙烯酸树脂溶液中的溶剂为二甲苯。醋酸丁酸纤维素占醋酸丁酸纤维素溶液的20wt%,溶剂为醋酸丁酯。

[0417] 步骤2):将步骤1)得到的混合溶液置于分散机中搅拌1h,分散机转速为1500rpm,得到导静电涂料。

[0418] 使用空气喷涂的方式涂装与塑料基板表面,使用高阻计测试导静电涂料的面电阻,表面电阻的阻值大于 $10^{12} \Omega$ 。

[0419] 通过以下表格对实施例1B-8B和对比例9B-12B的测试结果进行比较:



[0420]

	石墨烯导静电涂料采用的石墨烯材料	石墨烯导静电涂料采用的石墨烯材料中石墨烯的含量	石墨烯导静电涂料的表面电阻( $\Omega$ )
实施例 1B	高比表面积石墨烯聚集体	29.9%	$10^7$
实施例 2B	高比表面积石墨烯聚集体	28.2%	$10^7$
实施例 3B	高比表面积石墨烯聚集体	24.7%	$10^7$
实施例 4B	高比表面积石墨烯聚集体	23.3%	$10^6$
实施例 5B	高比表面积石墨烯聚集体	22.0%	$10^6$
实施例 6B	高比表面积石墨烯聚集体	19.8%	$10^7$
实施例 7B	高比表面积石墨烯聚集体	14.2%	$10^7$
实施例 8B	高比表面积石墨烯聚集体	10.5%	$10^7$
对比例 9B	高比表面积石墨烯聚集体	32.8%	$10^{11}$
对比例 10B	高比表面积石墨烯聚集体	35.7%	$>10^{12}$
对比例 11B	石墨烯浆料	2%	$10^7$
对比例 12B	石墨烯粉体分散浆料	2%	$>10^{12}$

[0421] 由实施例1B-8B和对比例11B可以看出,采用本发明的方法制备石墨烯含量为10%-30%的高比表面积石墨烯聚集体和采用现有技术制备石墨烯含量为2%的石墨烯浆料配制的石墨烯导静电涂料的面电阻低,导电性能优异,石墨烯分散效果好。由图5也可以看出,本发明的高比表面积石墨烯聚集体在导静电涂料中分散均匀,无石墨烯团聚。

[0422] 由对比例9B和对比例10B可以看出,石墨烯含量大于30%的高比表面积石墨烯聚集体配制的石墨烯导静电涂料中,石墨烯分散不均匀,石墨烯导静电涂料面电阻大,导电性能较差。如图6所示,35.7wt%石墨烯含量的高比表面积石墨烯聚集体在导静电涂料中产生大量团聚,分散效果不佳。

[0423] 对比例11B采用现有技术制备的石墨烯含量为2%的石墨烯浆料需要更多的溶剂,使用同样量的石墨烯粉体制备石墨烯导静电涂料,高比表面积石墨烯聚集体的添加量仅为石墨烯浆料的十分之一即可使石墨烯导静电涂料达到相同的导电性能。

[0424] 由对比例12B可以看出,石墨烯粉体分散浆料只对浆料进行搅拌,未将浆料进行研磨,浆料中的石墨烯粒径较大,使石墨烯在石墨烯导静电涂料中分散不佳,面电阻超过了 $10^{12}\Omega$ ,导电性能较差,由图7也可以看出,石墨烯粉体分散浆料在导静电涂料中有大量石墨烯团聚。

[0425] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。



图1



图2

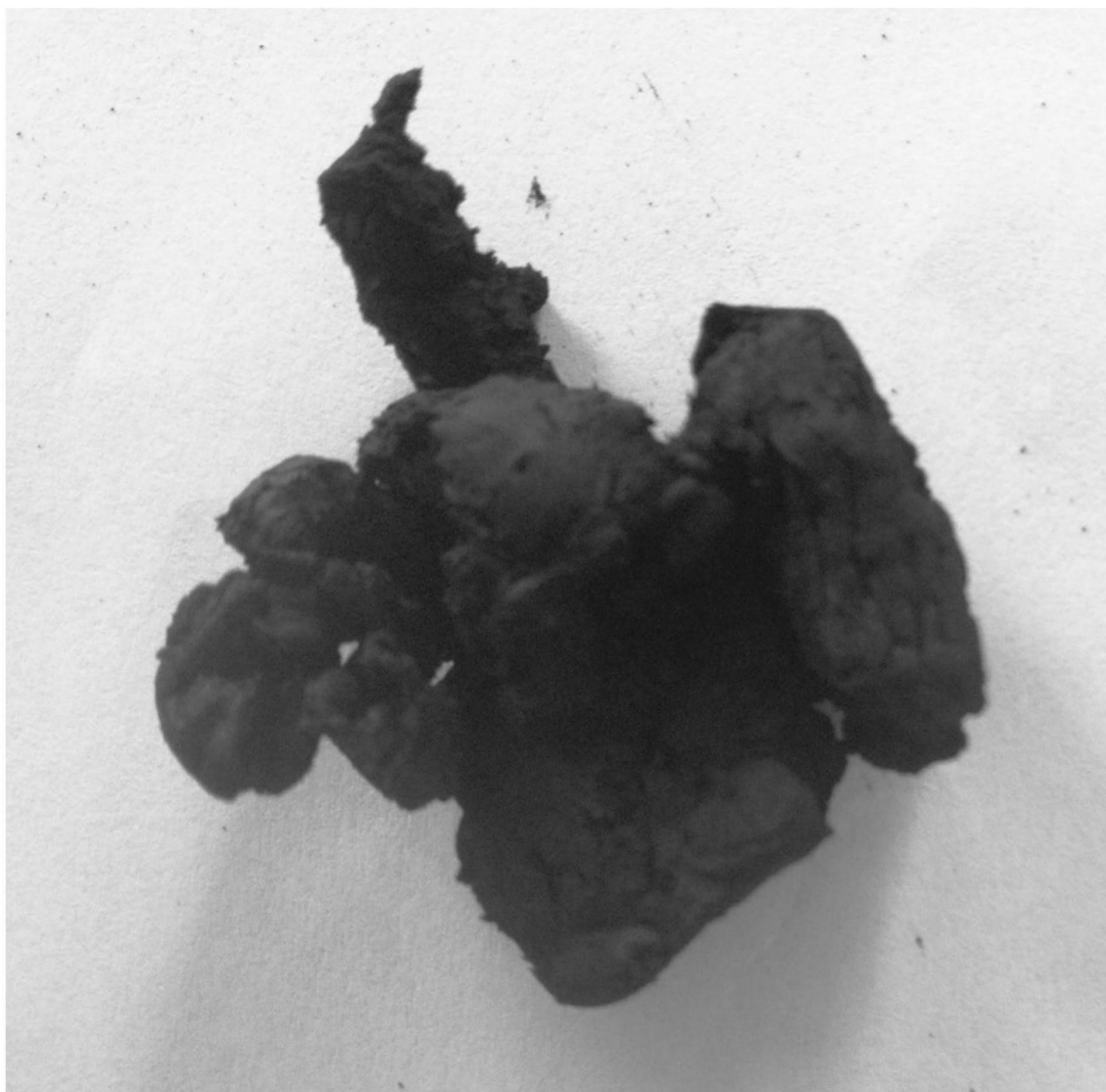


图3

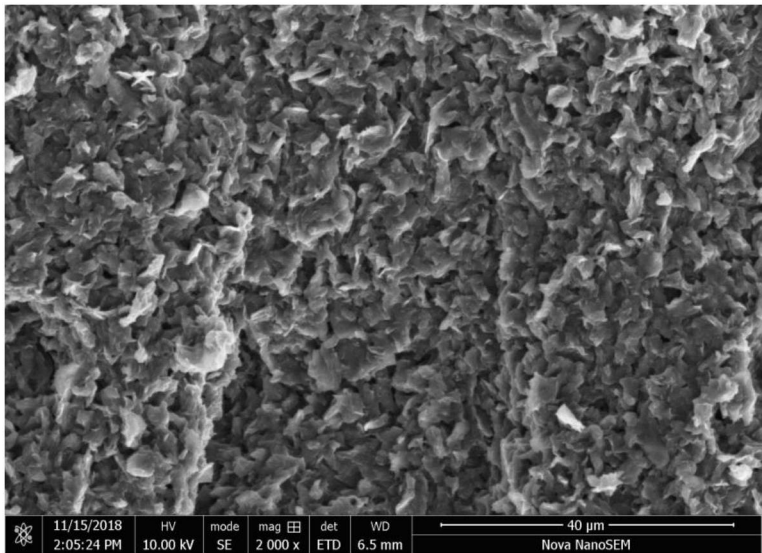


图4

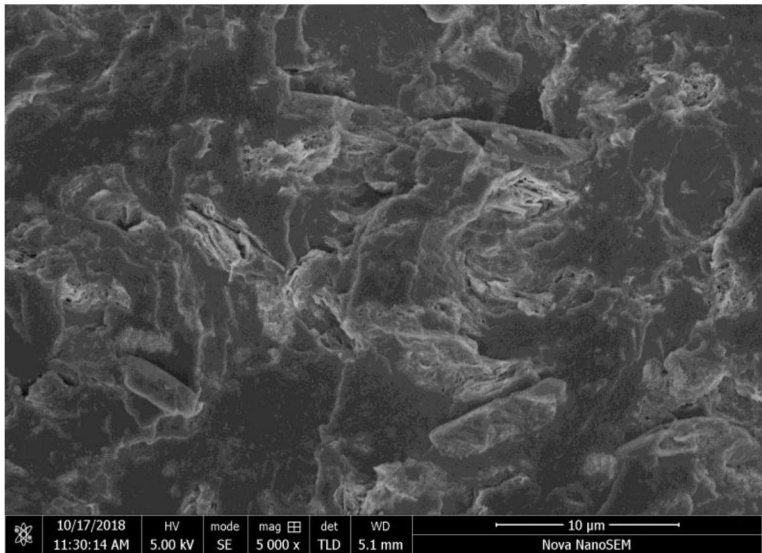


图5

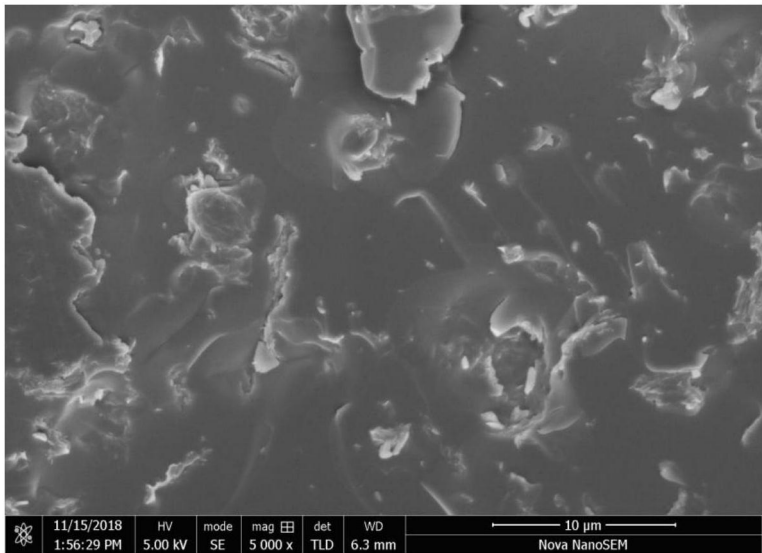


图6

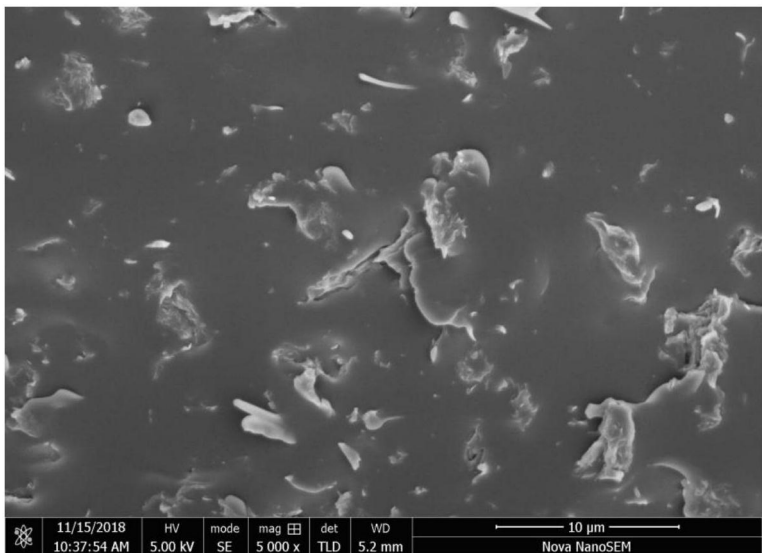


图7