



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114395915 A

(43) 申请公布日 2022.04.26

(21) 申请号 202210162915.7

(22) 申请日 2022.02.22

(71) 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

(72) 发明人 何大平 陈子柏

(74) 专利代理机构 深圳市弘为力创知识产权代
理事务所(普通合伙) 44751

代理人 康晓春

(51) Int. Cl.

D06M 11/74 (2006.01)

D06M 15/53 (2006.01)

C01B 32/184 (2017.01)

D06M 101/20 (2006.01)

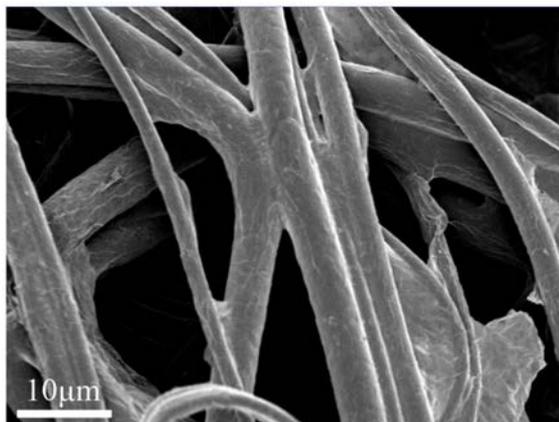
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维及其制备方法

(57) 摘要

本发明新材料制备技术领域,具体公开了一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维的制备方法,包括如下步骤:(1)制备GO水溶液;(2)将清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物置于溶胀剂和表面活性剂的混合溶液中处理一段时间,之后烘干,得到改性非织造聚丙烯织物(T-NPFs);(3)将T-NPFs置于上述GO水溶液中浸润,之后烘干得到聚丙烯/氧化石墨烯同轴包覆纤维(GO-NPFs);(4)将GO-NPFs置于还原剂中处理后清洗、烘干即得到所述聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维(rGO-NPFs)。通过本发明方法可以回收W-NPFs进行再利用,保持W-NPFs的疏松纤维网络特性,同时赋予NPFs一层由rGO同轴包覆的功能层,提供其较高的导电性。



1. 一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 先将氧化石墨烯(GO)在高压均质机中剥离处理,然后在超声发生器中分散于水中,得GO水溶液,备用;

(2) 将清洗后废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于溶胀剂和表面活性剂的混合溶液中处理一段时间,之后烘干,并重复上述步骤多次,得到改性非织造聚丙烯织物(T-NPFs);

(3) 将步骤(2)制得的T-NPFs置于步骤(1)所述GO水溶液中浸润,之后烘干并重复浸润、烘干步骤多次,得到聚,丙炔/氧化石墨烯同轴包覆纤维(GO-NPFs);

(4) 将步骤(3)制得的GO-NPFs置于还原剂中处理后清洗、烘干即得到所述聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维(rGO-NPFs)。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中氧化石墨烯(GO)由石墨通过改进Hummers法氧化制得,所述石墨为鳞片石墨、天然石墨或膨胀石墨,石墨片径为50nm到3 μ m;所述高压均质机的压力为120托,分散时间为30min。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中GO水溶液的浓度为0.1mg/ml至10mg/ml。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)是将回收的W-NPFs置于75%的乙醇水溶液中进行消毒、清洗和烘干后得到。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述溶胀剂为体积比1:1的乙酸乙酯和水的混合液,所述处理的时间为36h。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述表面活性剂为曲拉通,所述表面活性剂的用量为溶胀剂溶液的0.5wt%。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述重复浸润、烘干步骤的次数为1-16次。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述还原剂为二氧化硫脲溶液或硼氢化钠溶液,所述还原剂的质量浓度为0.5%。

9. 一种由权利要求1-8任一项所述制备方法制备得到的聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维。

一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新材料制备技术领域,具体涉及一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维及其制备方法。

背景技术

[0002] 非织造聚丙烯织物(NPF)作为个人防护设备(PPE)的空气过滤器,由于最近的全球CoVid-19大流行而引起了公众的关注,这导致了其大量生产以应对需求。然而,废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)的良好特性和PPE使用后的白色污染仍然引起了不可否认的困境和担忧。W-NPFs的一些特性在使用后仍然存在,其中柔软和极高的比表面积展示了开发可穿戴设备的惊人可能性,如柔性储能材料、纳米发电机、电磁干扰屏蔽、应变传感器和生物传感器。所有这些应用都需要良好的导电性,而这与聚丙烯(PP)的原始特性不一致。因此,石墨烯及其衍生物因其巨大的表面积体积比、导电性和化学活性的两选型而被引入PP复合材料体系中。特别是还原氧化石墨烯(rGO),由于其前体氧化石墨烯(GO)丰富的含氧官能团及其还原后自身可控的电导率,在合成中起着重要作用。

[0003] 许多先驱者通过了各自的方法来实现导电性,其中主要分为原位共聚、熔融共混和成型后涂层三大类。原位共聚确实提高了机械强度和结晶行为,但是需要低效率的rGO掺杂才能达到目标电导率的渗透阈值。熔融共混类似于原位共聚,它是基于PP作为热塑性材料在熔融状态下的流动性以及外部设备对熔体的剪切应力以分散填料,这依赖于分散剂的精细选择和混合设施的复杂设计。上述两种方法都需要rGO的三维导电网络,该网络完全分散在聚合物链之间或沿晶体颗粒接触表面局部聚集。成型后涂层是通过有意设计的外表面相互作用来实现的,更能保持PP的性能,而部分的相互作用会导致PP的劣化或在几个小时内消失。这种方法可以相反地分为三明治和同轴包覆结构。三明治结构使用NPFs作为模板在上下两侧涂覆rGO的薄膜,实现了超高的导电性,但遗憾地被迫放弃了作为织物的孔隙率。然而,同轴包覆结构意图将rGO涂覆到每根纤维的表面,从而保持原始结构,但由于rGO网络缺乏连续性而限制了导电性,这需要对应的解决方案。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术的不足,本发明的目的在于提出一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维及其制备方法,通过本发明方法可以回收W-NPFs进行再利用,保持W-NPFs的疏松纤维网络特性,同时赋予NPFs一层由rGO同轴包覆的功能层,提供其较高的导电性,同时可以调控其导电性和官能团数量,为可能的化学改性提供位点。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采取如下技术方案:

[0006] 一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 先将氧化石墨烯(GO)在高压均质机中剥离处理,然后在超声发生器中分散于水中,得GO水溶液,备用;

[0008] (2) 将清洗后废弃的非织造聚丙烯织物 (W-NPFs) 置于溶胀剂和表面活性剂的混合溶液中处理一段时间, 之后烘干, 并重复上述步骤多次, 得到改性非织造聚丙烯织物 (T-NPFs);

[0009] (3) 将步骤 (2) 制得的 T-NPFs 置于步骤 (1) 所述 GO 水溶液中浸润, 之后烘干并重复浸润、烘干步骤多次, 得到聚, 丙炔/氧化石墨烯同轴包覆纤维 (GO-NPFs);

[0010] (4) 将步骤 (3) 制得的 GO-NPFs 置于还原剂中处理后清洗、烘干即得到所述聚丙炔/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维 (rGO-NPFs)。

[0011] 优选的, 步骤 (1) 中氧化石墨烯 (GO) 由石墨通过改进 Hummers 法氧化制得, 所述石墨为鳞片石墨、天然石墨或膨胀石墨, 石墨片径为 50nm 到 3 μ m; 所述高压均质机的压力为 120 托, 分散时间为 30min。

[0012] 优选的, 步骤 (1) 中 GO 水溶液的浓度为 0.1mg/ml 至 10mg/ml。

[0013] 优选的, 步骤 (2) 中所述清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物 (W-NPFs) 是将回收的 W-NPFs 置于 75% 的乙醇水溶液中进行消毒、清洗和烘干后得到。

[0014] 优选的, 步骤 (2) 中所述溶胀剂为体积比 1:1 的乙酸乙酯和水的混合液, 所述处理的时间为 36h。

[0015] 优选的, 步骤 (2) 中所述表面活性剂为曲拉通, 所述表面活性剂的用量为溶胀剂溶液的 0.5wt%。

[0016] 优选的, 步骤 (4) 中所述重复浸润、烘干步骤的次数为 1-16 次。

[0017] 优选的, 步骤 (4) 中所述还原剂为二氧化硫脲溶液或硼氢化钠溶液, 所述还原剂的质量浓度为 0.5%。

[0018] 优选的, 所述改进 hummers 法氧化石墨烯的制备方法, 包括以下步骤:

[0019] (1) 称取 10g 石墨烯倒入烧杯中, 量取 200ml 浓硫酸倒入烧杯中, 放入磁子用磁力搅拌器搅拌 2h, 其间加入 30g 高锰酸钾, 1h 加完; (2) 将烧杯放入超声清洗机中超声 8h; (3) 将烧杯置于磁力搅拌器上, 边搅拌边缓慢加 450ml 去离子水搅拌 1h; (4) 加 1400ml 去离子水, 再加 150ml 过氧化氢, 取下烧杯静置; (5) 将上清液倒掉取底液, 用离心机离心至 pH 值为 6; (6) 倒入表面皿, 放入烘箱中烘干, 制得氧化石墨烯。

[0020] 另外, 本发明还要求保护由所述制备方法制备得到的聚丙炔/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维。

[0021] 与现有技术相比, 本发明具有如下优点和有益效果:

[0022] 1、本发明对已经成型的商业产品进行同轴包覆改性, 极大的降低了其成本与难度;

[0023] 2、本发明曲拉通 X-100 被涂覆到材料成型后, 故而不会对聚丙烯产生物理性质的影响;

[0024] 3、本发明小尺寸的石墨烯不似既有技术在材料整体表面成膜, 而是对熔喷布中每一根纤维进行了同轴包覆, 这极大的保留了熔喷布的微纳结构及其特性;

[0025] 4、本发明选用化学试剂均为安全无毒产品, 符合环保理念。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1制备的 rGO-NPFs 样品实物图;

- [0027] 图2为本发明实施例1制备的rGO-NPFs表面扫描电镜图；
[0028] 图3为本发明实施例1制备的rGO-NPFs包覆细部扫描电镜图；
[0029] 图4为本发明实施例1-5得到的样品的电导率。

具体实施方式

[0030] 以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

[0031] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0032] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述，但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0033] 实施例1

[0034] 一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维的制备方法，包括如下步骤：

[0035] (1) 先将等效片径小于 $1.13\mu\text{m}$ 的鳞片石墨经过10000目筛网筛选，然后将筛选的鳞片石墨经过改进的Hummers法处理得到氧化石墨烯(GO)，然后将氧化石墨烯(GO)在高压均质机120托压力下反复剥离处理，之后在超声发生器中分散于水中30min，得浓度为 1mg/ml 的GO水溶液，备用；

[0036] (2) 将回收的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于75%的乙醇水溶液中进行消毒、清洗和烘干后得到清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)，然后将清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于曲拉通X-100的乙酸乙酯-水的混合溶液中处理24h，之后置于 60°C 环境下烘干得到改性非织造聚丙烯织物(T-NPFs)；其中，乙酸乙酯-水的体积比为1:1，拉通X-100占乙酸乙酯-水的混合溶液的质量百分比为0.5%；

[0037] (3) 将步骤(2)制得的T-NPFs置于步骤(1)所述GO水溶液中微流动下浸润处理30min，之后取出烘干，并重复上述浸润、烘干步骤1次即得到聚丙烯/氧化石墨烯同轴包覆纤维(GO-NPFs)；

[0038] (4) 将步骤(3)制得的GO-NPFs置于温度为 60°C ，浓度为 0.5mol/L 的二氧化硫脲水溶液中还原30s，之后在流动水下揉洗并在 75°C 下烘干即得到所述聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维(rGO-NPFs)。

[0039] 实施例2

[0040] 一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维的制备方法，包括如下步骤：

[0041] (1) 先将等效片径小于 $1.13\mu\text{m}$ 的鳞片石墨经过10000目筛网筛选，然后将筛选的鳞片石墨经过改进的Hummers法处理得到氧化石墨烯(GO)，然后将氧化石墨烯(GO)在高压均质机120托压力下反复剥离处理，之后在超声发生器中分散于水中30min，得浓度为 1mg/ml 的GO水溶液，备用；

[0042] (2) 将回收的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于75%的乙醇水溶液中进行消毒、清洗和烘干后得到清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)，然后将清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于曲拉通X-100的乙酸乙酯-水的混合溶液中处理24h，之后置于 60°C 环境下烘干得到改性非织造聚丙烯织物(T-NPFs)；其中，乙酸乙酯-水的体积比

为1:1,拉通X-100占乙酸乙酯-水的混合溶液的质量百分比为0.5%;

[0043] (3) 将步骤(2)制得的T-NPFs置于步骤(1)所述G0水溶液中微流动下浸润处理30min,之后取出烘干,并重复上述浸润、烘干步骤3次即得到聚丙烯/氧化石墨烯同轴包覆纤维(G0-NPFs);

[0044] (4) 将步骤(3)制得的G0-NPFs置于温度为60℃,浓度为0.5mol/L的二氧化硫脲水溶液中还原30s,之后在流动水下揉洗并在75℃下烘干即得到所述聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维(rG0-NPFs)。

[0045] 实施例3

[0046] 一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维的制备方法,包括如下步骤:

[0047] (1) 先将等效片径小于1.13μm的鳞片石墨经过10000目筛网筛选,然后将筛选的鳞片石墨经过改进的Hummers法处理得到氧化石墨烯(GO),然后将氧化石墨烯(GO)在高压均质机120托压力下反复剥离处理,之后在超声发生器中分散于水中30min,得浓度为1mg/ml的G0水溶液,备用;

[0048] (2) 将回收的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于75%的乙醇水溶液中进行消毒、清洗和烘干后得到清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs),然后将清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于曲拉通X-100的乙酸乙酯-水的混合溶液中处理24h,之后置于60℃环境下烘干得到改性非织造聚丙烯织物(T-NPFs);其中,乙酸乙酯-水的体积比为1:1,拉通X-100占乙酸乙酯-水的混合溶液的质量百分比为0.5%;

[0049] (3) 将步骤(2)制得的T-NPFs置于步骤(1)所述G0水溶液中微流动下浸润处理30min,之后取出烘干,并重复上述浸润、烘干步骤7次即得到聚丙烯/氧化石墨烯同轴包覆纤维(G0-NPFs);

[0050] (4) 将步骤(3)制得的G0-NPFs置于温度为60℃,浓度为0.5mol/L的二氧化硫脲水溶液中还原30s,之后在流动水下揉洗并在75℃下烘干即得到所述聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维(rG0-NPFs)。

[0051] 实施例4

[0052] 一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维的制备方法,包括如下步骤:

[0053] (1) 先将等效片径小于1.13μm的鳞片石墨经过10000目筛网筛选,然后将筛选的鳞片石墨经过改进的Hummers法处理得到氧化石墨烯(GO),然后将氧化石墨烯(GO)在高压均质机120托压力下反复剥离处理,之后在超声发生器中分散于水中30min,得浓度为1mg/ml的G0水溶液,备用;

[0054] (2) 将回收的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于75%的乙醇水溶液中进行消毒、清洗和烘干后得到清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs),然后将清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于曲拉通X-100的乙酸乙酯-水的混合溶液中处理24h,之后置于60℃环境下烘干得到改性非织造聚丙烯织物(T-NPFs);其中,乙酸乙酯-水的体积比为1:1,拉通X-100占乙酸乙酯-水的混合溶液的质量百分比为0.5%;

[0055] (3) 将步骤(2)制得的T-NPFs置于步骤(1)所述G0水溶液中微流动下浸润处理30min,之后取出烘干,并重复上述浸润、烘干步骤11次即得到聚丙烯/氧化石墨烯同轴包覆纤维(G0-NPFs);

[0056] (4) 将步骤(3)制得的G0-NPFs置于温度为60℃,浓度为0.5mol/L的二氧化硫脲水

溶液中还原30s,之后在流动水下揉洗并在75℃下烘干即得到所述聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维(rGO-NPFs)。

[0057] 实施例5

[0058] 一种聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维的制备方法,包括如下步骤:

[0059] (1) 先将等效片径小于 $1.13\mu\text{m}$ 的鳞片石墨经过10000目筛网筛选,然后将筛选的鳞片石墨经过改进的Hummers法处理得到氧化石墨烯(GO),然后将氧化石墨烯(GO)在高压均质机120托压力下反复剥离处理,之后在超声发生器中分散于水中30min,得浓度为 1mg/ml 的GO水溶液,备用;

[0060] (2) 将回收的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于75%的乙醇水溶液中进行消毒、清洗和烘干后得到清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs),然后将清洗后的废弃的非织造聚丙烯织物(W-NPFs)置于曲拉通X-100的乙酸乙酯-水的混合溶液中处理24h,之后置于60℃环境下烘干得到改性非织造聚丙烯织物(T-NPFs);其中,乙酸乙酯-水的体积比为1:1,拉通X-100占乙酸乙酯-水的混合溶液的质量百分比为0.5%;

[0061] (3) 将步骤(2)制得的T-NPFs置于步骤(1)所述GO水溶液中微流动下浸润处理30min,之后取出烘干,并重复上述浸润、烘干步骤15次即得到聚丙烯/氧化石墨烯同轴包覆纤维(GO-NPFs);

[0062] (4) 将步骤(3)制得的GO-NPFs置于温度为60℃,浓度为 0.5mol/L 的二氧化硫脲水溶液中还原30s,之后在流动水下揉洗并在75℃下烘干即得到所述聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维(rGO-NPFs)。

[0063] 对实施例1-5所制备的聚丙烯/还原氧化石墨烯同轴包覆高导电纤维进行性能测试:

[0064] 电导率检测方法:采用四探针电阻测试仪进行测试,首先取材料裁剪出直径5cm的原片,其次测量核对并记录样品厚度,并保证不超过400微米;随后将四探针置于距离材料边缘大于1cm处的多个点进行测量;最后统计结果并计算误差棒,具体结果见图4。

[0065] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。



图1

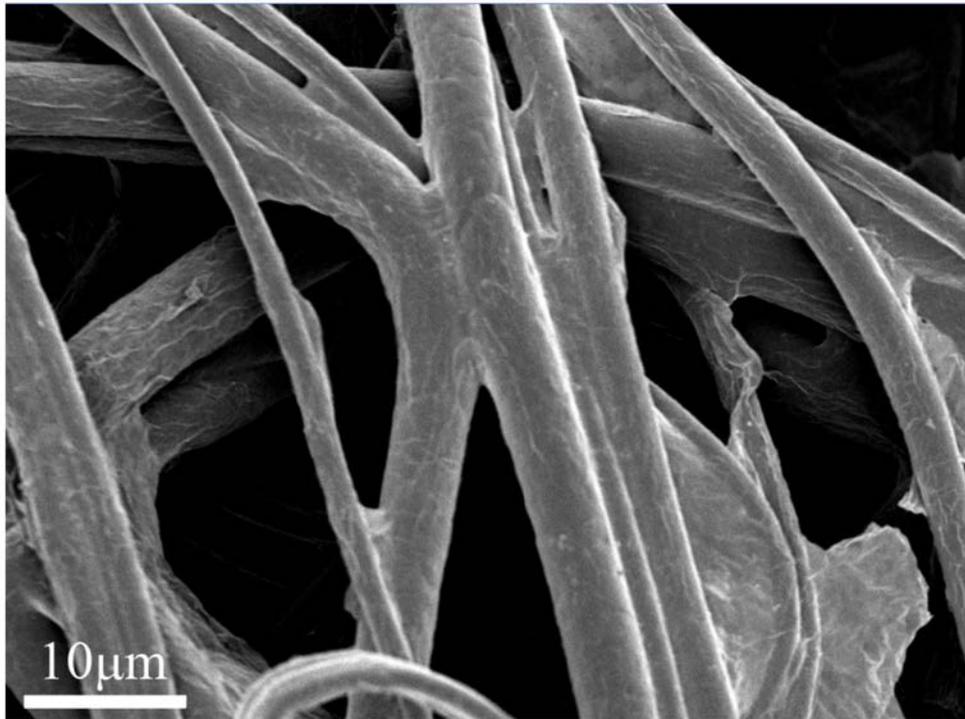


图2

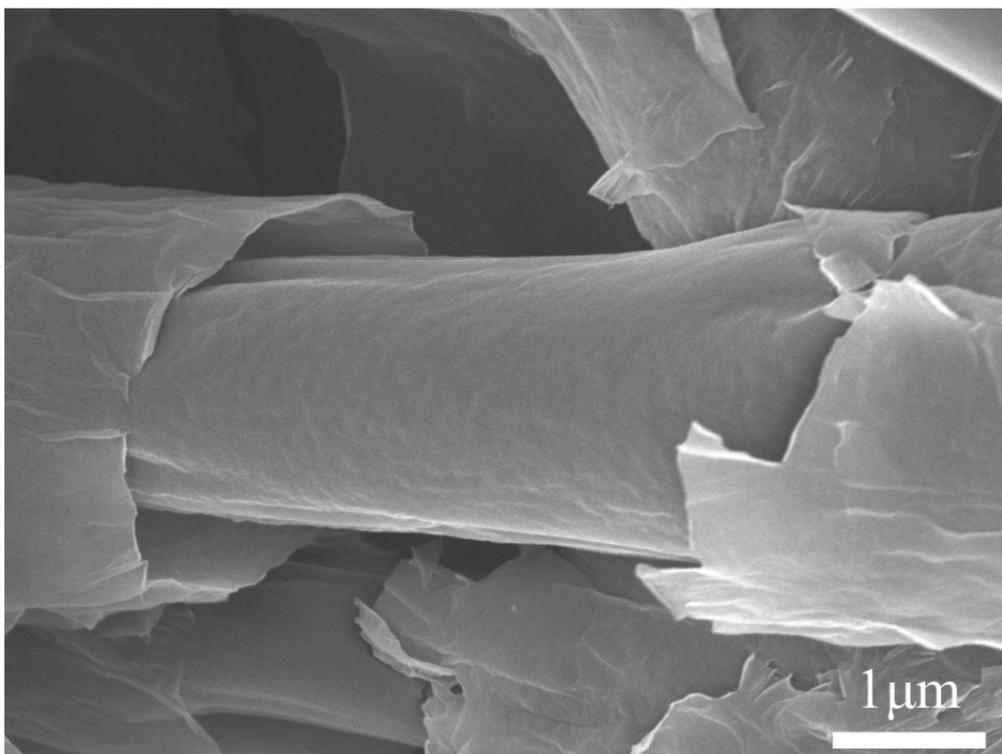


图3

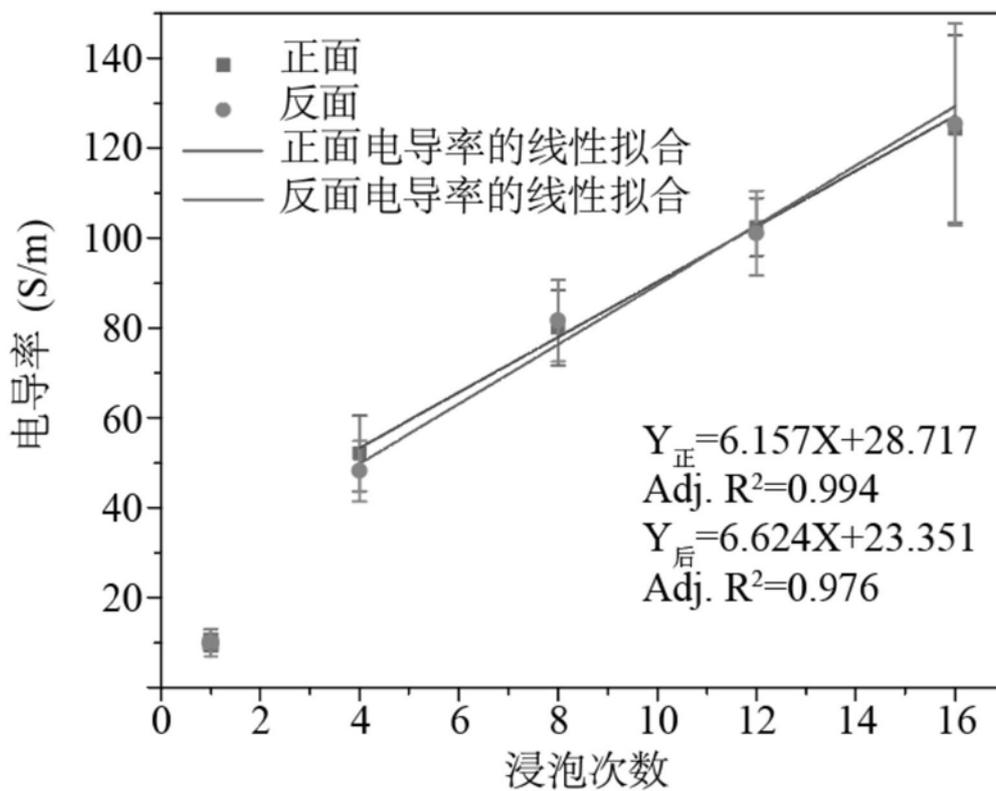


图4