



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111876849 A

(43) 申请公布日 2020. 11. 03

(21) 申请号 202010818803.3

(22) 申请日 2020.08.14

(71) 申请人 上海申湘混凝土纤维有限公司
地址 201800 上海市嘉定区华亭镇嘉行公路2771号1幢A区

(72) 发明人 王勇忠 杨程

(74) 专利代理机构 北京维正专利代理有限公司
11508
代理人 谢绪宁 薛赟

(51) Int. Cl.

D01F 8/16 (2006.01)

D01F 8/06 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D01D 5/34 (2006.01)

C04B 20/00 (2006.01)

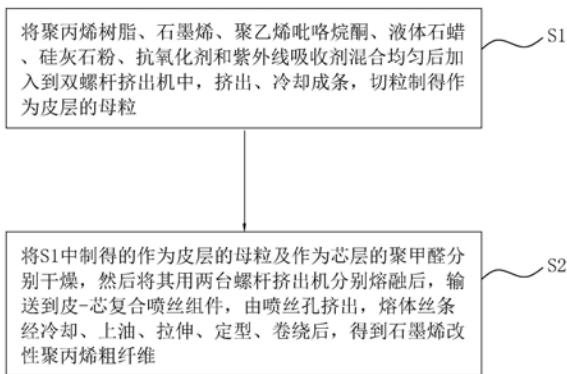
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及聚丙烯改性纤维技术领域,具体公开了一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维及其制备方法,该粗纤维包括皮层和包覆于皮层内的芯层,所述芯层采用聚甲醛且占成品纤维直径20-80%,所述皮层占成品纤维直径20-80%,且包括如下重量份数的组分:聚丙烯树脂:50-250份;石墨烯:0.5-5份;聚乙烯吡咯烷酮:1-10份;液体石蜡:0.1-1份;硅灰石粉:1-15份;抗氧化剂:0.1-0.5份;紫外线吸收剂:0.1-0.5份。粗纤维主要由石墨烯改性聚丙烯共混造粒、母粒和聚甲醛分别熔融后纺丝挤出两步得到。本申请中的改性纤维具有石墨烯分散性好、纤维强度高的优点。



1. 一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其特征在於,包括皮层和被包覆在皮层内的芯层,所述芯层采用聚甲醛且占成品纤维直径20-80%,所述皮层占成品纤维直径20-80%,且包括如下重量份数的组分:

聚丙烯树脂:50-250份;

石墨烯:0.5-5份;

聚乙烯吡咯烷酮:1-10份;

液体石蜡:0.1-1份;

硅灰石粉:1-15份;

抗氧化剂:0.1-0.5份;

紫外线吸收剂:0.1-0.5份。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其特征在於,所述成品纤维直径为0.15-1mm。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其特征在於,所述聚丙烯树脂的熔融指数为1-10g/10min,所述聚甲醛的熔融指数为6-15g/10min。

4. 根据权利要求1所述的石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其特征在於,所述石墨烯的纯度>99%,比表面积>500m²/g,厚度为0.55-20nm,直径为0.5-10μm。

5. 根据权利要求1所述的石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其特征在於,所述聚乙烯吡咯烷酮的分子量为55000-60000。

6. 根据权利要求1所述的石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其特征在於,所述硅灰石粉的粒径为0.5-20μm。

7. 根据权利要求1所述的石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其特征在於,所述抗氧化剂选自抗氧化剂1010、抗氧化剂168、抗氧化剂1076中的一种。

8. 根据权利要求1所述的石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其特征在於,所述紫外线吸收剂采用受阻胺类光稳定剂。

9. 权利要求1-8任一所述的石墨烯改性聚丙烯粗纤维的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:

S1,将聚丙烯树脂、石墨烯、聚乙烯吡咯烷酮、液体石蜡、硅灰石粉、抗氧化剂和紫外线吸收剂混合均匀后加入到双螺杆挤出机中,挤出、冷却成条,切粒制得作为皮层的母粒;

S2,将S1中制得的作为皮层的母粒及作为芯层的聚甲醛分别干燥,然后将其用两台螺杆挤出机分别熔融后,输送到皮-芯复合喷丝组件,由喷丝孔挤出,熔体丝条经冷却、上油、拉伸、定型、卷绕后,得到石墨烯改性聚丙烯粗纤维。

一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及聚丙烯改性纤维技术领域,更具体地说,它涉及一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维及其制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是由sp²杂化的碳原子以蜂窝状六角结构紧密排列而形成的二维单原子层片状晶体材料。特殊的纳米结构使其具有优异的强度、导电、导热等特性,因此在复合材料、电子器件、能量储存和药物载体等领域表现出巨大的应用潜能。同时由于其良好的韧性和优异的性能特性,其在混凝土水泥基材料领域的应用也日益广泛。

[0003] 将石墨烯应用于纤维的方法主要有以下两种:一种是在常规纤维表面涂覆石墨烯材料,但需要载体实现;另一种则是将石墨烯与纤维原料共混纺丝制成纤维。采用涂覆法制备的纤维,石墨烯在纤维表面的稳定较差的问题一直难以解决,而共混纺丝法则存在石墨烯团聚、纺丝不流畅、应用比例较高等问题,从而得到的纤维强度偏低、石墨烯分散性较差。

[0004] 因此,需要提出一种新的方案来解决上述问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术中石墨烯改性聚丙烯纤维强度低的技术问题,本申请的目的一在于提供一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维,其具有石墨烯分散性好、纤维强度高的优点。

[0006] 本申请的目二在于提供一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维的制备方法,其具有操作简单、适合大规模化生产的优点。

[0007] 为实现上述目的一,本申请提供了如下技术方案:

一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维,包括皮层和被包覆在皮层内的芯层,所述芯层采用聚甲醛且占成品纤维直径20-80%,所述皮层占成品纤维直径20-80%,且包括如下重量份数的组分:

聚丙烯树脂:50-250份;

石墨烯:0.5-5份;

聚乙烯吡咯烷酮:1-10份;

液体石蜡:0.1-1份;

硅灰石粉:1-15份;

抗氧化剂:0.1-0.5份;

紫外线吸收剂:0.1-0.5份。

[0008] 本申请采用皮层和芯层组合制成纤维,皮层包裹在芯层外,皮层中的聚丙烯树脂为主要基料,并利用石墨烯对其进行改性,从而增加纤维的韧性和强度等力学性能;其中芯层采用强度和弹性模量相对较高的聚甲醛,利用聚甲醛与聚丙烯部分相容的特性,以增加聚丙烯纤维的冲击强度、弯曲强度和抗蠕变性,此外聚甲醛与无机材料有更好的相容性,采用上述配方中各组分制得的改性聚丙烯作为皮层,使得芯层端部能够部分裸露在纤维丝的

表面,从而得到的纤维成品与无机材料具有良好的相容性,作为混凝土增强纤维,具有良好的使用效果。

[0009] 聚乙烯吡咯烷酮为合成水溶性高分子化合物,具有水溶性高分子化合物的一般性质,本申请利用其高分散性和亲水性,将石墨烯能够较好的分散于聚丙烯树脂基体中,然后共混造粒,进一步提高石墨烯的分散效果和纤维成品的亲水性;硅灰石粉可以参与后期的水化反应,进而优化纤维在水泥基材料中的界面粘接。

[0010] 石墨烯及硅灰石粉均可以作为聚丙烯的结晶晶核,诱导结晶而提高结晶度,提升力学性能;石墨烯还可赋予粗纤维的电磁屏蔽效果,得到的产品能应用于军事国防等特殊领域。

[0011] 进一步优选为,所述成品纤维直径为0.15-1mm。

[0012] 通过采用上述技术方案,本申请将成品纤维的直径控制在0.15-1mm之间,一方面利于成品纤维中各组分原料充分发挥作用,得到的纤维使用效果好,另一方面可提高成品纤维在水泥基材料中的分散性和粘接性能。

[0013] 进一步优选为,所述聚丙烯树脂的熔融指数为1-10g/10min,所述聚甲醛的熔融指数为6-15g/10min。

[0014] 通过采用上述技术方案,选取的聚丙烯树脂的熔融在1-10g/10min,聚甲醛的熔融指数在6-15g/10min,两者的熔点接近,熔体流动性相当,且均为非极性聚合物,二者之间的相容性最好,从而得到的成品纤维使用性能更加优良。

[0015] 进一步优选为,所述石墨烯的纯度 $>99\%$,比表面积 $>500\text{m}^2/\text{g}$,厚度为0.55-20nm,直径为0.5-10 μm 。

[0016] 通过采用上述技术方案,控制石墨烯的各项参数,在保证石墨烯能较大程度的分散情况下,以保证石墨烯对聚丙烯树脂的充分改性,从而得到的成品纤维使用效果较好。

[0017] 进一步优选为,所述聚乙烯吡咯烷酮的分子量为55000-60000。

[0018] 通过采用上述技术方案,选取的聚乙烯吡咯烷酮的分子量为55000-60000,其分散性和粘结性能相对较好,得到的成品纤维各项性能较优异。

[0019] 进一步优选为,所述硅灰石粉的粒径为0.5-20 μm 。

[0020] 通过采用上述技术方案,硅灰石粉在纤维中作为功能性填料使用,采用上述粒径大小的硅灰石粉,其掺到成品纤维中,在将纤维运用到水泥基材料中时,硅灰石粉易裸露在纤维表面,具备参与水化反应的能力,从而发挥强化界面粘接等性能。

[0021] 进一步优选为,所述抗氧化剂选自抗氧化剂1010、抗氧化剂168、抗氧化剂1076中的一种。

[0022] 通过采用上述技术方案,抗氧化剂的加入,可起到延缓或抑制聚合物氧化过程进行的作用,从而阻止成品纤维的老化并延长其使用寿命。

[0023] 进一步优选为,所述紫外线吸收剂采用受阻胺类光稳定剂。

[0024] 通过采用上述技术方案,紫外线吸收剂的加入,可起到延缓或抑制聚合物吸收紫外线而降解的作用,从而阻止成品纤维的老化并延长其使用寿命。

[0025] 为实现上述目的二,本申请提供了如下技术方案:

一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维的制备方法,包括以下步骤:

S1,将聚丙烯树脂、石墨烯、聚乙烯吡咯烷酮、液体石蜡、硅灰石粉、抗氧化剂和紫外线

吸收剂混合均匀后加入到双螺杆挤出机中,挤出、冷却成条,切粒制得作为皮层的母粒;

S2,将S1中制得的作为皮层的母粒及作为芯层的聚甲醛分别干燥,然后将其用两台螺杆挤出机分别熔融后,输送到皮-芯复合喷丝组件,由喷丝孔挤出,熔体丝条经冷却、上油、拉伸、定型、卷绕后,得到石墨烯改性聚丙烯粗纤维。

[0026] 综上所述,与现有技术相比,本申请具有以下有益效果:

(1) 本申请采用皮层和芯层组合制成纤维,皮层由石墨烯对聚丙烯树脂改性得到,芯层采用聚甲醛,得到的成品纤维,其韧性和强度均大幅度提高,作为混凝土增强纤维具有良好的使用效果;

(2) 本申请利用聚乙烯吡咯烷酮的高分散性和亲水性,将石墨烯能够较好的分散于聚丙烯树脂基体中,然后共混造粒,进一步提高石墨烯的分散效果和纤维成品的亲水性;并利用硅灰石粉可以参与后期的水化反应特性,进而优化纤维在水泥基材料中的界面粘接性能。

附图说明

[0027] 图1为本申请实施例1中石墨烯改性聚丙烯粗纤维的制备工艺流程图。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例1-8,对本申请进行详细描述。

[0029] 本申请中的液体石蜡购自苏州筑信工业润滑油有限公司,紫外线吸收剂购自天门恒昌化工有限公司的受阻胺类光稳定剂770。

[0030] 实施例1:一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维,直径为0.15mm,由皮层和被包覆在皮层内的芯层组成,芯层采用聚甲醛且直径占比为25%,皮层直径占比75%且各组分及其相应的重量份数如表1所示。如图1,石墨烯改性聚丙烯粗纤维通过如下步骤制备获得:

S1,将聚丙烯树脂、石墨烯、聚乙烯吡咯烷酮、液体石蜡、硅灰石粉、抗氧化剂和紫外线吸收剂混合均匀后加入到双螺杆挤出机中,挤出、冷却成条,切粒制得作为皮层的母粒,双螺杆挤出机的熔融温度为145-220℃。

[0031] S2,将S1中制得的作为皮层的母粒及作为芯层的聚甲醛分别干燥,然后将其用两台螺杆挤出机分别熔融后,再经计量泵输送到皮-芯复合喷丝组件,由喷丝孔挤出,熔体丝条经冷却、上油、牵伸、定型、卷绕后,得到石墨烯改性聚丙烯粗纤维。冷却温度设定为20℃,牵引温度设定为80℃,定型温度设定为120℃,牵伸倍数为6.2倍,卷绕速度为260m/min。

[0032] 本实施例中,聚丙烯树脂的熔融指数为1g/10min,聚甲醛的熔融指数为6g/10min;石墨烯的纯度>99%,比表面积为510m²/g,厚度为0.55nm,直径为0.5μm;聚乙烯吡咯烷酮的分子量为55000;硅灰石粉的平均粒径为0.5μm;氧化剂采用抗氧化剂1010。

[0033] 实施例2-6:一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维,与实施例1的不同之处在于,各组分及其相应的重量份数如表1所示。

[0034] 表1实施例1-6中各组分及其重量份数

重量份 组 分 实施例 数	1	2	3	4	5	6
聚丙烯纤维	50	90	130	170	210	250
石墨烯	0.5	1.4	2.3	3.2	4.1	5
聚乙烯吡咯烷酮	1	2	4	6	8	10
液体石蜡	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1
硅灰石粉	1	2	5	8	12	15
抗氧化剂	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
紫外线吸收剂	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

实施例7：一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维，直径为0.5mm，由皮层和被包覆在皮层内的芯层组成，芯层采用聚甲醛且直径占比为50%，皮层直径占比50%且各组分及其相应的重量份数与实施例1中皮层相同。石墨烯改性聚丙烯粗纤维通过如下步骤制备获得：

S1，将聚丙烯树脂、石墨烯、聚乙烯吡咯烷酮、液体石蜡、硅灰石粉、抗氧化剂和紫外线吸收剂混合均匀后加入到双螺杆挤出机中，挤出、冷却成条，切粒制得作为皮层的母粒，双螺杆挤出机的熔融温度为145-220℃。

[0035] S2，将S1中制得的作为皮层的母粒及作为芯层的聚甲醛分别干燥，然后将其用两台螺杆挤出机分别熔融后，再经计量泵输送到皮-芯复合喷丝组件，由喷丝孔挤出，熔体丝条经冷却、上油、牵伸、定型、卷绕后，得到石墨烯改性聚丙烯粗纤维。冷却温度设定为22.5℃，牵引温度设定为110℃，定型温度设定为130℃，牵伸倍数为6倍，卷绕速度为280m/min。

[0036] 本实施例中，聚丙烯树脂的熔融指数为5g/10min，聚甲醛的熔融指数为9g/10min；石墨烯的纯度>99%，比表面积为530m²/g，厚度为10nm，直径为5μm；聚乙烯吡咯烷酮的分子量为57500；硅灰石粉的平均粒径为10μm；氧化剂采用抗氧化剂168。

[0037] 实施例8：一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维，与实施例1的不同之处在于，一种石墨烯改性聚丙烯粗纤维，直径为1mm，由皮层和被包覆在皮层内的芯层组成，芯层采用聚甲醛且直径占比为80%，皮层直径占比20%且各组分及其相应的重量份数与实施例1中皮层相同。石墨烯改性聚丙烯粗纤维通过如下步骤制备获得：

S1，将聚丙烯树脂、石墨烯、聚乙烯吡咯烷酮、液体石蜡、硅灰石粉、抗氧化剂和紫外线吸收剂混合均匀后加入到双螺杆挤出机中，挤出、冷却成条，切粒制得作为皮层的母粒，双螺杆挤出机的熔融温度为145-220℃。

[0038] S2，将S1中制得的作为皮层的母粒及作为芯层的聚甲醛分别干燥，然后将其用两台螺杆挤出机分别熔融后，再经计量泵输送到皮-芯复合喷丝组件，由喷丝孔挤出，熔体丝条经冷却、上油、牵伸、定型、卷绕后，得到石墨烯改性聚丙烯粗纤维。冷却温度设定为25℃，牵引温度设定为145℃，定型温度设定为140℃，牵伸倍数为6.5倍，卷绕速度为300m/min。

[0039] 本实施例中，聚丙烯树脂的熔融指数为10g/10min，聚甲醛的熔融指数为15g/10min；石墨烯的纯度>99%，比表面积为580m²/g，厚度为20nm，直径为10μm；聚乙烯吡咯烷酮的分子量为60000；硅灰石粉的平均粒径为20μm；氧化剂采用抗氧化剂1076。

[0040] 对比例1:一种聚丙烯粗纤维,与实施例1的不同之处在于,未加入聚乙烯吡咯烷酮。

[0041] 对比例2:一种聚丙烯粗纤维,与实施例1的不同之处在于,未加入石墨烯,并采用实施例1中的制备工艺制得聚丙烯粗纤维。

[0042] 对比例3:一种聚丙烯粗纤维,与实施例1的不同之处在于,由直径占比100%的石墨烯改性聚丙烯制成,其制备工艺与实施例1相同。

[0043] 性能测试

按照GB/T 21120-2018《水泥混凝土和砂浆用合成纤维》,分别对实施例1-8和对比例1-3制得的聚丙烯粗纤维进行性能测试,测试结果计入下列表2中。

[0044] 由表2中测试数据可以看出,实施例1-8的断裂强度均在700MPa以上,弹性模量均在5.90GPa以上,接触角均在92°以下,均好于对比例1-3中的测试数据。对比例1由于未加入聚乙烯吡咯烷酮,其断裂强度、弹性模量均有所降低;对比例2由于未采用石墨烯对聚丙烯树脂进行改性处理,得到的纤维强度、弹性模量进一步明显降低;对比例3由于未采用聚甲醛作为芯层,得到的纤维,其断裂强度和弹性模量最差。综上所述,本申请制备的石墨烯改性聚丙烯粗纤维具有强度高,与水泥基等无机材料相容性好的优点。

[0045] 表2性能测试结果

测试项目	断裂强度/MPa	弹性模量/GPa	接触角/°
实施例1	731	6.17	86
实施例2	722	6.11	88
实施例3	718	6.05	90
实施例4	716	6.03	92
实施例5	708	5.93	92
实施例6	729	6.14	88
实施例7	730	6.17	86
实施例8	727	6.16	87
对比例1	511	5.29	111
对比例2	480	5.14	125
对比例3	468	4.22	136

以上所述仅是本申请的优选实施方式,本申请的保护范围并不局限于上述实施例,凡属于本申请思路下的技术方案均属于本申请的保护范围。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理前提下的若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

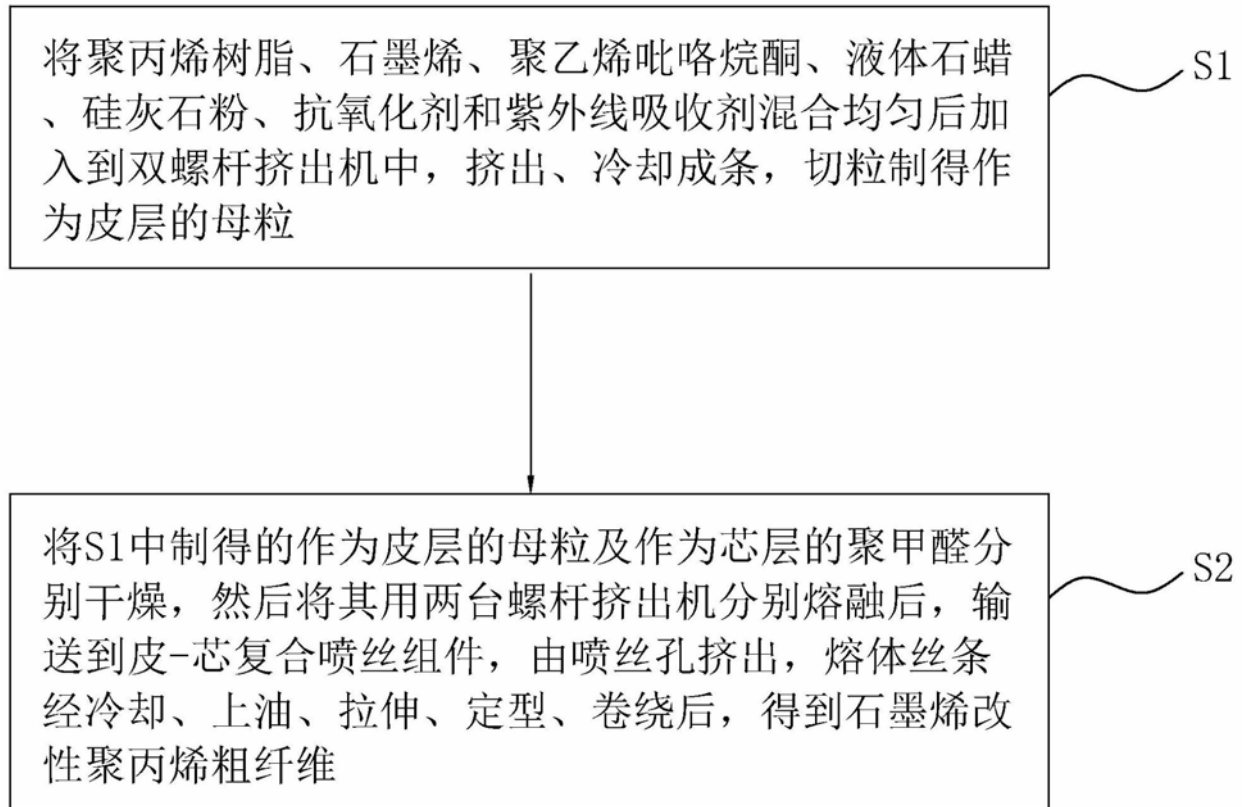


图1