



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105603553 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201510735823. 3

C09C 3/08(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 11. 03

D01D 5/00(2006. 01)

(71) 申请人 江苏擎宇化工科技有限公司

地址 211400 江苏省扬州市化学工业园创业
路 9-8 号

申请人 扬州大学

(72) 发明人 程志林 秦茜茜 秦敦忠

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有
限公司 11278

代理人 田方正

(51) Int. Cl.

D01F 1/10(2006. 01)

D01F 6/14(2006. 01)

D01F 6/22(2006. 01)

D01F 6/18(2006. 01)

D01F 6/16(2006. 01)

C09C 1/40(2006. 01)

C09C 3/10(2006. 01)

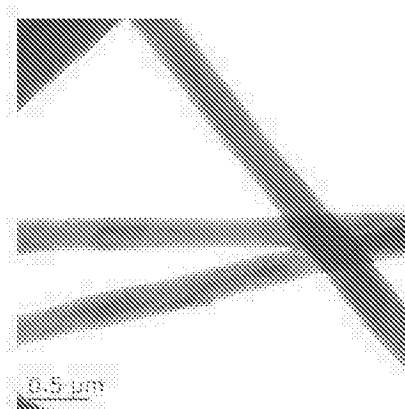
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

HNTs 的制备方法及采用 HNTs 制备高聚物 /
HNTs 混合液的方法及利用混合液制备高聚物纳
米纤维的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种改性 HNTs 的制备方法及采
用该改性 HNTs 制备高聚物 /HNTs 混合液的方法及
利用该混合液制备高聚物纳米纤维的方法。本发
明对 HNTs 进行了表面改性,解决了 HNTs 与高聚物
基体的相溶性;通过静电纺丝改善了 HNTs 纳米管
在高聚物的中取向,增强了纤维的机械性能。



1. 一种改性HNTs的制备方法,其特征在于,按照以下步骤进行:将焙烧后的HNTs粉体过筛,加入HNTs粉体质量百分含量5-20%的高分子润湿分散剂分布在HNTs粉体里面,然后按照HNTs粉体与溶剂质量比1:2-4比例加入溶剂,经砂磨机湿法砂磨获得高分散、不分层悬浮分散体,最后干燥得到表面改性的HNTs粉体。

2. 一种采用权利要求1制备方法得到的改性HNTs制备高聚物/HNTs混合液的制备方法,其特征在于,按照以下步骤进行:称高聚物和溶剂置于反应容器,搅拌溶解,待全溶后加入所得的表面改性HNTs粉体,持续搅拌,静止5-10天无沉淀,即得高聚物/HNTs混合液,其中高聚物在混合液中的质量浓度为5%-30%,改性HNTs在混合液中的质量浓度为5-25%。

3. 一种采用权利要求2制备方法得到的混合液制备HNTs复合高聚物纳米纤维的方法,其特征在于,按照以下步骤进行:将配制好的高聚物/HNTs混合液置于注射器中,在纺丝电压12-25kv和推注速度0.2-0.5mm/min条件下,进行静电电纺,纺丝产物在干燥温度为40-60℃和干燥时间为12-36h条件下得到高聚物/HNTs复合纳米纤维。

4. 根据权利要求1所述的改性HNTs的制备方法,其特征在于,所述的HNTs是指天然埃洛石纳米硅铝管,长度1-3μm,直径30-50nm。

5. 根据权利要求1所述的改性HNTs的制备方法,其特征在于,所述的HNTs悬浮分散体具有静置10-20天未出现分层和沉淀的特征。

6. 根据权利要求1所述的改性HNTs的制备方法,其特征在于,干燥设备采用的是双流体喷雾干燥设备,进口温度为140-200℃,优选120-180℃;出口温度为50-100℃,优选60-80℃;压力0.1-1MPa,优选0.2-0.6MPa。

7. 根据权利要求1所述的改性HNTs的制备方法,其特征在于,所述的高分子润湿分散剂为聚羧酸盐、磷酸酯、磺酸盐、聚乙烯吡咯烷酮类高分子表面活性剂中的一种或者两种以上混合物。

8. 根据权利要求1所述的改性HNTs的制备方法,其特征在于,所述的溶剂是DMF, H₂O, DMSO中的一种或两种以上。

9. 根据权利要求2所述的改性HNTs的制备方法,其特征在于,所述的溶剂是DMF, H₂O, DMSO中的一种或两种以上。

10. 根据权利要求2所述混合液的制备方法,其特征在于,所述的高聚合物为聚乙烯醇,聚苯乙烯,聚丙烯腈,聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或两种以上的混合物。

HNTs的制备方法及其采用HNTs制备高聚物/HNTs混合液的方法 及利用混合液制备高聚物纳米纤维的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子领域,设计一种改性HNTs的制备方法及其采用该改性HNTs制备高聚物/HNTs混合液的方法及其利用该混合液制备高聚物纳米纤维的方法。

背景技术

[0002] 纳米纤维作为目前科学的前沿和研究热点,有非常多的应用和优点,比如其表面的多空结构,极大的比表面积,极高的长径比和极强的渗透力,广泛应用于生物、医药、合成纤维增强复合等方面。

静电纺丝法是目前制备纳米纤维的一种常用有效方法,目前已经有上百种聚合物的溶液或熔体被成功地静电纺丝为纳米纤维。静电纺丝有两个显著特点,一是采用电场力牵伸,二是纺制的纤维细(直径50~1000 nm)。静电纺丝有网孔隙小、孔隙率高、纤维精细程度与均一性高、材料易加工、比表面积大等优点,在过滤材料、生物医用材料、服装材料等方面具有很大的应用前景。

静电纺丝技术在聚合物纳米纤维的制备方面已经具有广泛地应用,包括PVA, PAN, PMMA等。为了增强和改善聚合物纤维的机械性能和稳定性,通过填充无机化合物是重要的技术手段,如填充金属、金属氧化物,碳纳米管,碳纳米棒,石墨烯等无机化合物。通过填充填料制备的聚合物复合纤维呈现出许多优点,如强度高,耐热,耐酸碱、抗拉伸等,广泛应用于传感、防护、生物医用等多个方面。在众多复合电纺纤维中,管状纳米材料填充的复合纤维显示出优秀的机械性能。碳纳米管(CNTs)是性能优良的管状纳米材料,非常适合作为高聚物的填充材料,加入到高聚物中可以大幅度提高高聚物纤维的机械性能。但由于其分散性差、高温易碳化、与聚合物的相容性不好、制备成本高,且制备过程复杂等缺点,极大地限制了其的应用范围。

发明内容:

[0003] 本发明旨在提供一种改性HNTs的制备方法及其采用该改性HNTs制备高聚物/HNTs混合液的方法及其利用该混合液制备高聚物纳米纤维的方法。

具体操作步骤如下:

将400℃-800℃焙烧后的HNTs粉体过筛(400-600目),采用喷雾的方法加入质量百分含量10-15%的高分子润湿分散剂在HNTs粉体里面,然后按照粉体与溶剂质量比1: 2-4比例加入溶剂,在一定条件下经砂磨机湿法砂磨获得高分散、不分层悬浮分散体,再经一定条件的喷雾干燥得到表面改性的HNTs粉体。称量一定量的高聚物与相应溶剂于三口烧瓶中,搅拌溶解,待全溶后加入的表面改性HNTs粉体,持续搅拌,静止5-10天无沉淀,即得高聚物/HNTs混合液。其中高聚物在混合液中的质量浓度为5%-30%,改性HNTs的质量浓度为5-25%。将配制好的高聚物/HNTs混合液置于一次性注射器中,在纺丝电压12-25kv和推注速度0.2-0.5mm/min条件下,进行静电电纺,纺丝产物在干燥温度为40-60℃和干燥时间为12-36h条件下得到高聚物/HNTs复合纳米纤维。

上述HNTs纳米管为天然埃洛石纳米硅铝管,长度1-3 μ m,直径30-50nm,比表面积约为30-50 m²/g。

上述所述的改性HNTs悬浮分散体具有静置10-20天未出现分层和沉淀的特征。

上述所述的高聚物混合溶液中高聚物的质量浓度为5%-30%,优选10-20%;改性HNTs为5-25%,优选10-15%。

上述所述的聚合物聚乙烯醇,聚苯乙烯,聚丙烯腈,聚甲基丙烯酸甲酯中一种或者二种以上混合物。

上述所述的溶剂是DMF, H₂O, DMSO中一种或者二种以上混合物。

上述所述的湿法砂磨条件是砂磨转速为800-2000r/min。

上述所述的喷雾干燥条件为:进口温度为140-200度,优选120-180度;出口温度为50-100度,优选60-80度。压力0.1-1MPa,优选0.2-0.6MPa。

上述所述的高分子润湿分散剂为聚羧酸盐、磷酸酯、磺酸盐、聚乙烯吡咯烷酮类中的一种或者二种以上任意比混合物,加入量为HNTs粉体的10-15%。

上述所述的制备复合纤维所采用的接收装置为铝箔板。

本发明的优点在于:(1)HNTs作为天然管状纳米材料,安全环保,原料易得、价格远远低于碳纳米管;(2)HNTs具有良好的热稳定性和酸碱稳定性;(3)通过改性HNTs表面,显著提高了HNTs在溶剂中的分散性;(4)由于对HNTs进行了表面改性,解决了HNTs与高聚物基体的相容性;(5)通过静电纺丝改善了HNTs纳米管在高聚物的中取向,增强了纤维的机械性能。

附图说明

[0004] 图1为实施例1聚合物/HNTs复合纳米纤维透射电镜图。

图2为实施例2聚合物/HNTs复合纳米纤维透射电镜图。

图3为实施例3聚合物/HNTs复合纳米纤维透射电镜图。

图4为实施例4聚合物/HNTs复合纳米纤维透射电镜图。

具体实施方式

[0005] 实施例1:

称取90 g经过500 °C焙烧和500目过筛的HNTs粉体,1 g改性磺酸盐润湿剂和9 g聚羧酸盐分散剂于砂磨机内,加水360g,砂磨机转速为1460 r/min,砂磨2h至形成20-30 nm的悬浮分散体。采用双流体喷雾干燥设备进行脱水造粒,进口温度170 °C,出口温度80 °C,压力0.3 MPa,得到表面改性HNTs粉体。

称取PVA4 g溶于36 g水中配制成10%的PVA水溶液,待PVA全溶后加入10%的改性HNTs(相对于PVA水溶液的质量分数),搅拌2 h至分散均匀。将PVA/HNT混合液置于一次性注射器中,搭好静电纺丝装置,调整电压为12 kv,推动速度为0.2 mm/min,开始静电纺丝,2 h后得到高聚物/HNTs复合纤维,纤维直径为300-500 nm,在40 °C下干燥20 h,得到干燥的PVA/HNTs复合纳米纤维,与纯PVA纤维比较,拉伸强度提高51.8%,拉伸模量提高48.3%。

实施例2:

称取90 g经过450 °C焙烧和600目过筛的HNTs粉体,1 g改性磺酸盐润湿剂和9 g聚羧酸盐分散剂于砂磨机内,加DMF300 g,砂磨机转速为800 r/min,砂磨2 h至形成20-30 nm的

悬浮分散体。采用双流体喷雾干燥设备进行脱水造粒,进口温度170℃,出口温度80℃,压力0.3MPa,得到表面改性HNTs粉体。

称取PMMA5 g溶于15g水中配制成25%的PMMA-DMF溶液,待PMMA全溶后加入15%的改性HNTs(相对于PMMA-DMF溶液的质量分数),搅拌2 h至分散均匀。将PMMA/HNTs混合液置于一次性注射器中,搭好静电纺丝装置,调整电压为19 kv,推动速度为0.3 mm/min,开始静电纺丝,4 h后得到PMMA/HNTs复合纤维,纤维直径为800-1100 nm,在60℃下干燥30 h,得到干燥的复合纤维,与纯空白PMMA纤维比较,拉伸强度提高42.5%,拉伸模量提高 45.7%。

实施例3:

称取80 g 经过800 ℃焙烧和600目过筛的HNTs粉体,2g萘磺酸盐润湿剂和10g聚羧酸盐分散剂于砂磨机内,加水 300 g,砂磨机转速为2000 r/min,砂磨2 h至形成20-30 nm的悬浮分散体。采用双流体喷雾干燥设备进行脱水造粒,进口温度180℃,出口温度70℃,压力0.25 MPa,得到表面改性HNTs粉体。HNTs粉体经过偶联剂进一步修饰得到表面疏水的HNTs粉体。

称取PAN5 g溶于35 gDMF中配制成12.5%的PAN溶液,待PAN全溶后加入10%的改性HNTs(相对于PAN溶液的质量分数),搅拌2h至分散均匀。将PAN/HNTs混合液置于一次性注射器中,搭好静电纺丝装置,调整电压为17 kv,推动速度为0.2 mm/min,开始静电纺丝,3 h后得到PAN/HNTs复合纤维,纤维直径为300-500 nm,在50℃下干燥12h,得到干燥的复合纤维。与纯PAN纤维相比,拉伸模量和抗拉强度分别提高了33.3%和43.2%。

实施例4:

称取80g 经过400 ℃焙烧和400目过筛的HNTs粉体,2g萘磺酸盐润湿剂和10g聚羧酸盐分散剂于砂磨机内,加水 160 g,砂磨机转速为900r/min,砂磨2h至形成20-30nm的悬浮分散体。采用双流体喷雾干燥设备进行脱水造粒,进口温度180℃,出口温度70℃,压力0.25MPa,得到表面改性HNTs粉体。HNTs粉体经过偶联剂进一步修饰得到表面疏水的HNTs粉体。

称取PS 8g溶于32gDMF中配制成20%的PS溶液,待PS全溶后加入15 %的改性HNTs(相对于PS溶液的质量分数),搅拌2h至分散均匀。将PS/HNTs混合液置于一次性注射器中,搭好静电纺丝装置,调整电压为19kv,推动速度为0.5mm/min,开始静电纺丝,1h后得到PAN/HNTs复合纳米纤维,纤维直径为300-600nm,在50℃下干燥28h,得到干燥的复合纳米纤维。与纯PS纤维相比,拉伸模量和抗拉强度分别提高了35.8%和27.7%。

上述实施例制备的高聚物/HNTs复合纳米纤维的力学性能测试:选用江苏天源试验设备有限公司提供的TY8000-85KN电子万能试验机,将试样裁成50×25mm的矩形,夹持长度为15mm,拉伸速率为5mm/min进行拉伸测试,对复合纳米纤维的力学性能进行表征。

高聚物/HNTs纤维毡力学性能测试结果

样品	HNTs 相对于高聚物的含量wt%	拉伸模量变化率(%)	抗拉强度变化率(%)
实施例1	10%	51.80%	48.34%
实施例2	15%	42.46%	45.72%
实施例3	10%	33.33%	43.20%
实施例4	15%	35.78%	27.66%

注:与纯高聚物纤维性能比较。

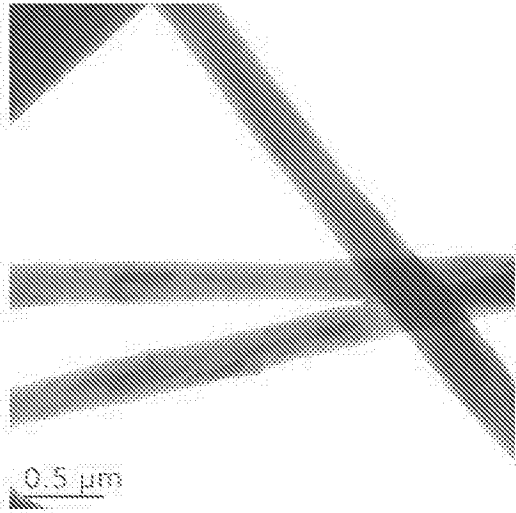


图1

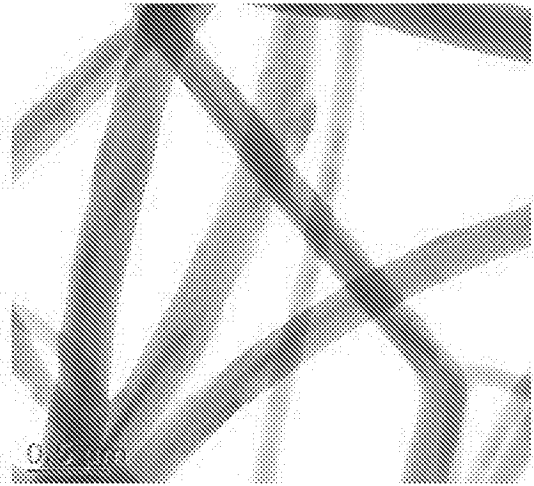


图2

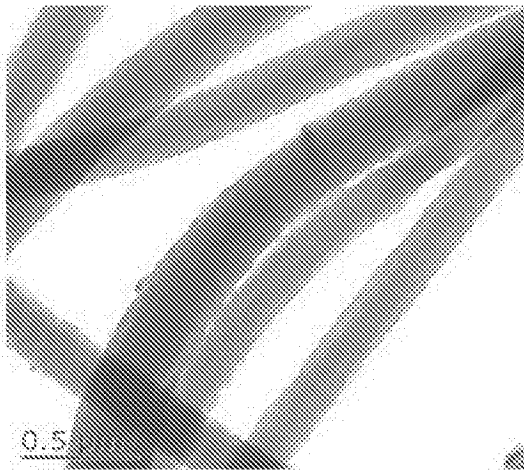


图3

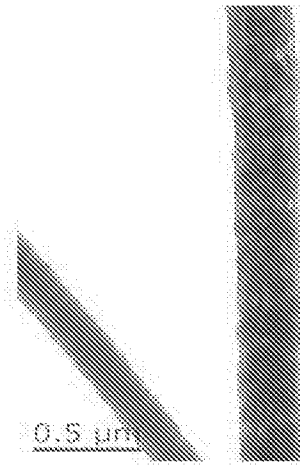


图4