



证书号第 1469513 号



发明专利证书

发明名称：高弹性导电纤维及其制备方法

发明人：尚颂民；曾炜；陶肖明

专利号：ZL 2011 1 0237446.2

专利申请日：2011年08月18日

专利权人：香港理工大学

授权公告日：2014年08月27日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年08月18日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长
申长雨

申长雨





(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102953137 B

(45) 授权公告日 2014.08.27

(21) 申请号 201110237446.2

(22) 申请日 2011.08.18

(73) 专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 尚颂民 曾炜 陶肖明

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

D01F 1/09 (2006.01)

D01F 6/94 (2006.01)

D01F 6/90 (2006.01)

D01F 6/46 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1569939 A, 2005.01.26, 说明书第2页第

4段-第4页第2段.

CN 101864015 A, 2010.10.20, 第
[0007]-[0027]段、实施例.

CN 101910281 A, 2010.12.08, 全文.

审查员 李涛

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

高弹性导电纤维及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高弹性导电纤维,包括以下原料:碳纳米管、离子液体和高弹性聚合物,其中所述碳纳米管与所述高弹性聚合物的重量比为1:8~20;所述碳纳米管与所述离子液体的重量比为4~6:1,其中,所述离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑的盐,所述1-丁基-3-甲基咪唑的盐选自1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,或它们的任意混合物。本发明还公开了一种高弹性导电纤维的制备方法。本发明的高弹性导电纤维既具有碳纳米管的高导电性,还具有聚合物纤维的力学性能。此外,该高弹性导电纤维可单轴拉伸至100%而无显著的电性能变化。

1. 一种高弹性导电纤维,包括以下原料:碳纳米管、离子液体和高弹性聚合物,其特征在于,

所述碳纳米管与所述高弹性聚合物的重量比为 1:8 ~ 20;

所述碳纳米管与所述离子液体的重量比为 4 ~ 6:1;

其中,所述离子液体为 1-丁基-3-甲基咪唑的盐,所述 1-丁基-3-甲基咪唑的盐选自 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,或它们的任意混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的高弹性导电纤维,其特征在于,所述碳纳米管为直径 1 ~ 50nm、长度 10 ~ 50 μm 的单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管,或它们的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的高弹性导电纤维,其特征在于,所述碳纳米管为直径 10 ~ 20nm、长度 10 ~ 20 μm 的多壁碳纳米管,所述多壁碳纳米管与所述高弹性聚合物的重量比为 1:9;并且所述多壁碳纳米管与所述离子液体的重量比为 5:1。

4. 根据权利要求 2 所述的高弹性导电纤维,其特征在于,所述碳纳米管为直径 1 ~ 2nm、长度 5 ~ 30 μm 的单壁碳纳米管,所述单壁碳纳米管与所述高弹性聚合物的重量比为 1:19;并且所述单壁碳纳米管与所述离子液体的重量比为 5:1。

5. 根据权利要求 1 所述的高弹性导电纤维,其特征在于,所述高弹性聚合物为纺丝用热塑性聚合物切片,所述热塑性聚合物选自聚氨酯、聚乙烯、聚酰胺,或它们的任意混合物。

6. 一种制备权利要求 1-5 中任一项所述的高弹性导电纤维的方法,包括以下步骤:

(1) 将所述碳纳米管与所述离子液体均匀混合,以得到预处理的碳纳米管;

(2) 将所述预处理的碳纳米管与高弹性聚合物均匀混合,以得到碳纳米管/高弹性聚合物共混物;

(3) 将所述碳纳米管/高弹性聚合物共混物进行纺丝处理,或在所述高弹性聚合物高弹态温度纵向拉伸,以得到碳纳米管/高弹性聚合物高弹性导电纤维。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)于 90-100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度在高速混合机中进行。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:

所述步骤(2)包括将所述预处理的碳纳米管与高弹性聚合物混合,并在双螺杆挤出机中于 200-300 $^{\circ}\text{C}$ 的挤出温度挤出造粒,以得到所述碳纳米管/高弹性聚合物共混物母粒;并且

所述步骤(3)包括真空干燥所述碳纳米管/高弹性聚合物共混物母粒,并将干燥的所述碳纳米管/高弹性聚合物共混物母粒进行纺丝处理,以得到所述碳纳米管/高弹性聚合物纤维单丝。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:

所述步骤(2)包括

将所述高弹性聚合物均匀溶解于溶剂中,以得到高弹性聚合物的溶液;以及

将所述预处理的碳纳米管与所述高弹性聚合物的溶液均匀混合,以得到所述碳纳米管/高弹性聚合物共混物溶液,并且

所述步骤(3)包括将所述碳纳米管/高弹性聚合物共混物进行溶液纺丝,以得到所述碳纳米管/高弹性聚合物高弹性导电纤维单丝。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述溶剂为能够溶解所述高弹性聚合物的有机溶剂,所述有机溶剂选自四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙酮,或它们的任意混合物。

高弹性导电纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及导电聚合物领域,尤其涉及一种高弹性导电纤维,以及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子器件的大型化和轻便化,高弹性导电聚合物的研究引起了人们的广泛关注,有望成为传统的金属导电材料的更新换代产品。其可用于制备面积较大的太阳能电池、传感器、电激发器以及其他新型的柔性电子产品。与传统的金属导电材料相比较,高弹性导电聚合物具有可拉伸、折叠以及可变成任意复杂的曲线形状等多方面的优点,可应用在任意曲面,以及面积较大的电子产品的活动部件上。

[0003] 目前导电聚合物的制备方法主要包括以下三种:

[0004] 1、后处理方法,即,使用导电材料处理聚合物,使导电材料附着在聚合物薄膜或纤维的表面,以赋予聚合物导电性。

[0005] 后处理方法有主要有三种:(1)利用粘合剂将导电成分涂敷黏附在聚合物表面;(2)通过化学或电化学方法将本征导电高聚物沉积在聚合物表面;(3)利用真空喷涂或者电镀使金属微粉沉积在聚合物表面。这其中方法(1)是最为传统的涂覆方法,其步骤一般包括将粘合剂用适当的溶剂稀释,之后将导电成分分散于其中,以配制成涂覆液,然后将其涂覆于纤维表面,当溶剂挥发且粘合剂固化后,导电成分依靠粘合剂粘覆于纤维表面。

[0006] 该方法所制备导电纤维的缺点是涂层较厚,纤维手感硬,同时导电微粒易于脱落。

[0007] 2、熔融或溶液共混法,即,将导电成分(如,导电碳黑、金属粉末如铜、银、镍、镉等或其硫化物、氧化物等浅色导电化合物)与聚合物基体熔融或溶液共混,使导电成分掺杂在聚合物中,以赋予聚合物基体导电性。

[0008] 导电掺杂物本身通常表现良好的电子性能、可控性和稳定性,但机械强度差;而聚合物基体虽拥有良好的力学性能,但其电子特性差。通过该方法,将导电掺杂物加入到软的聚合物,可以提高基质材料的电子特性,并同时的揉合了优良的机械强度及优良电性能,而这正是实现柔性电子产品的关键。

[0009] 然而,该方法的缺点是,由于掺杂物之间相互有很强的范德华作用力,掺杂物粒子在聚合物基体中倾向于形成团聚,很难均匀分散,严重影响了所制备的导电聚合物的力学性能和电学性能。

[0010] 3、本征导电高聚物直接纺丝法,即将本征导电高聚物直接纺丝。本征导电高聚物主要有聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTH)、聚对苯(PPP)等。其中,聚苯胺材料因其原料价格较低、合成工艺较简单、导电性能的稳定性较好等特点而受到重视。

[0011] 直接纺丝法主要有三种:(1)将聚苯胺的中间产物非导电的翠绿亚胺(EB)溶液经质子酸掺杂,经湿法纺丝制得导电纤维;(2)在PANI-EB溶液中掺杂十二烷基苯磺酸(DBSA)或与含有机金属锌的混合物共混塑化后,在熔融状态下加工成纤维;以及(3)采用电化学方法制备纳米聚苯胺导电纤维。

[0012] 然而,直接纺丝法的缺点是,由于本征导电高聚物不熔不溶的特点限制了其在加

工成膜以及直接纺丝等方面的应用。

[0013] 因此,上述这些方法制备的导电聚合物均无法获得具有优异力学性能(可拉伸、折叠和变形性)和导电性能两者,并同时具有稳定性的高弹性导电聚合物。

[0014] 碳纳米管(CNT,包括单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管)因其独特的物理性质而受到越来越多的关注,特别是碳纳米管卓越的导电性、机械增强性质和热稳定性,使其有潜力成为导电聚合物优良的导电掺杂物。近年来,碳纳米管/导电聚合物复合材料的研究颇受关注。

[0015] 然而现有技术中,碳纳米管因彼此之间的范德华力,而在聚合物材料中易成束,难以均匀分散的问题仍然没有得到克服,这极大地影响了复合材料的导电性。

[0016] 此外,如何实现碳纳米管在聚合物基体中的对齐和有序排列也是碳纳米管/聚合物导电复合物面临的另一问题。

[0017] 因此,依然需要对碳纳米管/聚合物导电复合材料中碳纳米管的分散和有序排列进行改进。

发明内容

[0018] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术中的以上的问题,提供一种具有优异力学性能(可拉伸、折叠和变形性)和导电性能两者,并同时具有稳定性的高弹性导电聚合物。

[0019] 本发明进一步要解决的技术问题,提供一种制备高弹性导电纤维的方法。

[0020] 为此,本发明一方面提供一种高弹性导电纤维,包括以下原料:碳纳米管、离子液体和高弹性聚合物,其中,所述碳纳米管与所述高弹性聚合物的重量比为1:8~20;所述碳纳米管与所述离子液体的重量比为4~6:1;其中,所述离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑的盐,所述1-丁基-3-甲基咪唑的盐选自1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,或它们的任意混合物。

[0021] 优选实施方案中,所述碳纳米管为直径1~50nm、长度10~50 μ m的单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管,或它们的混合物。

[0022] 优选地,所述碳纳米管为直径10~20nm、长度10~20 μ m的多壁碳纳米管,所述多壁碳纳米管与所述高弹性聚合物的重量比为1:9;并且所述多壁碳纳米管与所述离子液体的重量比为5:1。

[0023] 或者,所述碳纳米管为直径1~2nm、长度5~30 μ m的单壁碳纳米管,所述单壁碳纳米管与所述高弹性聚合物的重量比为1:19;并且所述单壁碳纳米管与所述离子液体的重量比为5:1。

[0024] 优选实施方案中,所述高弹性聚合物为纺丝用热塑性聚合物切片,所述热塑性聚合物选自聚氨酯、聚乙烯、聚酰胺,或它们的任意混合物。

[0025] 本发明另一方面提供一种制备高弹性导电纤维的方法,包括以下步骤:

[0026] (1) 将碳纳米管与离子液体均匀混合,以得到预处理的碳纳米管;

[0027] (2) 将所述预处理的碳纳米管与高弹性聚合物均匀混合,以得到碳纳米管/高弹性聚合物共混物;

[0028] (3) 将所述碳纳米管/高弹性聚合物共混物进行纺丝、或在所述高弹性聚合物高

弹态温度纵向拉伸处理,得到碳纳米管 / 高弹性聚合物高弹性导电纤维。

[0029] 优选实施方案中,所述步骤(1)于 90-100℃ 的温度在高速混合机中进行。

[0030] 优选实施方案中,所述步骤(2)包括将所述预处理的碳纳米管与高弹性聚合物混合,并在双螺杆挤出机中于 260-300℃ 的挤出温度挤出造粒,以得到所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物母粒;并且所述步骤(3)包括真空干燥所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物母粒,并将干燥的所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物母粒在所述高弹性聚合物的高弹态温度纵向拉伸处理,以得到所述碳纳米管 / 高弹性聚合物高弹性导电纤维。

[0031] 优选实施方案中,所述步骤(2)包括将所述高弹性聚合物均匀溶解于溶剂中,以得到高弹性聚合物的溶液;以及将所述预处理的碳纳米管与所述高弹性聚合物的溶液均匀混合,以得到所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物溶液,并且所述步骤(3)包括将所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物进行溶液纺丝,以得到所述碳纳米管 / 高弹性聚合物纤维单丝。

[0032] 优选实施方案中,所述溶剂为能够溶解所述高弹性聚合物的有机溶剂,所述有机溶剂选自四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙酮,或它们的任意混合物。

[0033] 本发明的有益效果在于:借助于离子液体,并在纵向拉伸的条件下,碳纳米管可以在聚合物基体中有序排列,形成稳定的导电网络,改善碳纳米管的均匀分散和有序排列。解决了碳纳米管在聚合物基质中的分散和有序排列两个问题。即充分利用了碳纳米管优良的导电及导热特性,有效提高该高弹性导电纤维的安全性及高功率特性;同时利用碳纳米管良好的机械强度,还提高了所制备的导电纤维的力学性能。

[0034] 得到的导电纤维呈现卓越的导电性、高弹性、易于加工成型,且具有手感好、可重复多次拉伸和导电性持久等优点。本发明的高弹性导电纤维可以单轴拉伸至 100%,而无显著的导电性能变化。此外,与现有技术相比,本发明的制备过程时间短、工艺简单,成本低廉。

具体实施方式

[0035] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下通过优选实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0036] 根据一个实施方案,本发明的高弹性导电纤维由包括碳纳米管、离子液体和高弹性聚合物的原料制成。

[0037] 其中,碳纳米管可以是直径 1 ~ 50nm、长度 10 ~ 50 μ m 的单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管,或它们的混合物。

[0038] 碳纳米管具有良好的导电性能,由于碳纳米管的结构与石墨的片层结构相同,所以具有很好的电学性能。理论预测其导电性能取决于其管径和管壁的螺旋角。当碳纳米管的管径大于 6nm 时,导电性能下降;当管径小于 6nm 时,碳纳米管可以被看成具有良好导电性能的一维量子导线。当单独采用多壁碳纳米管时,其直径可以为 10 ~ 20nm、长度可以为 10 ~ 20 μ m,多壁碳纳米管与高弹性聚合物的重量比可以为 1:9;并且多壁碳纳米管与离子液体的重量比可以为 5:1。而当单独采用单壁碳纳米管时,其直径可以为 1 ~ 2nm、长度可以为 5 ~ 30 μ m,所述单壁碳纳米管与所述高弹性聚合物的重量比为 1:19;并且所述单壁碳纳米管与所述离子液体的重量比为 5:1。实践中,所采用碳纳米管的类型、具体尺寸,以及它

们与高弹性聚合物和离子液体的具体重量比可以根据需要在一定范围内进行调整,而不局限于所列举的特定值。

[0039] 离子液体用于对碳纳米管进行预处理,以使碳纳米管可以随后更均匀地分散在高弹性聚合物中。优选的离子液体为 1-丁基-3-甲基咪唑的盐,包括 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,或它们的任意混合物。本发明的实施方案中,碳纳米管与离子液体的重量比可以在 4~6:1 的范围。当然,实践中,也可以根据需要使用其他类型的离子液体,并根据离子液体的类型,选择合适的重量比。

[0040] 本发明的高弹性聚合物为纺丝用热塑性聚合物切片,所述热塑性聚合物包括聚氨酯、聚乙烯、聚酰胺,或它们的任意混合物。所述热塑性聚合物随着温度的变化,可以呈现“高弹态”,高弹态温度为所述高弹性聚合物的软化温度以上、熔融温度以下的温度。

[0041] 根据另一实施方案,提供本发明的高弹性导电纤维的制备方法。

[0042] 首先用离子液体预处理碳纳米管,形成碳纳米管/离子液体分散体系,得到预处理的碳纳米管。该步骤可以通过将两者按重量比均匀混合来实现,并且可以伴随加热。由于离子液体可以强烈吸附到碳纳米管的表面上,这样的处理可以改善碳纳米管随后在聚合物中的分散,同时增强界面粘合。

[0043] 然后,将预处理的碳纳米管与高弹性聚合物(优选为聚氨酯)高速均匀混合,得到碳纳米管/聚合物共混物,该过程可以伴随超声和搅拌。

[0044] 接着,将碳纳米管/聚合物共混物进行纺丝,或在所述高弹性聚合物高弹态温度纵向拉伸处理,以得到碳纳米管/高弹性聚合物高弹性导电纤维,纺丝处理可以为常规纺丝,或溶液纺丝。

[0045] 纺丝和纵向拉伸操作,可以使碳纳米管在聚合物中沿拉伸方向有序排列。

[0046] 本发明的高弹性导电纤维的制备方法基于经过 1-丁基-3-甲基咪唑(离子液体)预处理的后的碳纳米管能很好的在聚合物基体中分散,同时通过定向拉伸,可使碳纳米管能够在聚合物基体中有序排列以形成稳定的导电网络。利用碳纳米管优良的导电及导热特性,可有效提高该高弹性导电纤维的安全性及高功率特性。同时由于碳纳米管具有良好的机械强度,在可获得优良的电性能的同时还可以提高所制备的导电纤维的力学性能。由本发明制备方法制得的导电纤维具有电阻率低、手感好、可重复多次拉伸和导电性持久等优点。

[0047] 不希望受缚于特定理论,本发明人推测,采用离子液体对碳纳米管的预处理减弱了碳纳米管之间的相互作用,削弱了碳纳米管在聚合物中的团聚作用;同时与碳纳米管自身之间的范德华力相比,碳纳米管与高弹性聚合物的聚合物链之间强得多的氢键作用,促使碳纳米管在聚合物中沿拉伸方向有序排列在,进一步增强了本发明的高弹性导电纤维的机械性能和导电性。

[0048] 本发明的高弹性导电纤维的制备方法大体上分两种,熔融纺丝法和溶液纺丝法,总体上包括:

[0049] 步骤(1)将碳纳米管与离子液体均匀混合,以得到预处理的碳纳米管,该步骤优选于 90-100℃ 的温度在高速混合机中进行。

[0050] 步骤(2)将所述预处理的碳纳米管与高弹性聚合物均匀混合,以得到碳纳米管/

高弹性聚合物共混物。

[0051] 当采用熔融纺丝法时,步骤(2)可以包括将所述预处理的碳纳米管与高弹性聚合物混合,并在双螺杆挤出机中于 200-300℃的挤出温度挤出造粒,以得到所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物母粒。

[0052] 并且步骤(3)可以包括将所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物进行纵向拉伸的常规纺丝处理,得到碳纳米管 / 高弹性聚合物高弹性导电纤维单丝。

[0053] 当采用溶液纺丝法时,步骤(2)可以包括将所述高弹性聚合物均匀溶解于溶剂中,以得到高弹性聚合物的溶液,并将所述预处理的碳纳米管与所述高弹性聚合物的溶液均匀混合,以得到所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物溶液。

[0054] 并且步骤(3)可以包括将所述碳纳米管 / 高弹性聚合物共混物进行溶液纺丝,以得到所述碳纳米管 / 高弹性聚合物高弹性导电纤维单丝。

[0055] 所述溶剂可以为能够溶解所述高弹性聚合物的任何极性有机溶剂,包括四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙酮,或它们的任意混合物。

[0056] 一个具体实施方案涉及熔融纺丝法,包括如下步骤:

[0057] (1) 将多壁碳纳米管和 1-丁基-3-甲基咪唑(离子液体)按照重量比为 5:1 投入到高速混合机,控制温度在 90-100℃,使所述的将多壁碳纳米管和 1-丁基-3-甲基咪唑(离子液体)均匀混合,得到预处理的多壁碳纳米管;

[0058] (2) 将经过预处理的多壁碳纳米管与聚氨酯按照 1:9 的重量比混合,然后加入到双螺杆挤出机中,控制挤出温度为 280℃,使所述聚氨酯和经过预处理后的多壁碳纳米管混合均匀,并经造粒制备出适合加工成型的多壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物的母粒;

[0059] (3) 将多壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物的母粒在真空干燥箱中真空干燥,然后在所述聚氨酯的高弹态温度进行纵向拉伸,以制备多壁碳纳米管 / 聚氨酯高弹性导电纤维。

[0060] 另一个具体实施方案涉及溶液纺丝法,包括如下步骤:

[0061] (1) 将多壁碳纳米管和 1-丁基-3-甲基咪唑(离子液体)按照重量比为 5:1 投入到高速混合机,控制温度在 90-100℃,使所述的将多壁碳纳米管和 1-丁基-3-甲基咪唑(离子液体)均匀混合,以得到预处理的多壁碳纳米管;

[0062] (2) 将聚氨酯和四氢呋喃溶液按照重量比为 1:9 投入到高速搅拌机中,搅拌时间为 24 小时,使聚氨酯充分溶解均匀,以得到聚氨酯溶液,并将预处理的多壁碳纳米管与聚氨酯溶液按照重量比为 1:90 混合,然后加入高速搅拌机,搅拌时间为 24 小时,使多壁碳纳米管在聚氨酯溶液中混合均匀,以得到多壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物溶液;

[0063] (3) 将多壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物溶液通过溶液纺丝方法制备成多壁碳纳米管 / 聚氨酯高弹性导线纤维单丝。

[0064] 或者,涉及溶液纺丝法的再一具体实施方案中,包括如下步骤:

[0065] (1) 将单壁碳纳米管和 1-丁基-3-甲基咪唑(离子液体)按照重量比为 5:1 投入到高速混合机,控制温度在 90-100℃,使所述的将单壁碳纳米管和 1-丁基-3-甲基咪唑(离子液体)均匀混合,以得到预处理的单壁碳纳米管;

[0066] (2) 将聚氨酯和四氢呋喃溶液按照重量比为 1:9 投入到高速搅拌机中,搅拌时间为 24 小时,使聚氨酯充分溶解均匀,以得到聚氨酯溶液,并将预处理的单壁碳纳米管与聚氨酯溶液按照重量比为 1:190 混合,然后加入高速搅拌机,搅拌时间为 24 小时,使单壁碳纳

米管在聚氨酯溶液中混合均匀,以得到单壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物溶液;

[0067] (3) 将单壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物溶液通过溶液纺丝方法制备成单壁碳纳米管 / 聚氨酯高弹性导电纤维单丝。

[0068] 本发明与现有的技术相比较,由于碳纳米管经离子液体处理后可在其表面引入大量的离子电荷,同时,经离子液体处理后的碳纳米管还能与聚氨酯分子链之间形成氢键。因此,可以有效的提高碳纳米管在聚氨酯基体中的分散性,而且可以完全解决传统工艺中难以解决的碳纳米管团聚现象。又由于本发明中采用纵向拉伸的制备方法,可以使碳纳米管在聚合物基体中定向排列以形成连续的导电网络。因此,所制备的高弹性的导电纤维具有电阻率低,手感柔软,可拉伸的优点;此外,与传统的通过熔融纺丝制备导电纤维的方法相比较,本发明的制备方法还具有工艺简单和成本低的优点。

[0069] 实验表明,本发明所制备的导电纤维在提高原基体纤维的力学性能的同时,还具有优良的导电性能。

[0070] 实施例

[0071] 原料:

[0072] 本发明的具体实施例中采用的单壁碳纳米管(直径在 1 ~ 2nm 之间,长度为 20 μ m,纯度大于 95%)和多壁碳纳米管(直径在 10 ~ 20nm 之间,长度为 15 μ m,纯度大于 95%)购自深圳纳米港有限公司。使用前将单壁碳纳米管或多壁碳纳米管在 400 °C 加热 2 小时以除去杂质。聚氨酯母粒 (SPX75A) 购自深圳市百事达卓越科技有限公司。离子液体(1- 丁基 -3- 甲基咪唑) 购自上海成捷化学有限公司。

[0073] 测量与表征:

[0074] 机械性质(包括拉伸强度和断裂伸长率)通过 Instron 万能材料测试系统 (Model14466),使用 5KN 测压元件来测量。将高弹性导电纤维切成长 40mm 的纤维单丝,并固定在纸框上,于室温测试,标距长度为 30mm,十字头速度为 10mm/ 分钟。

[0075] 应变过程中高弹性导电纤维的电阻变化使用两点测量法监控。将高弹性导电纤维切成 40mm 长的纤维单丝。将两根导电银丝通过导电胶连接于高弹性导电纤维的两端,银丝充当电流电极。高弹性导电纤维的导电性通过恒压电阻率仪 (MCP-HT450, Dia Instruments 有限公司, 日本) 测量,将 250V 的测量电压施加到高弹性导电纤维。在测量高弹性导电纤维在应变 / 弛豫下的导电性变化时,使用 5KN 测压元件的 Instron 万能材料测试系统 (Model14466) 将拉伸应变施加到高弹性导电纤维上。所有的伸长率均以 10mm/ 分钟的应变速率进行。

[0076] 实施例 1- 熔融共混法

[0077] 预处理碳纳米管

[0078] 采用多壁碳纳米管,通过干混法对其进行预处理。首先将多壁碳纳米管和 1- 丁基 -3- 甲基咪唑(离子液体) 按照比例混合后加入高速混合机中,升温至 90-100 °C,在 4000 转 / 分高速下搅拌 10 分钟,然后再调至 1000 转 / 分的转速下再搅拌 30 分钟后,即可得到预处理的多壁碳纳米管。

[0079] 制备多壁碳纳米管 / 聚合物共混物母粒

[0080] 依重量百分比将 10 份预处理的多壁碳纳米管和 90 份的聚氨酯母粒投入到高速混合机中,在 1000 转 / 分的转速下将预处理的多壁碳纳米管和聚氨酯母粒搅拌均匀。然后将

所得的多壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物母粒加入到双螺杆挤出机中, 挤出温度保持在 185℃, 混合物经高速剪切、造粒, 制备得到用于熔融纺丝用的多壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物切片粒子。

[0081] 制备高弹性导电纤维

[0082] 将所得多壁碳纳米管 / 聚氨酯共混物切片粒子在真空干燥箱中干燥 24 小时, 干燥温度为 80℃。然后采用单螺杆纺丝机, 常规的纺丝和拉伸工艺制备出所述的导电纤维。

[0083] 测试表明, 在所述高弹性导电纤维中多壁碳纳米管的重量百分比为 10% 的条件下, 该高弹性导电纤维的导电率为 5.6S/cm, 可重复拉伸次数在 100 次, 拉伸比率为 100% 的条件下, 在拉伸和释放过程中, 其导电率无明显变化。

[0084] 实施例 2- 溶液纺丝法

[0085] 预处理碳纳米管

[0086] 采用多壁碳纳米管, 通过干混法对其进行预处理。首先将多壁碳纳米管和 1- 丁基 -3- 甲基咪唑(离子液体) 按照比例混合后加入高速混合机中, 升温至 90-100℃, 在 4000 转 / 分高速下搅拌 10 分钟, 然后再调至 1000 转 / 分的转速下再搅拌 30 分钟后, 即可得到预处理的多壁碳纳米管。

[0087] 制备多壁碳纳米管 / 聚合物共混物溶液

[0088] 依重量百分比将 90 份的聚氨酯母粒投入到高速混合机中, 然后加入 900 份的四氢呋喃溶液, 在 1000 转 / 分的转速下连续搅拌 24 小时, 使聚氨酯母粒充分溶解到四氢呋喃溶液中。然后在上述聚氨酯溶液中加入 10 份预处理后的多壁碳纳米管, 在 4000 转 / 分高速下搅拌 10 分钟, 然后再调至 1000 转 / 分的转速下再搅拌 30 分钟后, 即可制得多壁碳纳米管 / 聚合物共混物溶液, 其为凝胶态的溶液纺丝液。

[0089] 制备高弹性导电纤维

[0090] 将上述凝胶态溶液纺丝液倾倒入溶液纺丝机中, 采用常规的溶液纺丝工艺制备出所述的导电纤维。

[0091] 测试表明, 在所述弹性导电纤维中多壁碳纳米管的重量百分比为 10% 的条件下, 该纤维的导电率为 3.7S/cm, 可重复拉伸次数在 100 次, 拉伸比率为 100% 的条件下, 在拉伸和释放过程中, 其导电率无明显变化。

[0092] 实施例 3 溶液纺丝法

[0093] 预处理碳纳米管

[0094] 采用单壁碳纳米管, 通过干混法对其进行预处理。首先将单壁碳纳米管和 1- 丁基 -3- 甲基咪唑(离子液体) 按照比例混合后加入高速混合机中, 升温至 90-100℃, 在 4000 转 / 分高速下搅拌 10 分钟, 然后再调制 1000 转 / 分的转速下再搅拌 30 分钟后, 即可得到预处理的单壁碳纳米管。

[0095] 制备单壁碳纳米管 / 聚合物共混物溶液

[0096] 依重量百分比将 95 份的聚氨酯母粒投入到高速混合机中, 然后加入 900 份的四氢呋喃溶液, 在 1000 转 / 分的转速下连续搅拌 24 小时, 使聚氨酯母粒充分溶解到四氢呋喃溶液中。然后在上述聚氨酯溶液中加入 5 份预处理后的单壁碳纳米管, 在 4000 转 / 分高速下搅拌 10 分钟, 然后再调至 1000 转 / 分的转速下再搅拌 30 分钟后, 即可制得单壁碳纳米管 / 聚合物共混物溶液, 其为凝胶态的溶液纺丝液。

[0097] 制备高弹性导电纤维

[0098] 将上述凝胶态溶液纺丝液倾倒入溶液纺丝机中,采用常规的溶液纺丝工艺制备出所述的导电纤维。

[0099] 测试表明,在所述弹性导电纤维中多壁碳纳米管的重量百分比为 5% 的条件下,该纤维的导电率为 0.74S/cm,可重复拉伸次数在 100 次,拉伸比率为 100% 的条件下,在拉伸和释放过程中,其导电率无明显变化。

[0100] 尽管以上结合优选实施例描述了本发明,应理解,本领域技术人员可以在本发明的基础上进行各种修改和替换,这些修改和替换也都在本发明的范围内。