



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 118009871 B

(45) 授权公告日 2024.06.04

(21) 申请号 202410418410.1

G01L 1/22 (2006.01)

(22) 申请日 2024.04.09

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 118009871 A

CN 104023668 A, 2014.09.03

CN 107167180 A, 2017.09.15

CN 111003959 A, 2020.04.14

(43) 申请公布日 2024.05.10

CN 113547761 A, 2021.10.26

CN 113845756 A, 2021.12.28

(73) 专利权人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

CN 115935558 A, 2023.04.07

CN 117213355 A, 2023.12.12

EP 3663707 A1, 2020.06.10

KR 102043306 B1, 2019.11.12

(72) 发明人 向东 贾彬 胡源棋 武元鹏

王斌 王平 张学忠 李东

黄浩然

李飞等. 玄武岩-聚乙烯醇混杂纤维水泥基材料的耐久性研究. 功能材料. 2020, (第03期), 145-149.

(74) 专利代理机构 北京曼京知识产权代理事务所(普通合伙) 11965

专利代理师 程玲

审查员 郝敏

(51) Int. Cl.

G01B 7/16 (2006.01)

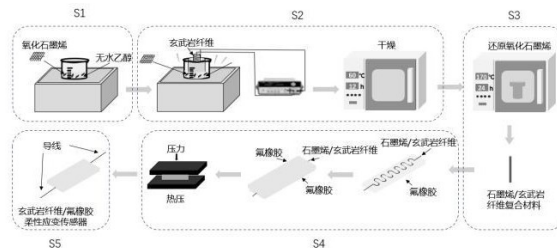
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及玄武岩纤维复合材料传感器领域的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法, 该方法包括以下步骤: 将氧化石墨烯纳米片加入到无水乙醇溶液中, 超声分散得到分散液, 然后将玄武岩纤维进行脱浆, 并放入含有氧化石墨烯溶液的电泳池中进行电泳沉积, 得到改性玄武岩纤维, 然后将得到的玄武岩纤维以一定几何形状嵌入软化后的氟橡胶中, 再覆盖一层氟橡胶, 得到玄武岩纤维/氟橡胶复合材料, 再通过热压制成玄武岩纤维复合材料柔性应变传感器, 本发明通过利用氟橡胶的耐热性能作为保护层, 通过石墨烯的高导电性和高灵敏度实现传感功能, 改性玄武岩纤维作为骨架, 有利于实现在高温条件下如深矿井内的应用。



1. 一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,其特征在于:包括以下反应步骤:

S1、将氧化石墨烯纳米片加入到无水乙醇溶液中混合超声,得到带负电的分散液;

S2、将脱浆后的玄武岩纤维放入含有氧化石墨烯溶液的电泳池中进行电泳沉积,然后置于60°C真空干燥箱中干燥12h,得到氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维;

S3、将氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维还原,得到还原氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维;

S4、将S3得到还原氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维以半圆波形几何形状嵌入软化后的氟橡胶中,再覆盖一层氟橡胶,得到玄武岩纤维/氟橡胶复合材料,再使用热压机热压,所述半圆波形几何形状的内部含有三组不同角度的纤维束,第一组的初始相位为0,第二组初始相位为 $\pi/2$,第三组初始相位为 π ,每组纤维的半圆波波峰高度为2毫米,波峰间距为4毫米,每组半圆波形的圆心所在直线在厚度方向重合且相邻两组的间隔为0.6毫米;

S5、使用银浆将铜线连接到传感器的两端,制成玄武岩纤维/氟橡胶纳米复合材料柔性应变传感器。

2. 根据权利要求1所述的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,其特征在于:在S1中,所述氧化石墨烯纳米片和乙醇溶液的质量比例为1:200,Zeta电位值为-36—-34mV。

3. 根据权利要求1所述的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,其特征在于:在S2中,所述玄武岩纤维脱浆具体包括以下步骤:

将玄武岩纤维置于180°C真空烘箱中烘烤12小时,取出后使用等离子水清洗3-4次,得到表面脱浆后的玄武岩纤维,电泳时阴极和阳极之间保持两电极之间的距离为5mm,电泳沉积的电压为4-6V,沉积时间为6-10min。

4. 根据权利要求1所述的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,其特征在于:在S3中,所述还原氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维的方式采用水热还原,还原装置为聚四氟乙烯内衬的高温高压反应釜,将氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维放置在高温高压反应釜底部,并加入还原剂至液面超过放置的玄武岩纤维顶端,密封之后置入电热鼓风烘箱中,设置水热法还原温度为170°C,保温时间为24h。

5. 根据权利要求4所述的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,其特征在于:所述还原剂为30ml的水、乙醇和水合肼的混合物,且质量比为7:7:1。

6. 根据权利要求1所述的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,其特征在于:在S4中,上下两层所述氟橡胶的厚度都为2毫米,热压的温度为220°C,压力为10MPa,热压的时间为20-30分钟。

7. 根据权利要求1所述的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,其特征在于:在S4中,所述氟橡胶软化后,将0.92vol%的氧化锌和3.96vol%的交联剂有机过氧化物Luperox以及3vol%的共聚剂三烯丙基异氰脲酸酯TAIC添加到软化的氟橡胶中。

8. 根据权利要求1所述的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,其特征在于:在S5中,所述复合材料需使用切割机切成60mm×10mm的矩形样品,将导线连接到两端的玄武岩纤维上。

一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法

技术领域

[0001] 该发明涉及的一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,特别是涉及应用于玄武岩纤维复合材料传感器领域。

背景技术

[0002] 玄武岩纤维是以天然玄武岩拉制的连续纤维,是玄武岩石料在 $1450^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 熔融后,通过铂铑合金拉丝漏板高速拉制而成的连续纤维,纯天然玄武岩纤维的颜色一般为褐色,玄武岩纤维是一种新型无机环保绿色高性能纤维材料,它是由二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、氧化铁和二氧化钛等氧化物组成,玄武岩连续纤维不仅强度高,而且还具有电绝缘、耐腐蚀、耐高温等多种优异性能,此外,玄武岩纤维的生产工艺决定了产生的废弃物少,对环境污染小,且产品废弃后可直接在环境中降解,无任何危害,因此是一种名副其实的绿色、环保材料,我国已把玄武岩纤维列为重点发展的四大纤维(碳纤维、芳纶、超高分子量聚乙烯、玄武岩纤维)之一,实现了工业化生产,玄武岩连续纤维已在纤维增强复合材料、摩擦材料、造船材料、隔热材料、汽车行业、高温过滤织物以及防护领域等多个方面得到了广泛的应用。

[0003] 中国专利CN202010469840.8说明书公开了一种耐高温碳化硅压力传感器及其制备方法,该传感器利用4H-SiC体型引线部分代替金属电路的新型结构,在N型高掺杂外延层刻蚀出4H-SiC体型引线,4H-SiC体型引线和金属焊盘之间通过欧姆接触区实现电连接,取代了金属焊盘和4H-SiC压敏电阻条之间的全金属电路连接,有效提高了传感器电路连接的高温稳定性,并为进一步的直接键合提供了均质的4H-SiC接触面。

[0004] 上述专利中是使用4H-SiC体型引线部分代替金属电路的新型结构,从而提高了插管器电路连接的高温稳定性,但相对在高温环境下其灵敏度相对比氟橡胶较差,氟橡胶是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的合成高分子弹性体,氟原子的引入,赋予橡胶优异的耐热性、抗氧化性、耐油性、耐腐蚀性和耐大气老化性,在航天、航空、汽车、石油和家用电器等领域得到了广泛应用,是国防尖端工业中无法替代的关键材料,在过去的十几年时间里,经过研究者们对提高柔性应变传感器性能的不断探索,使得柔性应变传感器在灵敏度、传感范围、稳定性等方面有了显著的提升,但大多数柔性应变传感器仍然难以在高温环境下同时满足较高的灵敏度以及较大的应变响应范围,这些极大的限制了柔性应变传感器的应用,同时为了实现柔性应变传感器的大规模工业化生产,以及在对人体健康具有严格要求的环境下,柔性应变传感器的制备过程应步骤简单、绿色无污染且具有低廉的生产成本。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术,本发明制备方法简单易行,制备得到的玄武岩纤维/氟橡胶复合材料柔性应变传感器可以在 200°C 的高温下工作,表明其在恶劣的高温高压环境中具有很高的适用性。

[0006] 为解决上述问题,本发明提供了一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,包括

以下反应步骤：

[0007] S1、将氧化石墨烯纳米片加入到无水乙醇溶液中混合超声，得到带负电的分散液；

[0008] S2、将脱浆后的玄武岩纤维放入含有氧化石墨烯溶液的电泳池中进行电泳沉积，然后置于60°C真空干燥箱中干燥12h，得到氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维；

[0009] S3、将氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维还原，得到还原氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维；

[0010] S4、将S3得到还原氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维以半圆波形几何形状嵌入软化后的氟橡胶中，再覆盖一层氟橡胶，得到玄武岩纤维/氟橡胶复合材料，再使用热压机热压；

[0011] S5、使用银浆将铜线连接到传感器的两端，制成玄武岩纤维/氟橡胶纳米复合材料柔性应变传感器。

[0012] 可选地，在S1中，氧化石墨烯纳米片和乙醇溶液的质量比例为1:200，Zeta电位值为-36—-34mV。

[0013] 在上述一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法中，其制备方法简单易行，制备得到的玄武岩纤维/氟橡胶复合材料柔性应变传感器可以在200°C的高温下工作，表明其在恶劣的高温高压环境中具有很高的适用性。

[0014] 作为本申请的进一步改进，在S2中，玄武岩纤维脱浆具体包括以下步骤：

[0015] 将玄武岩纤维置于180°C真空烘箱中烘烤12小时，取出后使用等离子水清洗3-4次，得到表面脱浆后的玄武岩纤维，电泳时阴极和阳极之间保持两电极之间的距离为5mm，电泳沉积的电压为4-6V，沉积时间为6-10min。

[0016] 作为本申请的再进一步改进，在S3中，还原的方式为水热还原，装置为聚四氟乙烯内衬的高温高压反应釜，将氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维放置在高温高压反应釜底部，并加入还原剂至液面超过放置的玄武岩纤维顶端，密封之后置入电热鼓风烘箱中，设置水热法还原温度为170°C，保温时间为24h。

[0017] 作为本申请的更进一步改进，还原剂为30ml的水、乙醇和水合肼的混合物，且质量比为7:7:1。

[0018] 作为本申请的更进一步改进，如图2所示，在S4中，半圆波形几何形状的内部含有三组不同角度的纤维束，第一组的初始相位为0，第二组初始相位为 $\pi/2$ ，第三组初始相位为 π ，每组纤维的半圆波波峰高度为2毫米，波峰间距为4毫米，每组半圆波形的圆心所在直线在厚度方向重合且相邻两组的间隔为0.6毫米。

[0019] 作为本申请的更进一步的补充，在S4中，上下两层氟橡胶的厚度都为2毫米，热压的温度为220°C，压力为10MPa，热压的时间为20-30分钟。

[0020] 作为本申请的更进一步的补充，在S4中，氟橡胶软化后，将0.92vol%的氧化锌和3.96vol%的交联剂有机过氧化物Luperox以及3vol%的共聚剂三烯丙基异氰尿酸酯TAIC添加到软化的氟橡胶中。

[0021] 作为本申请的更进一步的补充，在S5中，复合材料需使用切割机切成60mm×10mm的矩形样品，将导线连接到两端的玄武岩纤维上。

[0022] 综上，本发明以氧化石墨烯纳米片为导电填料，以玄武岩纤维为基体，通过电泳沉积方法使得氧化石墨烯纳米片电泳沉积在玄武岩纤维上，再通过聚四氟乙烯高压釜热还原氧化石墨烯，使其形成导电网络，然后将玄武岩纤维与氟橡胶混合，制成玄武岩纤维复合材

料应变传感器,通过水热法还原氧化石墨烯与传统的管式炉高温热处理还原相比,不会造成氮气的损耗,也不需要管式炉这种大型设备,降低了成本,且水热法制备的石墨烯具有较高的比表面积和孔隙度,这些特性使得石墨烯在吸附和催化等方面具有广泛的应用前景,此外,水热法还可以通过调节反应条件来控制石墨烯的形貌和结构,从而实现对其性能的调控,由于氟橡胶具有优异的力学性能、耐高温、抗氧化性、耐油性、耐腐蚀性,本发明中柔性应变传感器的导电填料又采用了表面沉积石墨烯纳米片的玄武岩纤维,使本身不导电的玄武岩纤维获得高的导电性,另外,玄武岩纤维/氟橡胶柔性应变传感器在高温等恶劣环境下也可以保证稳定的工作能力。

附图说明

- [0023] 图1为本申请实施例一的制备流程示意图;
- [0024] 图2为本申请实施例一的玄武岩纤维在氟橡胶中的半圆波形几何形状示意图;
- [0025] 图3为本申请实施例一的通过电泳沉积在玄武岩纤维表面沉积石墨烯的扫描电镜示意图;
- [0026] 图4为本申请实施例一的GF与应变之间的关系示意图;
- [0027] 图5为本申请实施例一的在200°C下不同应变和0.1Hz的频率下的电阻响应示意图;
- [0028] 图6为本申请实施例一的传感器在10%应变、0.1Hz下的耐久性测试示意图。

具体实施方式

- [0029] 下面结合附图对本申请的实施例一作详细说明。
- [0030] 实施例一:
- [0031] 图1示出一种玄武岩纤维耐高温传感器的制备方法,通过以下步骤制备而成:
- [0032] S1、将10g石墨粉末和7.5g硝酸钠的混合物转移到750mL浓度为95%硫酸的圆底烧瓶中,并在冰浴中搅拌,缓慢加入45g高锰酸钾,同时反应温度保持在20°C以下,随后将烧瓶浸入30°C的油浴中,为期两天,空气冷却至20°C,将1400mL浓度为5wt%的硫酸缓慢倒入烧瓶中并搅拌3小时,将所得悬浮液与30mL浓度为30wt%的过氧化氢混合并暴露于2小时的搅拌中,直到其颜色从深棕色变为黄色,蒸馏水用于通过离心对所得的氧化石墨进行多次纯化,石墨氧化物在超声波处理后剥离成氧化石墨烯纳米片,将0.5g氧化石墨烯纳米片放在250mL的烧杯中,加入125mL无水乙醇获得0.008g/mL的分散液;
- [0033] S2、将玄武岩纤维置于180°C真空烘箱中烘烤12小时,取出后使用等离子水清洗3-4次,得到表面脱浆后的玄武岩纤维;将两块316不锈钢钢筒通过导线分别连接在电压为4V的直流电源的两个电极上,再把脱浆后的玄武岩纤维固定在阳极上,阴极和阳极之间保持两电极之间的距离为5mm,再把氧化石墨烯纳米片分散液加入到烧杯中,打开直流电源的开关开始电泳沉积,沉积10min,使得氧化石墨烯纳米片电泳沉积到玄武岩纤维上,再把玄武岩纤维置于60°C真空干燥箱中干燥12h,并使用标签纸固定纤维两端,得到氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维;
- [0034] S3、将电泳沉积有氧化石墨烯的玄武岩纤维放到聚四氟乙烯内衬的高温高压反应釜中,加入水、乙醇和水合肼的混合物作为还原剂,置于电热鼓风烘箱内,在170°C下还原24

小时,得到还原氧化石墨烯沉积的玄武岩纤维;

[0035] S4、将100g的氟橡胶放置在开炼机上,在温度为110°C、前后辊转动速率比为1:1的条件下,软化氟橡胶5分钟,并将预先混合均匀的配合剂(0.92vol%的氧化锌和3.96vol%的交联剂有机过氧化物Luperox以及3vol%的共聚剂三烯丙基异氰脲酸酯TAIC)迅速加入到氟橡胶薄片上混炼15min,然后将玄武岩纤维以半圆波形几何形状嵌入软化后的氟橡胶中,再覆盖一层氟橡胶,然后,将玄武岩纤维/氟橡胶复合材料再进行开炼3分钟,调整前后辊距离为5mm,然后在室温下静置12h以松弛混炼时材料所受的机械应力、促进配合剂在氟橡胶中的分散,得到玄武岩纤维/氟橡胶的混合物,将混合物放在热压机上,在模压温度为220°C,压力为10MPa的条件下模压30min;

[0036] S5、使用切割机切成60mm×10mm的矩形样品,使用银浆将铜线连接到玄武岩纤维的两端,最后得到玄武岩纤维/氟橡胶复合材料传感器。

[0037] 图2展示了玄武岩纤维在氟橡胶中的半圆波形几何形状,由三组不同角度的纤维束组成。

[0038] 将实施例一电泳沉积后的玄武岩纤维进行微观形貌观察,其结果如图3所示。

[0039] 图3揭示了通过电泳沉积的方式在玄武岩纤维表面成功地沉积了石墨烯,并且电泳沉积之后的玄武岩纤维表面变得粗糙,随着电泳沉积电压的增加,玄武岩纤维表面的石墨烯数量增加,构建了更加完整的导电网络,这有利于复合材料实现传感功能。

[0040] 将实施例一制备而成的玄武岩纤维/氟橡胶柔性应变传感器做单向拉伸测试,其结果如图4所示。

[0041] 图4揭示了应变传感器的相对电阻变化随应变的增加而增加,玄武岩纤维/氟橡胶柔性应变传感器展示了高灵敏度(在应变为50%时,灵敏度指标GF为98.3($GF = (R - R_0) / R_0 \epsilon$),其中R为实时电阻, R_0 为初始电阻, ϵ 为实时应变)、高线性度(在应变为50%时,其 $R^2=0.99$),根据逾渗理论,高分子基导电复合材料的导电性能很大程度上取决于内部导电通路的完善程度,在应变刺激下,复合材料发生形变,其内部导电通路发生相应破坏,材料电阻均随之非线性增加,应变越大,复合材料的电阻变化越快。

[0042] 将实施例一制备而成的玄武岩纤维/氟橡胶柔性应变传感器做不同应变下的循环拉伸测试,其结果如图5所示。

[0043] 图5揭示了在200°C下应变传感器的相对电阻变化与应变的关系,应变不同,其相对电阻变化不同,随着应变的增加,相对电阻变化的电信号反馈在增强,反映出实施例一玄武岩纤维/氟橡胶柔性应变传感器可监测外部多重的形变,证明了所提出的传感器的良好的热稳定性,使其能够在恶劣的高温条件下使用。

[0044] 将实施例一制备而成的玄武岩纤维/氟橡胶柔性应变传感器做循环拉伸测试,其结果如图6所示,可以从图可知实施例一制备的柔性应变传感器具有很好的重复性、稳定性和可靠性。

[0045] 结合当前实际需求,本申请采用的上述实施方式,保护范围并不局限于此,在本领域技术人员所具备的知识范围内,不脱离本申请构思作出的各种变化,仍落在本发明的保护范围。

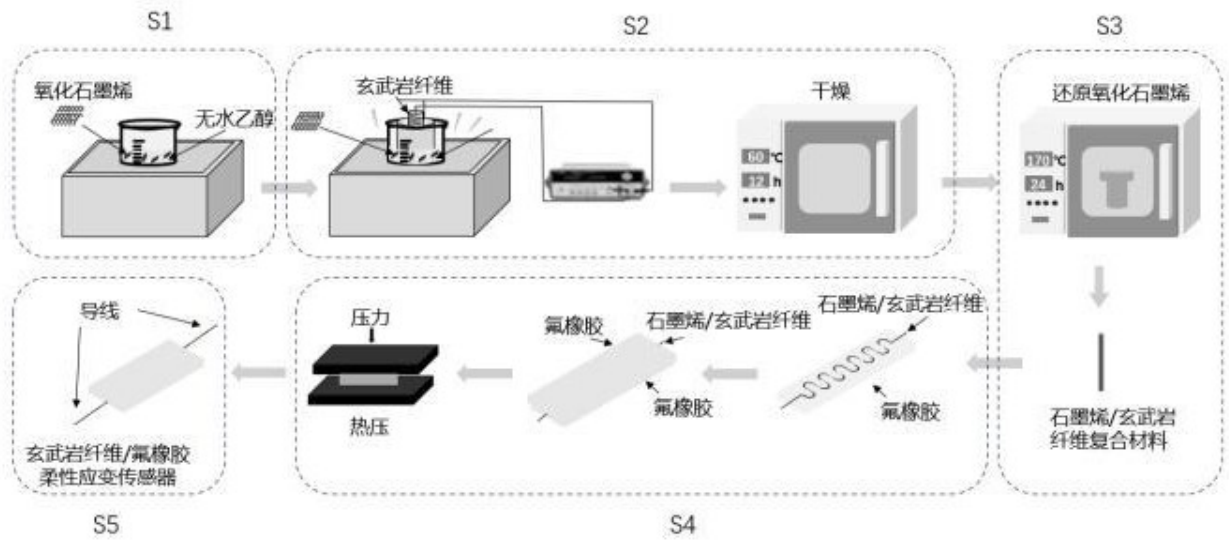


图 1

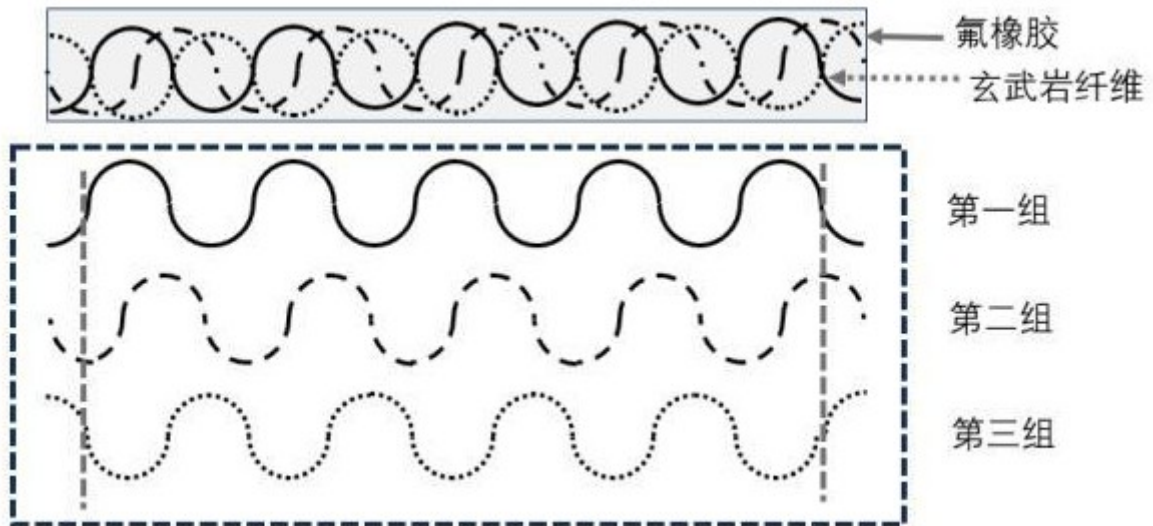


图 2

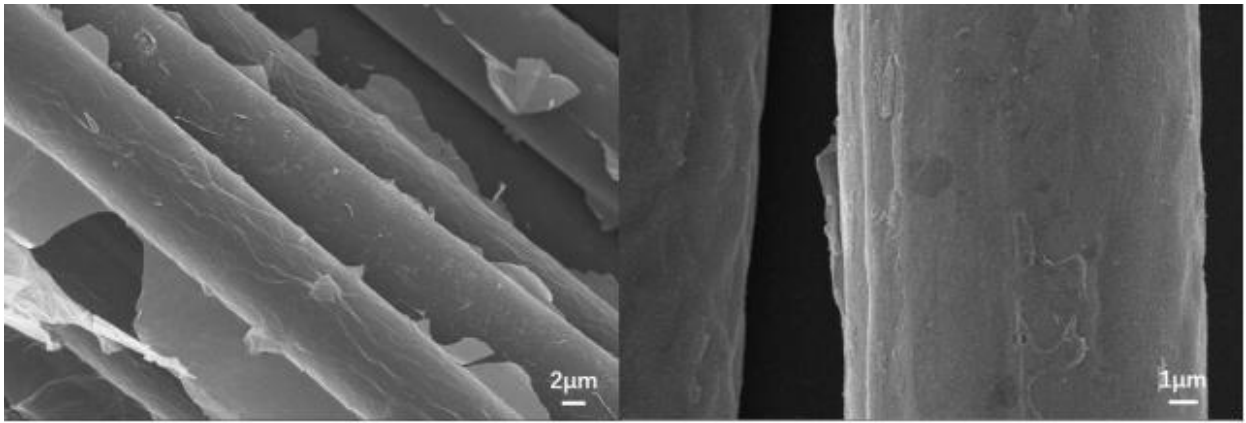


图 3

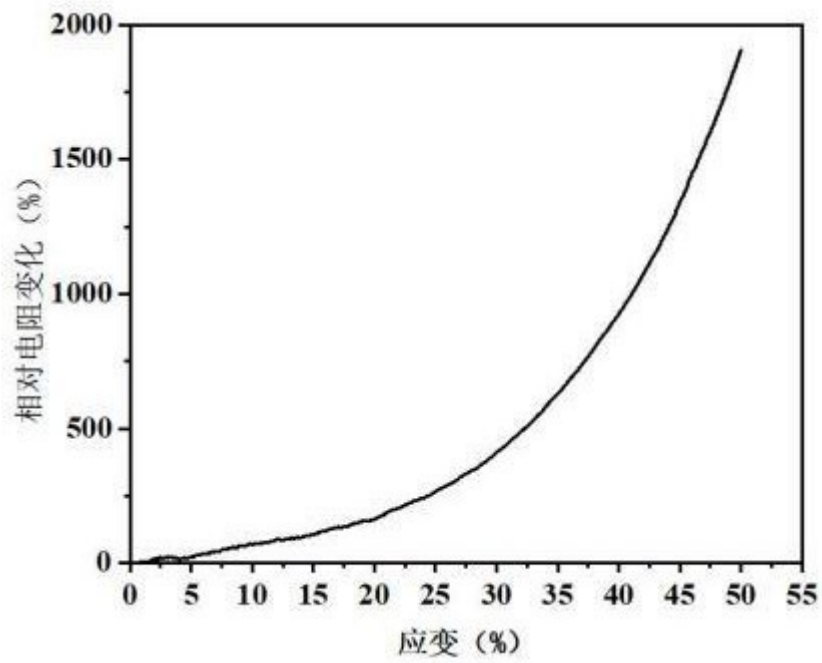


图 4

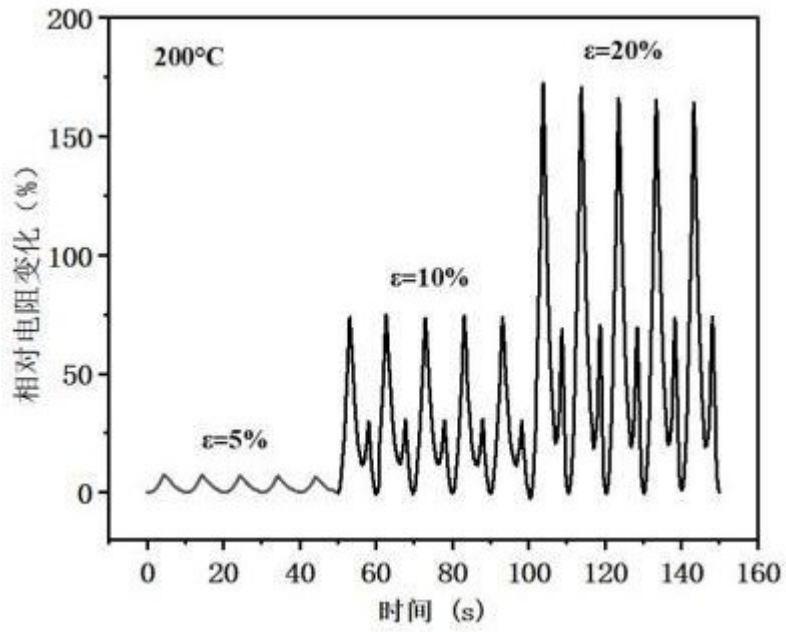


图 5

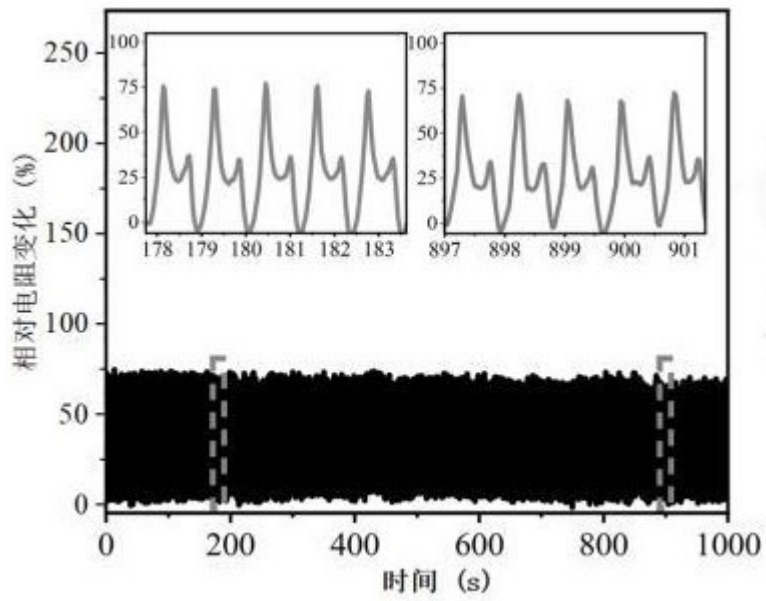


图 6