



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102936761 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 20

(21) 申请号 201210529341. 9

(22) 申请日 2012. 12. 11

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道 1800  
号

(72) 发明人 刘庆生 邓炳耀

(51) Int. Cl.

*D01F 8/14* (2006. 01)

*D01F 1/09* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

### (54) 发明名称

一种资源可再生、生物可降解导电纤维及其制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种资源可再生、生物可降解导电纤维及其制备方法,纤维的原料组成(重量份数)为:聚乳酸(PLA)为 30~70 份,聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)为 30~70 份,导电填料为 0.05~8 份。导电纤维的制备方法,包括:(1)按配比称取 PHBV(PLA 不少于 50 份时)或 PLA(PLA 少于 50 份时)和导电填料预混后熔融共混造粒,得 PHBV 或 PLA 的导电母粒;(2)按配比称取 PLA 或 PHBV 与 PHBV 或 PLA 的导电母粒预混后熔融共混造粒,得复合导电母粒;(3)复合导电母粒经纺丝——牵伸得导电纤维。该导电纤维可用作电极、抗静电、低温加热、电磁屏蔽、热敏和气敏等材料。

1. 一种资源可再生、生物可降解导电纤维,由如下质量配比的原料制成:

聚乳酸 (PLA) :30 ~ 70 份

聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV) :30 ~ 70 份

导电填料 :0.05 ~ 8 份。

2. 根据权利要求1所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于PLA的粘均分子量为: $6.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$ 。

3. 根据权利要求1所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于PLA中右旋乳酸单元的含量为:0 ~ 10mol%。

4. 根据权利要求1所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于导电填料为炭黑(CB)、单壁碳纳米管(SWCNTs)、多壁碳纳米管(MWCNTs)、石墨烯(GN)、气相纳米碳纤维(VGCNFs)、硫化铜、硫化亚铜和碘化亚铜等。

5. 根据权利要求1所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于PHBV的粘均分子量为 $5.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ 。

6. 根据权利要求1所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于PHBV中的3-羟基戊酸酯(3-HV)结构单元的比率为0 ~ 100mol%,当HV的含量为0时,PHBV即为聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的资源可再生、生物可降解导电纤维的制备方法,包括如下步骤:

(1) 预先将PLA、PHBV和导电填料在真空烘箱中干燥8 ~ 48h,PLA、PHBV和导电填料的干燥温度分别为50 ~ 120°C、50 ~ 100°C和50 ~ 120°C;

(2) 若PLA的重量份数不少于50份时,取PHBV30 ~ 50份和导电填料0.05 ~ 8份投入到高速混合器中干混3 ~ 5分钟,然后在双螺杆共混机中共混造粒,得PHBV导电母粒,熔融共混温度为160 ~ 220°C,转速为50 ~ 150rpm,熔融共混时间为3 ~ 5分钟;取50 ~ 70份PLA与所得的PHBV导电母粒投入到高速混合器中干混3 ~ 5分钟,然后在双螺杆共混机上共混造粒,得导电母粒,熔融共混温度为160 ~ 220°C,转速为50 ~ 150rpm,熔融共混时间为3 ~ 8分钟。若PLA的重量份数少于50份,则取PLA30 ~ 50份和导电填料0.05 ~ 8份投入到高速混合器中干混3 ~ 5分钟,然后在双螺杆共混机中共混造粒,得PLA导电母粒,熔融共混温度为160 ~ 220°C,转速为50 ~ 150rpm,熔融共混时间为3 ~ 5分钟;取50 ~ 70份PHBV与所得的PLA导电母粒投入到高速混合器中干混3 ~ 5分钟,然后在双螺杆共混机上共混造粒,得导电母粒,熔融共混温度为160 ~ 220°C,转速为50 ~ 150rpm,熔融共混时间为3 ~ 8分钟。

(3) 将导电母粒在熔融纺丝机上纺丝,得导电初生纤维,纺丝温度为180 ~ 220°C,卷绕速度为1500 ~ 3000m/min;

(4) 对初生纤维进行牵伸,得导电纤维,牵伸温度为80 ~ 125°C,牵伸倍数为1 ~ 6倍。

## 一种资源可再生、生物可降解导电纤维及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,具体涉及资源可再生、生物可降解导电纤维及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 我国是纤维生产大国,合成纤维产量已连续十五年居世界第一位,纤维及其纺织品的生产总值占我国 GDP 的 10%左右,出口创汇占 1/4,在国民经济中占十分重要地位,而目前我国合成纤维的发展存在以下问题:首先,合成纤维的发展受到资源短缺的制约,合成纤维的原料 90%以上依赖石油,而以现已探明的石油总量和消耗速度来计算,50 年后纤维及其相关行业将处于“无米之炊”的状况;其次,合成纤维的发展受到环境污染的制约,石油基化学纤维在自然界中不能降解,会带来非常严重的“白色污染”,严重影响人们的生活质量。因此把合成纤维产业研究开发的重点转向资源可再生生物可降解材料的研究开发至关重要。再次,我国化纤生产仍以常规纤维为主,高新技术纤维开发滞后,合成纤维产量占世界重量的 2/3,但功能化比例不足 10%,远低于发达国家 30%以上的水平。因此,实现化学纤维的功能化和高性能化以提高纤维的附加值,增强市场竞争力符合我国化学纤维发展的需要。

[0003] 聚乳酸 (PLA) 和聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 【其中最重要的两类已商业化的品种为聚(3-羟基丁酸酯) (PHB) 或聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯) (PHBV)】是两类非常重要的资源可再生、生物可降解材料,同时它们均是热塑性高分子材料,可经熔融纺丝制得纤维,目前,PLA 的熔融纺丝技术已成熟,PLA 可望替代石油基高分子材料成为化学纤维的原料,以解决合成纤维的发展所面临的资源短缺和环境污染等问题。而针对 PLA 纤维的功能化的研究和开发工作却较少,纤维的导电功能化为产业界和学术界的开发和研究的重点,因此,实现 PLA 纤维的导电功能化有一定的必要。到目前为止,仅德国德累斯顿高分子研究院的 Petra Pötschke 用熔融纺丝的方法制得了 PCL/PLA/MWNTs 导电纤维,所得纤维的断裂强度和断裂伸长率分别仅为 22MPa 和 6.2%,在纺织领域几乎无实用价值,另外,虽然聚己内酯 (PCL) 为生物可降解高分子材料,但其资源不可再生,而 PHB 和 PHBV 资源可再生、生物可降解,且与 PLA 不相容,将其引入 PLA 中可制得完全基于资源可再生、生物可降解聚合物的导电纤维。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对目前化学纤维的发展所面临的资源短缺、环境污染和功能化程度低等问题,开发出一种完全基于资源可再生、生物可降解聚合物的导电纤维,并公开了其制备方法。

[0005] 本发明的资源可再生、生物可降解导电纤维,由如下质量配比的原料制成:

[0006] 聚乳酸 (PLA) :30 ~ 70 份

[0007] 聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯) (PHBV) :30 ~ 70 份

[0008] 导电填料:0.05 ~ 8 份

[0009] 所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于 PLA 的粘均分子量为: $6.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$ ;

[0010] 所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于 PLA 中右旋乳酸单元的含量为:0 ~ 10mol%;

[0011] 所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于导电填料为炭黑 (CB)、单壁碳纳米管 (SWCNTs)、多壁碳纳米管 (MWCNTs)、石墨烯 (GN)、气相纳米碳纤维 (VGCNFs)、硫化铜、硫化亚铜和碘化亚铜等;

[0012] 所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于 PHBV 的粘均分子量为 $5.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ ;

[0013] 所述的资源可再生、生物可降解导电纤维,其特征在于 PHBV 中的 3-羟基戊酸酯 (3-HV) 结构单元的比率为 0 ~ 100mol%,当 HV 的含量为 0 时,PHBV 即为聚(3-羟基丁酸酯) (PHB);

[0014] 所述的资源可再生、生物可降解导电纤维的制备方法,包括如下步骤:

[0015] (1) 预先将 PLA、PHBV 和导电填料在真空烘箱中干燥 8 ~ 48h,PLA、PHBV 和导电填料的干燥温度分别为 50 ~ 120°C、50 ~ 100°C 和 50 ~ 120°C;

[0016] (2) 若 PLA 的重量份数不少于 50 份时,取 PHBV30 ~ 50 份和导电填料 0.05 ~ 8 份投入到高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟,然后在双螺杆共混机中共混造粒,得 PHBV 导电母粒,熔融共混温度为 160 ~ 220°C,转速为 50 ~ 150rpm,熔融共混时间为 3 ~ 5 分钟;取 50 ~ 70 份 PLA 与所得的 PHBV 导电母粒投入到高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟,然后在双螺杆共混机上共混造粒,得导电母粒,熔融共混温度为 160 ~ 220°C,转速为 50 ~ 150rpm,熔融共混时间为 3 ~ 8 分钟。若 PLA 的重量份数少于 50 份,则取 PLA30 ~ 50 份和导电填料 0.05 ~ 8 份投入到高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟,然后在双螺杆共混机中共混造粒,得 PLA 导电母粒,熔融共混温度为 160 ~ 220°C,转速为 50 ~ 150rpm,熔融共混时间为 3 ~ 5 分钟;取 50 ~ 70 份 PHBV 与所得的 PLA 导电母粒投入到高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟,然后在双螺杆共混机上共混造粒,得导电母粒,熔融共混温度为 160 ~ 220°C,转速为 50 ~ 150rpm,熔融共混时间为 3 ~ 8 分钟。

[0017] (3) 将导电母粒在熔融纺丝机上纺丝,得导电初生纤维,纺丝温度为 180 ~ 220°C,卷绕速度为 1500 ~ 3000m/min;

[0018] (4) 对初生纤维进行牵伸,得导电纤维,牵伸温度为 80 ~ 125°C,牵伸倍数为 1 ~ 6 倍。

[0019] 有益效果:

[0020] (1) 本发明用普通熔融纺丝的方法实现了资源可再生、生物可降解纤维的导电功能化,操作方便,另外,导电纤维的逾渗阈值低,即导电填料的含量少,增加了可纺性,降低了成本。所得导电纤维的导电率可达 2.5S/m,断裂强度为 2.0 ~ 6.0cN/dtex,断裂伸长率为 20% ~ 80%。

[0021] (2) PHBV 是一种脆性材料,其实际应用受到限制,现将其与 PLA 一起使用,做成了具有实用价值的导电纤维,拓宽其应用领域。

[0022] 具体实施方法:

[0023] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不限本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明各种改动或修改,这些等价形式同样落入本申请所附权利要求书所限定的范围。

#### [0024] 实施例 1

[0025] (1) 首先将 PLA(右旋乳酸单元的含量为 2.0mol%, 粘均分子量为  $2.0 \times 10^5$ )、PHBV(HV 单元的含量为 2.5%, 粘均分子量为  $3.9 \times 10^5$ ) 和炭黑分别在真空烘箱中干燥 12 小时,温度为 80℃;取 50 份 PHBV 和 4 份炭黑投入到高速混合器中干混 3 分钟,再在双螺杆共混机中共混造粒,得 PHBV 导电母粒,造粒温度为 170℃,螺杆转速为 75rpm,熔融共混时间为 3 分钟;取 50 份 PLA 与所得的 PHBV 导电母粒投入到高速混合器中干混 3 分钟,然后在双螺杆共混机上共混造粒,得导电母粒,熔融共混温度为 170℃,转速为 75rpm,熔融共混时间为 8 分钟。

[0026] (2) 将导电母粒在熔融纺丝机上纺丝,得导电初生纤维,纺丝温度为 190℃,卷绕速度为 1500m/min;

[0027] (3) 对初生纤维进行牵伸,得导电纤维,牵伸温度为 110℃,牵伸倍数为 3 倍。所得 PLA 导电纤维的导电率为 1.67S/m,单丝的线密度为 1.56dtex,断裂强度为 2.80cN/dtex,断裂伸长率为 30.2%。

#### [0028] 实施例 2

[0029] (1) 首先将 PLA(右旋乳酸单元的含量为 2.5mol%, 粘均分子量为  $2.2 \times 10^5$ )、PHBV(HV 单元的含量为 5.7%, 粘均分子量为  $2.9 \times 10^5$ ) 和 MWCNTs 分别在真空烘箱中干燥 24 小时,温度为 60℃;取 40 份 PHBV 和 3.5 份 MWCNTs 投入到高速混合器中干混 5 分钟,再在双螺杆共混机中共混造粒,得 PHBV 导电母粒,造粒温度为 175℃,螺杆转速为 65rpm,熔融共混时间为 3 分钟;取 60 份 PLA 与所得的 PHBV 导电母粒投入到高速混合器中干混 5 分钟,然后在双螺杆共混机上共混造粒,得导电母粒,熔融共混温度为 180℃,转速为 60rpm,熔融共混时间为 6 分钟。

[0030] (2) 将导电母粒在熔融纺丝机上纺丝,得导电初生纤维,纺丝温度为 190℃,卷绕速度为 2000m/min;

[0031] (3) 对初生纤维进行牵伸,得导电纤维,牵伸温度为 110℃,牵伸倍数为 3 倍。所得 PLA 导电纤维的导电率为 1.80S/m,单丝线密度为 1.38dtex,断裂强度为 2.80cN/dtex,断裂伸长率为 40.5%。断裂强度为 2.62cN/dtex,断裂伸长率为 55.5%。

#### [0032] 实施例 3

[0033] (1) 首先将 PLA(右旋乳酸单元的含量为 2.0mol%, 粘均分子量为  $2.0 \times 10^5$ )、PHBV(HV 单元的含量为 8.5%, 粘均分子量为  $3.2 \times 10^5$ ) 和 SWCNTs 分别在真空烘箱中干燥 12 小时,温度为 80℃;取 40 份 PLA 和 3 份 SWCNTs 投入到高速混合器中干混 3 分钟,再在双螺杆共混机中共混造粒,得 PLA 导电母粒,造粒温度为 170℃,螺杆转速为 85rpm,熔融共混时间为 6 分钟;取 60 份 PHBV 与所得的 PLA 导电母粒投入到高速混合器中干混 3 分钟,然后在双螺杆共混机上共混造粒,得导电母粒,熔融共混温度为 180℃,转速为 75rpm,熔融共混时间为 6 分钟。

[0034] (2) 将导电母粒在熔融纺丝机上纺丝,得导电初生纤维,纺丝温度为 190℃,卷绕

速度为 1600m/min ;

[0035] (3) 对初生纤维进行牵伸,得导电纤维,牵伸温度为 90℃,牵伸倍数为 2 倍。所得 PLA 导电纤维的导电率为 1.51S/m,单丝线密度为 1.53dtex,断裂强度为 2.58cN/dtex,断裂伸长率为 25.9%。

[0036] 实施例 4

[0037] (1) 首先将 PLA(右旋乳酸单元的含量为 2.0mol%,粘均分子量为  $2.0 \times 10^5$ )、PHBV(HV 单元的含量为 8.5%,粘均分子量为  $3.2 \times 10^5$ ) 和 MWCNTs 分别在真空烘箱中干燥 12 小时,温度为 80℃;取 35 份 PLA 和 4 份 MWCNTs 投入到高速混合器中干混 5 分钟,再在双螺杆共混机中共混造粒,得 PLA 导电母粒,造粒温度为 180℃,螺杆转速为 70rpm,熔融共混时间为 5 分钟;取 65 份 PHBV 与所得的 PLA 导电母粒投入到高速混合器中干混 5 分钟,然后在双螺杆共混机上共混造粒,得导电母粒,熔融共混温度为 180℃,转速为 75rpm,熔融共混时间为 6 分钟。

[0038] (2) 将导电母粒在熔融纺丝机上纺丝,得导电初生纤维,纺丝温度为 190℃,卷绕速度为 1500m/min ;

[0039] (3) 对初生纤维进行牵伸,得导电纤维,牵伸温度为 90℃,牵伸倍数为 2 倍。所得 PLA 导电纤维的导电率为 1.25S/m,单丝线密度为 1.62dtex,断裂强度为 2.20cN/dtex,断裂伸长率为 21.7%。