



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113832572 A

(43) 申请公布日 2021.12.24

(21) 申请号 202111123730.7

(22) 申请日 2021.09.24

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 杨华明 解维闵

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 盛武生

(51) Int. Cl.

D01F 8/18 (2006.01)

D01F 8/02 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

H05K 9/00 (2006.01)

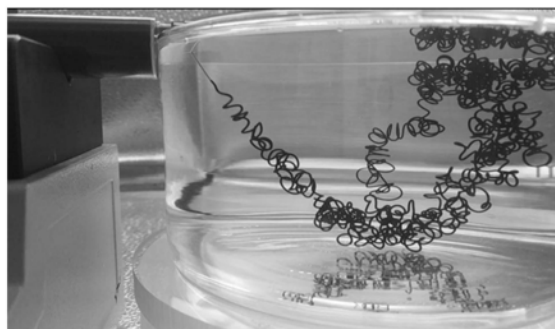
权利要求书2页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

一种吸波复合大纤维及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于吸波大纤维技术领域,具体涉及吸波复合大纤维,为海藻酸类化合物、二维黏土材料、纤维素和碳纳米管交联复合的宏观大纤维,且其纤维中负载有金属盐。本发明还公开了所述大纤维的制备方法及其在吸波领域的应用。本发明研究发现,所述的大纤维具有良好的吸波性能和机械性能。



1. 一种吸波复合大纤维,其特征在于,为海藻酸类化合物、二维黏土材料、纤维素和碳纳米管交联复合的宏观大纤维,且其纤维中负载有金属盐;

所述的纤维素为复合的纳米纤维素;

所述的金属盐为亚铁、钴中的至少一种元素的水溶性盐。

2. 如权利要求1所述的吸波复合大纤维,其特征在于,所述的二维黏土材料为蒙脱石、高岭石、累托石中的至少一种;优选地,所述的二维黏土材料沿纤维长度方向有序排列;

优选地,纤维素为纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体和细菌纤维素中的两种及以上的混合物;

优选地,所述的金属盐为氯化亚铁、氯化钴、硫酸亚铁、硫酸钴、氯化钴中的至少一种;

优选地,所述的金属盐包含亚铁和钴盐;进一步优选的亚铁和钴的摩尔比为1~4:0.5~1;

优选地,所述的海藻酸类化合物为水溶性的海藻酸及其盐,优选为海藻酸钠、海藻酸钾中的至少一种。

3. 如权利要求1或2所述的吸波复合大纤维,其特征在于,所述的吸波复合大纤维中,各成分的重量百分比为:

二维黏土材料10~40wt. %;

纤维素5~15wt. %;

碳纳米管5~20wt. %;

金属盐1~10wt. %;

余量为海藻酸交联基础纤维。

4. 如权利要求1~3任一项所述的吸波复合大纤维,其特征在于,所述的二维黏土材料沿纤维长度方向有序排列;

优选地,所述的吸波复合大纤维具有粗糙表面;

优选地,单根吸波复合大纤维的直径为20-200 μm 。

5. 一种吸波复合大纤维的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤(1):获得分散有二维黏土材料和纤维素的分散液A;获得分散有碳纳米管的海藻酸类化合物的分散液B;所述的纤维素为复合的纳米纤维素;

步骤(2):将分散液A和分散液B混合,得到纺丝原液;将纺丝原液挤到凝固液中进行交联,得到原丝;所述的凝固液为溶解有能促进海藻酸及其盐交联的助剂;

步骤(3):将得到的原丝进行定向干燥,得到干丝;

步骤(4):通过浸渍方法在干丝中负载金属盐,制得所述的吸波复合大纤维;

所述的金属盐为亚铁、钴中的至少一种元素的水溶性盐。

6. 如权利要求5所述的吸波复合大纤维的制备方法,其特征在于,分散液A中,二维黏土材料和纤维素的重量比为1~5:1~2;

优选地,分散液A中,纤维素的浓度小于或等于10mg/mL;

优选地,所述的海藻酸类化合物为水溶性的海藻酸及其盐,优选为海藻酸钠、海藻酸钾中的至少一种;

优选地,分散液B中,碳纳米管和海藻酸类化合物的重量比为1~2:2~6;

优选地,分散液B中,所述海藻酸类化合物的浓度为10-30mg/mL;

优选地,二维黏土材料和碳纳米管的重量比为1~6:1~4。

7.如权利要求5所述的吸波复合大纤维的制备方法,其特征在于,纺丝原液的挤出针头为金属针头,内径优选为0.2-1.3mm;

优选地,纺丝原液的挤出速率为0.1-2.0mL/min;

优选地,所述的助剂为Ca、Fe中的至少一种金属元素的水溶性盐;优选为氯化钙、氯化铁、硝酸钙中的至少一种;

优选地,凝固液中助剂的浓度为0.1-2.0mol/L;

优选地,交联处理的时间为1-60min。

8.如权利要求5所述的吸波复合大纤维的制备方法,其特征在于,将原丝的两端进行固定,进行定向干燥处理;

优选地,定向干燥过程的湿度为50-90%;

优选地,定向干燥的温度为10~30℃;

优选地,定向干燥的时间为2~200h;

将干丝浸泡在金属盐的水溶液中,随后进行固液分离、干燥,即得所述的吸波复合大纤维;

优选地,所述的金属盐的溶质的浓度为0.1~2M;

将干丝浸没在所述的金属盐的溶液中进行浸泡;浸泡的时间为6~20h;

优选地,干丝经金属盐溶液浸泡后再在硝酸盐溶液中浸泡,随后再进行固液分离、干燥,制得所述的吸波复合大纤维。

9.一种权利要求1~4任一项所述的吸波复合大纤维或者权利要求5~8任一项制备方法制得的吸波复合大纤维的应用,其特征在于,将其用作吸波材料;

优选地,将其作为2-18GHz频段的电磁波的吸波材料;

优选地,将其用于制备吸波纺织材料。

10.一种吸波产品,其特征在于,包含权利要求1~4所述的吸波复合大纤维或者权利要求5~8任一项制备方法制得的吸波复合大纤维;

优选地,由所述的吸波复合大纤维编制得到。

一种吸波复合大纤维及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米黏土基吸波复合材料技术领域,具体涉及吸波大纤维技术领域。

背景技术

[0002] 进入21世纪以来,电子化和信息化技术发展的势头愈发迅猛,各种电子和通信设备进入了人们的日常生活。在有限的空间内,人体无法承受高强度的电磁辐射,高精尖的设备也无法在电磁干扰下正常运行,可以说电磁辐射已然成为一个棘手且亟待解决的难题。

[0003] 电磁波吸收材料,通过将电磁能量转化为热能以及其它形式的能量,实现对电磁波的衰减与吸收,可以在很大程度上解决电磁污染以及雷达隐身问题。因此,基于人民安全防护意识的增强与电磁污染防治的需求,开发具有较宽的吸收频带、较大的吸收程度、较薄的高性能吸收材料已迫在眉睫。

[0004] 然而,现有的吸波材料主要是铁氧体之类的吸波材料,其因自身密度大、有效吸波频段窄、匹配厚度大等缺点已无法满足新时代对吸波材料的要求。另外,其容易团聚,从而降低磁导率和磁损耗、恶化吸波性能。因此,开发出轻质高效的电磁波吸收材料不管是对国土安全还是日常生活都有着建设性的意义。

发明内容

[0005] 本发明第一目的在于,提供一种防止电磁波污染,成本低,加工方便,防辐射能力强的吸波复合大纤维(本发明也简称为大纤维)。

[0006] 本发明第二目的在于,提供一种吸波复合大纤维的制备方法。

[0007] 本发明第三目的在于,提供所述的吸波复合大纤维在吸波领域特别是吸波纺织领域中的应用。

[0008] 一种吸波复合大纤维,为海藻酸类化合物、二维黏土材料、纤维素和碳纳米管交联复合的宏观大纤维,且其纤维中负载有金属盐;

[0009] 所述的纤维素为复合的纳米纤维素;

[0010] 所述的金属盐为亚铁、钴中的至少一种元素的水溶性盐。

[0011] 本发明所述的吸波大纤维,通过纤维素、二维黏土材料、碳纳米管、海藻酸类化合物相互交织连接,以自组装的方式交织形成具有宏观尺度的纤维。该复合纤维基于各成分以及形貌的协同,可以表现出优异的机械以及吸波性能,研究发现,本发明所述的复合纤维在整个2-18GHz频段内,具有较大的介电常数与损耗因子,这使该材料成为一种新型的对2-18GHz频段电磁波吸收的吸波复合材料,可用于纺织领域减少电磁辐射对人体的伤害。

[0012] 本发明中,黏土材料、纤维素和碳纳米管协同成分交织形成的纤维基质以及纤维基质中负载的金属盐的进一步协同是改善所述大纤维机械结构和吸波性能的关键。研究还发现,进一步控制成分、比例和赋存结构,有助于进一步改善所述的大纤维的机械性能以及吸波性能。

[0013] 本发明研究发现,采用二维结构的黏土材料有助于和所述的其他成分以及结构联

合实现协同,有助于改善大纤维的机械性能,还能意外地改善吸波性能。

[0014] 作为优选,所述的二维黏土材料为蒙脱石、高岭石、累托石中的至少一种。

[0015] 优选地,所述的二维黏土材料沿纤维长度方向有序排列。本发明研究发现,该优选结构的材料,有助于进一步改善大纤维的机械性能以及吸波性能。

[0016] 本发明中,复配的纳米纤维素能够和其他成分协同,有助于改善大纤维的吸波以及机械性能。

[0017] 优选地,纤维素为纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体和细菌纤维素中的两种及以上的混合物;

[0018] 进一步优选,所述的纤维素为纤维素纳米晶和细菌纤维素;更进一步优选,二者的重量比为1~3:1~3。

[0019] 优选地,所述的金属盐为亚铁、钴中的至少一种元素的水溶性盐,进一步优选为氯化亚铁、氯化钴、硫酸亚铁、硫酸钴中的至少一种。采用优选的金属盐,能够改善大纤维的吸波等性能。

[0020] 优选地,所述的金属盐包含亚铁和钴盐;进一步优选的亚铁和钴的摩尔比为1~4:0.5~1;进一步优选为1~2:1。

[0021] 优选地,所述的海藻酸类化合物为水溶性的海藻酸及其盐,优选为海藻酸钠、海藻酸钾中的至少一种。

[0022] 本发明中,所述的金属盐浸润渗透在大纤维材料体系中。

[0023] 本发明中,所述的吸波复合大纤维,各成分的重量百分比为:

[0024] 二维黏土材料10~40wt.%;

[0025] 纤维素5~15wt.%;

[0026] 碳纳米管5~20wt.%;

[0027] 金属盐1~10wt.%;

[0028] 余量为海藻酸交联基础纤维。

[0029] 优选地,所述的纳米黏土基吸波复合大纤维具有粗糙表面;

[0030] 优选地,单根纳米黏土基吸波复合大纤维的直径为20-200 μm 。

[0031] 本发明还提供了一种纳米黏土基吸波复合大纤维的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 步骤(1):获得分散有二维黏土材料和纤维素的分散液A;获得分散有碳纳米管的海藻酸类化合物的分散液B;所述的纤维素为复合的纳米纤维素;

[0033] 步骤(2):将分散液A和分散液B混合,得到纺丝原液;将纺丝原液挤到凝固液中进行交联,得到原丝;所述的凝固液为溶解有能促进海藻酸及其盐交联的助剂;

[0034] 步骤(3):将得到的原丝进行定向干燥,得到干丝;

[0035] 步骤(4):通过浸渍方法在干丝中负载金属盐,制得所述的纳米黏土基吸波复合大纤维;

[0036] 所述的金属盐为亚铁、钴中的至少一种元素的水溶性盐。

[0037] 本发明人早期尝试在成丝过程中添加具有吸波功能的碳材料,旨在获得具有吸波性能的大纤维,然而事与愿违,研发初期一直难于达到预期的具有吸波性能的大纤维,发明人经过深入研究,初步发现导致吸波大纤维没有达到预期的原因可能是材料不兼容、团聚、材料的赋存结构不恰当等。为解决吸波大纤维难于成功制备以及机械和吸波性能不理想的

问题,本发明人经过深入研究发现,通过二维黏土材料、纤维素的预改性,以及碳纳米管和海藻酸类化合物的预改性,进一步配合物料成分、交联成丝手段、定向干燥以及浸渍负载金属盐工艺的联合,成功制备了吸波大纤维,材料的机械以及吸波性能得到明显改善。

[0038] 本发明中,所述材料的形貌、预改性以及所述的成丝手段、定向干燥手段、浸渍法负载金属盐的手段的协同联合是成功实现吸波纤维制备、并改善大纤维的机械以及吸波性能的关键。

[0039] 本发明所述的制备方法,所述的黏土材料是二维黏土材料,如此能够和制备方法中的成分以及工艺协同,改善机械强度以及吸波性能;本发明中,所述的二维黏土材料可以是公知的二维片层结构的黏土材料,例如可以是蒙脱石、高岭石、累托石中的至少一种。

[0040] 本发明所述的制备方法中,所述的复合的纳米纤维素指由两种及以上的不同种类的纳米纤维素复合得到。作为优选,所述的纤维素为纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体和细菌纤维素中的两种或三种。优选地,纤维素为纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体和细菌纤维素中的两种及以上的混合物。进一步优选,所述的纤维素为纤维素纳米晶和细菌纤维素;更进一步优选,二者的重量比为1~3:1~3。

[0041] 本发明所述的制备方法中,预先将二维黏土材料和纤维素预混改性,如此有助于进一步发挥材料以及工艺协同效果,有助于进一步改善吸波大纤维的机械以及吸波性能。

[0042] 本发明中,所述的分散液A的溶剂没有特别要求,例如可以是水,或者含水溶剂。

[0043] 本发明中,所述的分散液A中,二维黏土材料和纤维素的重量比为1~5:1~2,进一步优选为0.5~3.5:1;更进一步优选为0.7~1.8:1;优选条件下,可以获得更优的吸波以及机械性能。

[0044] 优选地,分散液A中,纤维素的浓度没有特别要求,例如可以是小于或等于10mg/mL,可以进一步小于或等于5mg/mL。

[0045] 本发明中,所述碳纳米管的使用并预先将碳纳米管和海藻酸类化合物预混获得分散液B,如此有助于改善材料和工艺的协同性,有助于吸波大纤维的成功制备,并改善材料的机械以及吸波性能。

[0046] 本发明中,所述的海藻酸类化合物为水溶性的海藻酸及其盐,优选为海藻酸钠、海藻酸钾中的至少一种。

[0047] 优选地,分散液B中,碳纳米管和海藻酸类化合物的重量比为1~2:2~6,进一步优选为1:4~6;更进一步优选为1:5~6。

[0048] 本发明所述的分散液B中,所述的溶剂例如可以是水或者其他能够溶解海藻酸及其盐的溶剂,另外,所述海藻酸类化合物的浓度没有特别要求,例如可以是10-30mg/mL。

[0049] 本发明中,将预混改性的分散液A和分散液B混合,随后进行挤丝-交联凝固处理,制得原丝。

[0050] 本发明中,分散液A和分散液B按二维黏土材料和碳纳米管的重量比为1~6:1~4,优选为1~4:1,进一步优选为1~2:1;最优选为1.5~2.5:1的比例混合。

[0051] 本发明中,分散液A和分散液B以及纺丝原液可通过超声手段辅助成分混合分散,也可采用超声或者负压方式进行脱气处理。

[0052] 本发明中,基于所述的二维黏土、纤维素、碳纳米管以及预混方式,进一步配合海藻酸交联成丝工艺,如此有助于改善材料的协同性,有助于成功制备吸波大纤维,并改善机

械以及吸波性能。

[0053] 本发明中,可采用现有手段将本发明所述的纺丝原液进行挤丝处理;挤丝工艺条件可基于所需制备的尺寸进行调整。例如,纺丝原液的挤出针头为金属针头,内径例如为0.2-1.3mm。纺丝原液的挤出速率例如为0.1-2.0mL/min。

[0054] 本发明中,将纺丝原液通过挤丝针孔进入凝固液中,在交联助剂下进行交联处理,获得原丝。

[0055] 本发明中,优选地,所述的助剂为Ca、Fe中的至少一种金属元素的水溶性盐;优选为氯化钙、氯化铁、硝酸钙中的至少一种;

[0056] 凝固液中的助剂的浓度没有特别要求,例如可以是0.1-2.0mol/L,优选为0.1~0.5M;

[0057] 交联处理的时间可根据处理纤维要求调整,例如可以是1-60min。

[0058] 本发明中,可以对交联后的纤维进行洗涤处理,获得所述的原丝,所述的洗涤例如为洗涤脱除凝固液中的多余的助剂。

[0059] 本发明中,创新地将所述的原丝进行定向干燥处理,如此有利于改善二维黏土等材料的排列,有助于改善材料以及工艺的协同性,有助于进一步改善材料的机械以及吸波性能。

[0060] 本发明中,将原丝的两端进行固定,进行定向干燥处理;

[0061] 优选地,定向干燥过程的湿度为50-90%;

[0062] 本发明中,定向干燥的温度没有特别要求,能够实现纤维水分容易挥发即可,考虑到成本以及处理工艺,其温度可以是室温例如为10-50℃;时间可根据定向干燥的温度以及干燥情况进行合理控制,例如可以为2-200h。

[0063] 本发明中,在所述的工艺基础上,进一步配合浸渍金属盐负载方法,例如,将干丝浸泡在金属盐的水溶液中,随后进行固液分离、干燥,即得所述的吸波复合大纤维。本发明中,采用浸渍方法负载金属盐,有助于改善吸波大纤维的机械以及吸波性能。

[0064] 本发明中,所述的金属盐为亚铁、钴中的至少一种元素的水溶性盐,进一步优选为氯化亚铁、氯化钴、硫酸亚铁、硫酸钴中的至少一种;优选地,所述的金属盐包含亚铁和钴盐;进一步优选的亚铁和钴的摩尔比为1~4:0.5~1。

[0065] 所述的金属盐的溶质的浓度没有特别要求,例如可以为0.1-2M。

[0066] 将干丝浸没在所述的金属盐的溶液中进行浸泡。浸泡的温度没有特别要求,例如,可以是室温。浸泡的时间例如为6-20h。

[0067] 浸泡后还可以采用硝酸盐例如硝酸钾进行浸泡,随后用水洗涤,干燥,即得所述的大纤维。

[0068] 优选地,所述的金属盐和干丝的重量比为0.1~0.5:1~2;

[0069] 优选地,干丝经金属盐溶液浸泡后再在硝酸盐溶液中浸泡,随后再进行固液分离、干燥,制得所述的吸波复合大纤维。

[0070] 本发明优选吸波复合大纤维的制备方法,包括以下步骤:

[0071] 步骤(a):将适量的纳米二维黏土分散到纳米纤维素的分散液中,搅拌、超声,得到纳米黏土悬浮液(分散液A);

[0072] 将海藻酸钠溶于水,充分搅拌,得到海藻酸钠溶液,再加入碳纳米管使其充分混

合,得到分散液B;

[0073] 步骤(b):将分散液A和分散液B均匀混合,搅拌、超声、真空脱气得到纺丝原液;

[0074] 步骤(c):将纺丝原液挤出到凝固浴,得到原丝;

[0075] 步骤(d):将原丝定向干燥,得到干丝;

[0076] 步骤(e):将干丝依次浸泡在亚铁、钴的盐溶液、硝酸盐中,然后干燥,得到吸波复合大纤维。

[0077] 本发明所述的吸波复合大纤维的屏蔽波段范围宽、电磁波吸收率高、性能独特、不产生二次污染。该工艺解决了目前诸如铁氧体之类的传统吸波材料因自身密度大、有效吸波频段窄等难题。同时,避免了铁钴氧化物、核壳结构生成所需的水热反应等复杂的制备过程,大大缩短了生产工序,节约了成本。

[0078] 本发明还提供了一种所述的吸波复合大纤维的应用,将其用作吸波材料;

[0079] 优选的应用,将其作为2-18GHz频段的电磁波的吸波材料;

[0080] 进一步优选的应用,将其用于制备吸波纺织材料。

[0081] 本发明还提供了一种吸波产品,其包含所述的吸波复合大纤维。

[0082] 优选吸波产品,其由所述的吸波复合大纤维编制得到。

[0083] 有益效果:

[0084] 1. 本发明创新地提供了一种吸波复合纳米大纤维,其创新地基于二维黏土材料、碳纳米管、纤维素以及所述的海藻酸交联纤维基质的成分以及材料的形貌的联合控制,可以实现协同,可以调节复合材料的介电常数,优化复合材料的阻抗匹配,并且其独特的结构形貌有利于减轻密度、提高微波吸收效率。

[0085] 2. 本发明还提供了能够成功制备所述复合大纤维的方法,其通过二维黏土材料、纤维素的预改性,以及碳纳米管和海藻酸类化合物的预改性,进一步配合交联成丝手段、定向干燥以及浸渍负载金属盐工艺的联合,能够协同,能够意外地成功实现吸波大纤维的制备,还能够改善材料的机械以及吸波性能。

[0086] 本发明制备方法制得的吸波复合大纤维具有显著的高导电性、强度、韧性,同时,还具有良好的吸波性、阻燃性,实现了纳米黏土基复合大纤维综合性能的提升。

[0087] 本发明制备所得的纳米黏土基吸波复合大纤维成型完整、结构稳定且制备方法简单、吸波性能良好、吸收频带宽、吸波性能高、可设计性强。同时,机械性能优异,具有良好的强度和柔性、可拉伸性和韧性,可任意弯曲和编织,因此可用于纺织领域减少电磁波对人体的损害。

[0088] 3. 本发明涉及的纳米黏土基吸波复合大纤维制备方法简单、生产成本低、易于大规模生产,在纺织领域具备良好的应用前景。

附图说明

[0089] 图1为实施例1制备的纺丝原液通过毛细管针挤出到凝固浴中形成的连续的凝胶细丝的图片;

[0090] 图2为实施例1得到的凝胶长丝被收集的图片;

[0091] 图3为实施例1收集到的干燥后的吸波复合大纤维长丝的图片;

[0092] 图4为实施例1干燥后的吸波复合大纤维通过一根针插入,可以像普通线一样使用

的图片；

[0093] 图5为实施例1得到的直径均匀($\approx 60\mu\text{m}$)的吸波复合大纤维承受100g的拉伸载荷图片；

[0094] 图6为实施例1得到的吸波复合大纤维的SEM图；

[0095] 图7为实施例1得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0096] 图8为实施例2得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0097] 图9为实施例3得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0098] 图10为实施例4得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0099] 图11为对比例1得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0100] 图12为对比例2得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0101] 图13为对比例3得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0102] 图14为对比例4得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0103] 图15为对比例5得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0104] 图16为对比例5得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0105] 图17为对比例6得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0106] 图18为对比例8得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0107] 图19为对比例9得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

[0108] 图20为对比例11得到的吸波复合大纤维的吸波曲线；

具体实施方式

[0109] 下面通过具体的实施例对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0110] 以下案例,纤维素纳米晶溶液购自桂林奇宏科技有限公司,由桉木浆经水解,氢氧化钠催化,然后羧甲基化反应获得。其中,纤维素纳米晶溶质(CNC)的长度为0.1至0.5 μm ,直径为3至10nm,溶液中的CNC溶质浓度为3.2wt%。

[0111] 以下案例,细菌纤维素溶液购自桂林奇宏科技有限公司,以糖类为原料,经醋酸胶膜杆菌生物发酵得到的具有超高长径比的纤维状纳米材料。溶液中,细菌纤维素(BC)溶质的长度大于20 μm ,直径50至100nm,细菌纤维素(BC)溶质的浓度为0.65wt%；

[0112] 以下案例中,所述的CNC、BC、MFC溶质均由上述的各溶液提供。

[0113] 以下案例,所述的碳纳米管购自碳丰科技,为多壁碳纳米管,内径3-5nm,外径8-15nm,管长3-12 μm 。

[0114] 以下案例,所采用的累托石为累托石原矿,其为钙基累托石,由湖北钟祥名流累托石开发有限公司提供；

[0115] 所述的其他药剂,均购自阿拉丁。

[0116] 1. 机械性能测试

[0117] 取本发明所述方法制备的材料,采用生物力学试验机(23MTS Insight,美国)测试样品的拉伸性能,得到应力-应变曲线,计算样品的拉伸强度、断裂处应变、模量和韧性。测试在常温和相对湿度(50%RH)条件下进行,拉伸速率5mm/min,样品长度约为50mm,标距20mm,通过光学显微镜计算纤维的横截面积。每组样品测试3次,取平均值以保证实验结果的可重复性,结果如表1所示。

[0118] 2.吸波性能测试

[0119] 采用安捷伦E5071C型微波矢量网络分析仪对纤维的电磁参数进行了测试。先将纤维样品剪断,再将其与石蜡按照质量比1:1混合均匀,然后通过特制的模具将其压制成为内径3.04mm,外径7.00mm,厚度2.00-3.00mm的同轴环进行测试。测试在常温下进行,测试场地为微波暗室。

[0120] 实施例1:

[0121] 一种纳米黏土基超韧、吸波复合大纤维及其制备方法,包括以下步骤:

[0122] 步骤(1):将BC和CNC分散到20mL超纯水中(以超纯水为基准,BC和CNC均为2.25mg/mL;也即是,BC和CNC溶质的投加重量均为45mg),搅拌均匀后加入一定量的累托石(以超纯水为基准,按浓度为7.0mg/mL添加,也即是,累托石的添加重量为140mg),搅拌、超声,得到均匀分散的累托石/纳米纤维素悬浮液;

[0123] 步骤(2):称取一定量海藻酸钠粉末溶于20mL超纯水中(以超纯水为基准,按浓度为20mg/mL添加,也即是,添加量为400mg),机械搅拌6h,获得均匀分散的海藻酸钠溶液,再加入的碳纳米管水分散液(以超纯水为基准,按浓度为3.5mg/mL添加,也即是添加量为70mg),搅拌、超声,使其充分分散;

[0124] 步骤(3):将步骤(1)和步骤(2)得到的溶液混合,搅拌、超声,使累托石在聚合物中充分分散,得到均匀分散的累托石/纳米纤维素/海藻酸钠/碳纳米管纺丝原液。然后进行真空脱气处理以去除气泡。

[0125] 步骤(4):称取无水 CaCl_2 22.24 g与2000mL去离子水混合,得到澄清的0.1mol/L的 CaCl_2 溶液。然后将上一步骤中所得的纺丝原液装入塑料注射器中,注射器固定在注射泵上,凝固浴置于针头下方。通过单个毛细管针(内径0.3mm,长度20mm,针头向下弯曲 45° 使其可以浸入凝固浴液面以下)将该纺丝原液挤出到所述的 CaCl_2 凝固浴(0.1mol/L)中,以形成连续的凝胶丝,挤出速度8mm/min。待流速稳定后取均匀部分收集,并在 CaCl_2 溶液中浸泡10min后,再用清水清洗以去除多余的 Ca^{2+} 。

[0126] 步骤(5):定向干燥:将得到的纤维两端固定,保持湿度70%左右,在室温(20~30℃)下晾干(定向干燥,时间为20~40h),得到累托石基复合大纤维。

[0127] 步骤(6):将得到的纤维浸没在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液(摩尔浓度分别为0.2M、0.1M)中常温(20~30℃)下浸泡12h,再在 KNO_3 溶液中常温浸泡12h,用去离子水清洗,拉伸后在室温下晾干,得到累托石基复合大纤维。

[0128] 按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0129] 实施例2:

[0130] 和实施例1相比,区别仅在于,调整累托石的比例为实施例1的0.5倍,区别的步骤(1):将BC和CNC分散到20mL超纯水中(均为2.25mg/mL),搅拌均匀后加入一定量的累托石(3.5mg/mL,也即是,添加量为70mg),搅拌、超声,得到均匀分散的累托石/纳米纤维素悬浮液;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0131] 实施例3:

[0132] 和实施例1相比,区别仅在于,调整累托石的比例为实施例1的1.5倍,区别的步骤

(1):将BC和CNC分散到20mL超纯水中(均为2.25mg/mL),搅拌均匀后加入一定量的累托石(10.5mg/mL,也即是,添加量为210mg),搅拌、超声,得到均匀分散的累托石/纳米纤维素悬浮液;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0133] 实施例4:

[0134] 和实施例1相比,区别仅在于,增加碳纳米管用量为实施例1的10/7倍,区别的步骤(2):步骤(2):称取一定量海藻酸钠粉末溶于20mL超纯水中(20mg/mL),机械搅拌6h,获得均匀分散的海藻酸钠溶液,再加入的碳纳米管水分散液(5.0mg/mL),搅拌、超声,使其充分分散;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0135] 对比例1:

[0136] 和实施例1相比,区别仅在于,不添加累托石。区别的步骤(1)为:将BC和CNC分散到20mL超纯水中(均为2.25mg/mL,也即是,BC和CNC溶质的投加重量均为45mg),搅拌、超声,得到均匀分散的纳米纤维素悬浮液;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0137] 对比例2:

[0138] 和实施例1相比,区别仅在于,不添加碳纳米管,区别的步骤(2)为:称取一定量海藻酸钠粉末溶于20mL超纯水中(20mg/mL),机械搅拌6h,获得均匀分散的海藻酸钠溶液;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0139] 该对比例得到的大纤维的反射损耗曲线上,随着吸波材料涂层厚度的变化,反射损耗均不能达到-10dB,主要原因是该复合材料的介电常数太差导致阻抗匹配较差,因此没有对其机械性能进行进一步测试。

[0140] 对比例3:

[0141] 和实施例1相比,区别仅在于,未添加纳米纤维素,区别的步骤(1):将累托石(7.0mg/mL)分散到20mL超纯水中,搅拌、超声,得到均匀分散的累托石悬浮液;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0142] 对比例4:

[0143] 和实施例1相比,区别仅在于,碳纳米管用量未控制在本发明要求的范围内,区别的步骤(2)为:称取一定量海藻酸钠粉末溶于20mL超纯水中(20mg/mL),机械搅拌6h,获得均匀分散的海藻酸钠溶液,再加入的碳纳米管水分散液(10mg/mL,也即是,CNT添加重量为200mg),搅拌、超声,使其充分分散;

[0144] 其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0145] 该对比例得到的大纤维的反射损耗曲线上,随着吸波材料涂层厚度的变化,反射损耗均不能达到-10dB,主要原因是该复合材料的介电常数太大导致阻抗匹配较差,因此没有对其机械性能进行进一步测试。

[0146] 对比例5:

[0147] 和实施例1相比,区别仅在于,未进行步骤(6);

[0148] 采用和实施例1类似的方法进行测定。结果见表1。该对比例得到的大纤维的反射损耗曲线上,随着吸波材料涂层厚度的变化,反射损耗较低,有效吸收带较窄,主要原因是该复合材料的磁导率太小导致阻抗匹配较差,因此没有对其机械性能进行进一步测试。

[0149] 对比例6:

[0150] 和实施例1相比,区别仅在于,采用一锅法混合制样,各组分添加量与实施例1一样。步骤为:将累托石、海藻酸钠、碳纳米管、BC和CNC置于超纯水中,机械搅拌均匀,随后经超声,得到均匀分散的累托石/纳米纤维素/海藻酸钠/碳纳米管纺丝原液。其他步骤同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。由于吸波性能太差,故没有测试其机械性能。

[0151] 对比例7:

[0152] 和实施例1相比,区别仅在于,用埃洛石替换累托石,区别的步骤(1):将BC和CNC分散到20mL超纯水中(均为2.25mg/mL),搅拌均匀后加入一定量的埃洛石(7.0mg/mL),搅拌、超声,得到均匀分散的埃洛石/纳米纤维素悬浮液;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0153] 对比例8:

[0154] 和实施例1相比,区别仅在于,步骤(2)中,用石墨烯替换碳纳米管,区别的步骤(2)为:称取一定量海藻酸钠粉末溶于20mL超纯水中(20mg/mL),机械搅拌6h,获得均匀分散的海藻酸钠溶液,再加入石墨烯水分散液(石墨烯按3.5mg/mL添加,也即是,石墨烯溶质的添加量为70mg),搅拌、超声,使其充分分散;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0155] 该对比例得到的大纤维的反射损耗曲线上,随着吸波材料涂层厚度的变化,反射损耗均不能达到-10dB,主要原因是该复合材料的介电常数太差导致阻抗匹配较差,因此没有对其机械性能进行进一步测试。

[0156] 对比例9:

[0157] 和实施例1相比,区别仅在于,用柠檬酸铁(Fe^{3+})替换硫酸亚铁(Fe^{2+}),区别的步骤(6):将得到的纤维在柠檬酸铁和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液(摩尔浓度分别为0.2M、0.1M)中常温下浸泡12h,再在 KNO_3 溶液中常温浸泡12h,用去离子水清洗,拉伸后在室温下晾干,得到累托石基复合大纤维;其他工艺均同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。该对比例得到的大纤维的反射损耗曲线上,随着吸波材料涂层厚度的变化,反射损耗较低,有效吸收带较窄,主要原因是该复合材料的磁导率太小导致阻抗匹配较差,因此没有对其机械性能进行进一步测试。

[0158] 对比例10:

[0159] 和实施例1相比,区别仅在于,采用常规干燥法制样,区别的步骤(5)为:未将得到的纤维两端固定,而是在自然条件下晾干(晾干条件同实施例1),得到累托石基复合大纤维,其他条件同实施例1。得其机械性能的测试结果如表1所示:

[0160] 对比例11:

[0161] 和实施例1相比,区别仅在于,仅使用单独的纤维素纳米晶(CNC),其添加量为实施例1的BC和CNC的总量,区别的步骤1为:将CNC分散到20mL超纯水中(4.5mg/mL,也即是,CNC

溶质的添加量为90mg),搅拌均匀后加入一定量的累托石(以水为基准,按浓度为7.0mg/mL添加),搅拌、超声,得到均匀分散的累托石/纤维素纳米晶悬浮液;其他工艺和步骤同实施例1。按上述方法对制得的复合大纤维的机械性能及吸波性能进行测定,测试结果见表1。

[0162] 表1复合大纤维的吸波性能及机械性能

[0163]	实施例	最强吸收峰强度 (dB)	最强吸收峰位置(GHz)	有效吸收带宽 (GHz, -10dB 以下区域)	纤维直径 (μm)	拉伸强度 (MPa)	伸长率 (%)	韧性 ($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$)
	实施例 1	-53.14	9.11	3.86	66	320.8	3.35	7.79
	实施例 2	-33.99	14.77	4.59	67	335	3.65	9.75
	实施例 3	-35.87	6.53	3.26	71	262.7	2.57	4.77
	实施例 4	-31.46	11.14	4.04	87	305.8	3.76	10.74
	对比例 1	-30.73	13.72	3.86	63	252	3.04	5.45
	对比例 2	-2.78	15.25	0	-	-	-	-
	对比例 3	-13.27	11.13	2.20	89	176.85	2.06	2.70
[0164]	对比例 4	-6.05	3.56	0	-	-	-	-
	对比例 5	-14.47	9.98	2.20	-	-	-	-
	对比例 6	-11.56	11.50	1.60	79	175.39	0.70	0.79
	对比例 7	-10.84	11.56	1.37	70	149.27	2.91	3.95
	对比例 8	-6.16	12.70	0	-	-	-	-
	对比例 9	-11.00	12.05	1.41	-	-	-	-
	对比例 10	-	-	-	76	91.5	6.18	4.08
	对比例 11	-27.80	9.97	3.26	79	179.4	1.65	1.83

[0165] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简答的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。



图1



图2

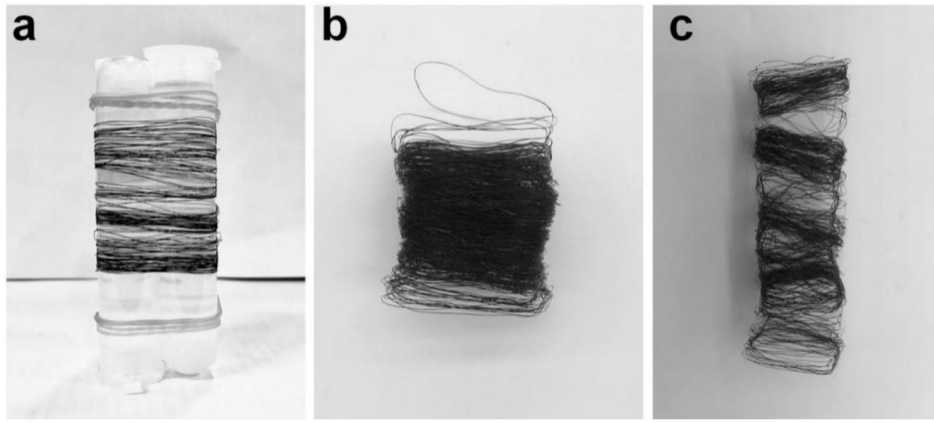


图3

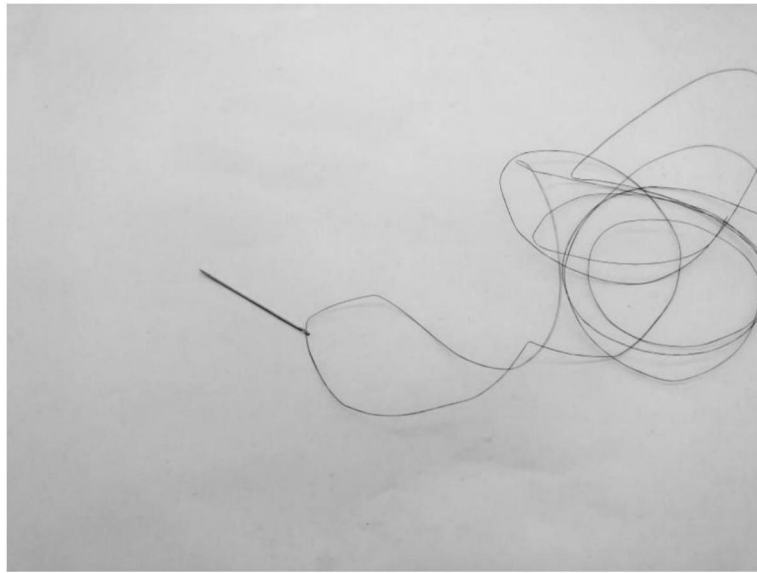


图4



图5

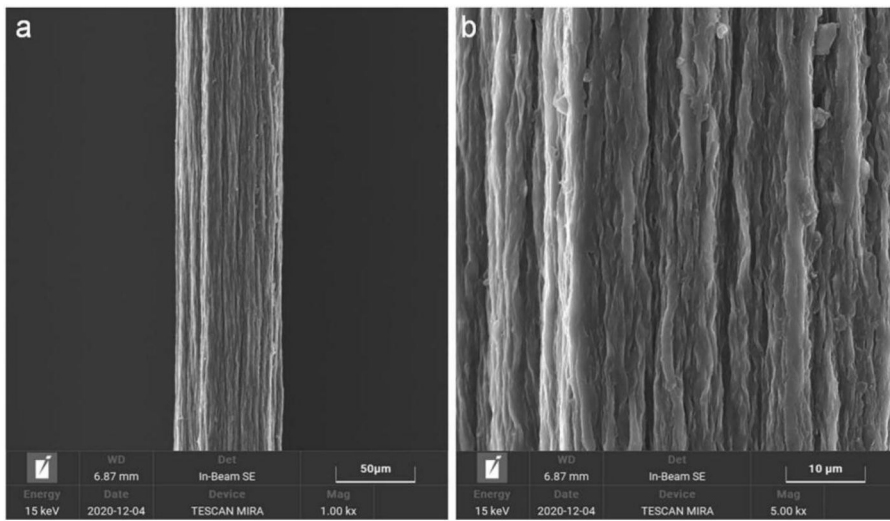


图6

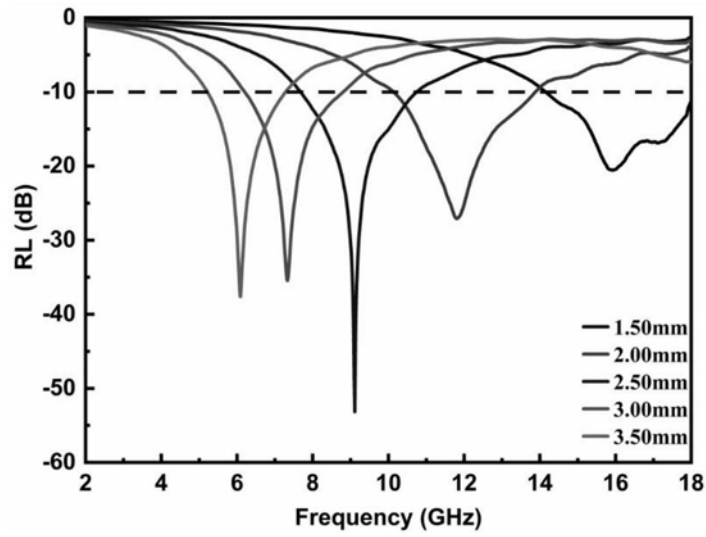


图7

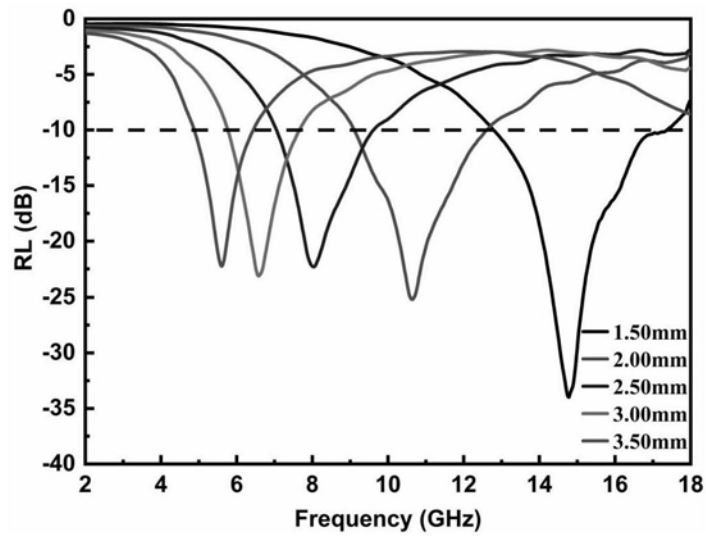


图8

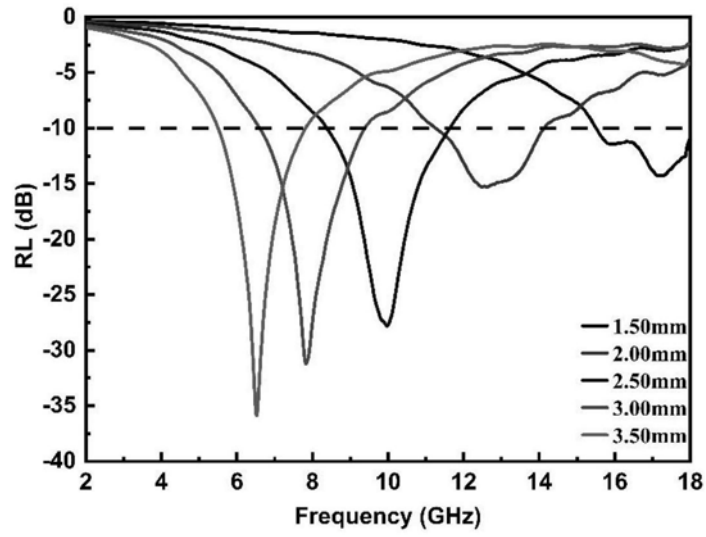


图9

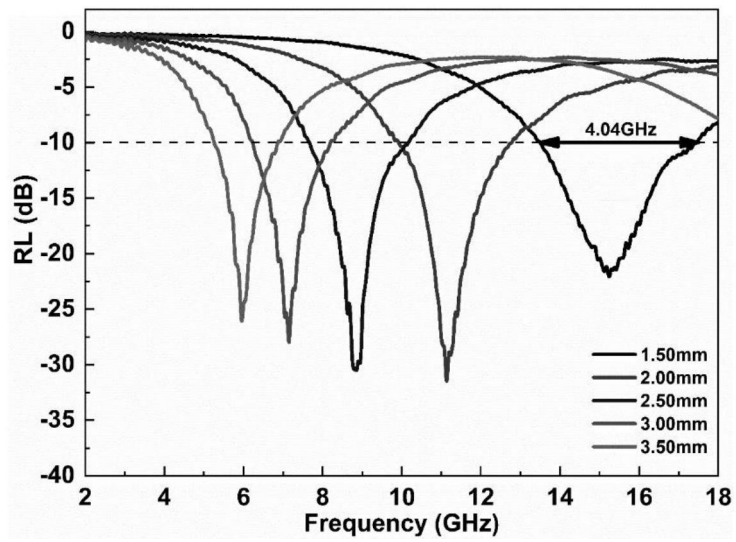


图10

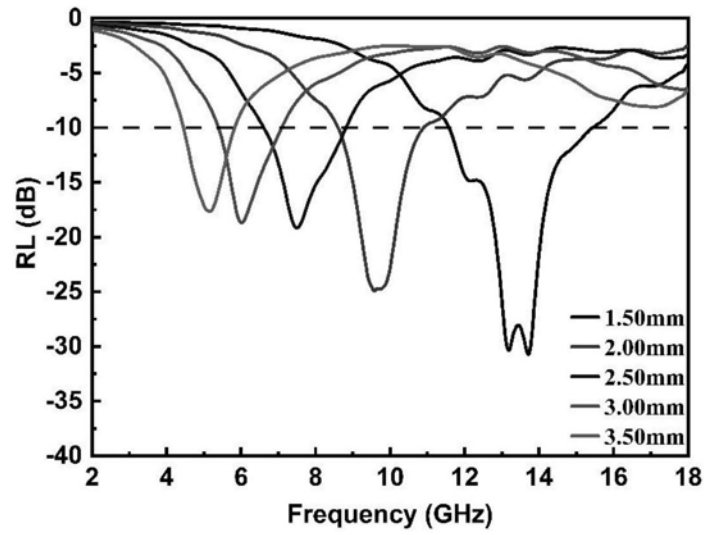


图11

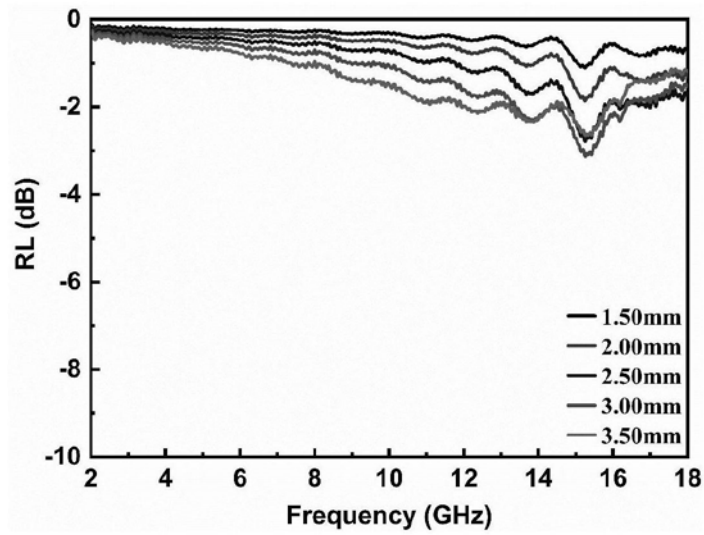


图12

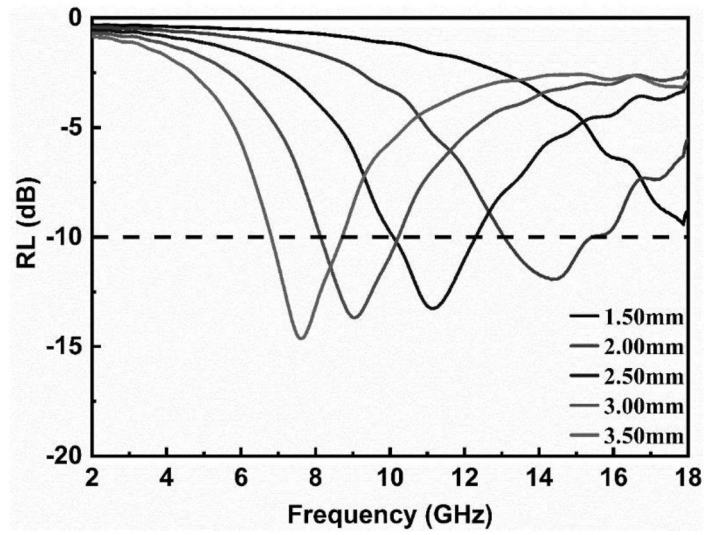


图13

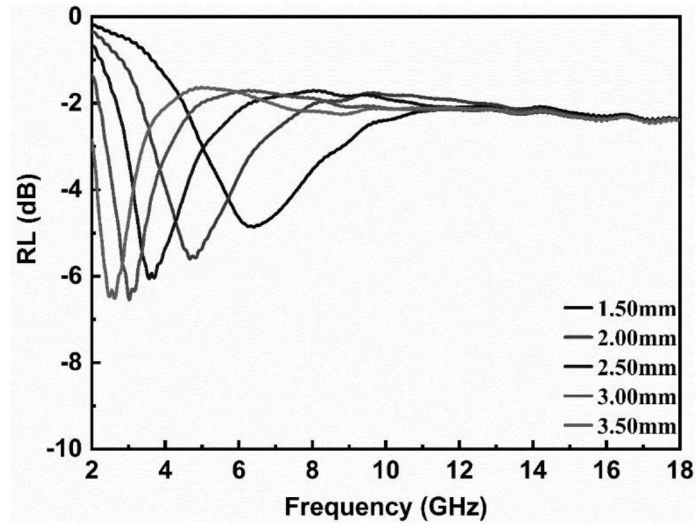


图14

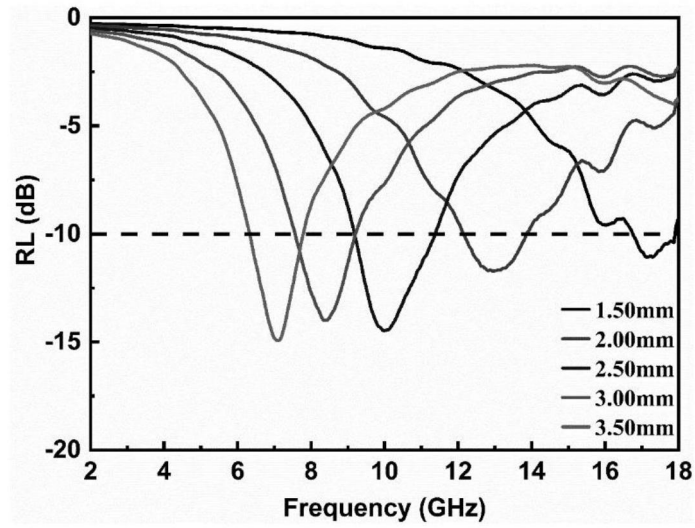


图15

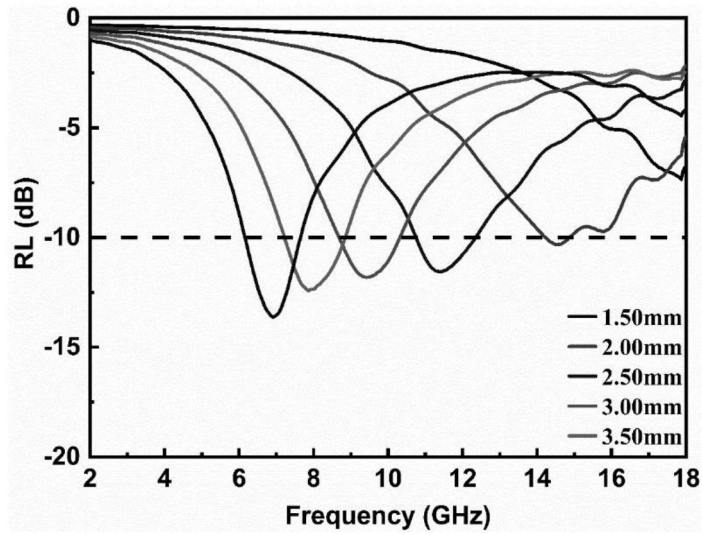


图16

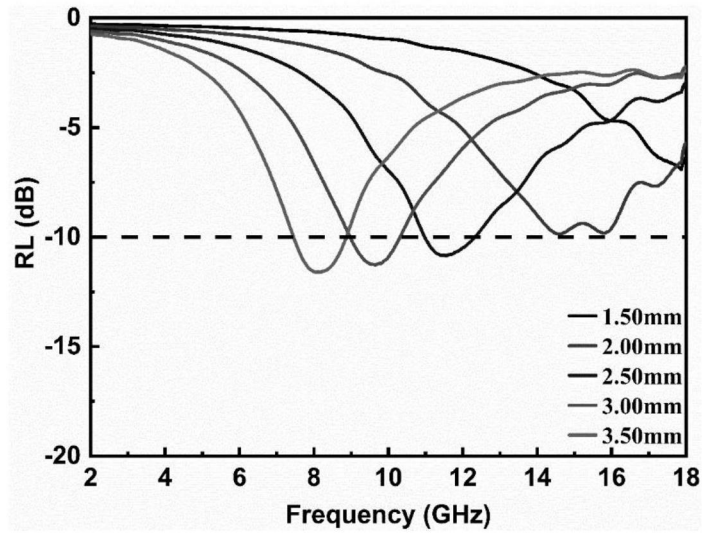


图17

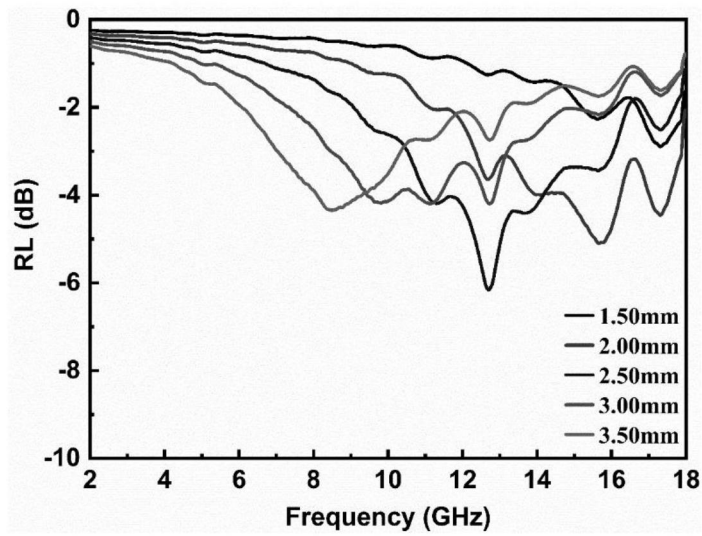


图18

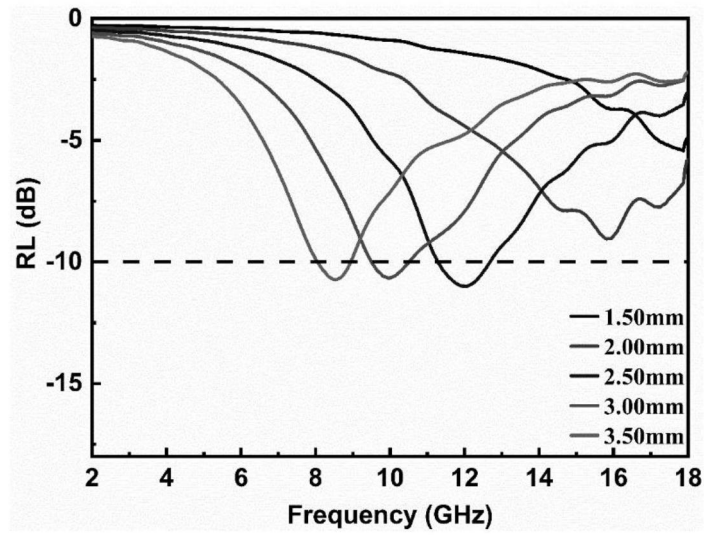


图19

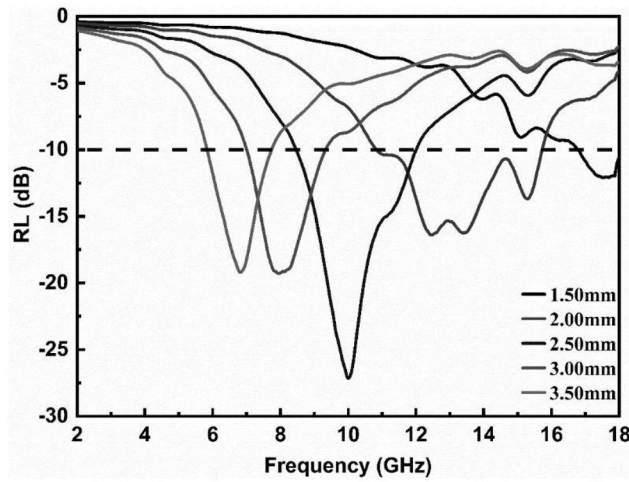


图20