



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105463846 B

(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201510977500.5

D06M 13/148(2006.01)

(22)申请日 2015.12.23

D06M 101/40(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 王巧玲

申请公布号 CN 105463846 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(73)专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

(72)发明人 刘芝兰 栾杰 王磊 李兰

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 程欣

(51)Int.Cl.

D06M 15/11(2006.01)

D06M 15/03(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物,包括下述质量百分比的原料:氧化淀粉2.5~6%、低聚异麦芽糖0.25~2%、甘油0.25~2%、十二烷基二甲基胺乙内酯或椰油酰胺丙基二甲基胺乙内酯1~6%、水84~96%。本发明组合物原料价廉易得,制备工艺简单环保,可采用现行的碳纤维上浆工艺,对环境不会产生二次污染,使用该上浆剂的碳纤维有良好的成束性和光滑度;放入水中可在几十秒到几分钟内溶散。是一种绿色环保的用于水处理碳纤维的上浆剂。

1. 一种用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物,其特征在于:包括下述质量百分比的原料:氧化淀粉2.5~6%、低聚异麦芽糖0.25~2%、甘油0.25~2%、十二烷基二甲基胺乙内酯或椰油酰胺丙基二甲胺乙内酯1~6%、水84~96%。

2. 一种制备权利要求1所述用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物的方法,其特征在于:包括有下述步骤:(1)配制氧化淀粉水溶胶,备用;

(2)配制含有低聚异麦芽糖、甘油、十二烷基二甲基胺乙内酯或椰油酰胺丙基二甲胺乙内酯的混合水溶液,备用;

(3)按体积比为氧化淀粉水溶胶:混合水溶液= 1:(1~3)量取氧化淀粉水溶胶和混合水溶液并将它们混合均匀;

所述氧化淀粉水溶胶中氧化淀粉的质量百分比浓度为5%~13%;

所述混合水溶液中非水组分质量百分比浓度为1.5%~10%。

3. 如权利要求2所述的制备权利要求1所述用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物的方法,其特征在于:所述的氧化淀粉水溶胶的制备方法包括如下:在 75~80℃条件下配制重量百分比为13.8%的淀粉水溶胶,然后向淀粉水溶胶中一次加入质量分数为30%的 H_2O_2 和质量分数为10%的NaOH水溶液,搅拌反应60~75分钟后二次加入质量分数为10%的NaOH水溶液,在75~80℃下糊化30分钟、冷却后用质量分数为10%的HCl调节其pH值为7,即得到氧化淀粉水溶胶;

所述 H_2O_2 :淀粉水溶胶体积比为0.5:100;

所述一次加入的NaOH水溶液与淀粉水溶胶体积比为3.2:100;

然后二次加入的NaOH水溶液与淀粉水溶胶体积比为为4.8:100。

一种用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及精细化工技术领域,特别涉及一种用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳纤维是一种含碳量高于90%的无机高分子纤维,碳纤维可分别用聚丙烯腈(PAN)、粘胶基碳纤维、沥青纤维以及酚醛树脂基碳纤维等经过一系列的碳化、石墨化过程制得,目前应用最广泛的是聚丙烯腈碳纤维。聚丙烯腈碳纤维通常是指用85%以上的丙烯腈与第二和第三单体的共聚物,经湿法纺丝或干法纺丝制得的合成纤维。丙烯腈含量在35~85%之间的共聚物纺丝制得的纤维称为改性聚丙烯腈纤维。在碳纤维的加工生产过程中,为改善碳纤维的强度、深加工性能及与基体的界面粘结,在收卷前的一道重要工序是进行上浆处理。碳纤维上浆,能提高碳纤维束丝的抱合力,在单丝表面形成光滑平整的保护膜,防止纤维磨损、产生毛丝;保护碳纤维经表面处理后得到的活性表面,避免纤维表面吸附空气中的水分和灰尘;提高纤维的润湿性和附着力,改善纤维与基体树脂的相容性,提高复合材料的界面剪切强度。目前应用最多的是环氧树脂类上浆剂。

[0003] 将碳纤维用于水处理最早是由日本研发的,目前已形成生物活性碳素纤维生态草河湖直接净化技术,这项碳纤维的新用途,已成为一种很有推广应用价值的新技术。但同时该技术也对碳纤维上浆剂提出了特殊要求。由于碳纤维的传统用途是对树脂增强,相比传统的碳纤维上浆剂,用于水处理的碳纤维上浆剂除了满足一般的上浆剂要求外,还要求上浆剂有良好的水溶性,使碳纤维在水中能快速散开,以利于微生物附着;且上浆剂要求无毒,对水体不产生二次污染。中国专利ZL201210195778.3公开了一种用于碳纤维的水溶性上浆剂及其制备方法,由魔芋低聚糖和氧化淀粉复配而得。其优点一是对碳纤维有较好的粘附性,使用该上浆剂的碳纤维有良好的成束性和光滑度;二是遇水后能快速溶解,使用该上浆剂的碳纤维在水中能在较短的时间内散开,有利于微生物定植;三是原料价廉易得,制备工艺简单环保,可采用现行的碳纤维上浆工艺,对环境不会产生二次污染,能很好满足碳纤维用于水处理的特殊要求。

[0004] 但我们经过深入细致的研究发现,经上述上浆剂处理后的碳纤维放入水体后的溶散时间仍需几十分钟至一个多小时,与进口产品溶散时间为几分钟仍有明显差距。所以本发明的目的是研制一种新的上浆剂组合物,使经该上浆剂组合物处理的碳纤维在水中的溶散时间缩短到几分钟内。

发明内容

[0005] 为实现上述目的,发明人提供了一种用于水处理的碳纤维用水溶性上浆剂组合物及其制备方法。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物,包括下述原料:氧化淀粉、低聚异麦芽

糖、甘油、十二烷基二甲基胺乙内酯或椰油酰胺丙基二甲胺乙内酯和水。

[0008] 一种用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物,包括下述质量百分比的原料:氧化淀粉2.5~6%、低聚异麦芽糖0.25~2%、甘油0.25~2%、十二烷基二甲基胺乙内酯或椰油酰胺丙基二甲胺乙内酯1~6%、水84~96%。

[0009] 本发明还提供制备上述用于碳纤维的水溶性上浆剂组合物的方法,包括有下述步骤:(1)配制氧化淀粉水溶胶,备用;

[0010] (2)配制含有低聚异麦芽糖、甘油、十二烷基二甲基胺乙内酯或椰油酰胺丙基二甲胺乙内酯的混合水溶液,备用;

[0011] (3)按体积比为氧化淀粉水溶胶:混合水溶液=1:(1~3)量取氧化淀粉水溶胶和混合水溶液并将它们混合均匀;

[0012] 所述氧化淀粉水溶胶中氧化淀粉的质量百分比浓度为5%~13%;

[0013] 所述混合水溶液中非水组分质量百分比浓度为1.5%~10%。

[0014] 所述的氧化淀粉是通过采用H₂O₂在碱性条件下对淀粉进行氧化,并用NaOH糊化得到,所述的氧化淀粉水溶胶的制备方法包括如下:在75~80℃条件下配制重量百分比为13.8%的淀粉水溶胶,然后向淀粉水溶胶中一次加入质量分数为30%的H₂O₂和质量分数为10%的NaOH水溶液,搅拌反应60~75分钟后二次加入质量分数为10%的NaOH水溶液,在75~80℃下糊化30分钟、冷却后用质量分数为10%的HCl调节其pH值为7,即得到氧化淀粉水溶胶;

[0015] 所述H₂O₂:淀粉水溶胶体积比为0.5:100;

[0016] 所述一次加入的NaOH水溶液与淀粉水溶胶体积比为3.2:100

[0017] 然后二次加入的NaOH水溶液与淀粉水溶胶体积比为为4.8:100。

[0018] 本发明的构思如下:

[0019] 由于用于水处理的碳纤维上浆剂除了满足一般的上浆剂要求外,还要求上浆剂有良好的水溶性,使碳纤维在水中能快速散开,以利于微生物附着;且上浆剂要求无毒,对水体不产生二次污染。并且从应用的目的出发,上浆剂的原料最好是来源广泛,价廉易得。基于这些要求,本发明组合物主料为氧化淀粉和低聚异麦芽糖;辅料为甘油和两性表面活性剂十二烷基二甲基胺乙内酯(BS12)或椰油酰胺丙基二甲胺乙内酯(CAB35)。

[0020] 1、淀粉具有资源丰富、使用方便、价格低廉、无毒环保等优点,成为最具有开发潜力的胶粘剂之一。淀粉胶粘剂具有韧性好、粘结强度高、无污染等显著优点,但原淀粉渗透力和耐水性差、初粘力低,用物理、化学或生物的方法对淀粉进行改性便可改变淀粉的溶解度、粘度、以及相关性能,是制备淀粉胶粘剂的有效方法。其中氧化淀粉(oxidized starch)以其良好的粘性、流动性、稳定性,得到了广泛的应用,在纺织工业中,氧化淀粉可作为上浆剂,淀粉分子上由于氧化产生羧基有利于形成氢键,增强了与纤维素的亲和力,使上浆均匀;在造纸行业中,氧化淀粉可用作施胶剂,使纸张平滑;氧化淀粉还可用作胶粘剂,用于叠层纸,石膏板,硬质纤维板的粘合等。

[0021] 2、低聚异麦芽糖是淀粉糖的一种,主要成分为葡萄糖分子间以 α -1,6糖苷键结合的异麦芽糖、潘糖、异麦芽三糖及四糖以上的低聚糖,作为一种益生元目前广泛用于食品工业。它与氧化淀粉的相容性好,将它与氧化淀粉组合,可以调节上浆剂的粘度,同时可被微生物利用,有利于微生物在碳纤维上的定植。同时,低聚异麦芽糖相较于魔芋低聚糖则更廉价。

[0022] 3、甘油是一种无毒价廉的化合物,用途非常广泛,在本组合中可起到调节组合粘度,使上浆剂在碳纤维上形成的膜均匀柔韧。

[0023] 4、考虑到氧化淀粉为高分子化合物,上浆剂在碳纤维表面形成的膜在水中溶解过程较长,而合适的表面活性剂能加速水在上浆剂膜表面的润湿、浸润、渗透和扩散,从而加速碳纤维的溶散。而两性表面活性剂是一类与阴离子型、阳离子型及非离子型表面活性剂相容性好的表面活性剂,适用的pH范围广,能耐受酸、碱环境。我们经过研究发现,BS12或CAB35,通过与组合中其他组分的协同作用能显著加速碳纤维在水中的溶散过程,从而实现本发明的目的。BS12和CAB35均为两性表面活性剂,与氧化淀粉和低聚异麦芽糖有良好的相容性,能生物降解,环保,且价廉易得。

[0024] 本发明的技术效果体现为:

[0025] 1.采用本发明上浆剂组合上浆处理的碳纤维,放入水中可在几十秒到几分钟内溶散。

[0026] 2.原料均无毒,来源丰富,价格低廉。

[0027] 3.制备工艺简单,无三废排放,绿色环保,易于实现工业化大生产。

[0028] 本发明制备的上浆剂对碳纤维有良好的粘附性,同时在水中易于溶解,可生物降解,无毒环保;对一定离子强度和pH值范围的水溶液有良好的适应性,可满足碳纤维用于水净化的要求。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明及其上浆效果作进一步的描述。本具体实施方式并非对其保护范围的限制。

[0030] 所用原料均为市售试剂或原料。

[0031] 实施例1

[0032] 步骤一、制备A液:

[0033] 称取8.08g淀粉在搅拌条件分散于50mL水中,在75~80℃下溶成均一溶胶,加入0.24mL 30% H_2O_2 , 1.6mL 10%NaOH, 75~80℃油浴中搅拌反应1h;再加入2.4mL 10%NaOH,在75~80℃条件下继续搅拌反应0.5h,冷却后用10%HCl调节pH值为7,得到A液。

[0034] 步骤二、配制B液:

[0035] 在100mL水中加入1.0521g低聚异麦芽糖、1.02g甘油和2g CAB-35。

[0036] 步骤三、制备上浆剂

[0037] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。

[0038] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,3分钟内纤维束完全散开。

[0039] 实施例2

[0040] 步骤一A液的制备同实施例1。

[0041] 步骤二、配制B液:

[0042] 在100mL水中加入1.0521g低聚异麦芽糖、1.02g甘油和2g BS-12。

[0043] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。

[0044] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,2分钟内纤维束完全散开。

[0045] 实施例3

[0046] 步骤一A液的制备同实施例1。

[0047] 步骤二、配制B液

[0048] 在100mL水中加入1.0521g低聚异麦芽糖、1.02g甘油和8g BS-12。

[0049] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。

[0050] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,40秒钟内纤维束完全散开。

[0051] 实施例4

[0052] 步骤一A液的制备同实施例1。

[0053] 步骤二、配制B液

[0054] 在100mL水中加入1.0521g低聚异麦芽糖、1.02g甘油和8g CAB-35。

[0055] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。

[0056] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,30秒钟内纤维束完全散开。

[0057] 实施例5

[0058] 步骤一A液的制备同实施例1。

[0059] 步骤二、配制B液

[0060] 在150mL水中加入2.10g低聚异麦芽糖、2.04g甘油和8g CAB-35。

[0061] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。

[0062] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,25秒钟内纤维束完全散开。

[0063] 实施例6

[0064] 步骤一A液的制备同实施例1。

[0065] 步骤二、配制B液

[0066] 在50mL水中加入0.5g低聚异麦芽糖、0.5g甘油和4g CAB-35。

[0067] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。

[0068] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,1分钟内纤维束完全散开。

[0069] 实施例7

[0070] 步骤一A液的制备同实施例1。

[0071] 步骤二、配制B液

[0072] 在100mL水中加入1.0521g低聚异麦芽糖、1.02g甘油和4.26g CAB-35。

- [0073] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。
- [0074] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,2分钟内纤维束完全散开。
- [0075] 实施例8
- [0076] 步骤一A液的制备同实施例1。
- [0077] 步骤二、配制B液
- [0078] 在100mL水中加入1.0521g低聚异麦芽糖、1.02g甘油和4.26g BS-12。
- [0079] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。
- [0080] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,2分钟内纤维束完全散开。
- [0081] 实施例9(对照例)
- [0082] 步骤一A液的制备同实施例1。
- [0083] 步骤二、配制B液
- [0084] 在100mL水中加入1.05g低聚异麦芽糖、3.06g甘油。
- [0085] 将上述A、B液混合,搅拌0.5h。
- [0086] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,20分钟时纤维束完全散开。
- [0087] 实施例10(对照例)
- [0088] 称取1g PVA-1750在搅拌条件分散于100mL水中,然后使水温升高到90℃,保持这一温度60分钟,直到其完全溶解成均一溶胶。搅拌下加入2g BS-12和2g甘油,冷至室温。
- [0089] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,10分钟时纤维束完全散开。
- [0090] 实施例11(对照例)
- [0091] 称取1g PVA-1750在搅拌条件分散于100mL水中,然后使水温升高到90℃,保持这一温度60分钟,直到其完全溶解成均一溶胶。搅拌下加入2g CAB-35和2g甘油,冷至室温。
- [0092] 上浆及效果测试:将未上浆或已去除上浆剂的碳纤维样品浸入已制备好的上浆剂中3~5分钟,取出后烘干。得到的碳纤维成束性、光滑度良好,投入静止的自来水中,15分钟时纤维束完全散开。