



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105504341 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201510819312. X

*D01F 1/10*(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 11. 20

*C08G 18/48*(2006. 01)

*C08G 63/183*(2006. 01)

(71) 申请人 营口圣泉高科材料有限公司

地址 辽宁省营口市鲅鱼圈区营口圣泉高科  
材料有限公司

(72) 发明人 不公告发明人

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限  
公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

*C08K 3/04*(2006. 01)

*C08K 3/32*(2006. 01)

*C08K 3/36*(2006. 01)

*C08K 3/26*(2006. 01)

*C08K 3/08*(2006. 01)

*C08K 3/22*(2006. 01)

*D01F 2/06*(2006. 01)

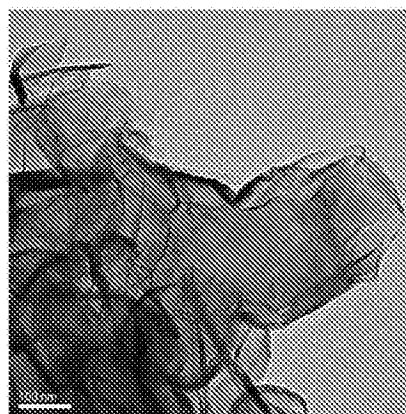
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

### (54) 发明名称

一种复合物及其制备方法以及一种高分子材料及其制备方法

### (57) 摘要

本发明提供了一种含碳纳米结构的复合物,含有石墨烯、无定形碳和非碳非氧元素;所述非碳非氧元素占复合物的0.5wt%~6wt%。本发明通过控制复合物中非碳非氧元素含量,获得了优异的远红外效果和抗菌抑菌效果,其远红外性能的法向发射率达到0.85以上,抑菌率达到95%以上。同时,本发明公开的含有碳纳米结构的复合物,在加入量较低的情况下,应用于高分子材料中,对高分子材料进行改性,不需对其进行前期改性和活化处理,就可以实现带来显著的远红外性能和抗菌杀菌性能。



1. 一种含碳纳米结构的复合物,其特征在于,所述复合物含有石墨烯、无定形碳和非碳非氧元素;

所述非碳非氧元素包括Fe、Si和Al元素;

所述非碳非氧元素含量为复合物的0.5wt%~6wt%。

2. 根据权利要求1所述的复合物,其特征在于,所述非碳非氧元素还包括P、Ca、Na、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S和Co中的任意一种或多种。

3. 根据权利要求2所述的复合物,其特征在于,所述非碳非氧元素以单质和/或化合物的形式存在。

4. 根据权利要求3所述的复合物,其特征在于,所述非碳非氧元素以单质、氧化物或碳化物中的任意1种或几种的形式吸附在碳纳米结构的表面或内部。

5. 根据权利要求1所述的复合物,其特征在于,所述复合物中碳元素含量 $\geq 80\text{wt}\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的复合物,其特征在于,所述非碳非氧元素占复合物的1.5wt%~5wt%。

7. 根据权利要求1所述的复合物,其特征在于,所述石墨烯具有厚度在100nm以下的碳的六元环蜂窝状片层结构。

8. 一种含碳纳米结构的复合物的制备方法,包括:

(1)在催化剂的作用下,将生物质碳源进行催化处理,得到前驱体;

(2)在保护性气体的条件下,将所述前驱体在 $140^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 保温1.5h~2.5h,得到第一中间体;

(3)在保护性气体的条件下,将所述第一中间体升温至 $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 保温3h~4h,得到第二中间体;

(4)在保护性气体的条件下,将所述第二中间体升温至 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 保温2h~4h,得到第三中间体;

(5)将所述第三中间体依次碱洗、酸洗、水洗,得到复合物;

所述步骤(3)、(4)中的升温速率为 $14^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

9. 一种高分子材料,包括权利要求1~7任一项所述的复合物,或权利要求8所述的制备方法制备得到的复合物。

10. 一种高分子材料的制备方法,包括:

将权利要求1~7任一项所述的复合物,或权利要求8所述的制备方法制备得到的复合物直接与高分子原材料进行复合,无需对所述复合物进行活化或改性;

所述高分子原材料为橡胶、塑料、纤维、涂料、胶粘剂和高分子基复合材料中的任意一种或多种。

11. 权利要求9所述的高分子材料在针织、床上用品、家居、汽车制品、家具、管材、型材、服装领域的应用。

## 一种复合物及其制备方法以及一种高分子材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种复合物及其制备方法以及一种高分子材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 纳米碳材料是指分散相尺度至少有一维小于100nm的碳材料。分散相既可以由碳原子组成,也可以由异种原子(非碳原子)组成,甚至可以是纳米孔。纳米碳材料主要包括碳纳米管,碳纳米纤维,纳米碳球及石墨烯。

[0003] 石墨烯是一种由碳原子构成的单层片状结构的材料。石墨烯几乎是完全透明的,只吸收2.3%的光;导热系数高达5300W/m·K,高于碳纳米管和金刚石;石墨烯常温下的电子迁移率超过15000cm<sup>2</sup>/V·s,超过纳米碳管或硅晶体;石墨烯的电阻率只有10<sup>-8</sup>Ω·m,比铜或银更低,为世上电阻率最小的材料。由于石墨烯具有透明性好,电阻率小,电子迁移速度快等优点,可用来制造透明触控屏幕、光板、以及太阳能电池。

[0004] 目前,石墨烯的制备方法主要有机械剥离法、化学气相沉积法、热解外延生长法等,其中,化学气相沉积法制备石墨烯简单易行,可以得到大面积高质量的石墨烯。

[0005] 现有技术虽然有用生物质原料制备石墨烯的记载,但是都偏重于得到纯度较高的石墨烯,并且偏向于石墨烯的sp<sup>2</sup>杂化程度比较高、片层薄、导电率高的特点,并且现有技术中,对于石墨烯的技术认知为石墨烯纯度越高越好。

[0006] 另一方面,利用现有技术的制备方法制备得到的石墨烯,在应用中,尤其是将其引入高分子材料,对高分子材料进行改性的应用中,为了使其和高分子材料更好的结合,一般需要对石墨烯进行前期改性或活化等处理,使石墨烯表面具有足够的活性官能团或者能够使石墨烯更好的与高分子材料进行复合,以实现石墨烯能够带来的特点。

### 发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种复合物及其制备方法以及一种高分子材料及其制备方法,制备的复合物具有优异的远红外效果和抗菌抑菌效果。

[0008] 本发明提供了一种含碳纳米结构的复合物,含有石墨烯、无定形碳和非碳非氧元素;

[0009] 所述非碳非氧元素包括Fe、Si和Al元素;

[0010] 所述非碳非氧元素含量为复合物的0.5wt%~6wt%。

[0011] 优选的,所述非碳非氧元素还包括P、Ca、Na、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S和Co中的任意一种或多种。

[0012] 优选的,所述非碳非氧元素以单质和/或化合物的形式存在。

[0013] 优选的,所述非碳非氧元素以单质、氧化物或碳化物中的任意1种或几种的形式吸附在碳纳米结构的表面或内部。

[0014] 优选的,所述复合物中碳元素含量≥80wt%。

- [0015] 优选的,所述非碳非氧元素占复合物的1.5wt%~5wt%。
- [0016] 优选的,所述石墨烯具有厚度在100nm以下的碳的六元环蜂窝状片层结构。
- [0017] 本发明还提供了一种含碳纳米结构的复合物的制备方法,包括:
- [0018] (1)在催化剂的作用下,将生物质碳源进行催化处理,得到前驱体;
- [0019] (2)在保护性气体的条件下,将所述前驱体在140°C~180°C保温1.5h~2.5h,得到第一中间体;
- [0020] (3)在保护性气体的条件下,将所述第一中间体升温至350°C~450°C保温3h~4h,得到第二中间体;
- [0021] (4)在保护性气体的条件下,将所述第二中间体升温至1100°C~1300°C保温2h~4h,得到第三中间体;
- [0022] (5)将所述第三中间体依次碱洗、酸洗、水洗,得到复合物;
- [0023] 所述步骤(3)、(4)中的升温速率为14°C/min~18°C/min。
- [0024] 本发明还提供了一种高分子材料,包括上述复合物,或上述制备方法制备得到的复合物。
- [0025] 本发明还提供了一种高分子材料的制备方法,包括:
- [0026] 将上述复合物,或上述制备方法制备得到的复合物直接与高分子原材料进行复合,无需对所述复合物进行活化或改性;
- [0027] 所述高分子原材料为橡胶、塑料、纤维、涂料、胶粘剂和高分子基复合材料中的任意一种或多种。
- [0028] 本发明还提供了上述高分子材料在针织、床上用品、家居、汽车制品、家具、管材、型材、服装领域的应用。
- [0029] 与现有技术相比,本发明提供了一种含碳纳米结构的复合物,含有石墨烯、无定形碳和非碳非氧元素;所述非碳非氧元素占复合物的0.5wt%~6wt%。本发明通过控制复合物中非碳非氧元素含量,获得了优异的远红外效果和抗菌抑菌效果,其远红外性能的法向发射率达到0.85以上,抑菌率达到95%以上。同时,本发明公开的含有碳纳米结构的复合物,在加入量较低的情况下,应用于高分子材料中,对高分子材料进行改性,不需对其进行前期改性和活化处理,就可以实现带来显著的远红外性能和抗菌杀菌性能。既克服了现有技术中需要对石墨烯进行纯化,并且纯度越高效果越好的技术偏见;又克服了现有技术中,将石墨烯引入高分子材料中时,必须将石墨烯进行前处理,例如活化、改性等等的技术难题。

#### 附图说明

- [0030] 图1是本发明实施例1制备的含有碳纳米结构的复合物的透射电镜图;
- [0031] 图2是本发明实施例2制备的含有碳纳米结构的复合物的透射电镜图;
- [0032] 图3是本发明实施例3制备的含有碳纳米结构的复合物的透射电镜图。

#### 具体实施方式

- [0033] 本发明提供了一种含碳纳米结构的复合物,所述复合物含有石墨烯、无定形碳和非碳非氧元素;

[0034] 所述非碳非氧元素包括Fe、Si和Al元素；

[0035] 所述非碳非氧元素含量为复合物的0.5wt%~6wt%。

[0036] 本发明通过控制复合物中非碳非氧元素含量,获得了优异的远红外效果和抗菌抑菌效果,其远红外性能的法向发射率达到0.85以上,抑菌率达到95%以上。同时,本发明公开的含有碳纳米结构的复合物,在加入量较低的情况下,应用于高分子材料中,对高分子材料进行改性,不需对其进行前期改性和活化处理,就可以实现带来显著的远红外性能和抗菌杀菌性能。既克服了现有技术中需要对石墨烯进行纯化,并且纯度越高效果越好的技术偏见;又克服了现有技术中,将石墨烯引入高分子材料中时,必须将石墨烯进行前处理,例如活化、改性等等的技术难题。

[0037] 本发明提供了一种含碳纳米结构的复合物,所述复合物含有石墨烯、无定形碳和非碳非氧元素；

[0038] 其中,所述非碳非氧元素占复合物的0.5wt%~6wt%,优选占1.5wt%~5wt%,更优选为2wt%~5wt%,进一步优选为2.3wt%~4.5wt%;在本发明的某些具体实施例中,所述非碳非氧元素的含量为0.7wt%、1.1wt%、1.3wt%、1.6wt%、2wt%、2.8wt%、3.5wt%、4.2wt%、5.3wt%或5.8wt%。

[0039] 所述复合物中的非碳非氧元素包括Fe、Si和Al元素;优选还包括P、Ca、Na、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S或Co中的任意一种或多种;所述非碳非氧元素以单质、化合物中的任意1种或至少2种的组合的形式存在。所述化合物典型但非限制性的包括碳化物、氧化物等。

[0040] 本发明提供的碳纳米结构中,除了碳元素和氧元素,所含有的其他元素可以是P、Si、Fe、Al、Ca的组合,Si、Fe、Ca、Al的组合,P、Si、Fe、Al、Ca、Na、Cr的组合,Si、Ca、Al、Na、Fe、Mn、K的组合,P、Si、Al、Na、Fe、Ni的组合,Ca、Si、Fe、Al、Na、Ni的组合,P、Si、Al、Na、Fe、K的组合,Si、Fe、Ca、Al、Mn、Cr的组合等。

[0041] 本发明制备得到的含碳纳米结构的复合物中含有多种成分,各成分之间的作用紧密相连,起到相互协同辅助的作用,因此非碳非氧元素含量对于复合物所能起到的作用是很重要的。

[0042] 所述复合物中碳元素的含量 $\geq 80\text{wt}\%$ ,优选 $85\text{wt}\% \sim 97\text{wt}\%$ ,进一步优选 $90\text{wt}\% \sim 95\text{wt}\%$ ;在本发明的某些具体实施例中,所述碳元素的含量为 $82\text{wt}\%$ 、 $86\text{wt}\%$ 、 $89\text{wt}\%$ 、 $91\text{wt}\%$ 、 $94\text{wt}\%$ 、 $97\text{wt}\%$ 或 $99\text{wt}\%$ 。

[0043] 本发明中,所述非碳非氧元素、碳元素的含量可以通过元素分析测定。

[0044] 所述含有碳纳米结构的复合物远红外检测法向发射率大于0.80,优选大于0.85,更优选大于0.88;在本发明的某些具体实施例中,其远红外检测法向发射率为0.81、0.83、0.84、0.86、0.87、0.88、0.89、0.91、0.92、0.93。

[0045] 所述复合物在拉曼光谱下碳元素G峰与D峰峰高比值大于1,优选为1~20,更优选为2~20,更优选3~20,进一步优选5~20,特别优选7~20,最优选10~20;在本发明的某些具体实施例中,所述比值为2、5、7、8、10、12、13、16、18。

[0046] 拉曼光谱下碳元素G峰体现了 $\text{sp}^2$ 杂化程度;D峰体现了晶格缺陷,例如 $\text{sp}^3$ 的碳结构。

[0047] 本发明提供的碳纳米结构的复合物是一种以碳元素为主的含有杂质元素的复合物,其中碳元素主要以 $\text{sp}^2$ 杂化的形式存在。

[0048] 本发明中,所述石墨烯含量为含碳总量的10%以上,优选10%~80%。

[0049] 所述石墨烯具有厚度在100nm以下的碳的六元环蜂窝状片层结构,优选具有厚度在20nm以下的碳的六元环蜂窝状片层结构,进一步优选具有层数为1~10层碳的六元环蜂窝状片层结构中的任意1种或至少2种的组合,优选单层、双层或3~10层结构的中的任意1种或至少2种的组合。

[0050] 优选地,所述石墨烯中碳的六元环蜂窝状片层结构微观上呈现翘曲、卷曲、折叠构象中的任意1种或至少2种的组合。

[0051] 关于复合物中的片层结构的微观形貌典型的可以通过电子显微镜观察获得,可以是透射电镜或扫描电镜。

[0052] 层数多于10层,厚度在100nm以内碳的六元环蜂窝状片层结构,称为石墨烯纳米片层,以生物质为碳源制备的层数多于10层,厚度在100nm以内碳的六元环蜂窝状片层结构,称为生物质石墨烯纳米片层;层数为1~10层碳的六元环蜂窝状片层结构,称为石墨烯,以生物质为碳源制备的层数为1~10层碳的六元环蜂窝状片层结构,称为生物质石墨烯。具有以上结构的含碳物质称之为具有石墨烯结构。详见本发明提供的附图1~3。

[0053] 所述碳纳米结构的复合物中,非碳非氧元素以单质、氧化物或碳化物中的任意1种或至少2种的组合的形式吸附在碳纳米结构的表面或内部。

[0054] 优选地,所述碳纳米结构的复合物中,非碳非氧元素通过碳源引入;所述碳源优选生物质碳源,生物质碳源选自植物和/或农林废弃物中的任意1种或至少2种的组合;优选针叶木、阔叶木、林叶木、农林废弃物中的任意1种或至少2种的组合。

[0055] 优选地,所述农林废弃物选自玉米杆、玉米芯、高粱杆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆、果壳、和芦苇中的任意1种或至少2种的组合,优选玉米芯。

[0056] 所述生物质碳源为纤维素和/或木质素,优选纤维素,进一步优选多孔纤维素。

[0057] 本发明对所述多孔纤维素的来源并无特殊限定,可以为本领域熟知的多孔纤维素,优选地,所述多孔纤维素通过如下方法获得:

[0058] 将生物质资源进行酸水解得到木质纤维素,之后经过多孔化后处理得到多孔纤维素;可选地,多孔纤维素经漂白后使用。

[0059] 优选地,所述生物质资源选自植物和/或农林废弃物中的任意1种或至少2种的组合;优选农林废弃物中的任意1种或至少2种的组合。

[0060] 优选地,所述农林废弃物选自玉米杆、玉米芯、高粱杆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆和芦苇中的任意1种或至少2种的组合。优选玉米芯。

[0061] 本发明中,所述无定形碳为二维石墨层面或三维石墨微晶,在微晶边缘上存在大量不规则的键,除含有大量的sp<sup>2</sup>碳外,还含有不少的sp<sup>3</sup>碳。实际上它们的内部结构并不是真正的无定形体,而是具有和石墨一样结构的晶体,只是由碳原子六角形环状平面形成的层状结构零乱且不规则,晶体形成有缺陷,大部分无定形碳是石墨层型结构的分子碎片大致相互平行地,无规则地堆积在一起,可简称为乱层结构。层间或碎片之间用金刚石结构的四面体成键方式的碳原子键连起来。

[0062] 本发明还提供了上述含有碳纳米结构的复合物的制备方法,记为方法1,包括:

[0063] (1)在催化剂的作用下,将生物质碳源进行催化处理,得到前驱体;

[0064] (2)在保护性气体的条件下,将所述前驱体在140℃~180℃保温1.5h~2.5h,得到

第一中间体；

[0065] (3)在保护性气体的条件下,将所述第一中间体升温至350°C~450°C保温3h~4h,得到第二中间体；

[0066] (4)在保护性气体的条件下,将所述第二中间体升温至1100°C~1300°C保温2h~4h,得到第三中间体；

[0067] (5)将所述第三中间体依次碱洗、酸洗、水洗,得到复合物；

[0068] 所述步骤(3)、(4)中的升温速率为14°C/min~18°C/min。

[0069] 具体的：

[0070] 首先混合生物质碳源和催化剂,搅拌进行催化处理后,干燥得到前驱体；

[0071] 然后在保护性气氛中,将前驱体在140~180°C,保温1.5~2.5h,得到第一中间体；在本发明的某些具体实施例中,所述温度为142°C、148°C、155°C、1600°C、172°C或178°C；所述保温时间为1.6h、1.8h、2h、2.2h或2.4h。

[0072] 之后程序升温至350~450°C,保温3~4h,得到第二中间体；在本发明的某些具体实施例中,所述温度为360°C、370°C、380°C、390°C、410°C、420°C、430°C或440°C；所述保温时间为3.1h、3.3h、3.5h、3.8h或3.9h。

[0073] 然后再升温至1100~1300°C,保温2~4h,得到第三中间体,即产物粗品；在本发明的某些具体实施例中,所述温度为1130°C、1170°C、1210°C或1280°C；所述时间为2.2h、2.4h、2.6h、2.8h、3.0h、3.2h、3.4h、3.6h或3.8h。

[0074] 所述程序升温的升温速率为14°C/min~18°C/min,在本发明的某些具体实施例中,所述升温速率为15°C/min、16°C/min或17°C/min。

[0075] 最后将第三中间体(即产物粗品)碱洗、酸洗、水洗后,得到复合物。

[0076] 本发明中,所述生物质碳源和催化剂的质量比为1:(0.5~5),优选1:(1~3)；在本发明的某些具体实施例中,所述比例为1:0.5、1:1或1:3。

[0077] 本发明中,所述催化剂选自锰的卤素化合物、含铁化合物、含钴化合物和含镍化合物中的任意1种或至少2种的组合。

[0078] 优选地,所述含铁化合物选自铁的卤素化合物、铁的氰化物和含铁酸盐中的任意1种或至少2种的组合。所述含铁酸盐为含有铁元素的有机酸的盐或含有铁元素的无机酸的盐。所述铁的卤素化合物可以是氯化铁和/或溴化铁。

[0079] 优选地,所述含钴化合物选自钴的卤素化合物和含钴酸盐中的任意1种或至少2种的组合。所述含钴酸盐为含有钴元素的有机酸的盐或含有钴元素的无机酸的盐。所述钴的卤素化合物可以是氯化钴和/或溴化钴。

[0080] 优选地,所述含镍化合物选自镍的氯化盐和含镍酸盐中的任意1种或至少2种的组合。所述含镍酸盐为含有镍元素的有机酸的盐或含有镍元素的无机酸的盐。所述镍的卤素化合物可以是氯化镍和/或溴化镍。

[0081] 优选地,所述催化剂选自氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、铁氰化钾、亚铁氰化钾、三草酸合铁酸钾、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、乙酸钴、氯化镍、硝酸镍、硫酸镍和乙酸镍中的任意1种或至少2种的组合。

[0082] 本发明所述催化剂的组合典型但非限制性的实例有氯化亚铁和硫酸铁的组合,铁氰化钾和三草酸合铁酸钾的组合,氯化钴、硝酸钴和氯化铁的组合,硫酸钴、乙酸钴和硝酸

镍的组合,氯化铁、氯化钴和乙酸镍的组合。

[0083] 所述搅拌进行催化处理的温度为 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ,例如 $160^{\circ}\text{C}$ 、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $180^{\circ}\text{C}$ 、 $190^{\circ}\text{C}$ 等,时间 $\geq 4\text{h}$ ,优选 $4\text{h}\sim 14\text{h}$ ,在本发明的某些具体实施例中,所述时间为 $4.2\text{h}$ 、 $7\text{h}$ 、 $9\text{h}$ 、 $12\text{h}$ 、 $16\text{h}$ 、 $19\text{h}$ 、 $23\text{h}$ 。

[0084] 优选地,所述前驱体中的水分含量为 $10\text{wt}\%$ 以下,在本发明的某些具体实施例中,所述水分含量为 $1\text{wt}\%$ 、 $2\text{wt}\%$ 、 $3\text{wt}\%$ 、 $4\text{wt}\%$ 、 $5\text{wt}\%$ 、 $6\text{wt}\%$ 、 $7\text{wt}\%$ 、 $8\text{wt}\%$ 、 $10\text{wt}\%$ 等。

[0085] 优选地,所述保护性气氛为氮气、氦气、氩气中的任意1种或至少2种的组合,优选氮气。

[0086] 优选地,所述酸洗使用浓度为 $3\text{wt}\%\sim 6\text{wt}\%$ 的盐酸水溶液,进一步优选浓度为 $5\text{wt}\%$ 的盐酸水溶液;所述水洗优选使用去离子水和/或蒸馏水;所述碱洗使用浓度为 $5\text{wt}\%\sim 15\text{wt}\%$ 的氢氧化钠水溶液,进一步优选浓度为 $10\text{wt}\%$ 的氢氧化钠水溶液。

[0087] 优选地,所述洗涤的温度为 $55\sim 65^{\circ}\text{C}$ ,例如 $56^{\circ}\text{C}$ 、 $57^{\circ}\text{C}$ 、 $58^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $63^{\circ}\text{C}$ 等,优选 $60^{\circ}\text{C}$ 。

[0088] 所述生物质碳源为纤维素和/或木质素,优选纤维素,进一步优选多孔纤维素。

[0089] 本发明所述多孔纤维素可以通过现有技术获得,典型但非限制性的获得多孔纤维素的现有技术有:例如专利公开号CN104016341A公开的方法制备多孔纤维素,采用CN103898782A公开的方法制备纤维素。

[0090] 优选地,所述多孔纤维素通过如下方法获得:

[0091] 将生物质资源进行酸水解得到木质纤维素,之后经过多孔化后处理得到多孔纤维素;可选地,多孔纤维素经漂白后使用。

[0092] 所述生物质资源选自植物和/或农林废弃物中的任意1种或至少2种的组合;优选农林废弃物中的任意1种或至少2种的组合。

[0093] 优选地,所述农林废弃物选自玉米秆、玉米芯、高粱秆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆和芦苇中的任意1种或至少2种的组合,优选玉米芯。

[0094] 本发明所述生物质资源典型但非限制性的组合实例包括玉米秆和玉米芯的组合,甘蔗渣、高粱秆和木屑的组合,甜菜渣、甘蔗渣和玉米芯的组合、高粱秆、甜菜渣和木糖渣的组合等。

[0095] 本发明所述复合物还可以通过以下多种方法制备:

[0096] 方法2:利用生物质资源通过现有工艺制备得到活性炭,因为不同植物体内微量元素种类和含量是有很大的区别的,所以通过后期的酸洗、水洗等步骤控制非碳非氧元素的含量,在此基础上引入石墨烯,使非碳非氧元素占复合物的 $0.5\text{wt}\%\sim 6\text{wt}\%$ 。

[0097] 方法3:市场购得木质素,在惰性气体下高温炭化或者对其进行不彻底的石墨化反应,再加入石墨烯,后期引入纳米P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S或Co中的任意3种及以上元素的组合并使其含量控制在 $0.5\text{wt}\%\sim 6\text{wt}\%$ 。

[0098] 方法4:对一些有机废料,例如酚醛树脂泡沫板,对其炭化后,引入石墨烯,后期引入纳米P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S或Co中的任意3种及以上元素的组合并使其含量控制在 $0.5\text{wt}\%\sim 6\text{wt}\%$ 。

[0099] 方法5:向纳米石墨中加入活性炭和石墨烯,后期引入纳米P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Ni、Mn、K、Mg、Cr、S或Co中的任意3种及以上元素的组合并使其含量控制在 $0.5\text{wt}\%\sim 6\text{wt}\%$ 。



[0100] 本发明所要保护的含有碳纳米结构复合物不限于以上制备方法。

[0101] 通过以上方法制备得到的本发明所要保护的含有碳纳米结构复合物的产品,远红外性能及抗菌性能以方法1得到的优于方法2~5,但是都可以在制备下游产品时不必经过活化或改性处理即可分散均匀,起到一定的效果。

[0102] 本发明制备得到上述复合物后,对其非碳非氧元素含量进行测试:

[0103] 非碳非氧元素含量测定方法之一:

[0104] 将碳纳米结构的复合物经硝酸( $\rho=1.42\text{g/mL}$ )、高氯酸( $\rho=1.67\text{g/mL}$ )、氢氟酸( $\rho=1.16\text{g/mL}$ )分解,在硝酸介质中保温,定容后,用电感耦合等离子体原子发射光谱仪,采用标准曲线法定量分析碳纳米结构的复合物中P、Si、Ca、Al、Na等元素含量。

[0105] 非碳非氧元素含量测定方法之二:

[0106] 采用国标GB/T17359-1998,电子探针和扫描电镜X射线能谱定量分析通则;

[0107] 本发明对所述非碳非氧元素的测定方法没有限定,任何本领域已知的或者新的测定法法均可用于本发明;本发明提供了两种非碳非氧元素含量的测定方法,优选“第一非碳非氧元素含量测定方法之一”进行测定,本发明实施例中选用“第一非碳非氧元素含量测定方法之一”进行测定。

[0108] 对所述复合物的红外检测数据依据:GBT 7286.1-1987《金属与非金属材料全法向发射率试验方法》;

[0109] 对所述复合物的抑菌检测数据依据:按照GB/T20944.3-2008检验方法,以金黄色葡萄球菌为例。

[0110] 本发明还提供了一种高分子材料,包括上述复合物,或上述制备方法制备得到的复合物。

[0111] 所述高分子材料还包括橡胶、塑料、纤维、涂料、胶粘剂或高分子基复合材料中的任意一种或多种。

[0112] 在本发明的某些具体实施例中,所述高分子材料为聚酯、聚氨酯或粘胶纤维。

[0113] 本发明还提供了上述高分子材料的制备方法,包括:

[0114] 将上述复合物,或上述制备方法制备得到的复合物直接与高分子原材料进行复合,无需对所述复合物进行活化或改性;

[0115] 所述高分子原材料为橡胶、塑料、纤维、涂料、胶粘剂和高分子基复合材料中的任意一种或多种。

[0116] 本发明还提供了上述高分子材料在针织、床上用品、家居、汽车制品、家具、管材、型材、服装领域的应用。

[0117] 具体的,利用以上高分子材料做成一种制品,所述制品包括织物、膜、枕头、床垫、坐垫、靠垫、沙发、护腰、鞋垫、乳罩、汽车座椅、马桶坐垫、暖手宝、管材、家具、型材。以上所述制品都是通过现有技术工艺即可制备完成。

[0118] 本发明所述的含有碳纳米结构的复合物能够很好的与高分子材料进行复合,无需先对其改性或活化,就能很好的在高分子材料中分散,并且起到应有的作用,例如远红外性能和抗菌性能。

[0119] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的复合物及其制备方法以及一种高分子材料及其制备方法进行详细描述。

[0120] 实施例1

[0121] 一种含有碳纳米结构的复合物,通过如下方法获得:

[0122] (1)按质量比1:1混合玉米芯纤维素和氯化亚铁,在150°C下搅拌进行催化处理4h,干燥至前驱体水分含量10wt%,得到前驱体;

[0123] (2)N<sub>2</sub>气氛中,以3°C/min速率将前驱体升温至170°C,保温2h,之后程序升温至400°C,保温3h,之后升温至1200°C,保温3h后得到粗品;所述程序升温的升温速率为15°C/min;

[0124] (3)55~65°C下,将粗品经过浓度为10%的氢氧化钠溶液、4wt%的盐酸酸洗后,水洗得到含有碳纳米结构的复合物。

[0125] 将实施例1制备的碳纳米结构的复合物进行拉曼光谱检测,结果显示G峰、D峰峰高比值高度比为3;

[0126] 采用第一种非碳非氧元素含量测定方法检测到,含有碳纳米结构的复合物中主要含有P、Si、Ca、Al、Fe、Mg元素,其具体含量见表1,表1是本申请实施例和对比例的性能测试结果。

[0127] 对制备的复合物进行检测,结果见图1,图1是本发明实施例1制备的含有碳纳米结构的复合物的透射电镜图。

[0128] 实施例2

[0129] 将实施例1中玉米芯纤维素替换为芦苇纤维素。

[0130] 将实施例2制备的碳纳米结构的复合物进行拉曼光谱检测,结果显示G峰、D峰高比值为4.8;

[0131] 采用第一种非碳非氧元素含量测定方法检测到,含有碳纳米结构的复合物中主要含有Si、Ca、Al、Fe、Mg、S元素,其具体含量见表1,表1是本申请实施例和对比例的性能测试结果。

[0132] 对制备的复合物进行检测,结果见图2,图2是本发明实施例2制备的含有碳纳米结构的复合物的透射电镜图。

[0133] 实施例3

[0134] 将实施例1中玉米芯纤维素替换为杨树纤维素。

[0135] 将实施例3制备的碳纳米结构的复合物进行拉曼光谱检测,结果显示G峰、D峰高度比为4.6;

[0136] 采用第一种非碳非氧元素含量测定方法检测到,含有碳纳米结构的复合物中主要含有P、Si、Al、Na、Fe、Ni元素,其具体含量见表1,表1是本申请实施例和对比例的性能测试结果。

[0137] 对制备的复合物进行检测,结果见图3,图3是本发明实施例3制备的含有碳纳米结构的复合物的透射电镜图。

[0138] 实施例4

[0139] 将实施例1中玉米芯纤维素替换为玉米芯木质素。

[0140] 将实施例4制备的碳纳米结构的复合物进行拉曼光谱检测,结果显示G峰、D峰高度比为2.8;

[0141] 采用第一种非碳非氧元素含量测定方法检测到,含有碳纳米结构的复合物中主要含有P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Mg、Fe、Mg、K元素,其具体含量见表1,表1是本申请实施例和对比例

的性能测试结果。

[0142] 实施例5

[0143] 将玉米芯备用料加入3倍量的44%氯化锌液(用盐酸调pH=1),充分搅拌浸渍,静置吸收5小时,再充分搅拌复静置吸收5小时,至氯化锌液全被吸收干,移入敞口平底炭化炉中密闭炭化,于400℃炭化3小时,隔30分钟左右彻底搅拌一次,搅拌前将炉温降至100℃以下,搅拌后再升温密闭炭化,直至变成黑焦,出料冷却,用2倍量的44%氯化锌液(pH=1)浸渍,充分搅拌,使氯化锌液全部被吸收,移入活化炉中,于650℃活化70分钟,出料冷却,移入木桶内,加入等量的40%氯化铵液,充分搅拌洗涤,静置澄清,虹吸出清液,依次用30%、12%和3%的氯化铵液搅拌洗涤,再用等量的30%盐酸搅拌洗涤,滤取炭粒,入锅,加入等体积的清水,煮沸洗涤至洗涤无氯化铵为止,加热蒸发,搅拌翻炒,弃掉水分,烘干、粉碎,过120目筛,得活性炭。在此基础上引入石墨烯,并引入P、Si、Ca、Al、Fe、Mg元素,具体为纳米五氧化二磷、纳米硅粉、纳米碳酸钙、纳米铝粉、纳米铁、纳米镁粉的纳米材料。

[0144] 实施例6

[0145] 将木质素在炭化炉中密闭炭化,于400℃炭化3小时,隔30分钟左右彻底搅拌一次,搅拌前将炉温降至100℃以下,搅拌后再在氩气条件下升温至2200℃密闭进行石墨化2h,出料冷却,依次用30%、12%和3%的氯化铵液搅拌洗涤,再用等量的30%盐酸搅拌洗涤,烘干、粉碎,过120目筛,得石墨与活性炭混合碳材料。在此基础上引入石墨烯,并引入P、Si、Ca、Al、Fe、Mg元素,具体为纳米五氧化二磷、纳米硅粉、纳米碳酸钙、纳米三氧化二铝、纳米铁、纳米镁粉的纳米材料。

[0146] 实施例7

[0147] 利用酚醛树脂泡沫板,在330℃进行一次炭化,去除氢氧元素,然后在700℃进行高温炭化,在此基础上引入石墨烯,并引入P、Si、Ca、Al、Fe、Mg元素,具体为纳米五氧化二磷、纳米硅、纳米碳酸钙、纳米三氧化二铝、纳米铁、纳米镁的纳米材料。

[0148] 实施例8

[0149] 向纳米石墨中加入活性炭和石墨烯,在此基础上引入石墨烯,并引入P、Si、Ca、Al、Fe、Mg元素,具体为纳米五氧化二磷、纳米硅粉、纳米碳酸钙、纳米三氧化二铝、纳米铁、纳米镁的纳米材料。

[0150] 对比例1

[0151] 按照现有技术制备石墨烯,具体的:

[0152] 在180℃下,将玉米芯在硝酸中进行10h的水解,得到木质纤维素,所述硝酸的质量为所述玉米芯质量的20%;

[0153] 在180℃下,对所述木质纤维素进行6小时的酸性亚硫酸盐法处理,得到多孔纤维素,所述酸性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为7,酸为硫酸,亚硫酸盐为亚硫酸钠,所述硫酸的质量为所述木质纤维素质量的30%,液固比为20:10;

[0154] 将所述多孔纤维素道行双氧水漂白,所述双氧水的质量为所述多孔纤维素质量的5%,所述双氧水漂白的漂白温度为100℃,漂白时间为5h。

[0155] 将制备得到的多孔纤维素和硝酸铁,在180℃下搅拌10小时进行催化处理,所述硝酸铁和多孔纤维素的质量比为2:1;将得到的催化处理后的产物在120℃下干燥,得到含水量低于5wt%的第一中间产物。

[0156] 将所述第一中间产物置于炭化炉中,以800mL/min的气体通入量向所述炭化炉中通入氧气作为保护气,将所述第一中间产物以20°C/min的速率从20°C升温至400°C,保温8小时,得到第二中间产物;将所述第二中间产物以50°C/min的速率从400°C升温至900°C,保温7小时,得到第三中间产物;将所述第三中间产物以60°C/min的速率从900°C升温至1300°C,保温8小时,得到第四中间产物;将所述第四中间产物以50°C/min的速率从1300°C降温至1000°C,保温4小时;将所述降温后的第四中间产物冷却至20°C。

[0157] 在120°C下,将上述冷却后的第四中间产物在质量浓度为55%的氢氧化钠水溶液中洗涤24小时,得到第一洗涤产物;在150°C下,将所述第一洗涤产物在质量浓度为10%的盐酸水溶液中洗涤24小时,得到第二洗涤产物;将所述第二洗涤产物用蒸馏水洗涤至中性后干燥,得到石墨烯。

[0158] 将对比例制备的石墨烯进行拉曼光谱检测,结果显示G峰、D峰高度比为13;

[0159] 采用第一种非碳非氧元素含量测定方法检测到,碳纳米结构的复合物中主要含有P、Si、Ca、Al、Na、Fe、Mg、K元素,其具体含量见表1,表1是本申请实施例和对比例的性能测试结果。

[0160] 对比例2

[0161] 按照现有技术制备石墨烯,具体的:

[0162] 将1g纯度为95%的石墨加入24ml质量分数为65%的浓硝酸与90ml质量分数为98%的浓硫酸中混合,将混合物置于冰水混合浴环境下进行搅拌20分钟,再慢慢地往混合物中加入高锰酸钾,高锰酸钾与石墨的质量比为5:1,搅拌1小时,接着将混合物加热至85°C下保持30min,之后加入去离子水继续在85°C下保持30min,去离子水与石墨的液固比为90mL:1g,最后加入质量分数为30%的过氧化氢溶液,过氧化氢溶液与石墨的液固比为10mL:1g,搅拌10min,对混合物进行抽滤,再依次分别用稀盐酸和去离子水对固体物进行洗涤,稀盐酸、去离子水与石墨的固液比为100mL:150mL:1g,共洗涤3次,最后固体物质在60°C真空烘箱中干燥12小时得到氧化石墨;按质量比为1:2的比例取氧化石墨和五氧化二磷混合均匀,置于流速为300ml/min的氩气氛围中,以15°C/min的升温速度升温至900°C,保持2h,随后在流速为300ml/min的氩气氛围中降至室温,制得磷掺杂石墨烯。

[0163] 将对比例2制备的氮掺杂石墨烯进行拉曼光谱检测,结果显示G峰、D峰高度比为5;

[0164] 采用第一种非碳非氧元素含量测定方法检测到,碳纳米结构的复合物中主要含有P元素,其含量为2wt%。

[0165] 对比例3

[0166] 用有机生物质制备活性炭/石墨烯复合物,通过如下步骤制备得到:

[0167] (1)按如下质量分数称取各组分原料:秸秆碎粒45%、三聚氰胺50%,硝酸铁5%;

[0168] (2)将上述各组分混合均匀后,放入温度为300°C的炉中加热3h,得到灰色、结构蓬松的块状材料;

[0169] (3)将上述得到的块状材料放入温度为600°C通有氮气的炉中加热10min,得到活性炭/石墨烯复合物。

[0170] 采用第一种非碳非氧元素含量测定方法检测到,碳纳米结构的复合物中主要含有P、Si、Ca、Fe、Mg、Mn的元素,其具体含量见表1,表1是本申请实施例和对比例的性能测试结果。

[0171] 表1 实施例和对比例的性能测试结果

[0172]

实施例	非碳非氧元素含量之和,wt%	远红外(法向发射率)	抗菌率%
实施例1	4.5	0.92	95
实施例2	1.3	0.86	96
实施例3	3.96	0.88	96
实施例4	5.24	0.89	97
实施例5	1.6	0.81	85
实施例6	2.3	0.82	88
实施例7	2.8	0.82	89
实施例8	4.6	0.84	92
对比例1	0.3	0.77	66
对比例2	2	0.75	65

[0173]

对比例3	7	0.70	75
------	---	------	----

[0174] 从表1可以看出,对比例1中,非碳非氧元素低于0.5wt%时,远红外和抗菌效果不是很好;对比例2中虽然磷元素超过0.5wt%,但是由于元素单一,结果远红外和抗菌性能也不是很理想;对比例3中,非碳非氧元素含量高于6wt%后,远红外和抗菌性能的下降明显。

[0175] 由上述实施例及比较例可知,本发明通过控制复合物中非碳非氧元素含量,获得了优异的远红外效果和抗菌抑菌效果。

[0176] 实施例9

[0177] 一种利用实施例1制备得到的复合物制备粘胶纤维:

[0178] 具体以玉米芯为原料,经浸渍碱化、压榨、粉碎、老化、黄化、溶解、熟成后制得固含为8%的粘胶液;将实施例1制备的含石墨烯结构的复合物以5倍质量的水分散得到石墨烯结构分散液,然后石墨烯结构分散液与粘胶液共混,以高速搅拌机搅拌1小时,形成共混溶液,含石墨烯结构的复合物用量是纤维素质量的3%。过滤、脱泡,然后经过纺丝、脱硫、水洗、干燥,制得功能性粘胶纤维。其中,凝固浴的组成:硫酸105g/l,硫酸钠200g/l,硫酸锌12g/l。

[0179] 对功能性纤维的远红外性能和抗菌性能进行检测,检测标准如下:粘胶纤维的远红外法向发射率0.92,抗菌性能95%。

[0180] 加入的含有石墨烯结构的复合物无需提前活化或者改性,直接利用,就能达到很好的效果。

[0181] 其中,红外检测数据依据:经国家纺织制品质量监督检验中心,按照FZ/T64010-2000检验方法进行检验;

[0182] 抑菌检测数据依据:经国家纺织制品质量监督检验中心,按照GB/T20944.3-2008检验方法。

[0183] 实施例10

[0184] 一种利用实施例1制备得到的复合物制备聚氨酯泡沫体:

[0185] 所述方法包括如下步骤:

[0186] (1)向100份(以下都为重量份)聚醚多元醇中加入5份实施例1制备得到的复合物,再加入3份甲基苯基硅油、2份二甲基乙醇胺、6份水,搅拌混合均匀,得到聚醚多元醇单体组合物;

[0187] (2)向步骤(1)的聚醚多元醇单体组合物中加入50份多异氰酸酯,混合均匀;

[0188] (3)将步骤(2)的混合物倒入模具进行发泡、固化,得到功能性聚氨酯泡沫。

[0189] 对功能性聚氨酯泡沫体的远红外性能和抗菌性能进行检测,结果为:聚氨酯泡沫体的远红外法向发射率0.88,抗菌性能90%。

[0190] 加入的含有石墨烯结构的复合物无需提前活化或者改性,直接利用,就能达到很好的效果。

[0191] 性能测试:

[0192] 红外检测数据依据:GBT 7286.1-1987《金属与非金属材料全法向发射率试验方法》;

[0193] 抑菌检测数据依据:GB/T 31402-2015《塑料、塑料表面抗菌性能试验方法》中,以金黄色葡萄球菌为例。

[0194] 实施例11

[0195] 一种复合聚酯材料,通过如下方法制备得到:

[0196] (1)将100g实施例1制备得到的复合物与8.52kg PTA、3.5L乙二醇投料混匀,球磨处理20min后直接引入到打浆釜打浆30min,按照利用三釜PET聚合工艺进行反应,进行聚合反应,聚合反应完毕得到熔体;

[0197] (2)熔体在40℃冷却水,0.5m/s牵伸速度条件下出料,直接造粒得到功能性PET材料。

[0198] 对功能性聚酯材料的远红外性能和抗菌性能进行检测,结果为:PET材料的远红外法向发射率0.89,抗菌性能91%。

[0199] 加入的含有石墨烯结构的复合物无需提前活化或者改性,直接利用,就能达到很好的效果。

[0200] 其中,红外检测数据依据:GBT 7286.1-1987《金属与非金属材料全法向发射率试验方法》;

[0201] 抑菌检测数据依据:GB/T 31402-2015《塑料、塑料表面抗菌性能试验方法》,以金黄色葡萄球菌为例。

[0202] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

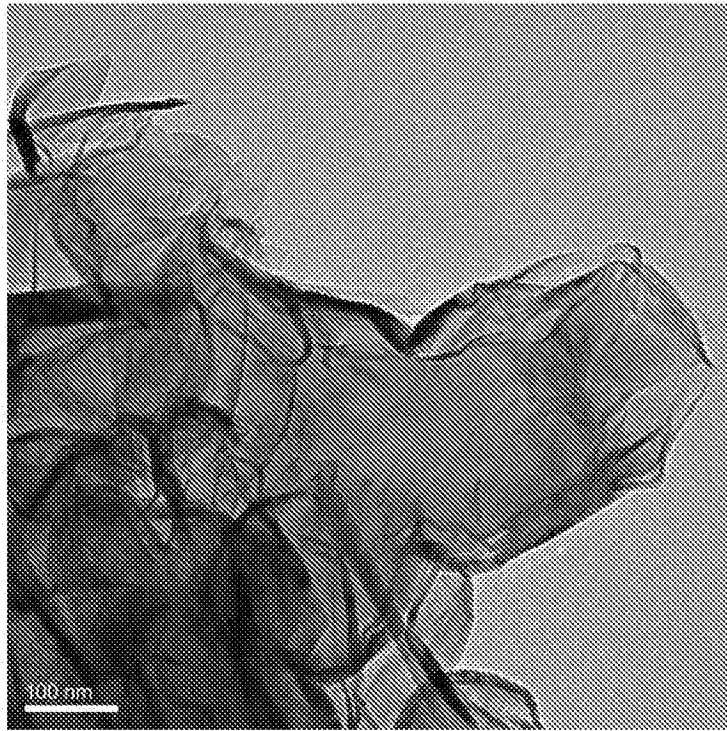


图1

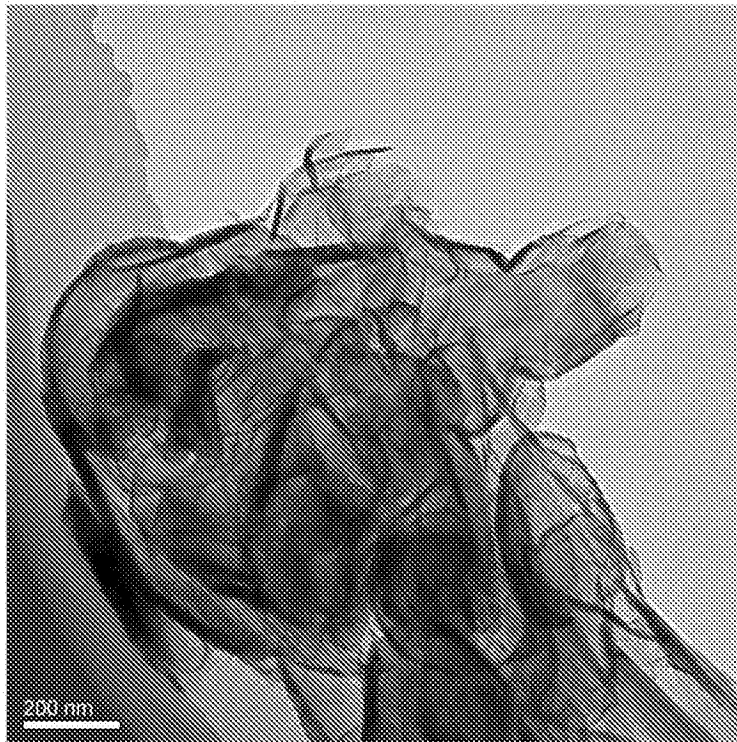


图2

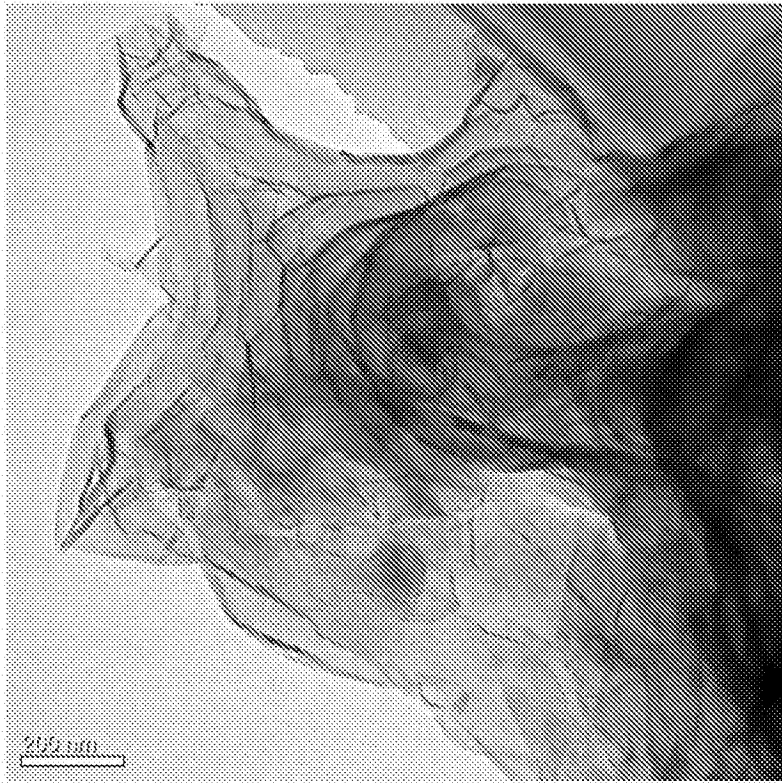


图3