



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110982114 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201911281927.6 *C08K 3/04*(2006.01)
(22)申请日 2019.12.11 *C08L 83/04*(2006.01)
(71)申请人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿 *C08L 27/12*(2006.01)
生研究所 *C08L 27/16*(2006.01)
地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区 *C08L 27/18*(2006.01)
独墅湖高教区若水路398号 *C08L 27/06*(2006.01)
C01B 32/168(2017.01)
(72)发明人 张学同 吕婧 胡沛英
(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务 *C08J 9/42*(2006.01)
所(特殊普通合伙) 32256 *C08J 9/28*(2006.01)
代理人 王茹 王锋 *C08J 5/18*(2006.01)
(51)Int.Cl. *C08L 77/10*(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜、其制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜、其制备方法及应用。所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜包括连通的三维网络状多孔结构以及覆设在三维网络状多孔结构上的疏水层，所述三维网络状多孔结构由芳纶纳米纤维和碳纳米管相互搭接形成。所述制备方法包括：将碳纳米管分散液、芳纶纳米纤维分散液混合形成混合分散液；并施加于衬底上，再转移至凝固浴，经溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再进行干燥处理，获得杂化气凝胶薄膜，最后以疏水树脂溶液浸润，获得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。本发明的杂化气凝胶薄膜具有良好的力学、电学和疏水性能，以及优异的焦耳热效应和电磁屏蔽性能，可应用于智能薄膜、个人热管理、可穿戴电磁防护等领域。



1. 一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜,其特征包括连通的三维网络状多孔结构以及覆设在所述三维网络状多孔结构上的疏水涂层,所述三维网络状多孔结构由芳纶纳米纤维和碳纳米管相互搭接形成,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的厚度为 $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$,比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$,密度为 $0.01\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.10\text{g}/\text{cm}^3$,拉伸强度为 $0.1\text{MPa}\sim 10\text{MPa}$,疏水角为 $100^\circ\sim 170^\circ$,电导率为 $0.1\text{S}/\text{m}\sim 10^3\text{S}/\text{m}$,电磁屏蔽效率为 $10\text{dB}\sim 80\text{dB}$,比电磁屏蔽效率为 $10^3\text{dB}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}\sim 10^5\text{dB}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2. 根据权利要求1所述的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜,其特征包括:所述疏水涂层的厚度为纳米级;和/或,所述芳纶纳米纤维的直径为 $2\text{nm}\sim 50\text{nm}$,长度为 $200\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$;和/或,所述碳纳米管的直径为 $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$,长度为 $500\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$;

和/或,所述芳纶纳米纤维包括对位芳纶纳米纤维、间位芳纶纳米纤维和邻位芳纶纳米纤维中的任意一种或两种以上的组合;和/或,所述碳纳米管包括单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的任意一种或两种以上的组合;和/或,所述芳纶纳米纤维与碳纳米管的质量比为 $1:1\sim 10:1$ 。

3. 一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的制备方法,其特征包括:

至少将碳纳米管分散液、芳纶纳米纤维分散液均匀混合形成芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液;

将所述芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液施加于一衬底上,之后转移至凝固浴,经溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜;

对所述杂化凝胶薄膜进行干燥处理,获得杂化气凝胶薄膜;

至少以疏水树脂溶液浸润所述杂化气凝胶薄膜,干燥,使至少部分的疏水树脂包覆所述杂化气凝胶薄膜,获得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征包括:将碳纳米管均匀分散于溶剂中,形成碳纳米管分散液;优选的,所述溶剂包括丙酮、乙腈、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺中的任意一种或两种以上的组合;优选的,所述碳纳米管包括单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的任意一种或两种以上的组合;优选的,所述碳纳米管分散液中碳纳米管的浓度为 $0.1\text{wt}\%\sim 2\text{wt}\%$;

和/或,所述制备方法包括:将宏观芳纶纤维、碱性物质加入极性溶剂中,并于 $20\sim 70^\circ\text{C}$ 搅拌,直到形成均匀的分散液,获得芳纶纳米纤维分散液;优选的,所述芳纶纤维与碱性物质的质量比为 $1:0.2\sim 1:1$;优选的,所述碱性物质包括氢氧化钠、氢氧化钾、叔丁醇钾中的任意一种或两种以上的组合;优选的,所述极性溶剂包括丙酮、乙腈、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺中的任意一种或两种以上的组合;优选的,所述芳纶纳米纤维分散液中芳纶纳米纤维的浓度为 $0.1\text{wt}\%\sim 10.0\text{wt}\%$;

和/或,所述碳纳米管分散液与芳纶纳米纤维分散液的质量比为 $1:0.2\sim 0.2:1$ 。

5. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征包括:至少采用刮刀涂布法、旋转涂布法、卷对卷涂布法中的任一种方法将所述芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液涂覆于衬底上;优选的,所述刮刀涂布法中刮刀与衬底之间的距离为 $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$;优选的,所述旋转涂布法采用的转速为 $200\text{rpm}\sim 5000\text{rpm}$;优选的,所述卷对卷涂布法采用的卷轴与卷轴之间的距离为 $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征包括:所述凝固浴包括水、乙醇、甲醇、乙二

醇、盐酸溶液中的任意一种或者两种以上的组合。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述干燥处理包括常压干燥法、超临界干燥法和冷冻干燥法中的任意一种或两种以上的组合,优选为冷冻干燥法;

优选的,所述制备方法包括:先以置换溶剂对所述杂化凝胶薄膜进行溶剂置换,再进行冷冻干燥;尤其优选的,所述置换溶剂包括水、乙醇、丙酮、叔丁醇中的任意一种或两种以上的组合;尤其优选的,所述冷冻干燥法的冷阱温度为 $-80\sim-40^{\circ}\text{C}$,真空度小于 0.1kPa 。

8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述疏水树脂包括有机硅树脂、有机硅改性树脂、氟碳树脂、氟碳改性树脂中的任意一种或两种以上的组合,优选为氟碳树脂;尤其优选的,所述氟碳树脂包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、三氟氯乙烯共聚物和聚氯乙烯共聚物中的任意一种或两种以上的组合;

和/或,所述浸润的时间为 $1\text{s}\sim 30\text{s}$ 。

9. 由权利要求3-8中任一项所述方法制备的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。

10. 权利要求1-2、8中任一项所述的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜于制备智能薄膜、个人热管理或可穿戴电磁防护领域中的应用。

芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种气凝胶薄膜,尤其涉及一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜及其制备方法与应用,属于纳米新材料技术领域。

背景技术

[0002] 气凝胶起源于20世纪30年代初,是一种合成固体材料,连续的多孔网络结构使其具有极低的密度、超高的比表面积和超低的导热系数,使其在催化剂载体、环境净化、温度管理和储能系统等领域具有重要价值。目前已经从无机气凝胶扩展到有机气凝胶和碳气凝胶,并从气凝胶块体发展出气凝胶纤维和气凝胶薄膜。其中气凝胶薄膜不仅具有气凝胶的多孔性,而且继承了薄膜的结构特性,在电池、水净化、超级电容器、个人可穿戴等新兴领域有着广阔的应用前景。

[0003] 由于组成无机气凝胶的无机纳米粒子之间相互作用较弱,通常无法制备自支撑的气凝胶薄膜。而有机气凝胶薄膜具有良好的力学性能,例如,聚酰亚胺气凝胶薄膜(Sci.Rep.2019,9,1370)、纤维素气凝胶薄膜(Adv.Funct.Mater.2015,25,6618-6626)、芳纶(或者凯夫拉)气凝胶薄膜(CN109608686A,CN106977763A),尤其是由纳米纤维相互搭接形成的芳纶气凝胶薄膜,其拉伸强度可以达到7MPa。然而,有机气凝胶薄膜由于其电/热导率低、颜色浅,无法用电或光进行驱动,从而缺乏功能性。碳气凝胶薄膜(如石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维)具有很高的导电/导热性能,可应用于传感器、热管理、储能和电磁屏蔽等方面。然而,先前报道的碳气凝胶薄膜需通过化学气相沉积制备或通过有机气凝胶炭化处理,比如,芳杂环纤维基纳米碳纤维气凝胶是将芳杂环纳米纤维气凝胶放入管式炉中进行炭化得到的纳米碳纤维气凝胶(CN108910861A),生产成本高,无法进行规模化、连续化生产。

[0004] 可见,单组分气凝胶薄膜在某些方面具有优异的性能,但也存在一些不可避免的问题。因此,业界研发人员设计了杂化气凝胶薄膜,在保留其各组分优点的同时,避免其缺点。其中,有机-无机或有机-碳杂化是构建杂化气凝胶薄膜的常用策略。例如,有机/二氧化硅杂化气凝胶(CN109133071A)、聚酰亚胺/碳纳米管气凝胶(CN106317407A)、尼龙/碳纳米管气凝胶(CN109810499A)等。但目前制备的杂化气凝胶均为块体,难以满足市场的需求。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜及其制备方法,以克服现有技术中的不足。

[0006] 本发明的又一目的在于提供前述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的用途。

[0007] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0008] 本发明实施例提供了一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜,它包括连通的三维网络状多孔结构以及覆设在所述三维网络状多孔结构上的疏水涂层,所述三维网络状多孔结构由芳纶纳米纤维和碳纳米管相互搭接形成,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的厚度

为 $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$,比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$,密度为 $0.01\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.10\text{g}/\text{cm}^3$,拉伸强度为 $0.1\text{MPa}\sim 10\text{MPa}$,疏水角为 $100^\circ\sim 170^\circ$,电导率为 $0.1\text{S}/\text{m}\sim 10^3\text{S}/\text{m}$,电磁屏蔽效率为 $10\text{dB}\sim 80\text{dB}$,比电磁屏蔽效率为 $10^3\text{dB}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}\sim 10^5\text{dB}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0009] 本发明实施例还提供了一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的制备方法,其包括:

[0010] 至少将碳纳米管分散液、芳纶纳米纤维分散液均匀混合形成芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液;

[0011] 将所述芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液施加于一衬底上,之后转移至凝固浴,经溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜;

[0012] 对所述杂化凝胶薄膜进行干燥处理,获得杂化气凝胶薄膜;

[0013] 至少以疏水树脂溶液浸润所述杂化气凝胶薄膜,干燥,使至少部分的疏水树脂包覆所述杂化气凝胶薄膜,获得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。

[0014] 本发明实施例还提供了由前述方法制备的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。

[0015] 本发明实施例还提供了前述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜于制备智能薄膜、个人热管理或可穿戴电磁防护等领域中的应用。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点包括:

[0017] (1) 本发明提供的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜同时具有优异的力学、电学和疏水性能,以及优异的焦耳热效应和电磁屏蔽性能;同时,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜可裁剪、可弯折、可扭转;

[0018] (2) 本发明提供的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的制备过程简单,易于进行规模化生产;

[0019] (3) 本发明提供的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜应用前景广泛,可应用于智能薄膜、个人热管理、可穿戴电磁防护等领域。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0021] 图1是本发明一典型实施例中所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的结构示意图。

[0022] 图2是本发明实施例1所获芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的扫描电镜照片。

[0023] 图3是本发明实施例2所获芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的氮气等温吸脱附曲线图。

[0024] 图4是本发明实施例3所获芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜在拉伸模式下应力-应变曲线图。

[0025] 图5是本发明实施例4所获芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的疏水角照片。

[0026] 图6是本发明实施例2-实施例5所获芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的电导率柱状图。

[0027] 图7是本发明实施例6所获芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜在不同电压下的焦耳热效应示意图。

[0028] 图8是本发明实施例7-实施例10所获芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的电磁屏蔽效能示意图。

具体实施方式

[0029] 鉴于现有技术中的不足,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案。

[0030] 碳纳米管具有优异的导电性、导热性、力学性能强、重量轻、稳定性好等优点,作为屏蔽材料和焦耳加热元件受到广泛关注。芳纶具有高强度、高模量、耐高温等特性,其纳米纤维已成为高强度复合气凝胶薄膜的新驱动力。因此,将芳纶纳米纤维与碳纳米管复合制备气凝胶薄膜,再施加疏水涂层,使其同时具有高强度、高导电、良好疏水性、焦耳热效应、电磁屏蔽性能等。因此,本发明不仅可应用于智能薄膜、个人热管理,更重要的是为复杂环境下电磁屏蔽材料的开发提供了方向。

[0031] 如下将对该技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

[0032] 请参阅图1所示,本发明实施例的一个方面提供的一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜包括芳纶纳米纤维、碳纳米管及疏水涂层。

[0033] 所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜具有连通的三维网络状多孔结构,以及覆设于所述三维网络状多孔结构上厚度为纳米级的疏水涂层,所述芳纶纳米纤维与碳纳米管相互搭接形成具有三维网络状多孔结构的气凝胶薄膜,所述疏水涂层均匀施加于所述气凝胶薄膜表面。

[0034] 在一些优选实施例中,所述芳纶纳米纤维的直径为2nm~50nm,长度为200nm~5 μ m。

[0035] 在一些优选实施例中,所述碳纳米管的直径为1nm~50nm,长度为500nm~30 μ m。

[0036] 在一些优选实施例中,所述芳纶纳米纤维包括对位芳纶纳米纤维、间位芳纶纳米纤维和邻位芳纶纳米纤维等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0037] 进一步地,所述碳纳米管包括单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0038] 进一步地,所述芳纶纳米纤维与碳纳米管的质量比为1:1~10:1。

[0039] 在一些实施例中,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的厚度为10 μ m~1000 μ m,比表面积为100m²/g~1000m²/g,密度为0.01g/cm³~0.10g/cm³,拉伸强度为0.1MPa~10MPa,力学性能较好,可弯折、扭转,且可包覆于形状不规则物体表面。

[0040] 在一些实施例中,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的疏水角为100°~170°,具有良好的自清洁功能。

[0041] 在一些实施例中,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的电导率为0.1S/m~10³S/m,可利用焦耳热效应进行稳定、持久的加热,加热温度为室温至300℃可调控。

[0042] 在一些实施例中,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的电磁屏蔽效率为10dB~80dB,比电磁屏蔽效率为10³dBcm²·g⁻¹~10⁵dB·cm²·g⁻¹。

[0043] 本发明实施例的另一个方面还提供了一种芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的制备方法,其包括:

[0044] 至少将碳纳米管分散液、芳纶纳米纤维分散液均匀混合形成芳纶纳米纤维/碳纳

米管混合分散液；

[0045] 将所述芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液施加于一衬底上，之后转移至凝固浴，经溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜；

[0046] 对所述杂化凝胶薄膜进行干燥处理，获得杂化气凝胶薄膜；

[0047] 至少以疏水树脂溶液浸润所述杂化气凝胶薄膜，干燥，使至少部分的疏水树脂包覆所述杂化气凝胶薄膜，获得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。

[0048] 在一较为优选的实施方案中，所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的制备方法包括：

[0049] (1) 对碳纳米管进行分散，得到碳纳米管分散液A；

[0050] (2) 将宏观的芳纶纤维进行分散，得到芳纶纳米纤维分散液B，

[0051] (3) 混合均匀分散液A、B，得到芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液C；

[0052] (4) 将所述芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液C涂覆于衬底上，转移至凝固浴，经溶胶-凝胶过程，形成杂化凝胶薄膜；

[0053] (5) 将所述凝胶薄膜进行干燥处理，获得杂化气凝胶薄膜；

[0054] (6) 将所述杂化气凝胶薄膜经过疏水树脂浸泡、干燥，最终获得多功能杂化气凝胶薄膜。

[0055] 在一较为优选的实施方案中，步骤(1)可以具体包括：将碳纳米管均匀分散于溶剂中，形成碳纳米管分散液。

[0056] 进一步地，所述溶剂包括丙酮、乙腈、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺等中的任意一种或两种以上的组合，但不限于此。

[0057] 进一步地，所述碳纳米管包括单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管等中的任意一种或两种以上的组合，但不限于此。

[0058] 进一步地，所述碳纳米管分散液中碳纳米管的浓度为0.1wt%~2wt%。

[0059] 在一较为优选的实施方案中，步骤(2)可以具体包括：将宏观芳纶纤维、碱性物质按照质量比为1:0.2~1:1加入极性溶剂中，并于一定温度条件下(20~70℃)磁力搅拌，直到形成粘稠均匀的分散液，获得芳纶纳米纤维分散液。

[0060] 进一步地，所述碱性物质包括氢氧化钠、氢氧化钾、叔丁醇钾等中的任意一种或两种以上的组合，但不限于此。

[0061] 进一步地，所述极性溶剂包括丙酮、乙腈、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺等中的任意一种或两种以上的组合，但不限于此。

[0062] 进一步地，所述芳纶纳米纤维分散液中芳纶纳米纤维的浓度为0.1wt%~10.0wt%。

[0063] 在一较为优选的实施方案中，在步骤(3)中，根据需要，将所述碳纳米管分散液与芳纶纳米纤维分散液按照质量比为1:0.2~0.2:1混合，并搅拌均匀。

[0064] 在一较为优选的实施方案中，本发明的所述制备方法具体可以包括：所述芳纶纳米纤维与碳纳米管均匀分散于二甲亚砜溶液中，经涂布制膜、溶胶-凝胶、特殊干燥工艺获得具有三维多孔网络结构的气凝胶薄膜，最后，所述疏水涂层均匀施加于所述气凝胶薄膜表面。

[0065] 在一较为优选的实施方案中，步骤(4)中，可至少通过刮刀涂布、旋转涂布、卷对卷

涂布等方法将所述芳纶纳米纤维/碳纳米管混合分散液涂覆于衬底上,通过控制刮刀与衬底之间的距离(10 μm ~1000 μm)、旋涂仪的转速(200rpm~5000rpm)或者卷轴与卷轴之间距离(10 μm ~1000 μm)来调孔薄膜的厚度;也可采用其他方法进行涂膜。

[0066] 进一步地,涂覆后的样品转移至凝固浴中,凝固浴组分包括但不限于水(优选去离子水)、乙醇、甲醇、乙二醇、盐酸溶液中的一种或两种以上的组合,静置形成凝胶薄膜。

[0067] 在一较为优选的实施方案中,步骤(5)中,所述制备方法包括对杂化凝胶薄膜进行干燥处理,所述干燥处理包括常压干燥、超临界干燥、冷冻干燥,优选冷冻干燥。在所述冷冻干燥之前要进行溶剂置换,即先以置换溶剂对所述杂化凝胶薄膜进行溶剂置换,再进行冷冻干燥。其中,采用的置换溶剂包括但不限于水、乙醇、丙酮、叔丁醇等中的一种或两种以上的组合。冷冻干燥仪的冷阱温度设置为-40 $^{\circ}\text{C}$ 至-80 $^{\circ}\text{C}$,真空度不大于0.1kPa。

[0068] 在一较为优选的实施方案中,步骤(6)中,杂化气凝胶薄膜经疏水树脂浸泡,其中,所疏水树脂包括但不限于有机硅树脂、有机硅改性树脂、氟碳树脂、氟碳改性树脂等,优选为氟碳树脂,但不限于此。

[0069] 进一步地,所述氟碳树脂包括但不限于聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、三氟氯乙烯共聚物和聚氯乙烯共聚物等中的任意一种或两种以上的组合。

[0070] 进一步地,所述浸润的时间为1s~30s。

[0071] 本发明提供的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的制备过程简单,易于进行规模化生产。

[0072] 本发明实施例的另一个方面还提供了由前述方法制备的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜,其同时具有优异的力学、电学和疏水性能,以及优异的焦耳热效应和电磁屏蔽性能,尤其是比电磁屏蔽性能;同时,所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜可裁剪、可弯折、可扭转。

[0073] 本发明的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜具有良好的力学性能、出色的自清洁功能,还具有优异的焦耳热效应和电磁屏蔽功能,集众多功能于一身,将具有广泛的应用前景。

[0074] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜广泛的应用前景,包括但不限于用于制备智能薄膜,或者用于个人热管理、可穿戴电磁防护等领域。

[0075] 藉由上述技术方案,本发明提供的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜由芳纶纳米纤维、碳纳米管及疏水涂层组成,所述芳纶纳米纤维与碳纳米管相互搭接,形成具有连续三维多孔网络结构的气凝胶薄膜,施加疏水涂层,获得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。所述芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜具有可调的密度、孔隙率、电导率;同时,具有自清洁、温度调节及电磁屏蔽等功能,应用前景非常广泛。

[0076] 以下通过若干实施例并结合附图进一步详细说明本发明的技术方案。然而,所选的实施例仅用于说明本发明,而不限制本发明的范围,本领域技术人员可根据实际情况进行调整。

[0077] 实施例1

[0078] 多壁碳纳米管加入到二甲亚砜中,配制成质量分数为0.1wt%的多壁碳纳米管分散液,对位芳纶和氢氧化钠按质量比1:0.2加入到二甲亚砜中于20 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌,配制成质量分数

为0.1wt%对位芳纶纳米纤维分散液；再将多壁碳纳米管分散液和对位芳纶纳米纤维分散液按质量比0.2:1混合均匀，旋转涂布，采用的转速为5000rpm，之后转移到乙醇凝固浴中以水进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再超临界干燥，获得杂化气凝胶薄膜；将此杂化气凝胶薄膜浸入有机硅树脂溶液1s后取出，室温干燥，获得厚度为10 μ m的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图2示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的SEM照片，其他参数请参见表1。

[0079] 实施例2

[0080] 将单壁碳纳米管加入到N-甲基吡咯烷酮中，配制成质量分数为0.5wt%的单壁碳纳米管分散液，对位芳纶和叔丁醇钾按质量比1:1加入到N-甲基吡咯烷酮中于30 $^{\circ}$ C搅拌，配制成质量分数为10wt%对位芳纶纳米纤维分散液；再将单壁碳纳米管分散液和对位芳纶纳米纤维分散液按质量比1:0.2混合均匀，旋转涂布，采用的转速为500rpm，之后转移到甲醇凝固浴中以乙醇进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再于-80 $^{\circ}$ C、小于0.1kPa条件下冷冻干燥，获得杂化气凝胶薄膜；将此杂化气凝胶薄膜浸入有机硅改性树脂溶液30s后取出，室温干燥，获得厚度为500 μ m的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图3示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的氮气等温吸脱附曲线图，图6示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的电导率柱状图，其他参数请参见表1。

[0081] 实施例3

[0082] 单壁碳纳米管加入到N,N-二甲基甲酰胺中，配制成质量分数为0.74wt%的单壁碳纳米管分散液，对位芳纶和叔丁醇钾按质量比1:1加入到N,N-二甲基甲酰胺中于40 $^{\circ}$ C搅拌，配制成质量分数为4wt%对位芳纶纳米纤维分散液；再将单壁碳纳米管分散液和对位芳纶纳米纤维分散液按质量比为1:0.5混合均匀，旋转涂布，采用的转速为200rpm，之后转移到乙二醇凝固浴中以丙酮进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再常压干燥，获得气凝胶薄膜；将此气凝胶薄膜浸入氟碳改性树脂溶液2s后取出，室温干燥，获得厚度为1000 μ m的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图4示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的拉伸模式下应力-应变曲线图，图6示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的电导率柱状图，其他参数请参见表1。

[0083] 实施例4

[0084] 单壁碳纳米管加入二甲亚砜中，配制成质量分数为1.03wt%的单壁碳纳米管分散液，对位芳纶和叔丁醇钾按质量比1:1加入到二甲亚砜中于50 $^{\circ}$ C搅拌，配制成质量分数为4wt%对位芳纶纳米纤维分散液；再将单壁碳纳米管分散液和对位芳纶纳米纤维分散液按质量比为1:0.5混合均匀，旋转涂布，采用的转速为500rpm，之后转移到盐酸溶液凝固浴中以叔丁醇进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再于-50 $^{\circ}$ C、小于0.1kPa条件下冷冻干燥，获得气凝胶薄膜；将此气凝胶薄膜浸入主要成分为聚偏氟乙烯的氟碳树脂溶液5s后取出，室温干燥，获得厚度为500 μ m的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图5示出了本实施例所得的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的疏水角照片，图6示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的电导率柱状图，其他参数请参见表1。

[0085] 实施例5

[0086] 单壁碳纳米管加入到二甲亚砜中，配制成质量分数为1.33wt%的单壁碳纳米管分散液，对位芳纶和叔丁醇钾按质量比1:1加入到二甲亚砜中于60 $^{\circ}$ C搅拌，配制成质量分数为

4wt%对位芳纶纳米纤维分散液；再将单壁碳纳米管和对位芳纶纳米纤维分散液按质量比为1:0.5混合均匀，刮刀涂布，刮刀与衬底之间的距离为500 μm ，之后转移到水凝固浴中以水和乙醇进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再于-60 $^{\circ}\text{C}$ 、小于0.1kPa条件下冷冻干燥，获得气凝胶薄膜；将此气凝胶薄膜浸入主要成分为聚四氟乙烯的氟碳树脂溶液10s后取出，室温干燥，获得厚度为500 μm 的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图6示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的电导率柱状图，其他参数请参见表1。

[0087] 实施例6

[0088] 单壁碳纳米管加入到丙酮中，配制成质量分数为2wt%的单壁碳纳米管分散液，邻位芳纶和氢氧化钾按质量比1:0.5加入到二甲亚砷中于70 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌，配制成质量分数为1wt%邻位芳纶纳米纤维分散液；再将单壁碳纳米管分散液和邻位芳纶纳米纤维分散液按质量比为0.5:1混合均匀，刮刀涂布，刮刀与衬底之间的距离为1000 μm ，之后转移到乙醇和甲醇混合凝固浴中以乙醇进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再于-70 $^{\circ}\text{C}$ 、小于0.1kPa条件下冷冻干燥，获得气凝胶薄膜；将此气凝胶薄膜浸入主要成份为三氟氯乙烯共聚物的氟碳树脂溶液12s后取出，室温干燥，获得厚度为1000 μm 的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图7示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜的焦耳热效应，其他参数请参见表1。

[0089] 实施例7

[0090] 双壁碳纳米管加入到乙腈中，配制成质量分数为0.5wt%的双壁碳纳米管分散液，间位芳纶和氢氧化钾按质量比1:0.5加入到二甲亚砷中于30 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌，配制成质量分数为0.5wt%间位芳纶纳米纤维分散液；再将双壁碳纳米管分散液和间位芳纶纳米纤维分散液按质量比为0.25:1混合均匀，刮刀涂布，刮刀与衬底之间的距离为10 μm ，之后转移到乙醇和乙二醇混合凝固浴中以丙酮进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再于-50 $^{\circ}\text{C}$ 、小于0.1kPa条件下冷冻干燥，获得气凝胶薄膜；将此气凝胶薄膜浸入主要成分为聚四氟乙烯的氟碳树脂溶液20s后取出，室温干燥，获得厚度为10 μm 的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图8示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜在8.2GHz-12.4GHz的电磁屏蔽效能，其他参数请参见表1。

[0091] 实施例8

[0092] 双壁碳纳米管加入到二甲亚砷中，配制成质量分数为0.74wt%的双壁碳纳米管分散液，间位芳纶和氢氧化钾按质量比1:0.5加入到二甲亚砷中于45 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌，配制成质量分数为2wt%间位芳纶纳米纤维分散液；再将双壁碳纳米管分散液和间位芳纶纳米纤维分散液等质量混合均匀，卷对卷涂布，卷轴与卷轴之间的距离为500 μm ，之后转移到乙醇凝固浴中以乙醇和叔丁醇进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜，再于-50 $^{\circ}\text{C}$ 、小于0.1kPa条件下冷冻干燥，获得气凝胶薄膜；将此气凝胶薄膜浸入主要成分为聚四氟乙烯的氟碳树脂溶液25s后取出，室温干燥，获得厚度为500 μm 的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图8示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜在8.2GHz-12.4GHz的电磁屏蔽效能，其他参数请参见表1。

[0093] 实施例9

[0094] 双壁碳纳米管加入到二甲亚砷中，配制成质量分数为1.03wt%的双壁碳纳米管分散液，对位芳纶和氢氧化钾按质量比1:0.5加入到丙酮中于50 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌，配制成质量分数为2wt%对位芳纶纳米纤维分散液；再将双壁碳纳米管分散液和对位芳纶纳米纤维分散液等

质量混合均匀,卷对卷涂布,卷轴与卷轴之间的距离为1000 μm ,之后转移到甲醇凝固浴中以水进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜,再于-45 $^{\circ}\text{C}$ 、小于0.1kPa条件下冷冻干燥,获得气凝胶薄膜;将此气凝胶薄膜浸入主要成分为聚四氟乙烯的氟碳树脂溶液15s后取出,室温干燥,获得厚度为1000 μm 的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图8示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜在8.2GHz-12.4GHz的电磁屏蔽效能,其他参数请参见表1。

[0095] 实施例10

[0096] 双壁碳纳米管加入到二甲亚砜中,配制成质量分数为1.33wt%的双壁碳纳米管分散液,对位芳纶和氢氧化钾按质量比1:0.5加入到乙腈中于70 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌,配制成质量分数为2wt%对位芳纶纳米纤维分散液;再将双壁碳纳米管分散液和对位芳纶纳米纤维分散液等质量混合均匀,卷对卷涂布,卷轴与卷轴之间的距离为10 μm ,之后转移到乙醇凝固浴中以水和丙酮进行溶胶-凝胶置换形成杂化凝胶薄膜,再于-40 $^{\circ}\text{C}$ 、小于0.1kPa条件下冷冻干燥,获得气凝胶薄膜;将此气凝胶薄膜浸入主要成分为三氟氯乙烯共聚物和聚氯乙烯共聚物的氟碳树脂溶液2s后取出,室温干燥,获得厚度为10 μm 的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜。图8示出了本实施例所得芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜在8.2GHz-12.4GHz的电磁屏蔽效能,其他参数请参见表1。

[0097] 对照例1

[0098] 双壁碳纳米管加入到二甲亚砜中,配制成质量分数为1.33wt%的双壁碳纳米管分散液,对位芳纶和氢氧化钾按质量比1:0.5加入到二甲亚砜中,配制成质量分数为2wt%对位芳纶纳米纤维分散液;再将双壁碳纳米管分散液和对位芳纶纳米纤维分散液等质量混合均匀,刮刀涂布,-50 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1kPa条件下冷冻干燥,获得厚度为568 μm 的芳纶/碳纳米管杂化气凝胶薄膜,其参数请参见表1。

[0099] 对照例2

[0100] 将对位芳纶和氢氧化钾按质量比1:0.5加入到二甲亚砜中,配制成质量分数为2wt%对位芳纶纳米纤维分散液,采用刮刀涂布法,并在-50 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1kPa条件下进行冷冻干燥,再浸入主要成分为聚四氟乙烯的氟碳树脂溶液2s后取出,室温干燥,获得厚度为500 μm 的芳纶气凝胶薄膜,其参数请参见表1。

[0101] 对照例3

[0102] 将0.1g双壁碳纳米管加入到50g二甲亚砜中,分散均匀后加入0.15g芳纶短切纤维,搅拌数小时,刮刀涂布,无法进行凝胶,最终无法获得气凝胶薄膜,其参数请参见表1。

[0103] 表1. 实施例1-10及对照例1-3中所获气凝胶薄膜的结构与性能参数,

| 实施例 | 碳纳米管含量 (wt%) | 比表面积 (m ² /g) | 拉伸应力 (MPa) | 疏水角(°) | 电导率 (S/m) | 电磁屏蔽效能(dB) |
|--------------|--------------|--------------------------|------------|--------|-----------|------------|
| 实施例 1 | 16.7 | 345 | 1.8 | 125 | 10.2 | 10.1 |
| 实施例 2 | 20 | 241 | 3.4 | 161 | 19.8 | 31.2 |
| 实施例 3 | 27 | 233 | 5.2 | 136 | 38.2 | 49.5 |
| 实施例 4 | 34 | 230 | 4.8 | 137 | 145 | 42.9 |
| [0104] 实施例 5 | 40 | 228 | 2.6 | 133 | 230 | 54.0 |
| 实施例 6 | 50 | 220 | 2.2 | 130 | 352 | 72.7 |
| 实施例 7 | 20 | 240 | 1.5 | 135 | 19.8 | 12.5 |
| 实施例 8 | 27 | 231 | 4.3 | 136 | 38.2 | 32.5 |
| 实施例 9 | 34 | 229 | 4.0 | 135 | 145 | 47.7 |
| 实施例 10 | 40 | 228 | 2.1 | 133 | 230 | 24.4 |
| 对照例 1 | 40 | 232 | 2.0 | 0 | 233 | 54.4 |
| [0105] 对照例 2 | 0 | 245 | 1.8 | 135 | 0 | 0 |
| 对照例 3 | 40 | - | - | - | - | - |

[0106] 通过实施例1-10,可以发现,藉由本发明的上述技术方案获得的杂化气凝胶薄膜具有良好的力学性能、出色的自清洁功能,还具有优异的焦耳热效应和电磁屏蔽功能,且制备过程简单,易于进行规模化生产。

[0107] 本发明的各方面、实施例、特征及实例应视为在所有方面为说明性的且并不打算限制本发明,本发明的范围仅由权利要求书界定。在不背离所主张的本发明的精神及范围的情况下,所属领域的技术人员将明了其它实施例、修改及使用。

[0108] 在本发明案中标题及章节的使用不意味着限制本发明;每一章节可应用于本发明的任何方面、实施例或特征。

[0109] 在本发明案通篇中,在将组合物描述为具有、包含或包括特定组份之处或者在将过程描述为具有、包含或包括特定过程步骤之处,预期本发明教导的组合物也基本上由所叙述组份组成或由所叙述组份组成,且本发明教导的过程也基本上由所叙述过程步骤组成或由所叙述过程步骤组成。

[0110] 应理解,各步骤的次序或执行特定动作的次序并非十分重要,只要本发明教导保持可操作即可。此外,可同时进行两个或两个以上步骤或动作。

[0111] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它原料、工艺操作、工艺条件进行了试验,并均获得了较为理想的结果。

[0112] 尽管已参考说明性实施例描述了本发明,但所属领域的技术人员将理解,在不背离本发明的精神及范围的情况下可做出各种其它改变、省略及/或添加且可用实质等效物替代所述实施例的元件。另外,可在不背离本发明的范围的情况下做出许多修改以使特定情形或材料适应本发明的教导。因此,本文并不打算将本发明限制于用于执行本发明的所揭示特定实施例,而是打算使本发明将包含归属于所附权利要求书的范围内的所有实施例。



图1

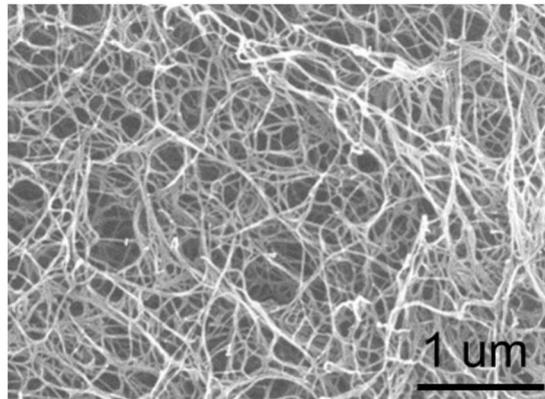


图2

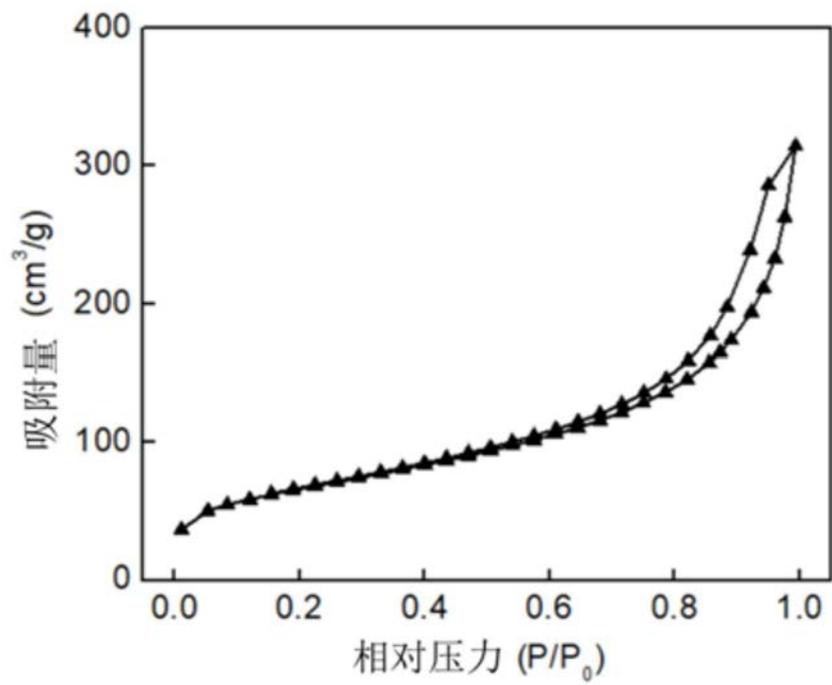


图3

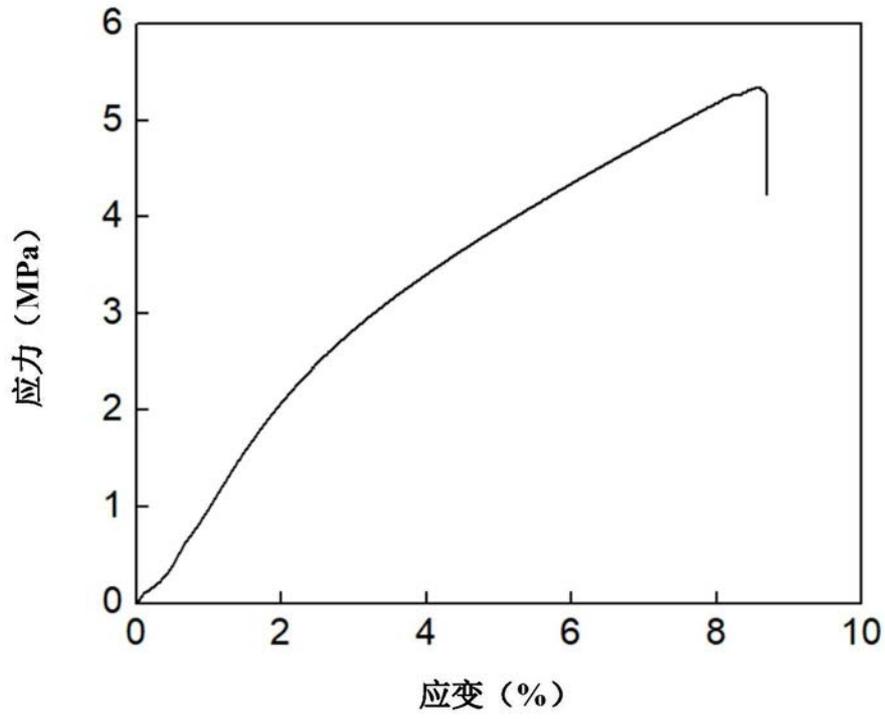


图4



图5

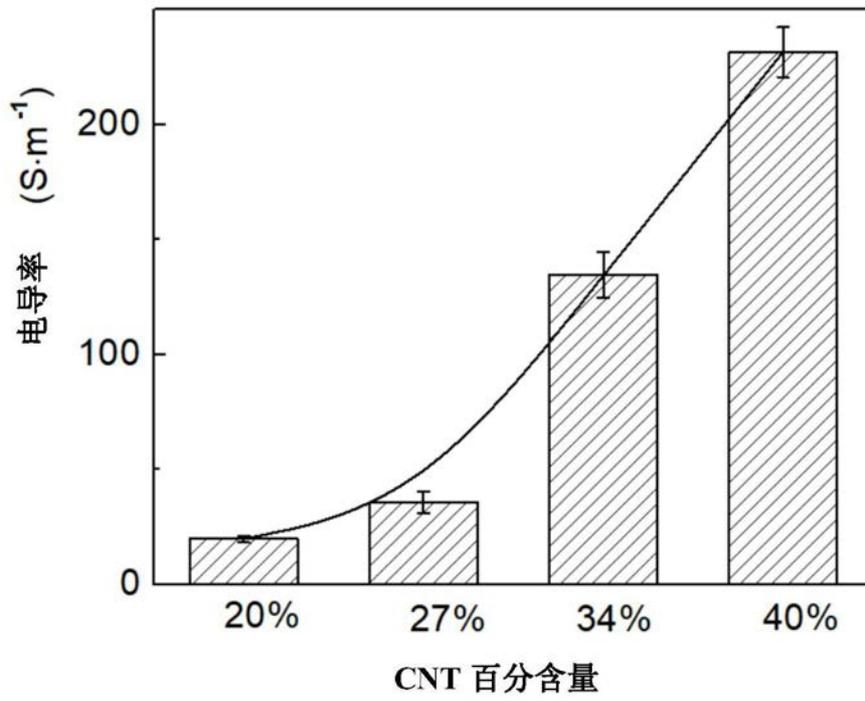


图6

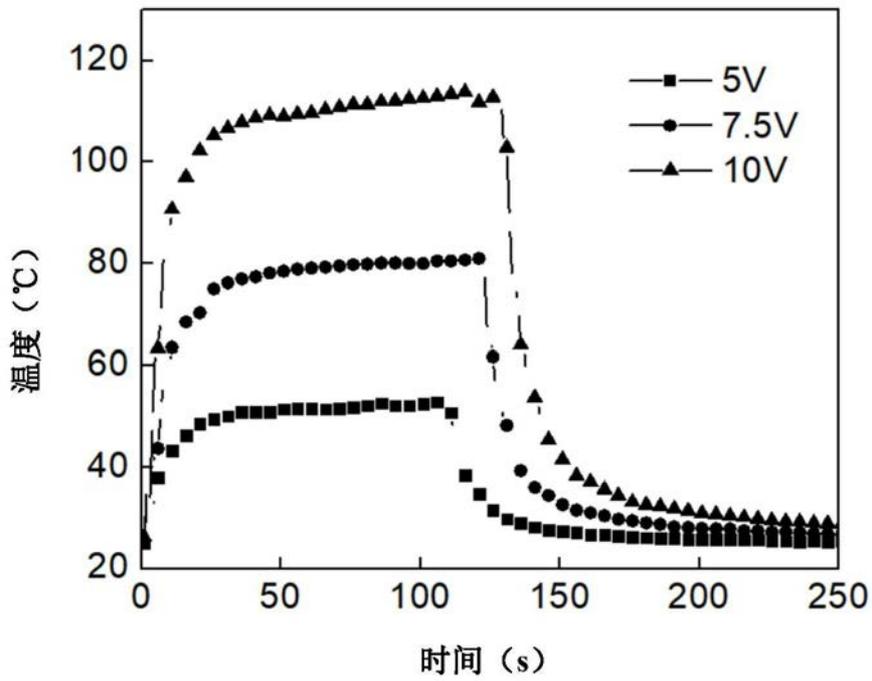


图7

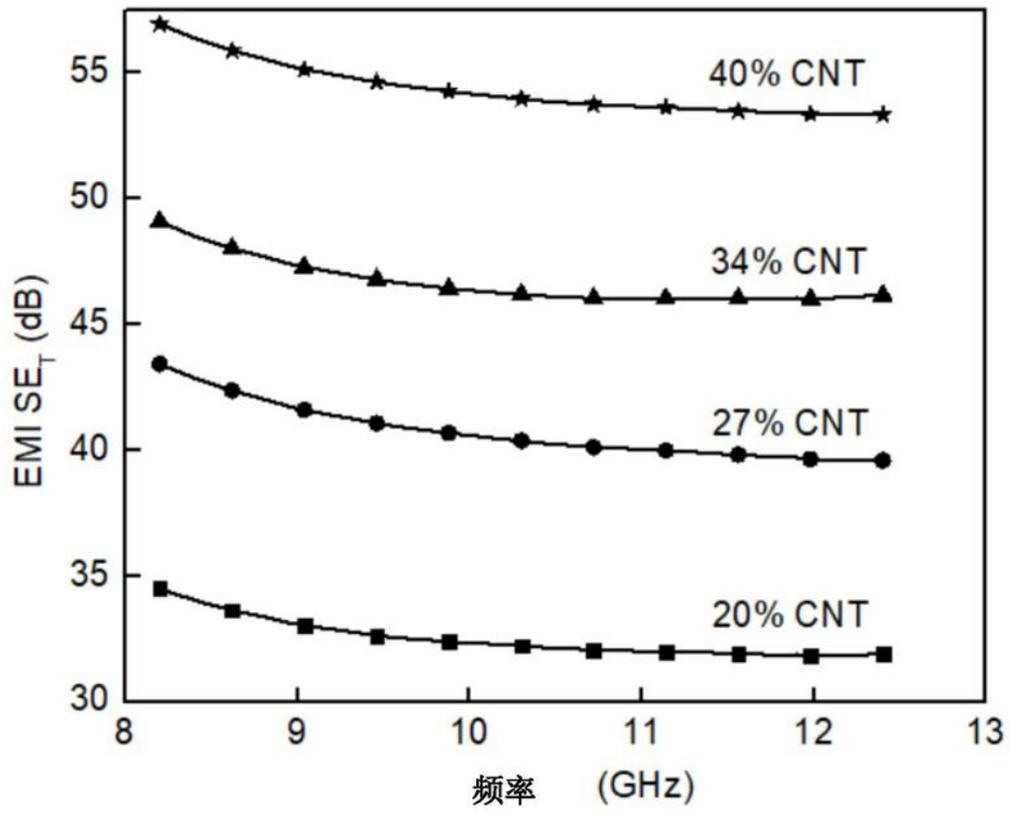


图8