



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110983490 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201911346524.5

(22)申请日 2019.12.24

(71)申请人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区
独墅湖高教区若水路398号

(72)发明人 张学同 杜煜 王锦

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王茹 王锋

(51)Int.Cl.

D01F 9/10(2006.01)

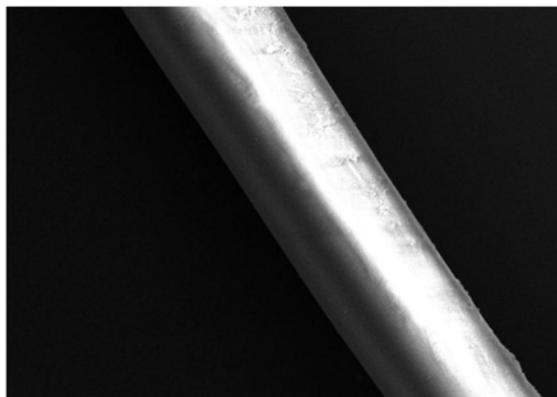
权利要求书2页 说明书10页 附图9页

(54)发明名称

透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维、制法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维、制法及应用。所述二氧化硅气凝胶纤维具有连通的三维多孔网络结构,其透明度为20~95%,与水的接触角为0~158°,孔隙率为80~99.9%,比表面积为100~2000m²/g,热导率为0.010~0.030W/(m*K),直径为10 μm~3mm,长径比大于10。所述制备方法包括:提供包含具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物的纺丝溶液;采用湿法纺丝法,将所述纺丝溶液注入碱性凝固浴,获得二氧化硅凝胶纤维,再进行干燥处理,获得所述二氧化硅气凝胶纤维。本发明的二氧化硅气凝胶纤维热导率低,具有可纺性,透明度可调,疏水性可控,具有巨大的应用前景。



1. 一种透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维,其特征在于,所述二氧化硅气凝胶纤维具有连通的三维多孔网络结构,所述三维多孔网络结构由二氧化硅纳米结构搭接形成,所述二氧化硅气凝胶纤维的透明度为20~95%,与水的接触角为0~158°,孔隙率为80~99.9%,比表面积为100~2000m²/g,直径为10μm~3mm,长径比大于10。

2. 根据权利要求1所述的透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维,其特征在于:所述二氧化硅气凝胶纤维主要由具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物缩聚、凝胶化、干燥形成;和/或,所述三维多孔网络结构由孔径在2nm以下的微孔、孔径为2~50nm的介孔和孔径为50nm~500μm的大孔组成;和/或,所述二氧化硅纳米结构的直径为10~500nm;和/或,所述二氧化硅气凝胶纤维的直径为10~300μm;和/或,所述二氧化硅气凝胶纤维的长期使用温度在600℃以上;和/或,所述二氧化硅气凝胶纤维的热导率为0.010~0.030W/(m*K);和/或,所述二氧化硅气凝胶纤维具有可纺性。

3. 如权利要求1-2中任一项所述的透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维的制备方法,其特征在于包括:

提供包含具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物的纺丝溶液;

采用湿法纺丝法,将所述纺丝溶液注入碱性凝固浴,获得连续的二氧化硅凝胶纤维;

对所述二氧化硅凝胶纤维进行干燥处理,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述纺丝溶液包括具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物和溶剂的混合液;优选的,所述纺丝溶液中具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物的含量为5~40wt%;

优选的,所述具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物由TEOS、TMOS、PMDS、DMDMS单体中的任意一种或两种以上的组合通过缩聚合反应得到;优选的,所述具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物的数均分子量为800~5000;优选的,所述多功能基团包括硅羟基、硅甲基、乙氧基或甲氧基;优选的,所述多功能基团的数量为6~20个;

优选的,所述溶剂包括DMF、DMSO、NMP、醇、烷烃和水中的任意一种或两种以上的组合;尤其优选的,所述醇包括甲醇、乙醇、丙三醇和叔丁醇中的任意一种或两种以上的组合;尤其优选的,所述烷烃包括正己烷、正庚烷和环己烷中的任意一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述湿法纺丝法包括:通过控制喷丝孔与碱性凝固浴的温度差,和/或,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差,使纺丝溶液中的具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物化学交联形成二氧化硅凝胶纤维;优选的,所述湿法纺丝法采用的工艺条件包括:喷丝孔直径为0.01~3mm,挤出速度为10~400μl/min,喷丝孔与碱性凝固浴的温度差为10~90℃,所述纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为10~80%。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述碱性凝固浴包括碱性组分和溶剂的混合液;优选的,所述碱性凝固浴中碱性组分的含量为0.01~10wt%;优选的,所述碱性组分包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、三乙胺、氨水、碳酸钠、碳酸氢钠、季胺碱和叔丁醇钾中的任意一种或两种以上的组合;优选的,所述溶剂包括DMF、DMSO、NMP、醇、烷烃和水中的任意一种或两种以上的组合;尤其优选的,所述醇包括甲醇、乙醇、丙三醇和叔丁醇中的任意一种或两种以上的组合;尤其优选的,所述烷烃包括正己烷、正庚烷和环己烷中的任意

一种或两种以上的组合。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于还包括:先对所述二氧化硅凝胶纤维进行溶剂置换和改性处理,再进行所述的干燥处理;

优选的,所述溶剂置换包括:将二氧化硅凝胶纤维浸置于置换溶剂浓度由低到高梯度变化的混合溶剂,直至溶剂置换完全;尤其优选的,所述溶剂置换采用的置换溶剂包括正己烷、正庚烷、THF、DMF、苯、甲苯和联苯中的任意一种或两种以上的组合;

优选的,所述改性处理包括:将二氧化硅凝胶纤维浸置于改性剂中,直至改性完全;尤其优选的,所述改性剂包括PVDF、TMCS、MTMS、HMDS和HMDSO中的任意一种或两种以上的组合。

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

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:所述超临界干燥法包括在超临界状态下使用超临界流体置换二氧化硅凝胶纤维内部的液体,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维;优选的,所述超临界流体包括超临界CO₂、超临界甲醇和超临界乙醇中的任意一种或两种以上的组合;

和/或,所述冷冻干燥法包括预先将二氧化硅凝胶纤维置于冷冻装置内冷冻或者直接在干燥室内经迅速抽真空而冷冻;优选的,所述冷冻干燥法包括真空冷冻干燥法和/或减压干燥法,优选为真空冷冻干燥法;优选的,所述真空冷冻干燥法包括将二氧化硅凝胶纤维冷冻到冰点以下,之后在较高真空下使二氧化硅凝胶纤维内的溶剂移除,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维;尤其优选的,所述真空冷冻干燥法的冷阱温度为-45~-80℃,真空度小于0.1kPa;

和/或,所述常压干燥法包括:于常压或较低真空下,使所述二氧化硅凝胶纤维内的溶剂移除,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维。

10. 权利要求1-2中任一项所述的透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维于纺织品制备、隔热保温、人体热管理、水质净化、重金属吸附、大气可吸入颗粒物吸附、室内有害气体吸附、复合材料制备、催化、药物释放载体制备、组织工程支架制备领域中的应用。

透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维、制法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的功能性纤维,尤其涉及一种透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维及其制备方法与应用,属于纳米多孔材料及功能纤维技术领域。

背景技术

[0002] 气凝胶材料是采用气体置换凝胶状中的液体成分,同时保持凝胶网络不发生塌缩得到的材料。气凝胶最初诞生于十九世纪三十年代,由美国加州太平洋大学化学家 Sterven.S.Kistler 发明。其首次采用超临界干燥技术,将湿凝胶中的液体成分替换为气体并保持凝胶骨架结构完整,由此得到气凝胶。气凝胶具有极低的表观密度 ($0.003\sim 0.3\text{g}/\text{cm}^3$)、大比表面积 ($100\sim 2400\text{m}^2/\text{g}$)、高孔隙率 ($80\sim 99.8\%$) 和低热导率 [$10\sim 40\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 的特点。气凝胶材料的低热导率主要有三个原因:1、气凝胶的骨架结构是纳米尺度的,在气凝胶材料内部,纳米尺度的骨架会形成无限长路径效应,使固体热传导需要经过很长的路径。并且气凝胶材料中的固体含量一般仅仅只在10%以下。2、气凝胶的孔径一般是在40nm以下,这个孔径小于空气的分子自由程,因此会阻止气体分子在气凝胶内部的热传导。3、气凝胶内部的空气是静止的,静止空气存在会阻止气凝胶内部的空气热对流。结合这三点以及在较低温度下,热辐射较少,因此气凝胶在较低温度下具有良好的隔热性能。

[0003] 经过八十多年的发展,气凝胶材料已逐步实现商业化,并在诸多领域具有重要的应用。气凝胶材料在近20年发展出了具有一系列光学特性的气凝胶材料,如透明气凝胶块体、柔性透明气凝胶块体等。现具有透明性能的气凝胶材料主要为块体,但是由于脆性导致加工应用有诸多不便,块体形状受限于制作过程中的容器形貌。

[0004] 近二十年来,气凝胶纤维得到了初步的发展,并在智能热管理、吸附、催化等领域展现出强大的应用前景。但是由于气凝胶的溶胶凝胶过程是一个动态的慢过程,而且在干燥过程中也受到弱机械性能的影响,各种组分的气凝胶纤维尤其是二氧化硅气凝胶纤维的制备一直是一个巨大的挑战。二氧化硅气凝胶纤维由于其可见透明性和低导热性的结合而适用于透明隔热保温的建筑等领域,然而,二氧化硅的脆性仍然是实现气凝胶纤维连续纺制的不可避免的障碍。克服这一缺点的最有希望的方法是形成有机-无机杂化气凝胶,或者在表面涂覆其他材料来增强凝胶网络,但是增加有机物含量会导致纳米结构的不均匀性,而且会减慢凝胶速度,这些解决方法对于气凝胶的透明性和隔热性能都会产生很大的影响,且无法满足纤维的制备要求。

[0005] 再者,现有气凝胶主要为三维块体和粉体,由于气凝胶缓慢的凝胶过程,必须需要外部的容器作为形貌支撑,其三维形貌受限于容器的形状。而且由于气凝胶尤其是二氧化硅气凝胶的脆性,使得三维块体的加工性和可切割性受到限制。粉体气凝胶只可以作为涂料或者填充物,使用范围有很大的局限性。

发明内容

[0006] 本发明的主要目的在于提供一种透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维及

其制备方法,可以实现气凝胶一维形貌的自支撑以克服现有技术中的不足,并且拓展了该气凝胶纤维的实用性范围。

[0007] 本发明的又一目的在于提供前述透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维的应用。

[0008] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0009] 本发明实施例提供了一种透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维,所述二氧化硅气凝胶纤维具有连通的三维多孔网络结构,所述三维多孔网络结构由二氧化硅纳米结构搭接形成,所述二氧化硅气凝胶纤维的透明度为20~95%,与水的接触角为0~158°,孔隙率为80~99.9%,比表面积为100~2000m²/g,热导率为0.010~0.030W/(m*K),直径为10 μm~3mm,长径比大于10。

[0010] 在一些实施例中,所述二氧化硅气凝胶纤维主要由具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物缩聚、凝胶化、干燥形成。

[0011] 本发明实施例还提供了一种透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维的制备方法,其包括:

[0012] 提供包含具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物的纺丝溶液;

[0013] 采用湿法纺丝法,将所述纺丝溶液注入碱性凝固浴,获得连续的二氧化硅凝胶纤维;

[0014] 对所述二氧化硅凝胶纤维进行干燥处理,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维。

[0015] 本发明实施例还提供了前述透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维于纺织品制备、隔热保温、人体热管理、水质净化、重金属吸附、大气可吸入颗粒物吸附、室内有害气体吸附、复合材料制备、催化、药物释放载体制备、组织工程支架制备等领域中的应用。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点包括:

[0017] 1) 本发明提供的二氧化硅气凝胶纤维具有可控的透明度、可控的亲疏水性、极低的热导率、较高孔隙率、连续的可纺性、柔性、可编织性与易加工使用和优异的骨架结构稳定性;

[0018] 2) 本发明所设计的单体结构和化学过程,可以加快纺丝原液的凝胶速度,实现透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维的制备;

[0019] 3) 本发明提供的二氧化硅气凝胶纤维制备工艺简单,反应条件温和,低能耗,适用于大规模生产。

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是本发明实施例1所获二氧化硅气凝胶纤维的扫描电子显微镜照片。

[0022] 图2是本发明实施例1所获二氧化硅气凝胶纤维的红外曲线图。

[0023] 图3是本发明实施例1所获二氧化硅气凝胶纤维的TG曲线图。

- [0024] 图4是本发明实施例1所获二氧化硅气凝胶纤维的光学显微镜照片。
- [0025] 图5是本发明实施例1所获二氧化硅气凝胶纤维的接触角图片。
- [0026] 图6是本发明实施例2所获二氧化硅气凝胶纤维的扫描电子显微镜图片。
- [0027] 图7是本发明实施例2所获二氧化硅气凝胶纤维的红外曲线图。
- [0028] 图8是本发明实施例2所获二氧化硅气凝胶纤维的TG曲线图。
- [0029] 图9是本发明实施例2所获二氧化硅气凝胶纤维的光学显微镜照片。
- [0030] 图10是本发明实施例2所获二氧化硅气凝胶纤维的接触角图片。
- [0031] 图11是本发明实施例3所获二氧化硅气凝胶纤维的扫描电子显微镜图片。
- [0032] 图12是本发明实施例4所获二氧化硅气凝胶纤维的扫描电子显微镜图片。
- [0033] 图13是本发明实施例5所获二氧化硅气凝胶纤维的扫描电子显微镜图片。
- [0034] 图14是本发明实施例6所获二氧化硅气凝胶纤维的扫描电子显微镜图片。
- [0035] 图15是本发明实施例7所获二氧化硅气凝胶纤维的扫描电子显微镜图片。
- [0036] 图16是本发明实施例8所获二氧化硅气凝胶纤维的扫描电子显微镜图片。

具体实施方式

[0037] 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。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。

[0038] 本发明实施例的一个方面提供一种透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维,所述二氧化硅气凝胶纤维具有丰富的多孔结构及连通的三维多孔网络结构,二氧化硅的骨架结构为纤维提供了可靠的稳定性。所述三维多孔网络结构由二氧化硅纳米结构搭接形成,所述二氧化硅气凝胶纤维的透明度为20~95%,与水的接触角为0~158°,孔隙率为80~99.9%,比表面积为100~2000m²/g,直径为10μm~3mm,长径比大于10。所述气凝胶纤维具有可控的透明度、极低的热导率、较高孔隙率、连续的可纺性和优异的骨架结构稳定性。

[0039] 在一些实施例中,所述二氧化硅气凝胶纤维主要由具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物缩聚、凝胶化、干燥形成。

[0040] 在一些实施例中,所述三维多孔网络结构由孔径在2nm以下的微孔、孔径为2~50nm的介孔和孔径为50nm~500μm的大孔组成。

[0041] 在一些实施例中,所述二氧化硅纳米结构的直径为10~500nm。

[0042] 在一些实施例中,所述二氧化硅气凝胶纤维的直径为10~300μm。

[0043] 进一步地,所述二氧化硅气凝胶纤维的长期使用温度可达到600℃以上。

[0044] 进一步地,所述二氧化硅气凝胶纤维的热导率为0.010~0.030W/(m*K),所述二氧化硅气凝胶纤维具有可纺性。

[0045] 本发明提供的二氧化硅气凝胶纤维具有独特的三维多孔结构,具有可控的透明度、可控的亲疏水性、极低的热导率、较高孔隙率、连续的可纺性、柔性、可编织性与易加工使用和优异的骨架结构稳定性。

[0046] 本发明实施例的另一个方面还提供了一种透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维的制备方法,其包括:

[0047] 提供包含具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物的纺丝溶液;

[0048] 采用湿法纺丝法,将所述纺丝溶液注入碱性凝固浴,获得连续的二氧化硅凝胶纤维;

[0049] 对所述二氧化硅凝胶纤维进行干燥处理,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维。

[0050] 其中,在更为具体的典型实施案例之中,所述制备方法包括:

[0051] (1) 设计与合成具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物,再配制成纺丝原液;

[0052] (2) 配制碱性凝固浴,进行湿法纺丝法获得连续的二氧化硅凝胶纤维;

[0053] (3) 将步骤(2)所获二氧化硅凝胶纤维经溶剂置换、改性以及特殊干燥处理等步骤后得到透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维。

[0054] 作为优选方案之一,步骤(1)中所述纺丝溶液包括具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物和溶剂的混合液。本发明所设计的单体结构和化学过程,可以加快纺丝原液的凝胶速度,实现透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维的制备。

[0055] 进一步地,所述纺丝溶液中具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物的含量为5~40wt%,亦即,所述具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物占纺丝溶液质量分数的5~40%。

[0056] 作为优选方案之一,所述具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物由TEOS、TMOS、PMDS、DMDMS等单体中的任意一种或两种以上的组合通过缩聚合反应得到。

[0057] 进一步地,所述具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物的数均分子量为800~5000。

[0058] 进一步地,所述多功能基团包括硅羟基、硅甲基、乙氧基或甲氧基等,但不限于此。

[0059] 进一步地,所述多功能基团的数量为6~20个。

[0060] 作为优选方案之一,所述溶剂包括DMF、DMSO、NMP、醇、烷烃和水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,所述醇包括甲醇、乙醇、丙三醇和叔丁醇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,所述烷烃包括正己烷、正庚烷和环己烷等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0063] 作为优选方案之一,步骤(2)中所述湿法纺丝法包括:通过控制喷丝孔与碱性凝固浴的温度差,和/或,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差,使纺丝溶液中的具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物化学交联形成二氧化硅凝胶纤维。

[0064] 进一步地,所述湿法纺丝法采用的工艺条件包括:喷丝孔直径在0.01~3mm之间,挤出速度在10~400 μ l/min之间,喷丝孔与碱性凝固浴的温度差设定在10~90 $^{\circ}$ C之间,所述纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为10~80%。

[0065] 作为优选方案之一,所述碱性凝固浴包括碱性组分和溶剂的混合液。

[0066] 进一步地,所述碱性凝固浴中碱性组分的含量为0.01~10wt%,亦即,碱性组分的含量在碱性凝固浴中的质量分数的0.01~10%。

[0067] 进一步地,所述碱性组分包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、三乙胺、氨水、碳酸钠、碳酸氢钠、季胺碱和叔丁醇钾等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0068] 进一步地,所述溶剂包括DMF、DMSO、NMP、醇、烷烃和水等中的任意一种或两种以上

的组合,但不限于此。

[0069] 进一步地,所述醇包括甲醇、乙醇、丙三醇和叔丁醇等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0070] 进一步地,所述烷烃包括正己烷、正庚烷和环己烷等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0071] 作为优选方案之一,所述制备方法还包括:先对所述二氧化硅凝胶纤维进行溶剂置换和改性处理,再进行所述的干燥处理。亦即,步骤(3)中所述溶剂置换与改性步骤可有可无,无此过程,获得透明度低和亲水性的二氧化硅气凝胶纤维;有此过程,获得透明度高和疏水性的二氧化硅气凝胶纤维。

[0072] 作为优选方案之一,步骤(3)中溶剂置换技术包括:设置一系列置换溶剂浓度由低到高梯度变化的混合溶剂,将纤维材料依次浸泡不同浓度的溶剂一段时间,直至溶剂置换完全。

[0073] 作为优选方案之一,步骤(3)中改性技术包括:设置改性剂,将纤维材料浸泡于改性剂中一段时间,直至改性反应完全。

[0074] 进一步地,步骤(3)中,待纤维材料材料无颜色变化,无直径变化即溶剂置换完全。

[0075] 作为优选方案之一,所述溶剂置换采用的置换溶剂包括正己烷、正庚烷、THF、DMF、苯、甲苯和联苯等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此,例如,还可以是叔丁醇、甲醇等。

[0076] 作为优选方案之一,所述改性处理采用的改性剂包括PVDF、TMCS、MTMS、HMDS和HMDSO等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0077] 作为优选方案之一,步骤(3)中所述干燥处理包括超临界干燥法、冷冻干燥法和常压干燥法等中的任意一种或两种以上的组合,尤其优选为冷冻干燥法和/或常压干燥法等。

[0078] 作为优选方案之一,步骤(3)中所述超临界干燥法包括在超临界状态下使用超临界流体置换二氧化硅凝胶纤维内部的液体,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维。

[0079] 进一步地,所述超临界流体干燥包括:在特定超临界流体的超临界环境下使用超临界流体置换二氧化硅凝胶纤维内部的液体成分,得到二氧化硅气凝胶纤维。

[0080] 进一步地,所述超临界流体包括超临界CO₂、超临界甲醇和超临界乙醇等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0081] 作为优选方案之一,步骤(3)中所述冷冻干燥法包括预先将二氧化硅凝胶纤维置于冷冻装置内冷冻或者直接在干燥室内经迅速抽真空而冷冻。

[0082] 作为优选方案之一,所述冷冻干燥法包括真空冷冻干燥法和/或减压干燥法,优选为真空冷冻干燥法。

[0083] 作为优选方案之一,所述真空冷冻干燥法包括将二氧化硅凝胶纤维冷冻到冰点以下,之后在较高真空下使二氧化硅凝胶纤维内的溶剂升华移除,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维。

[0084] 进一步地,所述真空冷冻干燥法的冷阱温度为-45~-80℃,真空度小于0.1kPa。

[0085] 作为优选方案之一,步骤(3)中所述常压干燥法包括:于常压或较低真空下,提高温度使所述二氧化硅凝胶纤维内的溶剂挥发移除,获得透明度与疏水性可调的二氧化硅气

凝胶纤维。

[0086] 本发明提供的二氧化硅气凝胶纤维制备工艺简单,反应条件温和,低能耗,适用于大规模生产。

[0087] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维于纺织品制备、隔热保温、人体热管理、水质净化、重金属吸附、大气可吸入颗粒物吸附、室内有害气体吸附、复合材料制备、催化、药物释放载体制备、组织工程支架制备等领域中的应用。

[0088] 进一步地,所述二氧化硅气凝胶纤维,可应用于隔热保温领域,包括纺织品制备、隔热保温、人体热管理等,且不限于此。

[0089] 进一步地,所述二氧化硅气凝胶纤维,可应用于环境、能源、催化及生物医药领域,包括水质净化、重金属吸附、大气可吸入颗粒物吸附、室内有害气体吸附、复合材料制备、催化、药物释放载体制备、组织工程支架制备等,且不限于此。

[0090] 作为优选方案之一,所述透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维的用途具体包括:

[0091] 1) 所述二氧化硅气凝胶纤维中,气凝胶的三维网络结构赋予其极大的孔隙率与非常高的空气含量,二氧化硅材质的骨架结构保证了纤维材料的热稳定性,可应用于常温至高温环境下的热管理。

[0092] 2) 所述二氧化硅气凝胶纤维的开孔结构可应用于水质净化、有害气体吸附、复合材料制备和催化中的一种或多种应用领域,但不限于此。

[0093] 藉由上述技术方案,本发明提供的二氧化硅气凝胶纤维具有开孔的三维网络结构、骨架结构稳定,在热管理、水质净化、有害气体吸附、复合材料制备和催化、生物医药、组织工程等领域中具有巨大的前景。

[0094] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及若干较佳实施例对本发明的技术方案做进一步详细说明,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,实施例中的试验方法均按照常规条件进行。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0095] 实施例1

[0096] (1) 纺丝原液的制备:以PMDS和TEOS摩尔比1:1为单体,在THF中缩聚合制备数均分子量为800的多功能基团线性有机硅氧烷,经检测聚合物链含5个乙氧基、8个硅甲基和3个硅羟基;再将所得聚合物分散在乙醇溶液中,制备得到有机硅氧烷聚合物质量分数为10%的纺丝原液;

[0097] (2) 湿法纺丝:配制NaOH的水溶液,质量分数为0.1%,喷丝孔直径为300 μ m,喷丝孔与凝固浴的温度差为10 $^{\circ}$ C,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为80%,挤出速度为10 μ l/min,得到二氧化硅水凝胶纤维;

[0098] (3) 气凝胶纤维的制备:将上述二氧化硅凝胶纤维采用正己烷置换5次,再采用TMCS进行浸泡改性至无气泡产生,采用常压干燥技术,在100 $^{\circ}$ C干燥12小时,得到二氧化硅气凝胶纤维。该二氧化硅气凝胶纤维的SEM图请参见图1,红外图参见图2,TG图参见图3,光

学显微镜照片参见图4,接触角照片参见图5,二氧化硅气凝胶纤维的比表面积、接触角,透明度、直径等物理参数请参见表1。

[0099] 实施例2

[0100] (1) 纺丝原液的制备:以PMDS和TEOS摩尔比2:1为单体,在DMF中缩聚合制备数均分子量为5000的多功能基团线性有机硅氧烷,经检测聚合物链含16个乙氧基、18个硅甲基和11个硅羟基;再将所得聚合物分散在乙醇溶液中,制备得到有机硅氧烷聚合物质量分数为40%的纺丝原液;

[0101] (2) 湿法纺丝:配制KOH的水溶液,质量分数为3%,喷丝孔直径为300 μ m,喷丝孔与凝固浴的温度差为50 $^{\circ}$ C,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为75%,挤出速度为150 μ l/min,得到二氧化硅水凝胶纤维;

[0102] (3) 气凝胶纤维的制备:将上述二氧化硅凝胶纤维采用正庚烷置换5次,无改性过程,采用常压干燥技术,在80 $^{\circ}$ C干燥12小时,得到二氧化硅气凝胶纤维,该二氧化硅气凝胶纤维的SEM图请参见图6,红外图参见图7,TG图参见图8,光学显微镜照片参见图9,接触角照片参见图10,二氧化硅气凝胶纤维的比表面积、接触角,透明度、直径等物理参数请参见表1。

[0103] 实施例3

[0104] (1) 纺丝原液的制备:以TMOS和DMDMS摩尔比3:1为单体,在DMSO中缩聚合制备数均分子量为1200的多功能基团线性有机硅氧烷,经检测聚合物链含11个甲氧基、9个硅甲基和7个硅羟基;再将所得聚合物分散在丙三醇溶液中,制备得到有机硅氧烷聚合物质量分数为12%的纺丝原液;

[0105] (2) 湿法纺丝:配制NaHCO₃的DMSO溶液,质量分数为8%,喷丝孔直径为0.01mm,喷丝孔与凝固浴的温度差为90 $^{\circ}$ C,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为10%,挤出速度为400 μ l/min,得到二氧化硅有机凝胶纤维;

[0106] (3) 气凝胶纤维的制备:将上述二氧化硅凝胶纤维采用叔丁醇置换5次,再采用PVDF进行浸泡改性,将上述二氧化硅凝胶纤维-12 $^{\circ}$ C下冷冻8小时后,放入-45 $^{\circ}$ C真空冷冻干燥机中,冷冻干燥直至纤维无溶剂成分存在,得到二氧化硅气凝胶纤维,该二氧化硅气凝胶纤维的SEM图请参见图11,二氧化硅气凝胶纤维的比表面积、接触角,透明度、直径等物理参数请参见表1。

[0107] 实施例4

[0108] (1) 纺丝原液的制备:以TMOS、DMDMS、TEOS摩尔比3:1:1为单体,在乙醇中缩聚合制备数均分子量为1800的多功能基团线性有机硅氧烷,经检测聚合物链含6个乙氧基、16个甲氧基、4个硅甲基和5个硅羟基;再将所得聚合物分散在丙三醇溶液中,制备得到有机硅氧烷聚合物质量分数为40%的纺丝原液;

[0109] (2) 湿法纺丝:配制氨水的水溶液,质量分数为2%,喷丝孔直径为3mm,喷丝孔与凝固浴的温度差为30 $^{\circ}$ C,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为66%,挤出速度为280 μ l/min,得到二氧化硅水凝胶纤维;

[0110] (3) 气凝胶纤维的制备:将上述二氧化硅水凝胶纤维采用甲醇置换5次,再采用MTMS进行浸泡改性,将上述二氧化硅水凝胶纤维进行超临界CO₂干燥,得到二氧化硅气凝胶纤维,该二氧化硅气凝胶纤维的SEM图请参见图12,二氧化硅气凝胶纤维的比表面积、接触

角,透明度、直径等物理参数请参见表1。

[0111] 实施例5

[0112] (1) 纺丝原液的制备:以DMDMS和TEOS摩尔比2:5为单体,在NMP中缩聚合制备数均分子量为4200的多功能基团线性有机硅氧烷,经检测聚合物链含15个乙氧基、11个甲氧基、9个硅甲基和12个硅羟基;再将所得聚合物分散在乙醇溶液中,制备得到有机硅氧烷聚合物质量分数为23%的纺丝原液;

[0113] (2) 湿法纺丝:配制三乙胺的THF溶液,质量分数为3%,喷丝孔直径为300 μm ,喷丝孔与凝固浴的温度差为50 $^{\circ}\text{C}$,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为70%,挤出速度为150 $\mu\text{l}/\text{min}$,得到二氧化硅有机凝胶纤维;

[0114] (3) 气凝胶纤维的制备:将上述二氧化硅凝胶纤维采用正己烷置换5次,无改性过程,采用常压干燥技术,在120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12小时,得到二氧化硅气凝胶纤维,该二氧化硅气凝胶纤维的SEM图请参见图13,二氧化硅气凝胶纤维的比表面积、接触角,透明度、直径等物理参数请参见表1。

[0115] 实施例6

[0116] (1) 纺丝原液的制备:以TMOS、DMDMS摩尔比2:1为单体,在甲醇中缩聚合制备数均分子量为4000的多功能基团线性有机硅氧烷,经检测聚合物链含20个甲氧基、13个硅甲基和12个硅羟基;再将所得聚合物分散在DMSO溶液中,制备得到有机硅氧烷聚合物质量分数为36%的纺丝原液;

[0117] (2) 湿法纺丝:配制KOH的甲醇溶液,质量分数为4%,喷丝孔直径为500 μm ,喷丝孔与凝固浴的温度差为25 $^{\circ}\text{C}$,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为74%,挤出速度为300 $\mu\text{l}/\text{min}$,得到二氧化硅水凝胶纤维;

[0118] (3) 气凝胶纤维的制备:将上述二氧化硅水凝胶纤维采用叔丁醇置换5次,再采用PVDF进行浸泡改性,将上述二氧化硅水凝胶纤维在-12 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻8小时后,放入-80 $^{\circ}\text{C}$ 真空冷冻干燥机中,冷冻干燥直至纤维无溶剂成分存在,得到二氧化硅气凝胶纤维,该二氧化硅气凝胶纤维的SEM图请参见图14,二氧化硅气凝胶纤维的比表面积、接触角,透明度、直径等物理参数请参见表1。

[0119] 实施例7

[0120] (1) 纺丝原液的制备:以PMDS、TMOS、DMDMS摩尔比5:2:1为单体,在DMF中缩聚合制备数均分子量为3500的多功能基团线性有机硅氧烷,经检测聚合物链含18个甲氧基、10个硅甲基和13个硅羟基;再将所得聚合物分散在甲醇溶液中,制备得到有机硅氧烷聚合物质量分数为5%的纺丝原液;

[0121] (2) 湿法纺丝:配制KOH的甲醇溶液,质量分数为0.01%,喷丝孔直径为200 μm ,喷丝孔与凝固浴的温度差为55 $^{\circ}\text{C}$,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为40%,挤出速度为250 $\mu\text{l}/\text{min}$,得到二氧化硅水凝胶纤维;

[0122] (3) 气凝胶纤维的制备:将上述二氧化硅水凝胶纤维采用正己烷置换5次,再采用HMDSO进行浸泡改性,将上述二氧化硅水凝胶纤维在-12 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻8小时后,放入-65 $^{\circ}\text{C}$ 真空冷冻干燥机中,冷冻干燥直至纤维无溶剂成分存在,得到二氧化硅气凝胶纤维,该二氧化硅气凝胶纤维的SEM图请参见图15,二氧化硅气凝胶纤维的比表面积、接触角,透明度、直径等物理参数请参见表1。

[0123] 实施例8

[0124] (1) 纺丝原液的制备:以TEOS、DMDMS摩尔比5:1为单体,在甲醇中缩聚合制备数均分子量为3200的多功能基团线性有机硅氧烷,经检测聚合物链含17个甲氧基、8个乙氧基9个硅甲基和10个硅羟基;再将所得聚合物分散在乙醇溶液中,制备得到有机硅氧烷聚合物质量分数为35%的纺丝原液;

[0125] (2) 湿法纺丝:配制KOH的甲醇溶液,质量分数为10%,喷丝孔直径为300 μm ,喷丝孔与凝固浴的温度差为35 $^{\circ}\text{C}$,纺丝溶液与碱性凝固浴之间的溶剂浓度差为30%,挤出速度为380 $\mu\text{l}/\text{min}$,得到二氧化硅水凝胶纤维;

[0126] (3) 气凝胶纤维的制备:将上述二氧化硅水凝胶纤维采用叔丁醇置换5次,再采用MTMS进行浸泡改性,将上述二氧化硅水凝胶纤维在-12 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻8小时后,放入-70 $^{\circ}\text{C}$ 真空冷冻干燥机中,冷冻干燥直至纤维无溶剂成分存在,得到二氧化硅气凝胶纤维,该二氧化硅气凝胶纤维的SEM图请参见图16,二氧化硅气凝胶纤维的比表面积、接触角,透明度、直径等物理参数请参见表1。

[0127] 实施例9

[0128] (1) 采用实施例1、2、3、4、5、6、7、8所述的二氧化硅气凝胶纤维以纵横交织的方式编织成织物,应用于500 $^{\circ}\text{C}$ 的高温隔热;

[0129] (2) 上述实施例1、2、3、4、5、6、7、8所述的二氧化硅气凝胶纤维单层织物的隔热性能分别为52%、48%、46%、49%、21%、42%、51%、50%。

[0130] 实施例10

[0131] (1) 采用实施例1、2、3、4、5、6、7、8所述的二氧化硅气凝胶纤维以纵横交织的方式编织成织物,和同样厚度的棉布织物同时放置于人体,测试其保温性能,应用于可穿戴的人体热管理;

[0132] (2) 上述实施例1、2、3、4、5、6、7、8所述的二氧化硅气凝胶纤维单层织物的保温性能相比于同等厚度的棉织物,分别增加了4.6 $^{\circ}\text{C}$ 、4.2 $^{\circ}\text{C}$ 、3.8 $^{\circ}\text{C}$ 、4.3 $^{\circ}\text{C}$ 、1.2 $^{\circ}\text{C}$ 、3.5 $^{\circ}\text{C}$ 、4.4 $^{\circ}\text{C}$ 、4.1 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0133] 实施例11

[0134] (1) 采用实施例1、2、3、4、5、6、7、8所述的二氧化硅气凝胶纤维应用于罗丹明B染料的吸附;

[0135] (2) 上述实施例1、2、3、4、5、6、7、8所述的二氧化硅气凝胶纤维的吸附量可达182mg/g、176mg/g、171mg/g、179mg/g、20mg/g、154mg/g、175mg/g、178mg/g。

[0136] 表1. 实施例1-8中所获得气凝胶纤维的结构与性能参数

实施例	直径 (μm)	比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	透明度 %	弹性模量 (MPa)	接触角 (度)	孔隙率 (%)	导热系数 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$)
1	292	2000	2.7	95	25	158	99.9	0.010
2	265	890	3.2	20	32	0	98	0.023
[0137] 3	10	760	2.6	86	20	145	97.8	0.025
4	2740	820	3.1	87	18	148	99	0.018
5	269	100	1.2	20	35	0	80	0.030
6	494	1100	2.7	54	14	112	95	0.026
7	187	1300	3.3	92	18	154	98.9	0.014
8	276	1280	2.8	88	15	151	96.4	0.019

[0138] 通过实施例1-8,可以发现,藉由本发明的上述技术方案获得的二氧化硅气凝胶纤维具有连续稳定的三维多孔网络结构,具有可控的透明度、可调的疏水性、极低的热导率、较高孔隙率、一定的可纺性和优异的骨架结构稳定性;且制备工艺简单,反应条件温和,低能耗,适用于大规模生产。通过实施例9-11,可以发现,藉由本发明的上述技术方案获得的二氧化硅气凝胶纤维在隔热、人体热管理和高温隔热等领域都有巨大的应用前景。

[0139] 此外,本案发明人还参照实施例1-实施例8的方式,以本说明书中列出的其他原料和条件进行了实验,并同样制得了具有独特连续三维多孔网络结构的透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

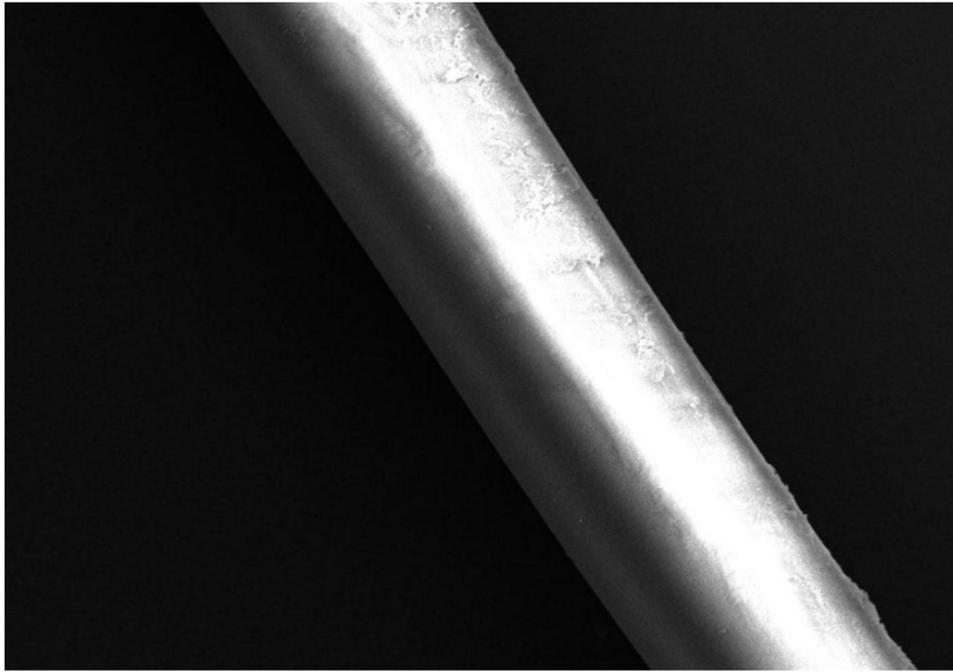


图1

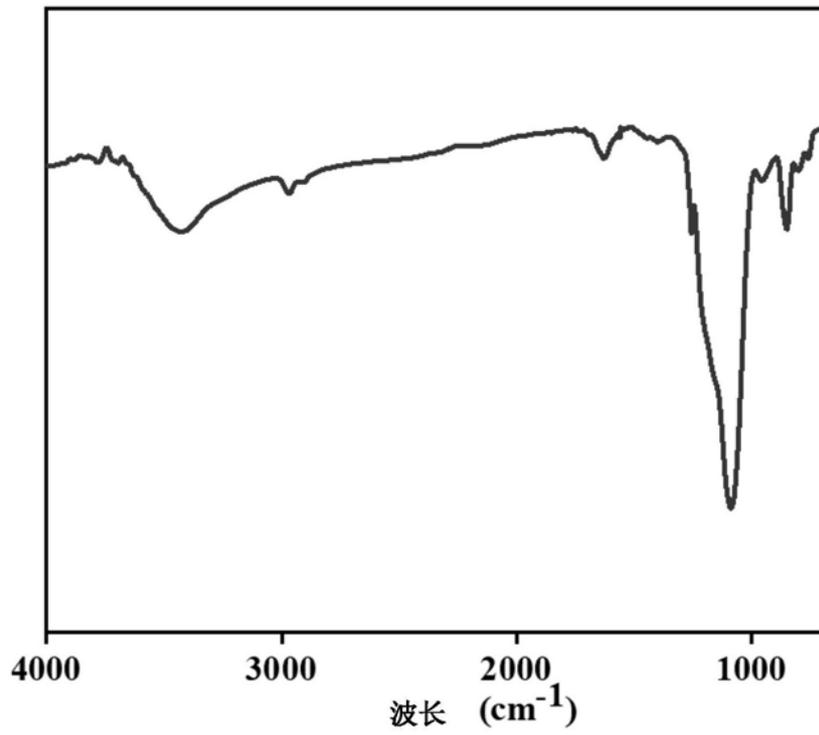


图2

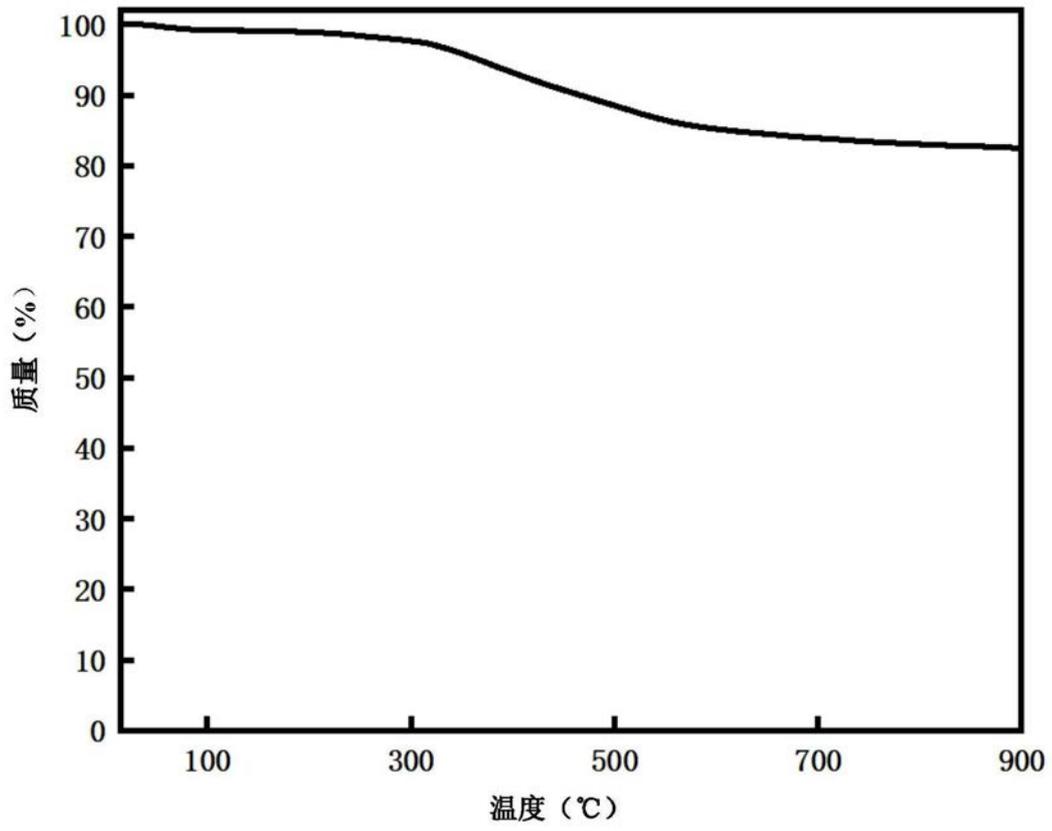


图3

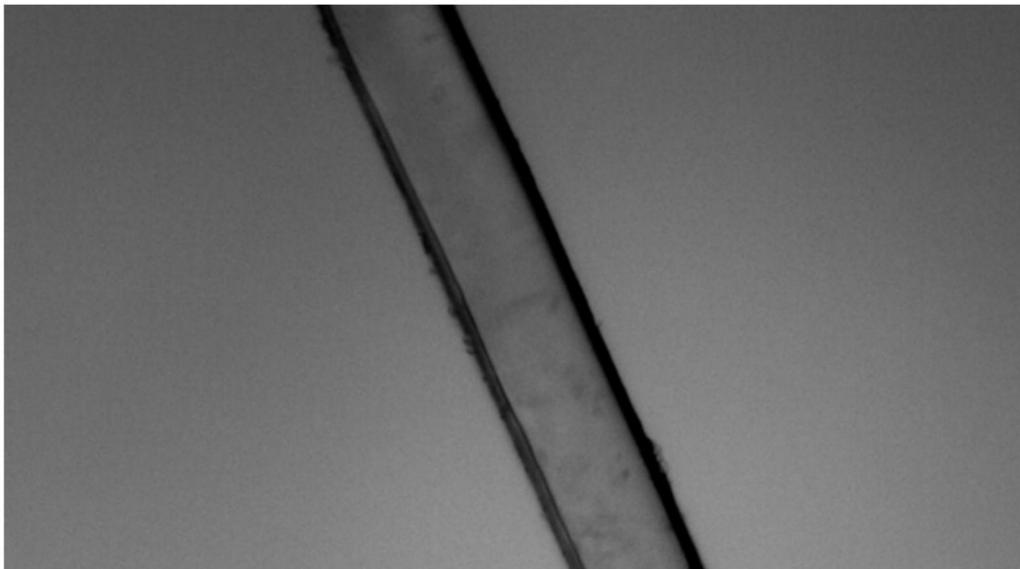


图4



图5

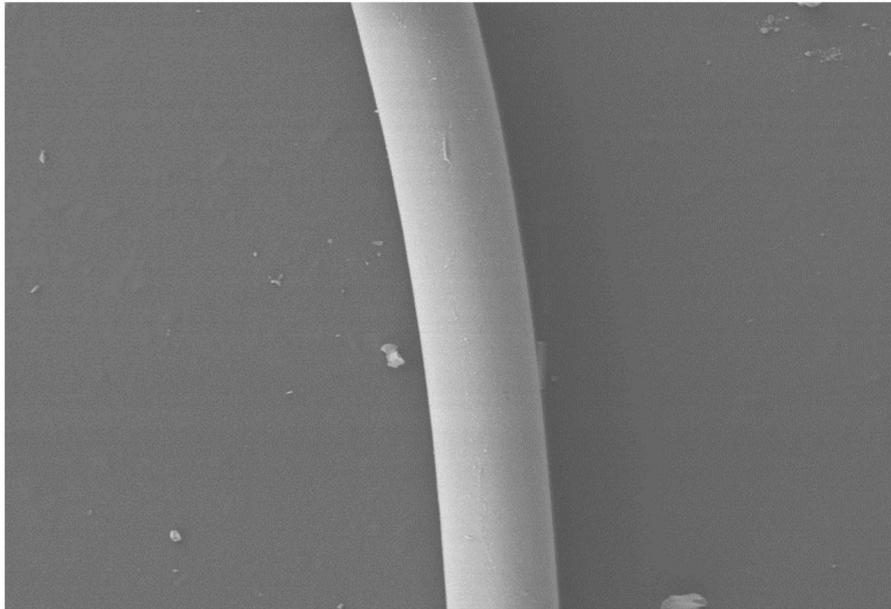


图6

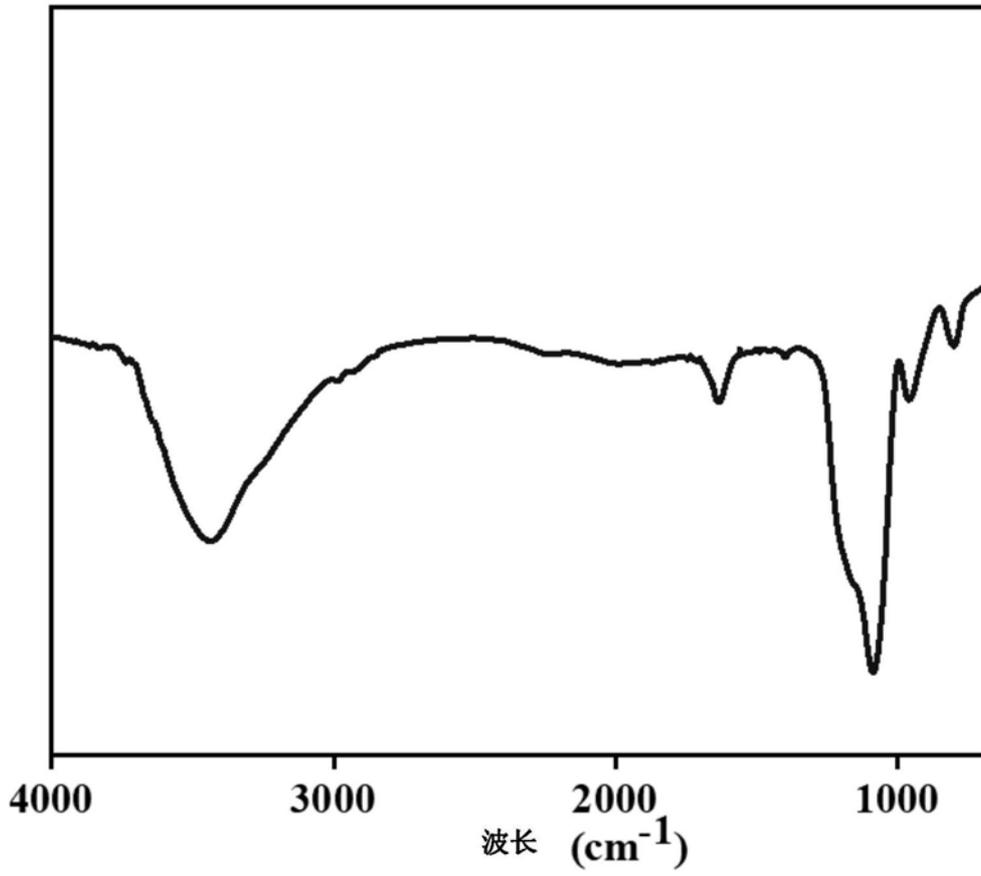


图7

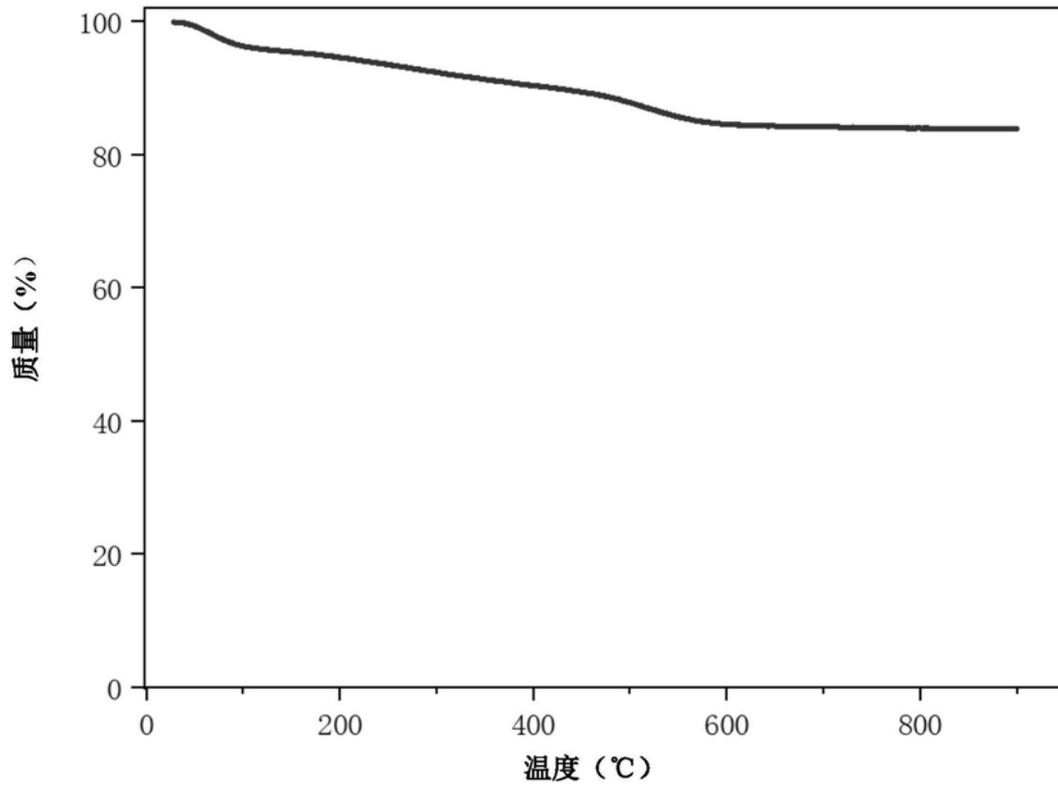


图8

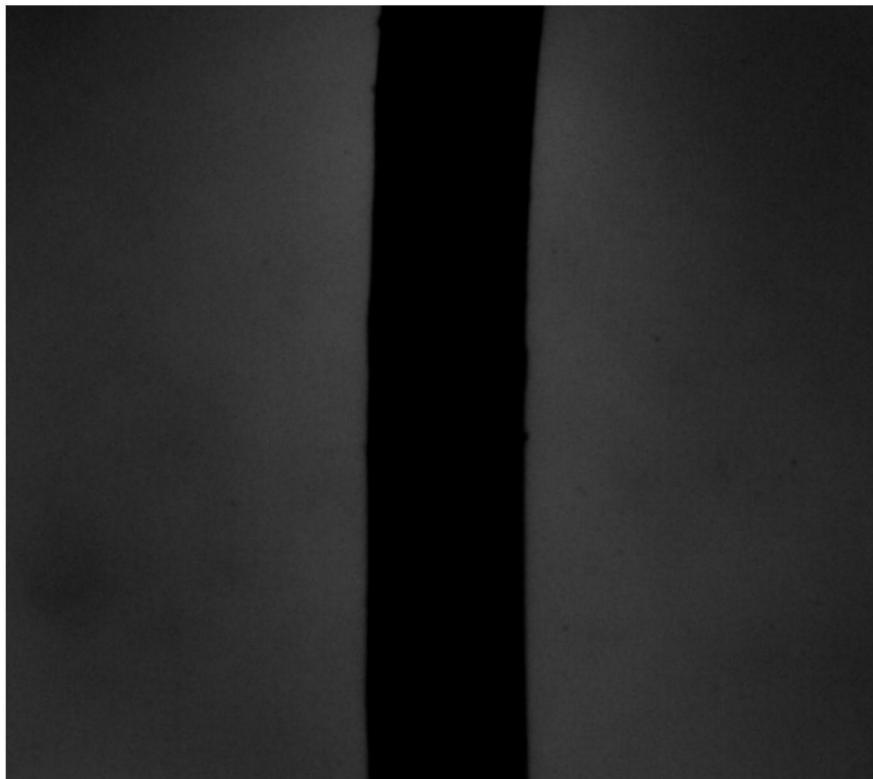


图9

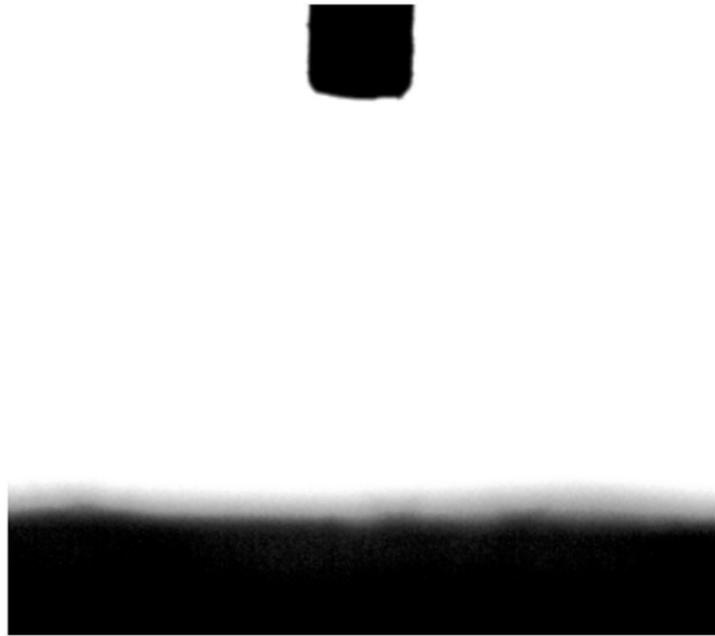


图10

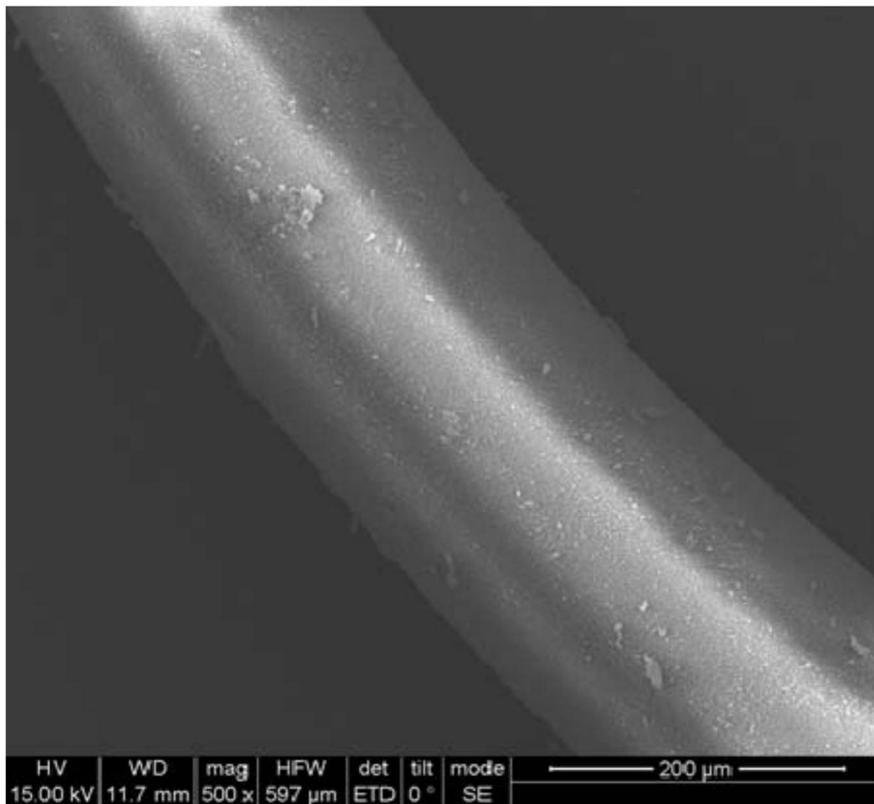


图11

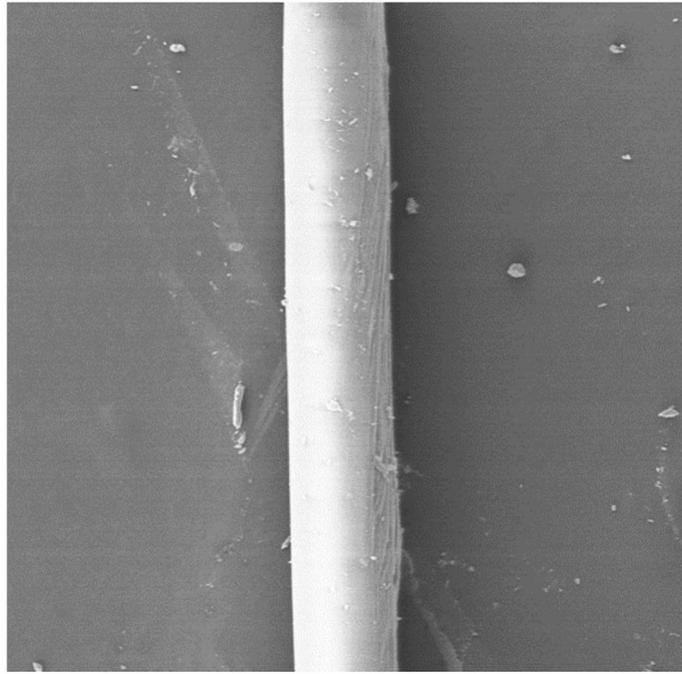


图12

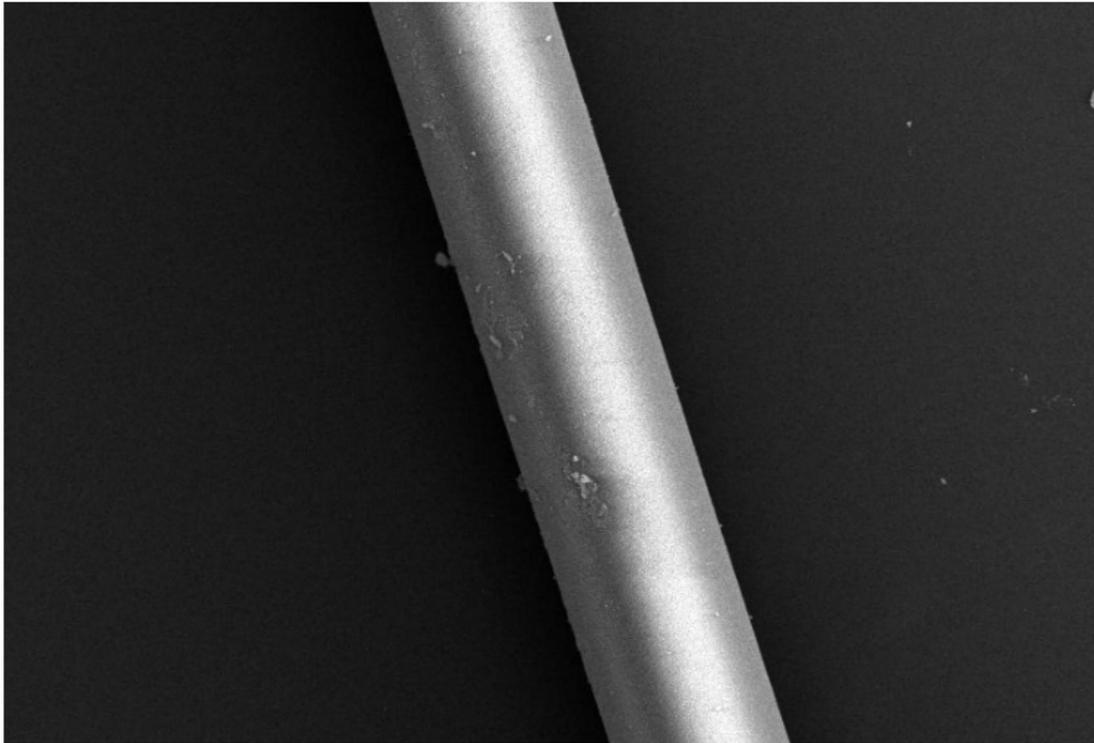


图13

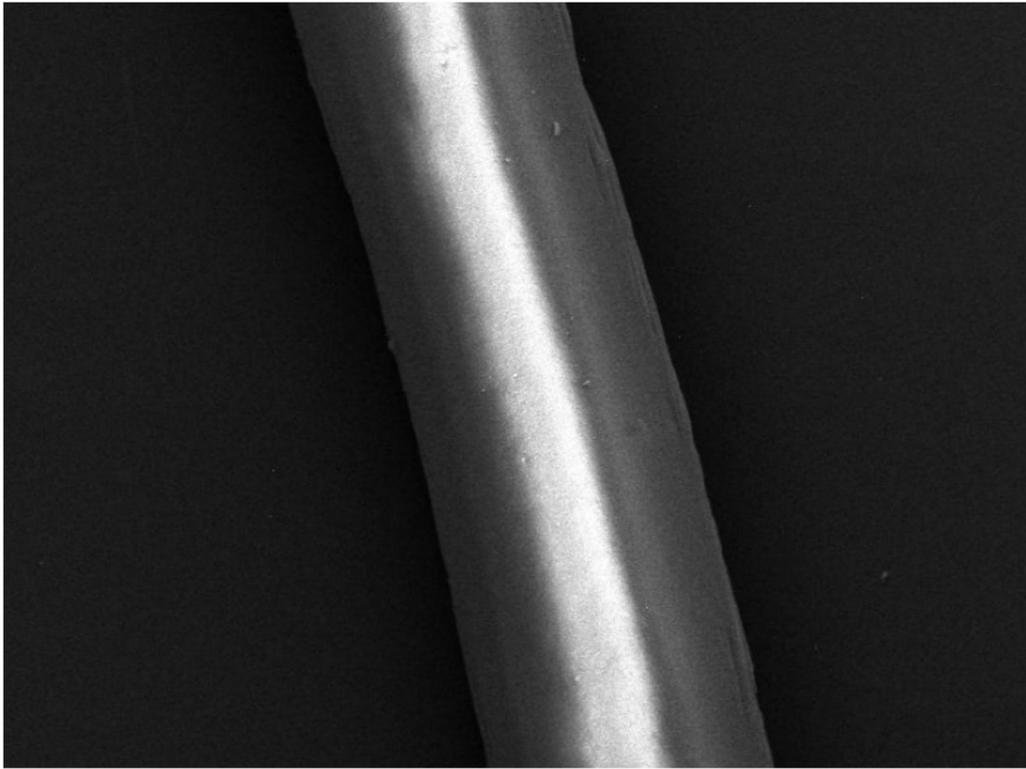


图14

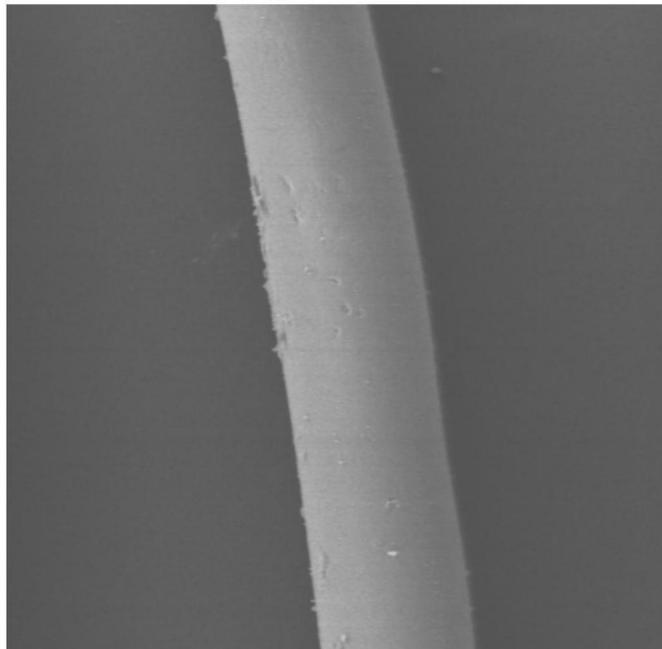


图15

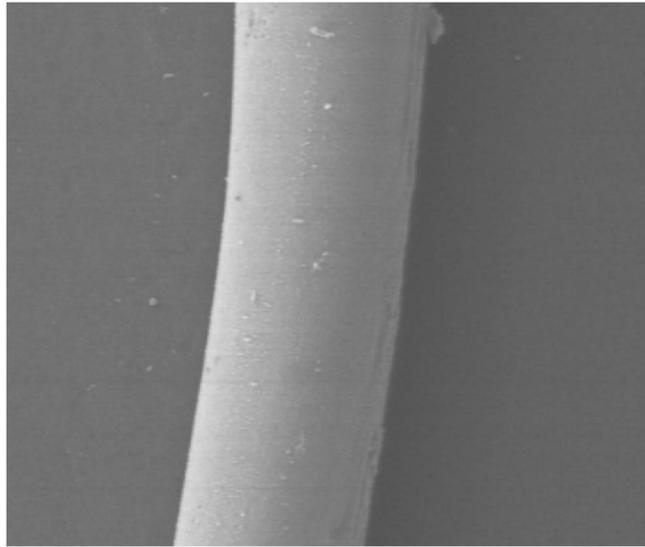


图16