

细菌纤维素/热塑性聚氨酯复合气凝胶纤维制备及性能

张卫杰, 薛全, 殷允杰*

(江南大学 纺织科学与工程学院, 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 使用生物基有机材料细菌纤维素(BC)掺杂热塑性聚氨酯弹性体(TPU),通过湿法纺丝制备了BC/TPU复合气凝胶纤维。通过FTIR、XRD、TG、SEM、全自动比表面积孔隙度分析仪和单丝强力仪对制备的BC/TPU复合气凝胶纤维进行了结构表征和性能测试,探讨了BC、TPU的质量分数(以纺丝液质量为基准,下同)对BC/TPU复合气凝胶纤维性能的影响。结果表明,BC/TPU具有多孔结构,比表面积为 $121\text{ m}^2/\text{g}$,密度为 $0.464\text{ g}/\text{cm}^3$,具有良好的力学性能和隔热性能。当BC质量分数为2.0%、TPU质量分数为1.0%时,制备的BC/TPU复合气凝胶纤维的拉伸性能最优,拉伸强度达到24.69 MPa,断裂伸长率为38.54%,热台温度从40 °C升高到100 °C时,纤维温度仅升高12.16 °C。

关键词: 细菌纤维素; 气凝胶纤维; 多孔性; 隔热性能; 力学性能; 功能材料

中图分类号: TQ340.64 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)01-0114-07

Preparation and performances of bacterial cellulose/thermoplastic polyurethane composite aerogel fibers

ZHANG Weijie, XUE Tong, YIN Yunjie*

(Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Biobased organic material bacterial cellulose (BC)/thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) composite aerogel fibers were synthesized from wet spinning of BC doped with TPU, and characterized by FTIR, XRD, TG, SEM, automatic specific surface porosity analyzer and monofilament strength meter for structure and property analysis test. The influence of mass fraction (based on the mass of spinning solution, the same below) of BC and TPU on the properties of composite aerogel fibers was further evaluated. The results showed that the BC/TPU composite aerogel fibers exhibited porous structure, with a specific surface area of $121\text{ m}^2/\text{g}$ and density of $0.464\text{ g}/\text{cm}^3$, good thermal insulation and mechanical properties. When the mass fractions of BC and TPU was 2.0% and 1.0%, respectively, the obtained BC/TPU composite aerogel fiber displayed the best tensile properties, with a breaking strength of 24.69 MPa and an elongation at break of 38.54%. The temperature of fiber only increased $12.16\text{ }^\circ\text{C}$ when the temperature of hot stage increased from $40\text{ }^\circ\text{C}$ to $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: bacterial cellulose; aerogel fibers; porosity; thermal insulation; mechanical properties; functional materials

气凝胶是一种轻质纳米多孔材料,基本结构为三维纳米网络骨架,具有高比表面积、高孔隙率、低密度和低热导率等优异性能^[1]。基于这些性能,

气凝胶材料在吸附^[2-4]、隔热^[5]、催化^[6-7]、油水分离^[8]、生物医药^[9]等领域都有重要应用。气凝胶材料构成丰富,具有凝胶的微结构,和水凝胶相比最大的差

收稿日期: 2023-02-27; 定用日期: 2023-06-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230145

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51724B)

作者简介: 张卫杰(1999—),男,硕士生, E-mail: weijie123zhang@163.com。联系人: 殷允杰(1983—),男,教授, E-mail: yinyunjie@jiangnan.edu.cn。

异就是气凝胶的骨架中充满了气体。然而,由于气凝胶具有高脆性,影响了其部分发展和应用。将气凝胶制备成一维纤维材料,在高性能纺织材料领域具有广阔的前景,也对其力学性能具有更高的要求。气凝胶纤维主要分为无机气凝胶纤维(SiO_2 气凝胶纤维^[2]、石墨烯气凝胶纤维^[10]、MXene气凝胶纤维^[11]等)和有机气凝胶纤维(纤维素气凝胶纤维^[12]、Kevlar气凝胶纤维^[13]等),相比于无机气凝胶纤维,有机气凝胶纤维具有更优异的柔性,在可穿戴领域具有更广的应用前景。

人类对环境保护和可持续发展的重视,促使绿色材料被更多更有效地利用。纤维素是地球上最丰富的天然高分子聚合物,包括来自各种植物的植物纤维素和微生物代谢合成的细菌纤维素(BC)^[14]。BC是一种具有与植物纤维素相同 β -1,4-连接吡喃葡萄糖残基的无支链聚合物,由纳米微纤形成纳米纤维束,纤维束再相互交织构成精细网状结构,具有生物可降解性、生物相容性、适应性、无毒性、亲水性和高保水性等性能^[15]。此外,相比于植物纤维素,BC具有更高的纯度、聚合度和结晶度,这使得BC材料具有更优秀的机械性能,但也更难溶解。研究发现了一些溶剂体系能够溶解BC,如*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)、氯化锂/*N,N*-二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)、离子液体、碱/尿素或碱/硫脲体系(alkali/urea or alkali/thiourea)等^[16-17]。

然而,BC气凝胶纤维的力学强度仍不理想,研究者们对提高BC气凝胶纤维的力学性能进行了多种尝试。张君妍等^[18]将未干燥的湿态BC纳米纤维在低温下溶解于NaOH/尿素/硫脲复合溶剂,采用湿法纺丝制得连续的BC气凝胶纤维,拉伸强度达到 (9.36 ± 1.68) MPa,杨氏模量达到 (176 ± 17.55) MPa,力学性能优异。SAI等^[19]将硅溶胶扩散到纤维状的BC水凝胶基体中,进行二次成型,形成具有纳米级互穿网络结构的复合湿凝胶纤维,合成了具有高比面积(高达 $606.9 \text{ m}^2/\text{g}$)、低密度(低于 $0.164 \text{ g}/\text{cm}^3$)、高抗拉强度(5.4 MPa)和优异热绝缘性能的纤维状 SiO_2 -BC复合气凝胶。尽管气凝胶纤维的力学性能得到一定提高,但是较低的拉伸强度仍限制了其实际应用。

为了更好地提升BC气凝胶纤维的力学性能,本文将BC溶解于LiCl/DMAc溶剂体系中,共混热塑性聚氨酯弹性体(TPU),在水凝固浴中制备了BC/TPU纤维,经过溶剂交换和冷冻干燥获得复合气凝胶纤维BC/TPU。探讨了气凝胶纤维的结构、力学性能和隔热性能,及其在高性能保温纺织品领域的应用前景。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

BC水凝胶块(原生BC),桂林奇宏科技有限公司;TPU(1185A),德国巴斯夫股份公司;叔丁醇(质量分数为99.0%),GC,上海泰坦科技股份有限公司;LiCl(质量分数 $\geq 99\%$),北京伊诺凯科技有限公司;氢氧化钠、乙二胺、甲醇、DMAc,AR,国药集团化学试剂有限公司。

EL204型电子分析天平,瑞士Mettlertoledo公司;Minni Thermo 350型烘箱,上海实验仪器公司;FA25高剪切分散乳化机,上海弗鲁克科技发展有限公司;WZS-50F6双通道微量注射泵,济南卓隆生物科技有限公司;PhysicaMCR301旋转流变仪,奥地利安东帕有限公司;D2 PHASER X射线衍射仪,德国布鲁克AXS有限公司;Nicolet IS10傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;SU1510扫描电子显微镜,日本日立株式会社;ZB-802单丝强力仪,江苏正瑞泰邦电子科技有限公司;FOTRIC 240M红外热成像仪,上海热像科技股份有限公司;TGA2全自动热重分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司;AUTOSORB IQ全自动比表面及孔隙度分析仪,美国康塔仪器公司。

1.2 BC/TPU 纺丝液的制备

BC水凝胶块用质量分数1%的NaOH溶液在80℃温度下处理3h,经过多次水洗后用均质机在20000 r/min下均质2h,过滤后在80℃烘箱温度下干燥,得到绝干BC纳米纤维。用质量分数为15%的乙二胺溶液常温下活化干燥完全的BC纳米纤维,反应90 min后,用大量水和甲醇洗涤,然后在80℃烘箱烘干12h,制得活化的绝干BC。

将96 mL DMAc和8 g LiCl加入三口烧瓶中,在100℃油浴锅中加热搅拌至溶解,然后加入3 g活化的绝干BC,900 r/min搅拌90 min,取下烧瓶静置12 h后,在100℃、900 r/min搅拌10 min,然后静置冷却至室温得到质量分数为3.0%的BC溶液。

在BC溶液中加入一定质量的TPU,50℃下搅拌6h,得到均匀的混合溶液。实验分别制备了BC质量分数为3.0%、2.5%、2.0%、1.5%,TPU质量分数为0、0.5%、1.0%和1.5%的BC/TPU纺丝液,分别命名为BT-0、BT-1、BT-2和BT-3,对应纺丝液制备的气凝胶纤维分别命名为BC-0、BC-1、BC-2和BC-3。

1.3 BC/TPU 复合气凝胶纤维的制备

使用湿法纺丝制备气凝胶纤维,如图1所示。通过压力泵将纺丝液以25 mL/h的速度挤出,经过直径为0.41 mm的针头推进水凝固浴中,得到BC/TPU水凝胶纤维,使用*V*(叔丁醇):*V*(水)=3:2的溶液浸渍水凝胶纤维置换水凝胶纤维中的水,最后在-50℃进行冷冻干燥24h,得到BC/TPU气凝胶纤维。

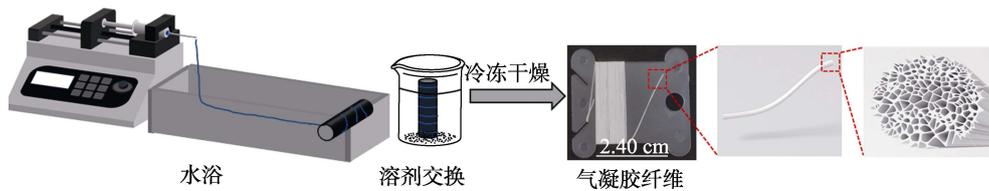


图 1 气凝胶纤维的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of fabrication of aerogel fibers

1.4 表征与测试

使用旋转流变仪测试纺丝液的流变性能, 观察纺丝液的黏度随剪切速率的变化情况。测试绝干 BC、BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的 X 射线衍射图谱(XRD), 观察晶型结构, 电压 40 kV, 扫描范围 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)表征绝干 BC 和复合气凝胶纤维表面官能团的变化, 扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描分辨率为 4 cm^{-1} 。使用扫描电子显微镜(SEM)观察 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维表面和截面的微观形貌, 观察样品的截面需要预先在液氮中淬断, 再进行喷金处理, 测试电压为 5 kV。氮气吸-脱附采用全自动比表面及孔隙度分析仪以测试气凝胶纤维的孔结构及比表面积。氮气等温吸-脱附曲线需要对样品在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行脱气处理 6 h, 测试温度为 77 K。用全自动热重分析仪测试气凝胶纤维的热性能, 研究 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的热稳定性变化, 氮气氛围, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $30\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通过气凝胶纤维的拉伸性能测试评价其力学性能, 拉伸速度为 $10\text{ mm}/\text{min}$, 标距为 10 mm, 每种样品各进行 10 组测试, 取平均值。通过红外热成像仪对气凝胶纤维的保温性能进行可视化测试, 分别取 20 cm 棉纤维、BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 气凝胶纤维在加热台上进行升温加热测试, 在热台温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时加热纤维 10 min, 拍摄红外热图像, 之后升温, 每次升温间隔 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 直至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。并且对 BC/TPU 气凝胶纤维进行循环升温测试, 探究样品的耐用性能, 将 BC-2 在热台温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时加热 10 min, 拍摄红外热图像, 之后升温, 每次升温间隔 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 直至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。待纤维自然降温至室温后, 再次进行升温加热, 重复两次, 记录温度变化。

2 结果与讨论

2.1 纺丝液流变性能

纺丝液的性质对纺丝方法和纤维性能具有非常重要的影响。对纺丝溶液的流变性能进行测试, 有利于分析 BC/TPU 气凝胶纤维的可纺性以及指导气凝胶纤维的制备。

图 2 为不同质量分数 BC/TPU 纺丝液的黏度-剪切速率曲线。由图 2 可知, 纺丝液的流变曲线特

点为剪切变稀, 具有假塑性流体性质。相比于 TPU, BC 的分子间结构更为紧密, BT-0 溶液的黏度更高, 加入 TPU 后, 溶液的黏度降低。所以, TPU 的加入降低了 BC 分子间作用力, 可能会导致 BC/TPU 气凝胶纤维的凝胶骨架强度下降。

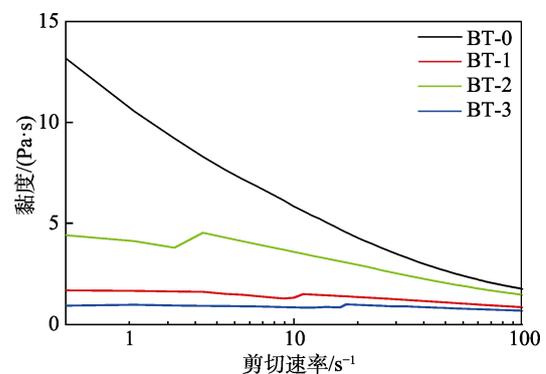


图 2 BC/TPU 纺丝液的黏度随剪切速率的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of viscosity of BC/TPU spinning solutions with shear rate

2.2 气凝胶纤维的结构表征

利用 ATR-FTIR 和 XRD 研究了 BC/TPU 复合气凝胶纤维再生前后结构和晶型的变化。有研究表明, 共混的组分之间存在特殊的相互作用, 如离子键、共价键、氢键等, 共混体系的吉布斯(Gibbs)自由能会降低, 稳定性提高, 使得共混组分具有更好的相容性^[20]。

图 3 为绝干 TPU、原生 BC、BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维 (BC-2) 的 ATR-FTIR 图谱。

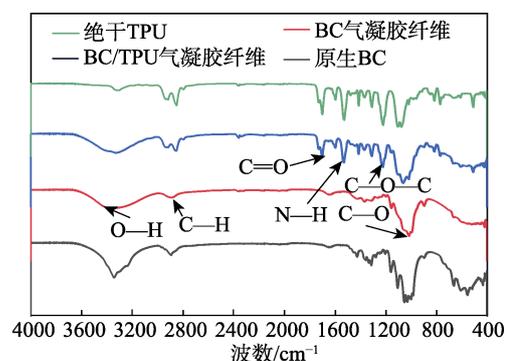


图 3 绝干 TPU、原生 BC、BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的 ATR-FTIR 谱图

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of adiabatic TPU, virgin BC, BC aerogel fiber and BC/TPU composite aerogel fibers

图 3 中, 3369、2891 和 1015 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别与 BC 分子链 O—H、C—H 和 C—O 基团的伸缩振动有关, BC 再生前后各官能团的特征峰位置基本保持不变, 只是峰的强弱发生了变化, 说明 BC 再生前后并没有发生衍生化。复合 BC/TPU 气凝胶纤维中同时出现了 BC 和 TPU 特征基团的吸收峰。在 3345 和 1065 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别归属于 O—H 和 C—O 基团的伸缩振动, 在 2854 和 2930 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应 C—H 的伸缩振动, 在 1731 和 1530 cm^{-1} 处的峰分别对应 C=O 的伸缩振动和 C—N 的变形振动, 在 1223 cm^{-1} 处的特征吸收峰与醚键的反对称伸缩振动有关。综上所述, BC/TPU 气凝胶纤维同时具有 BC 与 TPU 的特征峰, BC 与 TPU 均匀共混, 相容性良好。

图 4a 为绝干 BC 的 XRD 谱图。图 4a 中有 3 个主要的衍射峰 ($2\theta=14.59^\circ$ 、 16.98° 和 22.86°), 分别对应纤维素 I 的晶体结构的 (101)、(10 $\bar{1}$) 和 (002) 晶面。图 4b 为 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的 XRD 谱图。图 4b 中, BC 气凝胶纤维在 $2\theta=9.52^\circ$ 、 19.91° 和 20.65° 处有衍射峰, BC/TPU 气凝胶纤维的主要衍射峰在 $2\theta=9.33^\circ$ 、 19.64° 和 20.49° 处, 符合纤维素 II 晶型, 分别对应纤维素 II 晶体结构的 (11 $\bar{0}$)、(110) 和 (200) 晶面^[21]。由图 3 和图 4 可知, BC 中纤维素晶型从纤维素 I 晶型转变为纤维素 II 晶型, 说明 BC 在溶解再生过程中发生了氢键的断裂和重组, 没有发生其他衍生化反应。

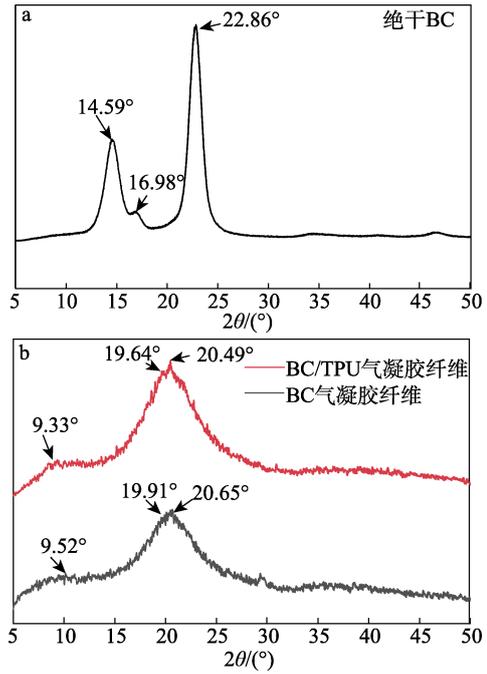
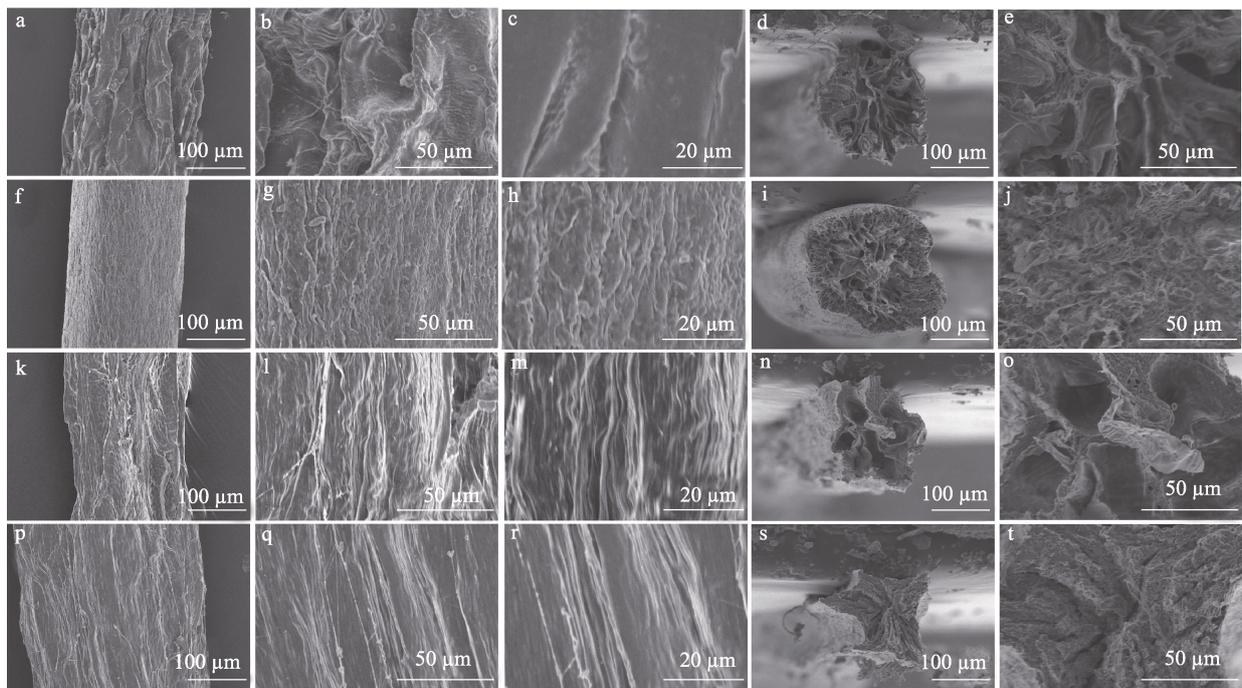


图 4 绝干 BC、BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维 (BC-2) 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of virgin BC, BC aerogel fiber and BC/TPU (BC-2) composite aerogel fibers

2.3 气凝胶纤维的 SEM 图

对所制备的 BC-0、BC-1、BC-2 和 BC-3 气凝胶纤维进行 SEM 测试, 观察气凝胶纤维表面和截面的微观形貌, 结果见图 5。



a~c、f~h、k~m 和 p~r 分别为 BC-0、BC-1、BC-2 和 BC-3 表面; d 和 e、i 和 j、n 和 o、s 和 t 分别为 BC-0、BC-1、BC-2 和 BC-3 截面

图 5 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of BC aerogel fiber and BC/TPU composite aerogel fibers

图 5a~e、f~j、k~o 和 p~t 分别为 BC-0、BC-1、BC-2、BC-3 的 SEM 图。BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 气凝胶纤维表面具有一定的取向结构，纺丝液在从针头中垂直挤出时受到重力牵引，在凝固浴中处于拉伸状态下凝固成初生丝，BC 分子链发生一定的取向，有利于 BC 气凝胶纤维力学性能的提高。BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 气凝胶纤维截面不同放大倍数的 SEM 图表明，所制备的气凝胶纤维具有多孔结构。从图 5s 和图 5t 中可以看出，BC-3 气凝胶纤维的截面不是规则的圆形，可能是加入 TPU 的量过多，减小了 BC 分子间作用力，导致凝胶骨架强度下降，在冷冻干燥过程中发生坍塌，导致部分结构内陷，形成不规则截面。

采用氮气等温吸-脱附测试验证了气凝胶纤维的孔结构，见图 6。由图 6a 可知，BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 气凝胶纤维的氮气等温吸-脱附曲线均符合 IV 型等温线，具有明显的滞后环，表明 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 气凝胶纤维具有多孔结构。BC/TPU 复合气凝胶纤维的比表面积达到 121 m²/g。经计算得到气凝胶纤维的密度为 0.464 g/cm³。

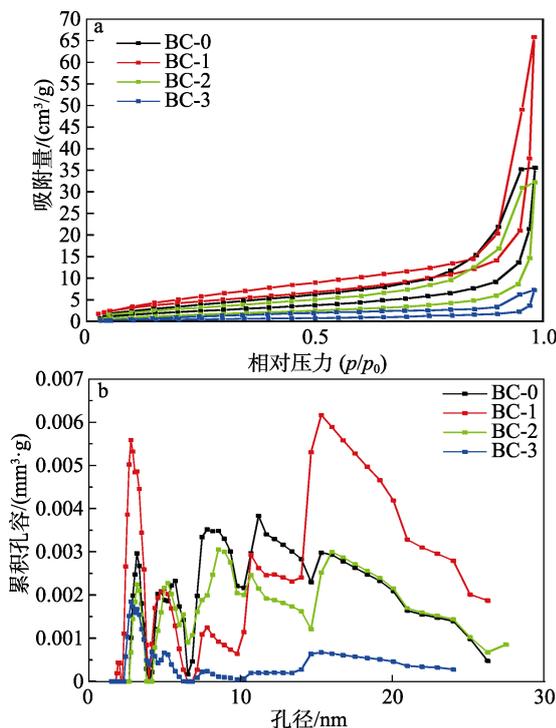


图 6 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的氮气吸附-脱附等温曲线 (a) 和孔径分布 (b)
Fig. 6 N₂ adsorption and desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of BC aerogel fiber and BC/TPU composite aerogel fibers

图 6b 为 DFT 方法^[22]获得的孔径分布曲线。从图 6b 可以看出，气凝胶纤维具有微孔和介孔结构，BC-1 的孔结构最丰富。与 BC-0、BC-1 和 BC-2 相

比，BC-3 也拥有微孔结构，但是介孔部分相比其他气凝胶纤维减少，可能是 TPU 含量增加，BC 含量减少，BC 凝胶骨架强度下降，在冷冻干燥过程中孔结构坍塌，导致介孔结构相对减少。

2.4 气凝胶纤维热学性能

图 7 为 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维在氮气氛围、升温速率为 10 °C/min、温度范围为 30~600 °C 的热重变化曲线。

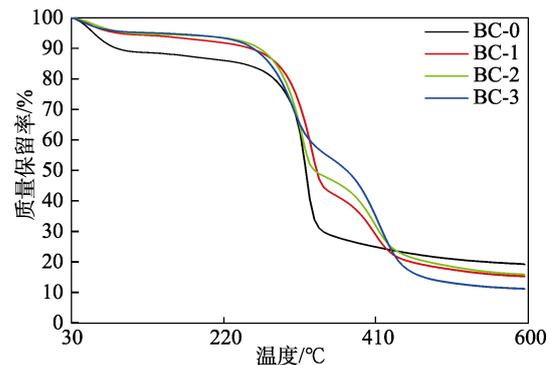


图 7 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的热重曲线
Fig. 7 Thermogravimetric curves of BC aerogel fiber and BC/TPU composite aerogel fibers

图 7 表明，BC-0 在 53 °C 开始失重，此阶段为水分散失，并且水分散失含量最高，说明 BC 气凝胶纤维吸水性能相比于 BC/TPU 复合气凝胶纤维更优秀，第二阶段失重为 BC 的热分解，321 °C 为最大分解温度。BC-1 在 47 °C 开始散失水分，第二阶段在 327 °C 时为最大分解温度，此阶段主要为 BC 的热分解，第三阶段主要为 TPU 的热分解，最大分解温度为 403 °C。BC-2 在 59 °C 开始散失水分，第二阶段最大分解温度为 315 °C，第三阶段在 409 °C 达到最大分解温度。BC-3 在 41 °C 开始散失水分，第二阶段在 304 °C 处为最大分解温度，第三阶段最大分解温度为 415 °C。相比于 BC 气凝胶纤维，BC/TPU 气凝胶纤维分子间氢键数目减少，亲水性下降。由于 BC/TPU 气凝胶纤维多出了 TPU 的分解阶段，热分解阶段增加，且 BC 阶段分解温度相差不大，总体而言，BC/TPU 气凝胶纤维热稳定性提升。

2.5 气凝胶纤维力学性能

图 8 为 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的应力-应变曲线。当对样品施加拉伸应力直至其断裂过程中，纤维的变形主要是分子链的拉伸和无定形区大分子间克服次价键（氢键和范德华力的总称）进行的伸展和取向。BC 中—OH 基团可以与 TPU 的—NCO 基团形成聚氨酯键。随着 TPU 含量的增加，聚氨酯键的数量也增加，但是 TPU 和凝胶骨架产生了联系，拉伸性能也会受到影响。由图 8

可知, BC-1 和 BC-2 比 BC-0 (拉伸强度 13.43 MPa, 断裂伸长率 31.16%) 的力学性能都有提升, BC-2 的拉伸强度和断裂伸长达到了 24.69 MPa 和 38.54%, 拉伸强度相比 BC-0 增强了 83.8%。然而, BC-3 (拉伸强度 11.41 MPa, 断裂伸长率 19.34%) 的拉伸性能不理想, 可能是 BC 的用量减少, 导致凝胶骨架的强度下降, 影响了其力学性能。从表 1 可以看出, 气凝胶纤维的弹性模量从 BC-0 (47.61 ± 3.59) MPa 升高到 BC-2 的 (436.52 ± 25.74) MPa 再下降到 BC-3 的 (102.17 ± 16.35) MPa, BC-2 的弹性模量相比 BC-0 增强了 8 倍左右。说明加入 TPU 材料可以显著提高气凝胶纤维的弹性模量, 但加入量过多会导致复合材料的凝胶网络强度下降, 弹性模量也随之下降。

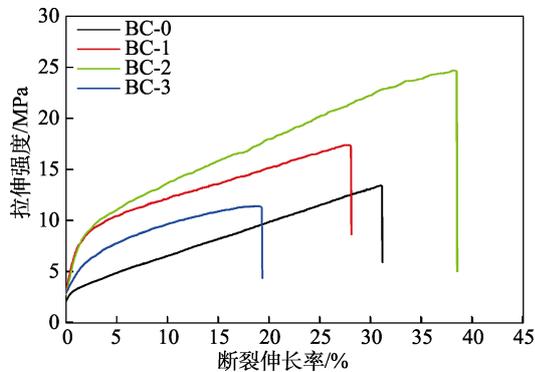


图 8 BC 气凝胶纤维和 BC/TPU 复合气凝胶纤维的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of BC aerogel fiber and BC/TPU composite aerogel fibers

表 1 气凝胶纤维的弹性模量
Table 1 Modulus of elasticity of aerogel fibers

	弹性模量/MPa
BC-0	47.61 ± 3.59
BC-1	416.75 ± 19.63
BC-2	436.52 ± 25.74
BC-3	102.17 ± 16.35

图 9 为 BC-1 气凝胶纤维的打结图片和 SEM 图。由图 9 可知, BC-1 气凝胶纤维可以进行打结, SEM 图中打结纤维弯曲部分表面光滑无裂痕, 表明气凝胶纤维具有出色的柔韧性。

BC/TPU 气凝胶纤维与一些先进的气凝胶纤维的机械性能比较见图 10。如图 10 所示, 本项工作制备的 BC/TPU 气凝胶纤维的机械性能优于其他气凝胶纤维 (Kevlar 气凝胶纤维^[13]、MXene 气凝胶纤维^[11]、BC/SiO₂ 气凝胶纤维^[23]、BC 气凝胶纤维^[18]、芳纶气凝胶纤维^[2])。证明高聚合度的 BC 作为凝胶骨架、TPU 作为增强材料, 能够有效提高气凝胶纤维的力学性能。

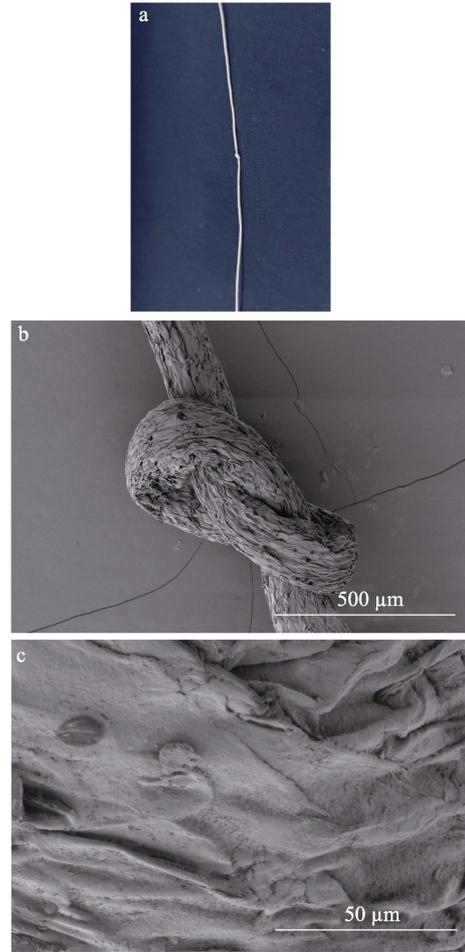


图 9 打结的 BC-1 气凝胶纤维照片 (a) 和 SEM 图 (b, c)
Fig. 9 Photo (a) and SEM images (b, c) of knotted BC-1 aerogel fibers

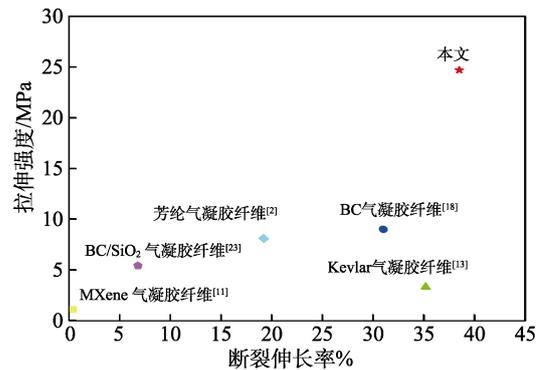


图 10 BC-2 气凝胶纤维与一些先进的气凝胶纤维的机械性能比较

Fig. 10 Comparison of mechanical properties of BC/TPU aerogel fibers with some advanced aerogel fibers

2.6 气凝胶纤维保温隔热性能

使用 20 cm 长度、直径相同的棉纱线和不同 BC/TPU 气凝胶纤维进行保温隔热性能测试。利用红外热成像仪垂直距离 20 cm 拍摄不同温度加热台上的气凝胶纤维红外热成像图片, 探究纤维的保温隔热性能。

图 11 为 5 种纤维在 40 °C 时的红外热成像图以

及其随热台温度从 40 °C 到 100 °C 时的温度变化。由图 11 可知, 经过热台温度从 40 °C 到 100 °C 加热后, 棉纤维升温 15.05 °C, BC-0 温度升高 10.82 °C, BC-1 温度升高 11.23 °C, BC-2 升高温度为 12.16 °C, BC-3 升温 13.00 °C。随着 TPU 用量的增大, BC/TPU 复合气凝胶纤维的温度升高幅度增加, 隔热性能下降, 但仍优于棉纤维。这是因为气凝胶纳米级的孔径 (<50 nm) 低于空气分子的平均自由路径 (约 70 nm), 内部气体分子失去自由流动能力, 降低了热对流和热传导。此外, 气凝胶的凝胶骨架是三维纳米结构, 增加了热量通过凝胶骨架的传热路径, 从而有效地限制了热传导。

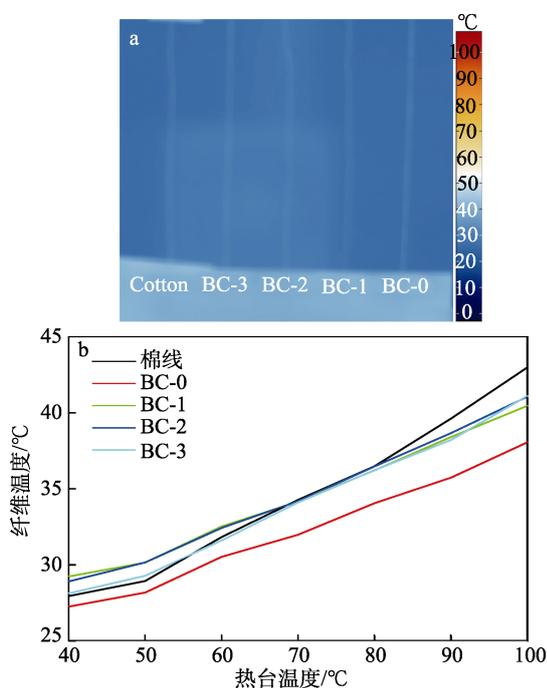


图 11 5 种纤维在 40 °C 时的红外热成像图 (a) 及其温度随热台温度变化曲线 (b)

Fig. 11 Infrared thermographic image of five fibers at 40 °C (a) and its temperature variation curves with hot table temperature (b)

图 12 为气凝胶纤维的循环加热曲线。

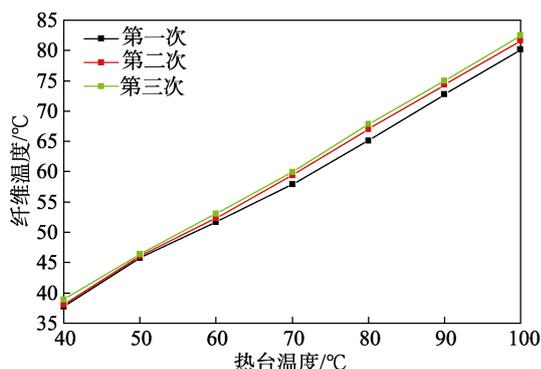


图 12 BC-2 气凝胶纤维循环加热曲线

Fig. 12 Cyclic heating curves of BC-2 aerogel fiber

由图 12 可知, 第一次加热时温度最高达到 80.15 °C, 第二次加热过程中, 气凝胶纤维的最高温度达到了 81.58 °C, 第三次在热台温度为 100 °C 时, 气凝胶纤维的温度为 82.48 °C, 相比第一次温度上升了 2.9%, 差别不大, 说明气凝胶纤维的循环加热性能较稳定。

3 结论

BC 掺杂 TPU 材料经过湿法纺丝制备得到具有多孔结构的 BC/TPU 气凝胶纤维, BC-2 复合气凝胶纤维的拉伸强度达到了 24.69 MPa, 相比于 BC 气凝胶纤维的拉伸强度 (13.43 MPa) 提高了 83.8%, 弹性模量为 (436.52±25.74) MPa, 相比于 BC 气凝胶纤维的弹性模量 (47.61±3.59) MPa 增加了 8 倍左右, 保温隔热性能略微下降。BC/TPU 气凝胶纤维在高性能保温隔热织物、智能可穿戴和生物医药等领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] PIERRE A C, PAJONK G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(11): 4243-4265.
- [2] LI M, CHEN X, LI X, *et al.* Controllable strong and ultralight aramid nanofiber-based aerogel fibers for thermal insulation applications[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(5): 1267-1277.
- [3] OSHIMA T, SAKAMOTO T, OHE K, *et al.* Cellulose aerogel regenerated from ionic liquid solution for immobilized metal affinity adsorption[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103: 62-69.
- [4] LI Z Q (李阵群), MA X D (马孝东), WEI C Y (魏春艳), *et al.* Effect of graphene oxide on the structure of cellulose aerogel spheres of cotton stalk bark[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(7): 1365-1371.
- [5] WU Z Y, LI C, LIANG H W, *et al.* Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(10): 2925-2929.
- [6] ZHAO Y, ZHAO X, ZHANG M, *et al.* Preparation and composition analysis of catalysts supported by CuO-CoO-MnO/SiO₂ nanocomposite aerogels[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 261: 220-226.
- [7] MALEKI H, HUESING N. Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: Environmental protection aspects[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2018, 221: 530-555.
- [8] JING Z, DING J, ZHANG T, *et al.* Flexible, versatility and superhydrophobic biomass carbon aerogels derived from corn bracts for efficient oil/water separation[J]. Food and Bioproducts Processing, 2019, 115: 134-142.
- [9] BATISTA M P, GONCALVES V S S, GASPAR F B, *et al.* Novel alginate-chitosan aerogel fibres for potential wound healing applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156: 773-782.
- [10] XU Z, ZHANG Y, LI P, *et al.* Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 7103-7113.
- [11] LI Y, ZHANG X. Electrically conductive, optically responsive, and highly orientated Ti₃C₂T_x MXene aerogel fibers[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(4): 2107767.
- [12] ZHOU J, HSIEH Y L. Nanocellulose aerogel-based porous coaxial fibers for thermal insulation[J]. Nano Energy, 2020, 68: 9.
- [13] LIU Z, LYU J, FANG D, *et al.* Nanofibrous kevlar aerogel threads for thermal insulation in harsh environments[J]. ACS Nano, 2019, 13(5): 5703-5711.

(下转第 184 页)