



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101910315 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 08

(21) 申请号 200880123113. 3

(22) 申请日 2008. 11. 20

(30) 优先权数据

61/003, 793 2007. 11. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/012962 2008. 11. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02009/067232 EN 2009. 05. 28

(71) 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 A·克拉克 R·黑尔 R·施密特

S·斯诺

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

D01F 6/76 (2006. 01)

D01F 9/00 (2006. 01)

D04H 1/42 (2006. 01)

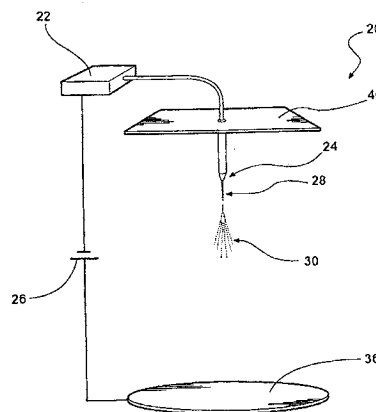
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 4 页

(54) 发明名称

含纤维的制品及其形成方法

(57) 摘要

提供含纤维的制品, 以及形成该制品的方法。纤维包括选自 (i) 通式为  $(R_3SiO_{1/2})_w(R_2SiO_{2/2})_x(RSiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$  的有机基聚硅氧烷, 其中每一 R 选自无机基团、有机基团、及其组合, w 是 0-0.95, x 是 0-0.95, y 是 0-1, z 是 0-0.9, 和  $w+x+y+z = 1$ , 和 (ii) 具有式 (I) 的所述有机基聚硅氧烷的固化产物, 和 (i) 与 (ii) 的组合的有机基聚硅氧烷组分, 条件是该纤维不含有机聚合物、全-有机共聚物、和有机基硅氧烷-有机共聚物。形成制品的方法包括由组合物形成纤维的步骤。形成纤维所使用的组合物包含具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷, 条件是该组合物不含有机聚合物、全-有机共聚物、和有机基硅氧烷-有机共聚物。该制品显示出优良的疏水性和最大的耐火性。



1. 一种含纤维的制品,所述纤维包括选自下述中的有机基聚硅氧烷组分:
  - (i) 通式为  $(R_3SiO_{1/2})_w(R_2SiO_{2/2})_x(RSiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (I) 的有机基聚硅氧烷,其中每一 R 选自无机基团、有机基团、及其组合, w 是 0-约 0.95, x 是 0-约 0.95, y 是 0-1, z 是 0-约 0.9, 和  $w+x+y+z = 1$ ,
  - (ii) 具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的固化产物,和(i) 与 (ii) 的组合,  
条件是所述纤维不含有机聚合物、全-有机共聚物、和有机基硅氧烷-有机共聚物。
2. 权利要求 1 的制品,其中  $y+z$  小于约 0.1, 和 w 与 x 各自独立地大于 0。
3. 权利要求 2 的制品,其中所述有机基聚硅氧烷 (I) 的数均分子量 (Mn) 为至少 50,000g/mol。
4. 权利要求 1 的制品,其中  $y+z$  为约 0.1-1。
5. 权利要求 4 的制品,其中所述纤维包括具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的共混物。
6. 权利要求 5 的制品,其中至少一种具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷进一步满足通式  $(R^1_3SiO_{1/2})_{w'}(R^1_2SiO_{2/2})_{x'}$  (II), 其中  $R^1$  选自无机基团、有机基团、及其组合,  $w'$  和  $x'$  独立地大于 0, 和  $w' + x' = 1$ 。
7. 前述任何一项权利要求的制品,其中 R 选自含氧基团、不含氧的有机基团、及其组合。
8. 权利要求 7 的制品,其中至少一个 R 选自:
  - A) 直链或支链  $C_1-C_{10}$  烷基;
  - B) 直链或支链取代的  $C_1-C_{10}$  烷基;和
  - C) 芳基。
9. 前述任何一项权利要求的制品,其中所述纤维包括 (ii) 所述有机基聚硅氧烷 (I) 的所述固化产物,和其中在所述固化产物 (ii) 中的至少一个 R 表示交联反应的产物。
10. 前述任何一项权利要求的制品,其中所述有机基聚硅氧烷组分在所述纤维内的存在量基于所述制品内所述纤维的总重量为至少 1% 重量。
11. 前述任何一项权利要求的制品,其中所述纤维进一步包括传导率提高添加剂组分。
12. 前述任何一项权利要求的制品,其中所述纤维的平均直径为约 0.01 微米-约 50 微米。
13. 前述任何一项权利要求的制品,其中所述制品进一步定义为非织造垫。
14. 权利要求 13 的制品,其中通过静电纺丝含所述有机基聚硅氧烷组分的组合物,形成所述非织造垫。
15. 一种形成含纤维的制品的方法,所述方法包括由组合物形成纤维的步骤,所述组合物包含通式为  $(R_3SiO_{1/2})_w(R_2SiO_{2/2})_x(RSiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (I) 的有机基聚硅氧烷,其中每一 R 选自无机基团、有机基团、及其组合, w 是 0-约 0.95, x 是 0-约 0.95, y 是 0-1, z 是 0-约 0.9, 和  $w+x+y+z = 1$ , 条件是该组合物不含有机聚合物、全-有机共聚物、和有机基硅氧烷-有机共聚物。
16. 权利要求 15 的方法,其中形成纤维的所述步骤包括静电纺丝组合物。
17. 权利要求 15 或 16 的方法,其中至少一个 R 表示可交联的官能团。
18. 权利要求 15-17 任何一项的方法,其中组合物进一步包括载体溶剂。

19. 权利要求 18 的方法, 其中有机基聚硅氧烷在组合物内的存在量基于组合物的总重量为约 5-95% 重量。

20. 权利要求 15-19 任何一项的方法, 其中组合物进一步包括传导率提高添加剂组分。

21. 权利要求 15-20 任何一项的方法, 其中  $y+z$  小于约 0.1, 和  $w$  与  $x$  各自独立地大于 0。

22. 权利要求 21 的方法, 其中有机基聚硅氧烷的数均分子量 (Mn) 为至少 50,000g/mol。

23. 权利要求 15-20 任何一项的方法, 其中  $y+z$  为约 0.1-1。

24. 权利要求 23 的方法, 其中组合物包含具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的共混物。

25. 权利要求 24 的方法, 其中至少一种具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷进一步满足通式, 进一步包括具有通式  $(R^1_3SiO_{1/2})_{w'}$   $(R^1_2SiO_{2/2})_{x'}$  (II) 的额外的有机基聚硅氧烷, 其中  $R^1$  选自无机基团、有机基团、及其组合,  $w'$  和  $x'$  独立地大于 0, 和  $w' + x' = 1$ 。

## 含纤维的制品及其形成方法

### 发明领域

[0001] 本发明一般地涉及含纤维的制品和含纤维的制品的形成方法。更具体地,本发明涉及含纤维的制品,其中纤维包括聚合物。

### [0002] 发明背景

[0003] 非织造纤维垫以及形成该非制造纤维垫的方法是本领域已知的。特别地,本申请主要关注的纤维垫包括聚合纳米纤维或微米纤维,即,平均直径在纳米级或微米级且由聚合物形成的纤维。这种非织造纤维垫是工业、学术、和政府项目活跃研究和开发的主题,这是因为这种制品尤其在过滤、医疗、纺织和催化应用中的广泛潜在应用所致。

[0004] 静电纺丝是形成非织造纤维垫所使用的一种方法。静电纺丝包括将溶液负载到注射器内,用注射器泵驱动该溶液到注射器尖端,在尖端形成液滴。施加电压到注射器上,以形成溶液的带电射流。通过静电排斥,连续伸长并搅起射流,直到它沉积在接地的收集器上,从而形成非织造纤维垫。

[0005] 由各种有机和无机聚合物材料,其中包括硅、二氧化硅、碳化硅、氮化硅、碳(例如,碳纳米管)、氧化铝、氮化铝、氧化硼、氮化硼、二氧化钛、氧化锌和其他金属氧化物和氮化物, **Nylon®6**及其衍生物、聚链烯烃、聚苯乙烯、聚砜和聚氨酯,形成已知的含聚合物纳米纤维或微米纤维的非织造纤维垫。除了由聚乙烯和合成亲水聚合物,例如聚环氧乙烷以外,还由亲水生物聚合物,例如蛋白质、多糖、胶原、纤维蛋白原、蚕丝和透明质酸,形成纤维。

[0006] 非织造纤维垫的润湿行为对于各种商业应用来说是重要的且取决于非织造纤维垫的表面能或化学以及纳米级表面粗糙度这二者。特别地,通常希望实现非织造纤维垫优良的疏水性,这将使得非织造纤维垫适合于防水和自清洁用途。尽管表明包括由一些共聚物形成的聚合物纤维的非织造纤维垫显示出优良的疏水性,但这种共聚物包括有机聚合物,所述有机聚合物对许多应用来说可能显示出不足的耐火性。正因为如此,通常希望对于许多应用,例如对于纺织品来说,增加这种非织造纤维垫的耐火性。

[0007] 鉴于前述,仍需要形成制品,所述制品包括基于期望尤其在迄今为止尚未实现的程度上实现的物理性能中优良的疏水性,同时增加制品耐火性的纤维。还需要开发形成这种制品的方法。

### [0008] 发明概述和优点

[0009] 本发明提供含纤维的制品和形成该制品的方法。该纤维包括选自下述中的有机基聚硅氧烷组分:

[0010] (i) 通式为  $(R_3SiO_{1/2})_w (R_2SiO_{2/2})_x (RSiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$  (I) 的有机基聚硅氧烷,其中每一 R 选自无机基团、有机基团、及其组合, w 是 0- 约 0.95, x 是 0- 约 0.95, y 是 0-1, z 是 0- 约 0.9, 和  $w+x+y+z = 1$ ,

[0011] (ii) 具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的固化产物,和

[0012] (i) 与 (ii) 的组合,

[0013] 条件是该纤维不含有有机聚合物,全-有机共聚物 (all-organic copolymer),和有

机基硅氧烷-有机共聚物。形成制品的方法包括由组合物形成纤维的步骤。形成纤维所使用的组合物包含有机基聚硅氧烷(I),条件是该组合物不含有有机聚合物,全-有机共聚物,和有机基硅氧烷-有机共聚物。

[0014] 制品包括含有有机基聚硅氧烷(I),(I)的固化产物,或其组合的纤维,该制品显示出迄今为止尚未实现的程度的优良的疏水性和最大化的耐火性,从而使得该制品在应用中对于防水纺织品来说是尤其理想的。

[0015] 附图简述

[0016] 将容易地理解本发明的其他优点,因为当与附图组合考虑时,通过参考下述详细说明,将更好地理解它们,其中:

[0017] 图1是静电纺丝工艺的示意图;

[0018] 图2是放大1000倍的含纤维的制品的扫描电镜图像,其中由含1)9:1的三氯甲烷/二甲基甲酰胺的混合物(基于重量)和2)具有通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的单元的有机基聚硅氧烷的组合物形成纤维,其中R选自苯基、甲基、及其组合,和该组合物具有37重量%的固含量;

[0019] 图3是放大1000倍的含纤维的制品的扫描电镜图像,其中由含1)9:1的三氯甲烷/二甲基甲酰胺的混合物(基于重量)和2)具有通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的单元的有机基聚硅氧烷的组合物形成纤维,其中R选自苯基、甲基、及其组合,和该组合物具有45重量%的固含量;

[0020] 图4是放大1000倍的含纤维的制品的扫描电镜图像,其中由含1)9:1的三氯甲烷/二甲基甲酰胺的混合物(基于重量)和2)具有通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的单元的有机基聚硅氧烷的组合物形成纤维,其中R选自苯基、甲基、及其组合,和该组合物具有52重量%的固含量;

[0021] 图5是放大1000倍的含纤维的制品的扫描电镜图像,其中由含1)9:1的三氯甲烷/二甲基甲酰胺的混合物(基于重量)和2)具有通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的单元的有机基聚硅氧烷的组合物形成纤维,其中R选自苯基、甲基、及其组合,和该组合物具有64重量%的固含量;

[0022] 图6是显示组合物的粘度和重量%固含量之间关系的图表,其中所述组合物包含1)9:1的三氯甲烷/二甲基甲酰胺的混合物(基于重量)和2)具有通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的单元的有机基聚硅氧烷,其中R选自苯基、甲基、及其组合;

[0023] 图7是放大2000倍的含纤维的制品的扫描电镜图像,其中由含1)9:1的三氯甲烷/二甲基甲酰胺的混合物(基于重量)和2)具有通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的单元的有机基聚硅氧烷的组合物形成纤维,其中R选自苯基、丙基、及其组合,和该组合物具有70重量%的固含量;

[0024] 图8是放大20,000倍的由下述组合物形成的纤维的截面的扫描电镜图像,其中所述组合物包含1)9:1的三氯甲烷/二甲基甲酰胺的混合物(基于重量)和2)具有通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的单元的有机基聚硅氧烷,其中R选自苯基、丙基、及其组合;和该组合物具有70重量%的固含量;

[0025] 图9是放大1000倍的含纤维的制品的扫描电镜图像,其中由含1)9:1的三氯甲烷/二甲基甲酰胺的混合物(基于重量)和2)具有通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的单元的有机基聚硅

氧烷的组合物形成纤维,其中 R 选自苯基、丙基、及其组合,和该组合物具有 60 重量%的固含量;

[0026] 图 10 是放大 1000 倍的含纤维的制品的扫描电镜图像,其中由含 1)9 : 1 的三氯甲烷 / 二甲基甲酰胺的混合物 (基于重量) 和 2) 以重量计,有机基聚硅氧烷 (它是三甲基封端的 MQ 树脂) 和额外的有机基聚硅氧烷 (它是直链的有机基聚硅氧烷) 的 4 : 1 的共混物的组合物形成纤维,和该组合物具有 50 重量%的固含量。

[0027] 发明详述

[0028] 本发明提供含纤维 14 的制品 10 和形成制品 10 的方法。制品 10 可包括仅仅纤维 14 或者可包括纤维 14 与其他元件。例如,可以织造或非织造纤维 14,以便制品 10 本身可以是织造或非织造垫。在一个实施方案中,如图 2-5、7、9 和 10 所示,纤维 14 和制品 10 是非织造的,和制品 10 进一步定义为非织造垫。在另一实施方案 (未示出) 中,纤维 14 和制品 10 是非织造的,和制品 10 进一步定义为网状物。或者,制品 10 可以是膜 (未示出)。纤维 14 也可以是均匀或不均匀的,且可具有任何表面粗糙度。在一个实施方案中,制品 10 是在基底 (未示出) 上的涂层。或者,制品 10 可包括置于基底 (未示出) 上的纤维垫。还认为制品 10 可以是织物、可透气的织物、过滤器、或其组合。此外,可在各种工业上,例如在催化、过滤器、太阳能电池、电子组件中和在抗微生物应用中使用制品 10。制品 10 另一潜在的应用可以是用作油 - 水分离的超级疏水的多孔膜或者在生物医疗器件例如血管替代品中使用和在伤口绷带中使用以提供不粘附的可透气性。

[0029] 纤维 14 包括有机基聚硅氧烷组分。该有机基聚硅氧烷组分选自:

[0030] (i) 通式为  $(R_3SiO_{1/2})_w(R_2SiO_{2/2})_x(RSiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$  的有机基聚硅氧烷,其中 R 选自无机基团、有机基团、及其组合, w 是 0- 约 0.95, x 是 0- 约 0.95, y 是 0-1, z 是 0- 约 0.9, 和  $w+x+y+z = 1$ ,

[0031] (ii) (i) 的固化产物,和

[0032] (i) 与 (ii) 的组合。

[0033] 在式 (I) 中,下标 w、x、y 和 z 是摩尔分数。下标 w 的数值或者为 0- 约 0.8, 或者 0- 约 0.2; 下标 x 的数值或者为 0- 约 0.8, 或者 0- 约 0.5; 下标 y 的数值或者为约 0.3-1, 或者约 0.5-1; 下标 z 的数值或者为 0- 约 0.5, 或者 0- 约 0.1。正如本领域已知的, M 单元用通式  $R_3SiO_{1/2}$  表示, D 单元用通式  $R_2SiO_{2/2}$  表示, T 单元用通式  $RSiO_{3/2}$  表示, 和 Q 单元用通式  $SiO_{4/2}$  表示。正因为如此,要理解,上述通式 (I) 表示可含有 M、D、T 和 / 或 Q 单元和这些单元的任何组合的有机基聚硅氧烷。

[0034] 在一个实施方案中,在上式 (I) 中,  $y+z$  为约 0.1-1。在这一实施方案中,因此显然存在 Q 和 / 或 T 单元,从而表明有机基聚硅氧烷是树脂组分 (即与纯直链有机基聚硅氧烷相反的支链有机基聚硅氧烷,其主要包括 D 单元和用 M 单元封端主链)。特别地, Q 和 / 或 T 单元的存在量在大多数情况下足以提供具有充足物理性能的单由这一实施方案的有机基聚硅氧烷形成的纤维 14,使得纤维 14 随着时间流逝维持其结构。尽管可单独由这一实施方案的有机基聚硅氧烷形成纤维 14,但要理解可由额外的组分,其中包括以下详细地描述的额外的有机基聚硅氧烷,形成纤维 14。在一个具体的实施方案中,有机基聚硅氧烷包括仅仅 T 单元,在此情况下,在上式 (I) 中,  $y = 1$ 。在另一具体的实施方案中,有机基聚硅氧烷包括仅仅 M 和 Q 单元,在此情况下, w 和 z 均大于 0。当然,要理解,有机基聚硅氧烷可包括

M、D、T 和 Q 单元的任何组合。

[0035] 在另一实施方案中,  $y+z$  小于约 0.1, 以及  $w$  和  $x$  各自独立地大于 0。在这一实施方案中, 因此显然有机基聚硅氧烷不具有 T 和 / 或 Q 单元 (在此情况下, 有机基聚硅氧烷是直链 MD 聚合物), 或者具有非常低含量的这些单元。在这一实施方案中, 有机基聚硅氧烷的数均分子量 ( $M_n$ ) 为至少约 50,000g/mol, 更典型地至少 100,000g/mol, 最典型地至少 300,000g/mol, 以提供具有充足物理性能的这一实施方案的有机基聚硅氧烷, 以便单独由这一实施方案的有机基聚硅氧烷形成的纤维 14 随着时间流逝可充足地维持其结构。在这一实施方案中, 就  $w$  和  $x$  的数值来说,  $w$  小于或等于 0.003, 更典型地小于或等于 0.002, 最典型地小于或等于 0.001, 和  $x$  典型地至少 0.997, 更典型地至少 0.998, 最典型地至少 0.999。再者, 尽管可单独由这一实施方案的有机基聚硅氧烷形成纤维 14, 但要理解, 可由额外的组分, 其中包括以下详细地描述的额外的有机基聚硅氧烷, 形成纤维 14。

[0036] 在上述通式 (I) 中, R 可选自含氧基团、不含氧的有机基团、及其组合。例如, R 可包括直链或支链  $C_1-C_{10}$  烃基中的取代基。或者, R 可包括选自直链或支链取代的  $C_1-C_{10}$  烃基中的取代基。用 R 表示的取代的基团可含有一个或多个相同或不同的取代基, 条件是该取代基不妨碍形成纤维。取代基的实例包括但不限于  $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCH_2CH_2OR^3$ 、 $-CO_2R^3$ 、 $-OC(=O)R^2$ 、 $-C(=O)NR^3$ , 其中  $R^2$  是  $C_1-C_8$  烃基, 和  $R^3$  是  $R^2$  或  $-H$ 。或者, R 可包括选自芳基中的取代基。当然, 要理解, R 可包括适合于 R 列出的上述取代基的任何组合。例如, R 可包括但不限于含 1-5 个碳原子 ( $C_1-C_5$ ) 链的直链和支链烃基 (例如, 甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、戊基、异丁基、仲丁基等等), 含碳和氟原子的直链和支链的  $C_1-C_5$  烃基, 芳基, 其中包括苯基、萘基和稠合环体系,  $C_1-C_5$  醚,  $C_1-C_5$  有机基卤素,  $C_1-C_5$  有机基胺,  $C_1-C_5$  有机基醇,  $C_1-C_5$  有机基酮,  $C_1-C_5$  有机基醛,  $C_1-C_5$  有机基羧酸, 和  $C_1-C_5$  有机基酯。更典型地, R 可包括但不限于含 1-3 个碳原子 ( $C_1-C_3$ ) 链的直链和支链烃基 (例如, 甲基、乙基、丙基和异丙基), 含碳和氟原子的直链和支链的  $C_1-C_3$  烃基, 苯基,  $C_1-C_3$  有机基卤素,  $C_1-C_3$  有机基胺,  $C_1-C_3$  有机基醇,  $C_1-C_3$  有机基酮,  $C_1-C_3$  有机基醛, 和  $C_1-C_3$  有机基酯。在一个具体的实施方案中, R 独立地选自芳基和  $C_1-C_3$  烃基, 条件是芳基和  $C_1-C_5$  烃基二者均存在于有机基聚硅氧烷组分内。另外, 在具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷内的至少一个 R 可以是可交联的官能团, 所述可交联的官能团能在催化剂存在或者不存在下反应, 形成具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的固化产物。这种可交联的官能团的实例包括但不限于与硅键合的氢, 链烯基, 炔基,  $-OH$ , 可水解基团, 链烯基醚, 丙烯酰氧基烷基, 取代的丙烯酰氧基烷基, 和环氧基取代的有机基团。尽管可交联基团能形成固化产物, 但要理解, 该可交联官能团可保留在纤维 14 内不反应且可用于在随后的时间处进一步反应。或者, 当纤维 14 包括具有上式 (I) 的有机基聚硅氧烷的固化产物时, 在固化产物内的至少一个 R 可表示交联反应的产物, 在此情况下, R 除了表示另一有机基聚硅氧烷链以外还可表示交联基团。

[0037] 适合于本发明目的的用式 (I) 表示的有机基聚硅氧烷的一个实例具有用通式  $RSiO_{3/2}$  表示的单元, 其中 R 选自苯基、甲基、及其组合。适合于本发明目的的用式 (I) 表示的有机基聚硅氧烷的另一实例具有用通式  $RSiO_{3/2}$  表示的单元, 其中 R 选自苯基、丙基、及其组合。适合于本发明目的的用式 (I) 表示的有机基聚硅氧烷的另一实例是三甲基封端的 MQ 树脂。具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的具体实例包括但不限于具有下式的那些:

[0038]  $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ ,  $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ ,

[0039]  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}$ ,

[0040]  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$  和

[0041]  $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ , 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基, 和在括号外的数值下标表示摩尔分数。此外, 在前式中, 没有规定单元的顺序。适合于本发明目的的用式 (I) 表示的有机基聚硅氧烷的固化产物的实例是三甲基封端的 MQ 树脂和 Si-H 官能的直链有机基聚硅氧烷的固化产物。制备此处所述的有机基聚硅氧烷组分的方法是本领域已知的。

[0042] 除了有机基聚硅氧烷组分的前述参数以外, 有机基聚硅氧烷组分在形成纤维 14 时温度的 60°C 以内的温度下典型地为固态或半固态。更典型地, 有机基聚硅氧烷组分在环境温度的 60°C 以内是固态或半固态。最典型地, 有机基聚硅氧烷组分在形成纤维 14 时的温度左右处为固态或半固态。此外, 有机基聚硅氧烷组分的玻璃化转变温度  $T_g$  典型地为至少 25°C, 更典型地为约 30°C - 约 50°C, 最典型地为约 50°C - 约 300°C。为了实现有机基聚硅氧烷组分所需的物理状态, 该有机基聚硅氧烷组分的数均分子量 ( $M_n$ ) 典型地为至少约 300g/mol, 更典型地约 1000- 约 2,000,000g/mol, 最典型地约 2000g/mol- 约 2,000,000g/mol。当然, 要理解, 在其中  $y+z$  小于约 0.1 的实施方案中, 有机基聚硅氧烷组分可要求以上所述的较高的  $M_n$  值, 以实现所需的物理状态。

[0043] 纤维 14 可包括具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的共混物。在一个实施方案中, 有机基聚硅氧烷的共混物包括以上所述的具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷。在另一实施方案中, 该共混物可包括进一步满足通式  $(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_w'(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_{x'}$  (II) 的有机基聚硅氧烷, 其中  $\text{R}^1$  选自无机基团、有机基团、及其组合,  $w'$  和  $x'$  独立地大于 0, 和  $w' + x' = 1$ 。事实上, 具有式 (II) 的这一实施方案的有机基聚硅氧烷是直链有机基聚硅氧烷, 它可以与以上所述的直链 MD 聚合物相同。然而, 在式 (II) 中,  $w'$  典型地为约 0.003- 约 0.5, 更典型地约 0.003- 约 0.05, 和  $x'$  典型地为约 0.5- 约 0.999, 更典型地约 0.95- 约 0.999, 在此情况下, 该直链有机基聚硅氧烷被视为“额外的”有机基聚硅氧烷且不同于以上所述的直链 MD 聚合物 (它可在没有任何其他有机基聚硅氧烷的情况下, 单独包括在纤维 14 内)。或者, 用式 (II) 表示的额外的直链有机基聚硅氧烷可表征为分子量约 350g/mol- 约 50,000g/mol, 更典型地约 5000g/mol- 约 50,000g/mol。  $\text{R}^1$  可与具有上式 (I) 的有机基聚硅氧烷内的 R 相同或不同。要理解, 甚至当用上式 (I) 表示的有机基聚硅氧烷是直链 MD 聚合物时, 仍然可存在具有式 (II) 的额外的有机基聚硅氧烷, 且通过分子量  $M_n$  或者  $w'$  与  $x'$  的数值可区分有机基聚硅氧烷。

[0044] 在一个实施方案中, 纤维 14 包括具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷 (它是一种树脂组分) 和具有式 (II) 的直链有机基聚硅氧烷。一个具体实例是以重量计 4 : 1 的三甲基封端的 MQ 树脂和直链有机基聚硅氧烷的共混物, 其中 MQ 树脂和直链有机基聚硅氧烷保持未交联。具有式 (I) 的树脂组分和具有式 (II) 的直链有机基聚硅氧烷的共混物尤其导致具有优良机械性能 (其中包括高的屈服应力和撕裂) 但与此同时具有显著较低的弹性模量的制品 10, 从而导致具有最小脆度和最大弹性的制品 10 (尤其含纤维 14 的非织造垫)。当然, 要理解, 纤维 14 也可包括含仅仅 M 和 D 单元, 仅仅 M 和 T 单元, 仅仅 M、D 和 T 单元, 仅仅 M 和 Q 单元, 仅仅 M、D 和 Q 单元, 或者仅仅 M、D、T 和 Q 单元的单独的有机基聚硅氧烷的任何组合。

[0045] 所有有机基聚硅氧烷（其中包括有机基聚硅氧烷组分和任何额外的有机基聚硅氧烷）在纤维 14 内的存在量基于制品 10 内纤维 14 的总重量，典型地为至少 95% 重量，更典型地约 97- 约 100%。在一个实施方案中，纤维 14 基本上由有机基聚硅氧烷组成。典型地，基于制品 10 内纤维 14 的总重量，有机基聚硅氧烷组分（即具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷和 / 或其固化产物）在纤维 14 内的存在量为至少 1% 重量。

[0046] 本发明的条件是，纤维 14 不含有有机聚合物、全-有机共聚物、和有机基硅氧烷-有机共聚物。此处所使用的“有机聚合物”是主链仅仅由碳-碳键组成的聚合物。作为此处所使用的术语，聚合物的“主链”是指作为聚合的结果产生的链以及包括在该链内的原子。正因为如此，有机均聚物以及全-有机共聚物特别地从本发明的纤维 14 中排除。另外，有机基硅氧烷-有机共聚物，即在聚合物主链内具有碳原子和硅氧烷键二者的那些从本发明的纤维 14 中排除。然而，要理解，纤维 14 可包括在其内包含的聚合物之间（例如当 R 表示交联反应的产物并掺入至少一个额外的有机基聚硅氧烷链时，在有机基聚硅氧烷聚合物链之间）的交联点内的碳-碳键，只要该碳-碳键不存在于纤维 14 内包含的聚合物主链中即可。在聚合物之间的交联点内存在碳-碳键是可接受的，因为在交联点内存在这些键对纤维 14 的耐火性具有可以忽略不计的影响，这是因为其在纤维 14 内的有机物含量低，和更具体地 C-H 含量低。

[0047] 除了有机基聚硅氧烷组分和额外的有机基聚硅氧烷以外，纤维 14 可进一步包括除了以上列出的有机基聚硅氧烷组分和额外的有机基聚硅氧烷以外的添加剂组分和 / 或聚合物组分，条件是纤维 14 不含有有机聚合物、全-有机共聚物、和有机基硅氧烷-有机共聚物。当在纤维 14 内存在时，添加剂组分的存在量基于制品 10 内纤维 14 的总重量，可以是约 0.001- 约 5.0% 重量。

[0048] 尽管对可在纤维 14 内包括的具体的添加剂组分没有限制，但条件是满足上述条件，以便不存在有机聚合物，全-有机共聚物，和有机基硅氧烷-有机共聚物。可包括在纤维 14 内的添加剂组分的一个实例是传导率提高添加剂组分。传导率提高添加剂组分可有助于优良的纤维形成，和可进一步能最小化纤维 14 的直径，特别是当通过静电纺丝步骤形成纤维 14（正如以下额外详细地描述的一样）时。典型地，传导率提高添加剂组分包括离子化合物。这些传导率提高添加剂通常选自胺类，有机盐和无机盐，及其混合物。典型的传导率提高添加剂包括胺类，季铵盐，季磷盐，叔铈盐；和无机盐与有机穴状配体的混合物。更典型的传导率提高添加剂包括季铵基有机盐，其中包括但不限于四丁基氯化铵，四丁基溴化铵，四丁基碘化铵，苯基三甲基氯化铵，苯基三乙基氯化铵，苯基三甲基溴化铵，苯基三甲基碘化铵，十二烷基三甲基氯化铵，十二烷基三甲基溴化铵，十二烷基三甲基碘化铵，十四烷基三甲基氯化铵，十四烷基三甲基溴化铵，十四烷基三甲基碘化铵，十六烷基三甲基氯化铵，十六烷基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基碘化铵。当在纤维 14 内存在时，该添加剂组分的存在量基于制品 10 内的纤维 14 的总重量，可以是约 0.0001- 约 25%，典型地约 0.001- 约 10%，更典型地约 0.01- 约 1%。

[0049] 纤维 14 可以具有任何尺寸和形状。图 2-5 和 7-10 示出了本发明纤维 14 的扫描电镜图像。典型地，纤维 14 的平均直径为约 0.01 微米 ( $\mu\text{m}$ )- 约 100  $\mu\text{m}$ ，更典型地约 0.1  $\mu\text{m}$ - 约 10  $\mu\text{m}$ ，和最典型地约 0.2  $\mu\text{m}$ - 约 5  $\mu\text{m}$ 。这种纤维 14 常常称为“细纤维”，它包括具有微米级直径的纤维 14（即直径至少 1 微米的纤维）和具有纳米级直径的纤维 14（即

直径小于 1 微米的纤维)。纤维 14 可具有通常的带状、椭圆形或圆形截面轮廓。例如,图 8 示出了具有通常圆形截面轮廓的纤维 14。在图 2-4 中,可在图 3 中的 16 处观察到纤维 14 的某种“珠球”现象,这对于大多数应用来说是可接受的。珠球 16 的存在,纤维 14 的截面形状(从圆形变化到带状)和纤维直径是形成纤维 14 的方法中的条件的函数,正如下面进一步详细地描述的。典型地,纤维 14 基本上不含珠球 16,珠球 16 可导致由其形成的制品 10 的最大化的疏水性,如以下详细地描述的。

[0050] 也可在其中它们重叠的位置将纤维 14 融合在一起,如图 4、7 和 9 中的 18 所示,或者可物理地分离,以便纤维 14 仅仅在制品 10 内彼此交叠。认为,纤维 14 当连接时可形成孔度为 0.01-1000 微米的非织造垫。在各种实施方案中,孔度可以是约 0.1-约 1000 微米,典型地约 1.0-约 500 微米,更典型地约 2.0-约 100 微米,最典型地约 2.0-约 50 微米。要理解,孔度可以均匀或者不均匀。也就是说,非织造垫可包括在每一区域内或者区域之间具有不同孔度的不同区域。

[0051] 含纤维 14 的制品 10 可具有一层或多层纤维 14 的厚度。正因为如此,制品 10 的厚度可以是至少 0.01 微米。更典型地,制品 10 的厚度为约 1 微米-约 100 微米,更典型地约 25 微米-约 100 微米。

[0052] 含纤维 14 的制品 10 典型地显示出优良的疏水性和优良的耐火性,以及优良的流变学性能。例如,制品 10,尤其含纤维 14 的非织造垫,可显示出至少约 130 度的水接触角,典型地约 130-约 175 度,和更典型地约 140-约 160 度。显示出水接触角至少约 150 度的含纤维 14 的制品 10 常常称为“超级疏水”。超级疏水的材料可用作液体流挂减少或者“自清洁”制品 10。在各种实施方案中,制品 10 显示出 140-180 度和 145-160 度的水接触角。在非织造垫内确定的窄直径的纤维 14 产生纳米级或微米级表面粗糙度的效果,这与低表面能的纤维组分材料显著增加表面疏水性一致。含低的有机基团与硅原子之比的聚有机基聚硅氧烷被认为是能量范围为 19-25 (ergs/cm<sup>2</sup>) 的低表面能材料。在本发明的上下文中,制品 10 具有最小化的表面能,这是因为在纤维 14 内不存在有机聚合物,全-有机共聚物,和有机基硅氧烷-有机共聚物。本发明的制品 10 也可显示出低于 15 度的水接触角滞后。在各种实施方案中,制品 10 可显示出 0-15, 5-10, 8-13, 和 6-12 的水接触角滞后。制品 10 也可显示出各向同性或非各向同性的水接触角和 / 或水接触角滞后。

[0053] 使用 UL-94V-0 垂直燃烧试验,在铝箔基底上沉积的非织造垫样片上,测试纤维 14,尤其含纤维 14 的非织造垫的耐火性。在这一试验中,将非织造垫的长条保持在火焰上方约 10 秒。然后移开火焰 10 秒并再施加另外 10 秒。在这一工艺过程中,针对使火焰蔓延的热滴落物,残焰和阴燃的存在,以及沿着样品的高度的燃烧距离,观察样品。对于本发明含纤维 14 的非织造垫来说,在燃烧的那些纤维的下方典型地观察到完整的纤维 14。非织造垫不完全燃烧是自灭的证据,这是阻燃材料的典型行为且被视为优良的耐火性。在许多情况下,非织造垫甚至可实现 UL 94V-0 等级。优良的耐火性可归因于纤维 14 内低的有机基团与硅原子之比。低的有机基团与硅原子之比可归因于在纤维 14 内不存在有机聚合物,全-有机共聚物,和有机基硅氧烷-有机共聚物。

[0054] 可通过本领域已知的任何方法,形成含纤维 14 的制品 10。在任何情况下,该方法包括由组合物形成纤维 14 的步骤。该组合物可包括含以上列出的具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的组分,以及任选的额外的有机基聚硅氧烷,其中包括具有式 (II) 的额外的有机基

聚硅氧烷,以及其他任选的添加剂。当有机基聚硅氧烷组分包括具有式(I)的有机基聚硅氧烷的固化产物时,在组合物中形成纤维14所使用的具有式(I)的有机基聚硅氧烷可具有可交联的官能团。可交联的官能团可通过已知的交联机理起作用,以便在有机基聚硅氧烷组分内交联单独的聚合物,或者在有机基聚硅氧烷组分内交联单独的聚合物与组合物内存在的其他聚合物,例如具有式(II)的额外的有机基聚硅氧烷。例如,可通过添加氨基官能的硅烷到形成纤维14所使用的组合物内,实现交联。或者,取决于反应机理,在式(I)中至少一个R可包括例如乙烯基官能团或者可以是氢原子,且分别通过乙烯基官能团或氢原子的反应实现交联。或者,或除了在具有式(I)的有机基聚硅氧烷内的可交联的官能团以外,额外的有机基聚硅氧烷可具有能与具有式(I)的有机基聚硅氧烷交联的可交联官能团。要理解,当有机基聚硅氧烷组分包括具有式(I)的有机基聚硅氧烷的固化产物时,可在形成纤维14之中或之后,形成具有式(I)的有机基聚硅氧烷的固化产物。

[0055] 在一个实施方案中,形成纤维14所使用的组合物可仅仅包括具有式(I)的有机基聚硅氧烷(或具有式(I)的有机基聚硅氧烷的组合)以及任何额外的有机基聚硅氧烷和/或添加剂或其他聚合物组分(当然,条件是该组合物不含有机聚合物、全-有机共聚物、和有机基硅氧烷-有机共聚物)。在这一实施方案中,可熔融组合物,使该组合物变为能形成纤维14的液态,在此情况下,在纤维14内的组合物硬化变回为固态,以维持纤维14的结构。

[0056] 在另一实施方案中,形成纤维14所使用的组合物可进一步包括载体溶剂,且形成组合物固体部分的具有式(I)的有机基聚硅氧烷和/或额外的有机基聚硅氧烷和任选的添加剂和/或其他聚合物组分在形成纤维14之后保持在纤维14内。在这一实施方案中,组合物可表征为有机基聚硅氧烷和/或额外的有机基聚硅氧烷以及任何任选的添加剂和/或其他聚合物组分在载体溶剂内的分散体。载体溶剂的功能仅仅是携带固体部分。在形成纤维14的过程中,载体溶剂从形成纤维14所使用的组合物中蒸发掉,从而留下组合物的固体部分。对于本发明的目的来说,合适的载体溶剂包括允许形成具有固体部分的均匀分散体或溶液混合物的任何溶剂。典型地,载体溶剂能分散或增溶固体部分,且还具有在约25°C的温度下范围为约1-约760torr的自然蒸汽压。典型的载体溶剂的介电常数(在形成纤维14时的温度下)是约2-约100。合适的载体溶剂的具体实例包括乙醇、异丙醇、甲苯、氯仿、四氢呋喃、甲醇和二甲基甲酰胺。另外,水是合适的载体溶剂。在表1中示出了适合于本发明目的的常见的载体溶剂及其物理性能。可使用载体溶剂的共混物,得到固体部分的溶解度、蒸汽压和介电常数的最有利的组合。

[0057] 表1

[0058]

载体溶剂	分子式	介电常数	25°C下的蒸汽压 (torr)
甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	2.5	22(20°C)
氯仿	CHCl <sub>3</sub>	4.8	~ 250

四氢呋喃 (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	7.5	~ 200
甲醇	CH <sub>3</sub> OH	32.6	94 (20°C )
二甲基甲酰胺 (DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	36.7	~ 10
水	H <sub>2</sub> O	80.2	24

[0059] 可能影响制品 10 内纤维 14 的结构和纤维 14 彼此的相互作用的一个工艺变量是在形成纤维 14 所使用的组合物内的固体浓度。典型地,形成纤维 14 所使用的组合物的固含量基于组合物的总重量为约 1-100%重量,更典型地约 30-95%,最典型地约 50-70%重量。由于形成纤维 14 所使用的组合物的固含量主要归因于具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷,因此,具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷在组合物内的存在量基于组合物的总重量典型地为约 1-100%,更典型地约 30-95%,最典型地约 50-70%重量。例如,在一个具体的实施方案中,形成纤维 14 所使用的组合物包含仅仅具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷,不包括添加剂或载体溶剂。在这一实施方案中,具有式 (I) 的有机基聚硅氧烷的浓度有效地为 100%。

[0060] 形成纤维 14 所使用的组合物的粘度是可能影响制品 10 内纤维 14 的结构和纤维 14 彼此的相互作用的另一变量。特别地,形成纤维 14 所使用的组合物的粘度可对纤维 14 内的珠球具有影响,其中较少的珠球对相应于提高的疏水性。典型地,使用配有热池和在 25°C 的恒温与 5rpm 的旋转速度下操作的 SC4-31 锭子的 Brookfield 旋转圆盘粘度计,组合物的粘度为至少 20 厘沓,更典型地约 30- 约 100 厘沓,最典型地约 40- 约 75 厘沓。

[0061] 尽管要理解,本发明不限于制备制品 10 的任何特定方法,但形成纤维 14 的步骤可包括静电纺丝组合物形成纤维 14 的步骤。可通过本领域已知的任何方法,进行静电纺丝的步骤。图 1 中在 20 处示出了典型的静电纺丝装置。正如本领域已知的,静电纺丝步骤包括使用电荷形成纤维 14。典型地,将形成纤维 14 所使用的组合物负载到注射器 22 内,采用注射器泵,驱动组合物到注射器 22 的尖端 24,和在注射器 22 的尖端 24 处形成液滴。注射器 22 的尖端 24 从顶板 40 处延伸。该泵使得能控制形成纤维 14 所使用的组合物流动到注射器 22 的尖端 24 的流量。形成纤维 14 所使用的组合物通过注射器 22 的尖端 24 的流量可能对纤维 14 的形成具有影响。组合物通过注射器 22 的尖端 24 的流量可以是约 0.005ml/min- 约 0.5ml/min,典型地约 0.005ml/min- 约 0.1ml/min,更典型地约 0.01ml/min- 约 0.1ml/min,最典型地约 0.02ml/min- 约 0.1ml/min。在一个具体的实施方案中,组合物通过注射器 22 的尖端 24 的流量可以是约 0.05ml/min。

[0062] 然后将液滴暴露于高压电场下。在不存在高压电场的情况下,液滴以准球形形状离开注射器 22 的尖端 24,这是液滴的表面张力的结果。施加电场导致球形形状变形为锥形。液滴形状的这一变形的通常被接受的解释是在液滴内的表面张力被电场力中和。组合物的窄直径的射流 28 从锥形尖端发射。在一些工艺条件下,组合物的射流 28 经历“搅起泡沫 (whipping)”的不稳定性现象,如图 1 的 30 处所示。这一搅起泡沫的不稳定性导致射流 28 反复分叉,从而得到纤维 14 的网络。最终在收集器板 36 上收集纤维 14。当组合物包含载体溶剂时,该载体溶剂在静电纺丝工艺过程中快速地蒸发,从而留下组合物的固体部分以形成纤维。

[0063] 典型地由固体传导材料,例如但不限于铝、钢、镍合金、硅水 (silicon waters)、Nylon® 织物和纤维素 (例如纸张),形成收集器板 36。收集器板 36 充当在纤维 14 的静电纺丝过程中,电子流经纤维 14 的接地源。随着时间流逝,在收集器板 36 上收集的纤维 14 的数量增加,并在收集器板 36 上形成非织造纤维垫。或者,可在导电且是有机基聚硅氧烷组分的非溶剂的液体表面上收集纤维 14,而不是使用固体收集器板 36,从而实现自立式非织造垫。收集纤维 14 可使用的液体的一个实例是水。

[0064] 在各种实施方案中,静电纺丝步骤包括从具有约 10- 约 100kV 发电能力的 DC 发生器 26 来供电。特别地,注射器 22 与发生器 26 电连接。将液滴暴露于高压电场下的步骤典型地包括施加电压和电流到注射器 22 上。所施加的电压可以是约 5KV- 约 100KV,典型地约 10KV- 约 40KV,更典型地约 15KV- 约 35KV,最典型地约 20KV- 约 30KV。在一个具体实例中,所施加的电压可以是约 30KV。所施加的电流可以是约 0.01nA- 约 100,000nA,典型地约 10nA- 约 1000nA,更典型地约 50nA- 约 500nA,最典型地约 75nA- 约 100nA。在一个具体的实施方案中,电流是约 85nA。

[0065] 收集器板 36 可充当第一电极且可与充当第二电极的顶板 40 组合使用,如图 1 所示。顶板 40 和收集器板 36 典型地相对于彼此隔开约 0.001cm- 约 100cm,典型地约 20cm- 约 75cm,更典型地约 30cm- 约 60cm,最典型地约 40cm- 约 50cm 的距离。在一个实施方案中,顶板 40 和收集器板 36 隔开约 50cm 的距离。

[0066] 该方法也可包括使含纤维 14 的制品 10 退火的步骤。可通过本领域已知的任何方法,实现这一步骤。在一个实施方案中,可使用退火步骤,提高制品 10 内纤维 14 的疏水性和耐火性。退火步骤可包括加热含纤维 14 的制品 10。典型地,为了实施退火步骤,加热含纤维 14 的制品 10 到比环境温度高约 20°C 的温度。更典型地,加热含纤维 14 的制品 10 到约 40°C - 约 400°C 的温度,最典型地约 40°C - 约 200°C。加热含纤维 14 的制品 10 可导致在制品 10 内纤维接点增加的熔合,在纤维 14 内产生化学或物理结合 (通常称为“交联”),一种或多种纤维组分挥发,和 / 或纤维 14 的表面形貌的变化。

[0067] 可通过形成非织造垫,和通过在电子显微镜下,在放大至少 1000X 下,鉴定单独的纤维 14,从而实现纤维 14 的成功形成。图 2-5 和 7-10 中示出了在电子显微镜下典型的非织造垫。

[0068] 下述实施例拟阐述,而不是限制本发明。

## 实施例

[0069] 由含各种有机基聚硅氧烷组分,其中包括有机硅树脂 (即支化硅氧烷),的组合物,形成纤维垫。还由含有机硅树脂 (即有机基聚硅氧烷组分) 和直链硅氧烷 (即额外的有机基聚硅氧烷) 的共混物的组合物,形成纤维垫。

[0070] 实施例 1 :由含 MQ 树脂的有机基聚硅氧烷组分形成的纤维

[0071] 在这一实施例中所使用的有机基聚硅氧烷组分用通式  $[R_3SiO_{1/2}] [SiO_{4/2}]$  表示,其中 R 是甲基。该有机基聚硅氧烷组分具有 200°C 的 Tg 和  $4000 < Mn < 6000$ 。将有机基聚硅氧烷组分溶解在含氯仿和 DMF 的混合物的载体溶剂中,从而形成用于形成纤维的无色、均匀的组合物。在氯仿 : DMF = 9 : 1 的重量比下,制备载体溶剂。组合物的固含量为 50% 重量。在 0.07mL/min 的速度下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 25cm 的电极

间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 20kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成非织造垫。该垫子为无色(白色)。扫描电镜(SEM)分析表明直径约 10 微米的均匀的带状纤维。测量置于垫子上的水滴的接触角为 156 度。

[0072] 实施例 2:由含 T 树脂的有机基聚硅氧烷组分形成的纤维

[0073] 在这一实施例中所使用的有机基聚硅氧烷组分用通式  $RSiO_{3/2}$  表示,其中 R = 甲基或苯基,且  $T_g$  为  $52^\circ\text{C}$  和  $2500 < M_w < 3500$ 。将有机基聚硅氧烷组分溶解在含氯仿和 DMF 的混合物的载体溶剂中,从而形成用于形成纤维的无色、均匀的组合物。在氯仿:DMF = 9:1 的重量比下,制备载体溶剂。组合物的固含量为 64%重量。在 0.1mL/min 的速度下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 25cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 20kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成非织造垫。该垫子为无色(白色)。SEM 分析垫子表明直径约 10 微米的均匀的带状纤维。测量置于垫子上的水滴的接触角为 157 度。

[0074] 实施例 3:纤维直径的控制减少

[0075] 这一实施例使用与实施例 2 所述相同的有机基聚硅氧烷组分。将有机基聚硅氧烷组分溶解在含氯仿和 DMF 的混合物的载体溶剂中,从而形成用于形成纤维的无色、均匀的组合物。在氯仿:DMF = 4:1 的重量比下,制备载体溶剂。在载体溶剂内还包括四丁基氯化铵,它是一种传导率提高添加剂组分且基于载体溶剂的重量,其存在量为 1%重量,以改进形成纤维所使用的组合物的传导率并收集具有较小直径的纤维。组合物的固含量为 60%重量。在 0.005mL/min 的速度下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 50cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 30kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成非织造垫。该垫子为无色(白色)。SEM 分析垫子表明直径分布为 0.5 微米至 1 微米的细纤维。

[0076] 实施例 4:由含 MQ 树脂和直链有机基聚硅氧烷的共混物的有机基聚硅氧烷组分形成的纤维

[0077] 这一实施例使用下述组合物,所述组合物包含用通式  $[R_3SiO_{1/2}][SiO_{4/2}]$  表示的 MQ 树脂(即有机基聚硅氧烷,其中 R 是甲基),和高分子量的用通式  $[R_3SiO_{1/2}][R_2SiO_{2/2}]$  表示的直链有机基聚硅氧烷(其中 R 是甲基)和直链有机基聚硅氧烷(即额外的有机基聚硅氧烷)的共混物。该 MQ 树脂具有与实施例 1 的 MQ 树脂相同的  $T_g$  和  $M_n$ 。直链有机基聚硅氧烷的粘度为约 300cSt,倾点为  $-50^\circ\text{C}$ ,和  $10,000 < M_n < 13,000$ 。共混含重量比为 4:1 的 MQ 树脂和直链有机基聚硅氧烷的组合物,并将其溶解在含氯仿和 DMF 的混合物的载体溶剂中,从而形成用于形成纤维的无色、均匀的组合物。在氯仿:DMF = 9:1 的重量比下,制备载体溶剂。组合物的固含量为 50%重量。在 0.05mL/min 的速度下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 25cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 30kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成非织造垫。该垫子为银色。SEM 分析表明直径约 10 微米的均匀、带状纤维。

[0078] 实施例 5:快速纤维制造的增加生产量

[0079] 这一实施例中所使用的有机基聚硅氧烷组分与实施例 1 中所使用的有机基聚硅

氧烷组分相同。将有机基聚硅氧烷组分溶解在含异丙醇和 DMF 的混合物的载体溶剂中,从而形成用于形成纤维的浑浊、无色、均匀的组合物。在异丙醇:DMF = 1:1 的重量比下,制备载体溶剂。组合物的固含量为 50%重量。在 1mL/min 的流量下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 25cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 25kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成非织造垫。纤维以从收集器板上枝状生长的蓬松的白色堆块形式快速累积。SEM 分析蓬松物表明直径范围为 1-10 微米的圆柱形、多孔纤维。

[0080] 实施例 6:化学交联且物理熔合的后-静电纺丝的纤维

[0081] 在这一实施例中形成纤维所使用的组合物包含与实施例 1 相同的 MQ 树脂,且另外包括用通式  $[R_3SiO_{1/2}][R_2SiO_{2/2}]$  表示的高分子量的直链有机基聚硅氧烷“胶料”,其中 R 是甲基。该直链有机基聚硅氧烷的塑性系数范围为 0.045-0.555。将 MQ 树脂和直链有机基聚硅氧烷溶解在含二甲苯的载体溶剂中。将氨基官能的硅烷作为交联剂以 0.5%重量加入到有机基聚硅氧烷组分和二甲苯中,产生储备溶液。使用 2-丁酮作为额外的溶剂,进一步稀释储备溶液,于是形成形成纤维所使用的组合物。2-丁酮的用量为组合物重量的 10%。二甲苯的用量为组合物重量的 30%。组合物的固含量为 60%重量。在 1mL/min 的流量下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 20cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 35kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成非织造垫。当静电纺丝射流移动和变化时,纤维在注射器尖端和收集器板之间累积。所得纤维垫不透明、白色、挠性和发粘。SEM 分析纤维垫表明直径范围为 1-15 微米的圆形纤维。在 80°C 下加热纤维 20 分钟活化交联剂,在纤维内的有机基聚硅氧烷组分内形成化学键。可观察到化学反应,因为纤维发生从不透明到透明的可视变化。在环境压力下加热主要得到单独的纤维,而在真空烘箱内加热导致在接触点处纤维完全焊接成网状结构。纤维垫触摸起来发粘,且当弯曲时,保持完整如初和粘附到收集器板上。

[0082] 实施例 7:由具有高 Tg 的有机基聚硅氧烷组分形成的自立式纤维垫

[0083] 在这一实施例中所使用的有机基聚硅氧烷组分用通式  $RSiO_{3/2}$  表示,其中 R = 苯基,且具有 170°C 相对高的 Tg 和  $2000 < M_w < 4000$ 。将该有机基聚硅氧烷组分溶解在含 DMF 的载体溶剂内,于是形成用于形成纤维的无色均匀的组合物。组合物的固含量为 60%重量。在 0.05mL/min 的流量下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 35cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 30kV 的电势下。在与电接地相连并容纳在玻璃盘内的水表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成非织造垫。该垫子发脆且为白色。通过在与表面平行的运动中除去它,从水中收集垫子,从而导致自立式纤维垫。原子力显微术和共焦的光显微术表明直径范围为 0.5 微米-5 微米的带状纤维。

[0084] 实施例 8:由含反应性树脂和直链有机基聚硅氧烷的共混物的有机基聚硅氧烷组分形成的纤维

[0085] 在这一实施例中形成纤维所使用的组合物包含与实施例 1 相同的 MQ 树脂,且另外包括用通式  $[R_3SiO_{1/2}][R_2SiO_{2/2}]$  表示的 Si-H 官能的直链有机基聚硅氧烷,其中 R 是甲基或氢原子。直链有机基聚硅氧烷的粘度为约 30cSt 和  $2000 < M_n < 6000$ 。Si-H 键对醇类、硅

烷醇类、酸类、碱类和其他容易还原的化合物具有化学反应性。MQ 树脂与 Si-H 官能的直链有机基聚硅氧烷的重量比为 9 : 1。将 MQ 树脂和 Si-H 官能的直链有机基聚硅氧烷溶解在含异丙醇和 DMF 的混合物的载体溶剂内,于是形成用于形成纤维的无色的均匀组合物。在异丙醇 : DMF = 1 : 1 的重量比下制备载体溶剂,在组合物中 MQ 树脂与 Si-H 官能的直链有机基聚硅氧烷的含量为 60% 重量。在 1mL/min 的流量下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 20cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 35kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成蓬松但发脆的堆块。SEM 分析蓬松但发脆的堆块表明直径为 1 微米 -10 微米的圆柱、多孔纤维。

[0086] 实施例 9 :纤维垫的超级疏水性的阐述

[0087] 对于形成纤维所使用的给定组合物来说,纤维的形成与获得高的接触角值相关联,所述高的接触角值导致非常疏水的表面。图 7 和 8 阐述了在含重量比为 9 : 1 的三氯甲烷和二甲基甲酰胺的载体溶剂内由含用通式  $\text{RSiO}_{3/2}$  表示的有机基聚硅氧烷组分的组合物形成的纤维,其中 R 选自苯基、丙基、及其组合,其中组合物具有 70% 重量的固含量。在 0.05mL/min 的流量下,泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 25cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 30kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝。根据图 7 和 8 可看出,在这一高固含量下制备的纤维垫产生截面为圆形的细纤维。由这些类型的纤维组成的垫子具有  $145/145^\circ$  的高接触角。该纤维的直径相当均匀。当形成纤维所使用的组合物内的固含量下降到 60% 重量时,纤维的特征少得多地被确定。观察到纤维直径更大的变化和纤维变为扁平和非圆柱形,尽管没有获得较低浓度样品的截面。此外,在由具有 60% 重量固含量的组合物形成的纤维垫内,在 70% 的样品中观察到的纤维接点看上去熔融成膜。还记录接触角在由固含量为 60% 重量的组合物形成的纤维垫内较低 ( $131/130^\circ$ )。这表明在垫子内确定的纤维产生表面粗糙度的效果,这反过来增加表面的疏水性。

[0088] 图 2-5 还阐述了在形成纤维所使用的组合物中的固含量与纤维形成之间的关系。特别地,图 2-5 阐述了作为在含重量比为 9 : 1 的三氯甲烷和二甲基甲酰胺的载体溶剂内形成纤维所使用的组合物内固含量百分数的函数观察到的具有用通式  $\text{RSiO}_{3/2}$  表示的有机基聚硅氧烷组分(其中 R 选自苯基、甲基、及其组合)的纤维形貌的典型渐变。改变形成纤维所使用的各种组合物的固含量,且图 2-5 阐述了由固含量分别为 37%、46%、56% 和 64% 的组合物形成的纤维。

[0089] 在 0.05mL/min 的流量下,将图 2-5 所示的形成纤维垫所使用的组合物泵送到静电纺丝装置的注射器中。在 25cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 30kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电纺丝和在收集器板上纤维形成蓬松但发脆的堆块。

[0090] 如图 2 所示,在 37% 的固含量下,可清楚地确定很少的纤维。如图 3 所示,当固含量增加到 46% 时,观察到更多的纤维形成,尽管在这些纤维内可观察到珠球。如图 4 所示,进一步增加固含量到 56% 导致珠球几乎完全消失,留下具有不规则边缘的纤维。最后,在 64% 的固含量下,珠球效应完全消失和唯一的特征是光滑的半均匀纤维,其中与具有珠球的纤维相比,所述纤维提供提高的疏水性。

[0091] 实施例 10 :形成纤维所使用的组合物中的固含量的关系,粘度与纤维形成的关系

[0092] 参考图 6,当组合物内的固含量增加时,观察到形成纤维所使用的组合物的粘度非线性增加。值得注意的是,在图 6 中的数据点至少部分对应于图 2-5 所示且在实施例 10 中所述的形成非织造垫所使用的组合物。比较图 6 的数据与图 2-5 的图像表明,纤维的形成与形成纤维所使用的组合物的粘度相关联,其中组合物的理想粘度用粘度以非线性方式随固含量增加的点代表。在没有束缚于任何特定理论的情况下,认为通过相反的力,特别是表面张力、电场和溶液粘度影响纤维形成。一旦拉伸纤维,则表面张力起到将纤维收缩成液滴的作用(在图 2-4 中,在许多纤维内观察到的珠球尤其是充分拉伸的纤维和液滴之间的中间状态)。当形成纤维所使用的组合物的粘度增加时,在这一珠球 / 液滴形成工艺中的液体流量下降。正如以上在固含量对纤维形成的影响中所列出的,与具有珠球的纤维相比,光滑、半均匀的纤维提供提高的疏水性。

[0093] 实施例 11 :各种纤维垫的阻燃性

[0094] 为了对纤维垫的耐火性分类的目的,由各种组合物形成纤维垫,其中包括由不是根据本发明的组合物形成的纤维垫的两个对比例。在一个对比例中,由含聚(苯乙烯-共-二甲基硅氧烷)二嵌段共聚物的组合物制备纤维垫。如 Rosati, D. ;Perrin M. ;Navard, P. ;Harabagiu, V. ;Pinteala, M. ;Simionescu, B. C. *Macromolecules*, 1998, 31, 4301 的图 1 ;Pantazis, D. ;Chalari, I. ;Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, 2003, 36, 3783 所示,通过序列控制阴离子聚合苯乙烯,然后六甲基环三硅氧烷(D<sub>3</sub>),合成聚(苯乙烯-共-二甲基硅氧烷)二嵌段共聚物。在真空泵和干燥氮气或氩气下操作的 Schlenk 线内进行所有操作。通过在含 3 : 1 重量的四氢呋喃(THF) : 二甲基甲酰胺(DMF)(Aldrich)的混合物的载体溶剂内溶解,制备 21%重量聚(苯乙烯-共-二甲基硅氧烷)二嵌段共聚物的组合物。在载体溶剂内包含聚(苯乙烯-共-二甲基硅氧烷)二嵌段共聚物的组合物是乳状凝胶状且在约 20°C 的室温下稳定(在储存过程中没有发生进一步硬化或沉淀)。使用 Shin, Y. M. ;Hohman, M. M. ;Brenner, M. P. ;Rutledge, G. C. *Polymer* 2001, 42, 9955 中所述的平行板装置,静电纺丝组合物。调节电势、溶液流量、注射器尖端从上板中的伸出、和毛细尖端与收集器板之间的距离,以便静电纺丝稳定并获得干燥的纳米纤维。下表 2 中示出了以上提及的参数的具体值。

[0095] 表 2

[0096]

流量	尖端伸出	尖端到收集器的距离	电压
0.05ml/min	2cm	50cm	30KV

[0097] 在另一对比例中,由含直链硅氧烷和聚醚酰亚胺的共聚物的组合物形成纤维垫。直链硅氧烷 / 聚醚酰亚胺共聚物商购于 Gelest, Inc., of Morrisville, Pennsylvania。直链硅氧烷 / 聚醚酰亚胺共聚物报道的 T<sub>g</sub> 为 168°C。制备在二甲基甲酰胺载体溶剂内含 22%重量直链硅氧烷 / 聚醚酰亚胺共聚物的组合物。在 0.03ml/min 的流量下泵送组合物到静电纺丝装置的注射器中。在 30cm 的电极间距下,将在注射器的尖端处的液滴暴露于 28kV 的电势下。在由铝箔形成的收集器板的表面上收集纤维约 10 分钟的时间段,此刻终止静电

纺丝。SEM 分析所得纤维垫表明直径范围为 0.2 微米 -1.5 微米的纤维。

[0098] 表 3 中示出了对比例以及实施例 1、2 和 4 的耐火性试验结果。

[0099] 表 3

[0100]

纤维垫	滴落	残焰	阴燃	燃烧的整体高度	分级
聚(苯乙烯-共-二甲基硅氧烷)二嵌段共聚物(对比例)	无	无	无	8/10 样品	没有实现
直链硅氧烷/聚醚酰亚胺共聚物(对比例)	无	无	无	0/10 样品	UL 94V-0
实施例 1	无	无		2/10 样品	没有实现
实施例 2	无	无	无	0/10 样品	UL 94V-0
实施例 4	无	无	无	2/10 样品	没有实现

[0101] 如表 3 所示,其中由含具有高有机物含量的聚(苯乙烯-共-二甲基硅氧烷)二嵌段共聚物的组合物形成纤维垫的对比例显示出差的耐火性。其中由含直链硅氧烷/聚醚酰亚胺共聚物的组合物形成纤维垫的对比例显示出比其中使用聚(苯乙烯-共-二甲基硅氧烷)二嵌段共聚物的对比例更好的耐火性。然而,已知聚醚酰亚胺是分级为 UL 94V-0 的阻燃的有机聚合物,添加具有聚醚酰亚胺的直链硅氧烷看上去没有增加聚合物的可燃性。尽管对于其中由含 MQ 树脂的组合物形成纤维垫的两个样品(实施例 1 和 4)来说没有实现 UL 94V-0 等级,但在已燃烧的那些样品下方的这些样品上观察到完整如初的纤维。这些样品不完全燃烧是自灭、典型的耐火材料的证据。

[0102] 以阐述性方式描述了本发明,和要理解,所使用的术语拟为说明而不是限制的性质。显然,鉴于上述教导,本发明的许多变化和改变是可能的。因此,要理解可在权利要求书的范围内,在具体地描述的以外实践本发明。

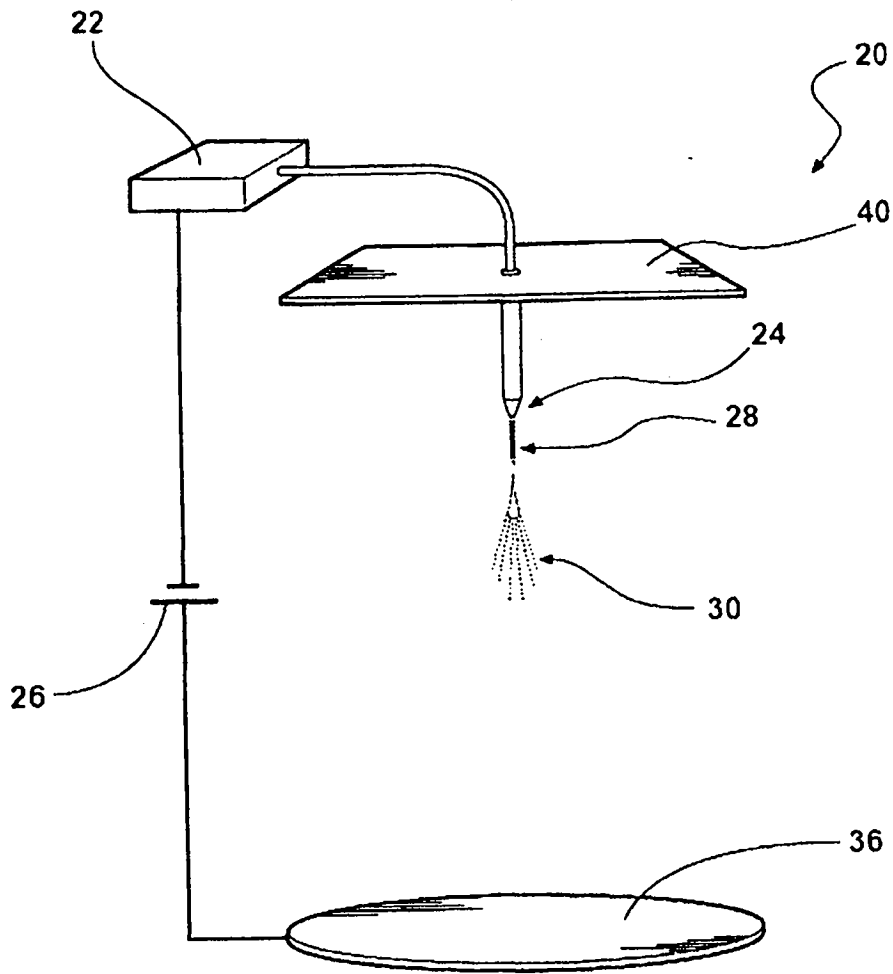


图 1

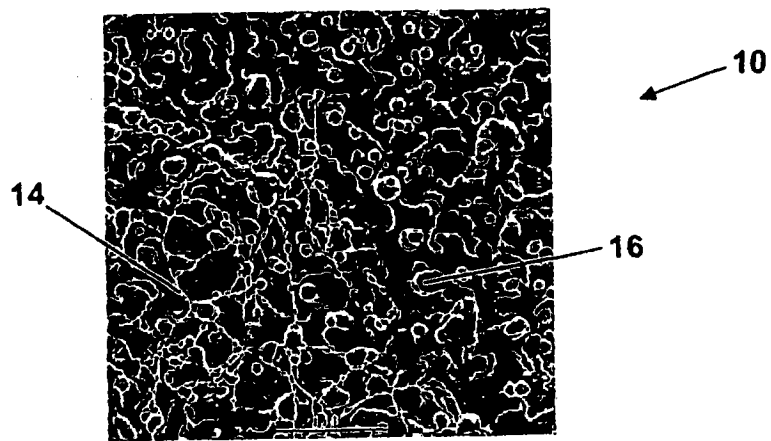


图 2

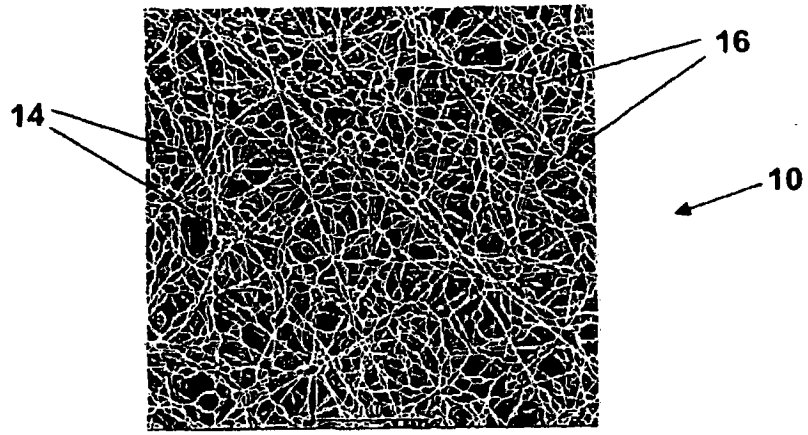


图 3

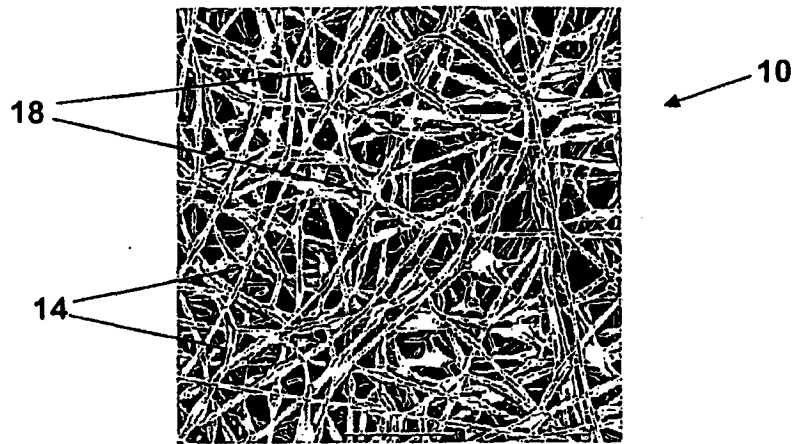


图 4

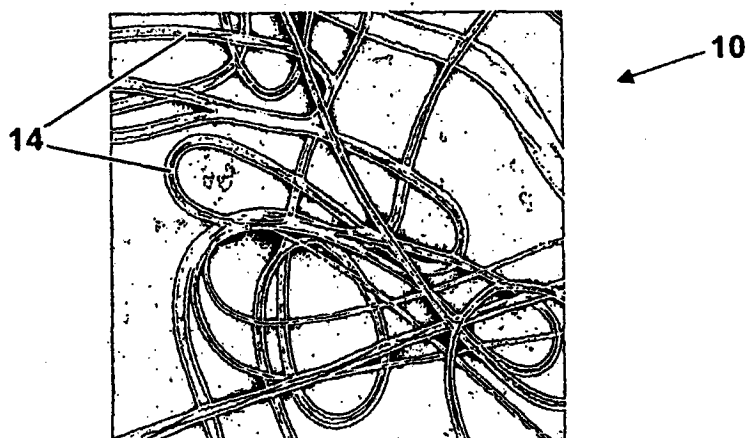


图 5

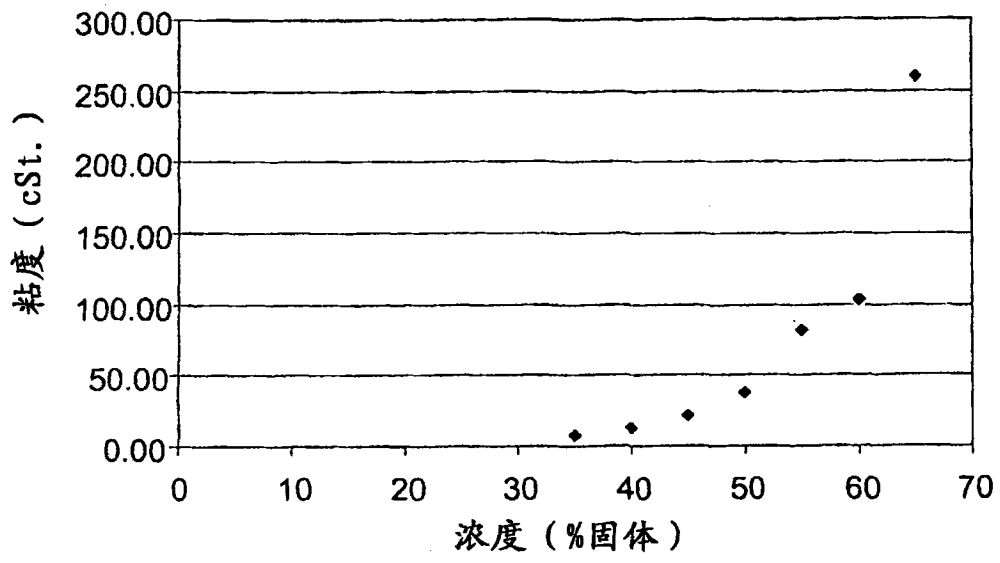


图 6

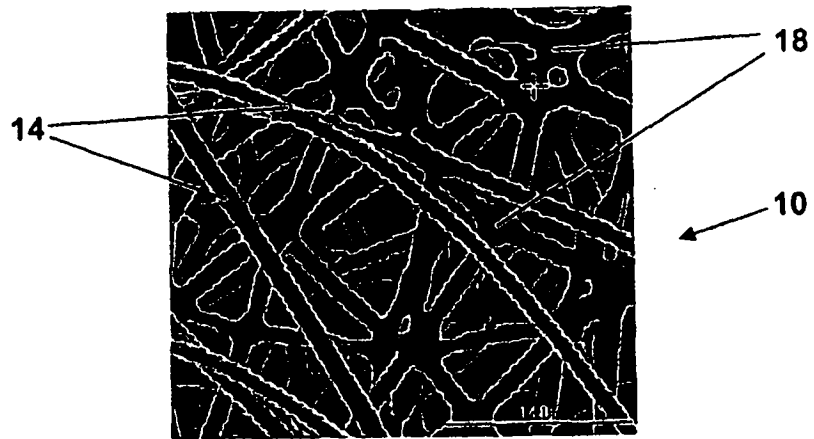


图 7

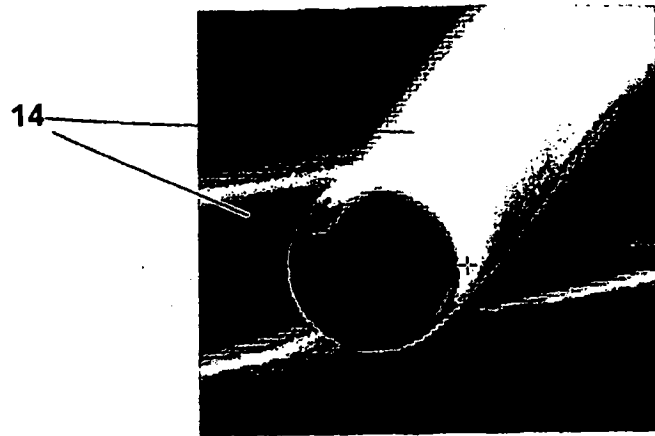


图 8

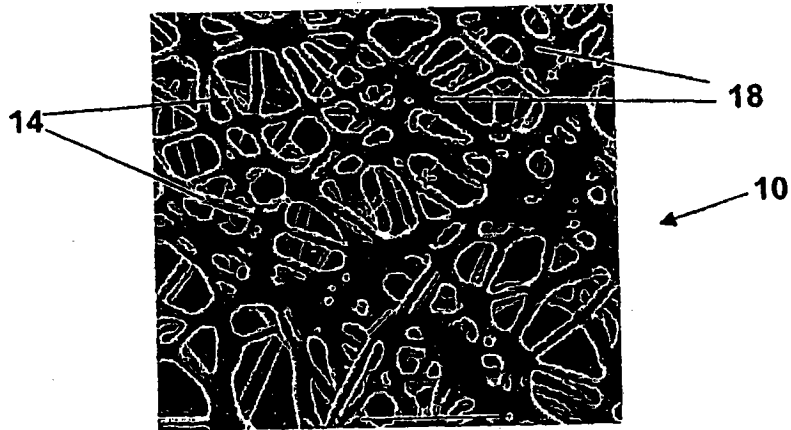


图 9

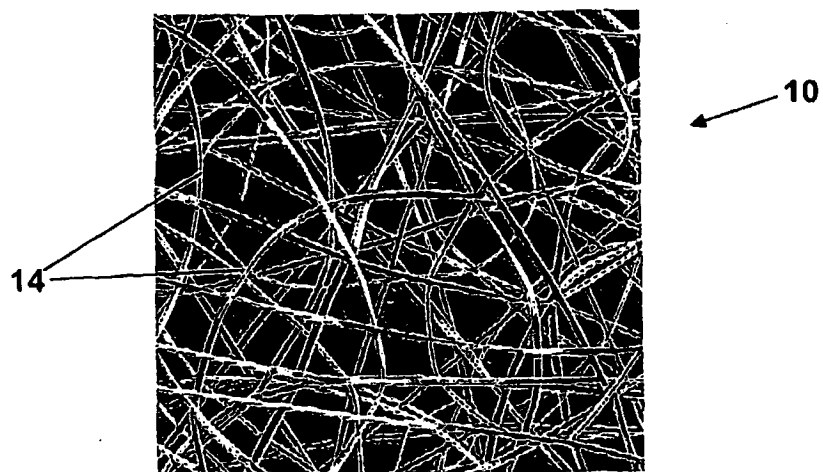


图 10