



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106185964 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610571448.8

(22)申请日 2016.07.20

(71)申请人 福建远翔新材料股份有限公司

地址 354000 福建省南平市邵武市城郊工业园区

(72)发明人 王芳可 汤晓剑 聂志明 林莹

(74)专利代理机构 福州市博深专利事务所(普通合伙) 35214

代理人 林志峥

(51) Int. Cl.

C01B 33/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种超级绝热材料用二氧化硅的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种纳米微孔结构不坍塌的超级绝热材料用二氧化硅的制备方法,包括:将二氧化硅浆料冷冻成固体后,进行真空冷冻干燥,得二氧化硅粉体,然后将二氧化硅粉体加热至130~180℃,一边搅拌一边加入硅氮烷,即得超级绝热材料用二氧化硅。本发明的有益效果在于:采用冷冻干燥的方式,使合成的二氧化硅的滤饼,经过冷冻成固体,在低温下抽真空,使二氧化硅微孔内得水由固体直接升华为气态水,把气态水脱除,由于脱除水时是由冰升华脱水,不存在水的表面张力,使超级绝热材料用二氧化硅干燥时纳米微孔不坍塌,具有良好的绝热效果;使用硅氮烷对二氧化硅产品进行表面改性,得到疏水的二氧化硅,解决纳米微孔二氧化硅吸水的现象。

1. 一种超级绝热材料用二氧化硅的制备方法,其特征在于,包括:

将二氧化硅浆料冷冻成固体后,进行真空冷冻干燥,得二氧化硅粉体,然后将二氧化硅粉体加热至130~180℃,一边搅拌一边加入硅氮烷,即得超级绝热材料用二氧化硅。

2. 根据权利要求1所述的超级绝热材料用二氧化硅的制备方法,其特征在于,还包括如下步骤:

步骤1、将SiO₂质量分数为2~8%的水玻璃冷却至5~10℃,过阳树脂离子交换柱后得硅酸溶液;

步骤2、向纯水中加入表面活性剂、硅酸溶液、氨水和铵盐溶液进行反应,控制反应体系的pH值为8~10,反应60~120min后,升温至85~95℃,继续反应60~120min,然后将反应体系pH值调节为3~4,继续反应30~60min;

步骤3、将步骤2所得物洗涤至滤水的电导率<50μS/cm,经制浆、磨浆后得所述二氧化硅浆料。

3. 根据权利要求2所述的超级绝热材料用二氧化硅的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂选自十二烷基苯磺酸钠、乙二醇、三乙醇胺皂、聚山梨酯的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的超级绝热材料用二氧化硅的制备方法,其特征在于,二氧化硅粉体与硅氮烷混合时的重量比为10~20:1。

一种超级绝热材料用二氧化硅的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及超级绝热材料,具体地说是一种超级绝热材料用二氧化硅的制备方法。

背景技术

[0002] 超级绝热材料用二氧化硅是指在预定的使用条件下,其导热系数低于“无对流空气”导热系数 $0.023\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ 的绝热材料。纳米孔超级绝热材料用二氧化硅应同时具备以下几个特征:纳米孔超级绝热材料用二氧化硅几乎所有的孔径都应在 60nm 以下。在绝热材料中气孔尺寸是绝热性能的最主要因素,因此,只有绝热材料中的绝大部分气孔尺寸小于 60nm 时,才算进入了纳米材料的范畴。材料内大部分(90%以上)的气孔尺寸都应 $<40\text{nm}$ 。根据分子运动及碰撞理论,气体的热量传递主要是通过高温侧的较高速度的分子与低温侧的较低速度的分子相互碰撞来进行的,由于空气中主要成分氮气和氧气的自由程均在 70nm 左右,纳米孔硅质绝热材料中 SiO_2 微粒构成的微孔尺寸小于这一临界尺寸时,材料内部就消除了对流,从本质上切断了气体分子的热传导,从而可获得比“无对流空气更低的导热系数。

[0003] 高孔容二氧化硅应具有很低的体积密度。高孔容的二氧化硅存在大量的微孔,具有低堆积密度 $100\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

[0004] 超级绝热材料用二氧化硅在常温和设定的使用温度下,都应该有比“无对流空气”更低的导热系数。导热系数是衡量绝热材料性能优劣的主要指标。处于静止状态的空气及大部分气体的导热系数都很低,但是由于它们的对流性能,以及对红外辐射的透明性,决定了它们无法单独用作绝热材料。为此,需要采用一些固体材料来限制它们的对流性能及透红外线性能。但是,几乎所有的固体材料都具有比静止空气大得多的导热系数。因而,为了最大限度降低固体材料的热传导,作为气体屏障的固体薄壁应尽量地薄。同时,设想将固体间空隙的大小限定到纳米数量级,则气体的传导及对流将基本得到控制,这类绝热材料的导热系数将低于静止的空气。

[0005] 超级绝热材料用二氧化硅具有较好的耐高温性能。

[0006] 但现有的超级绝热材料用二氧化硅的制备工艺中,主要存在如下问题:

[0007] 由于现有的二氧化硅合成工艺是在水溶液中合成,在干燥时必须脱水。由于凡作用于液体表面,使液体表面积缩小的力的液体表面张力的存在,水的表面张力 $72.8\text{mN}/\text{m}$ (20°C), $\gamma = \rho g h r / (2 \cos \theta)$,纳米微孔受到表面张力的影响使微孔坍塌,很难得到孔径集中度达90%以上且平均孔径在 40nm 以下的微孔大孔容的二氧化硅。

[0008] 纳米微孔二氧化硅吸水性大,若使用时水进入会导致纳米微孔结构坍塌、水的导热系数远大于纳米的微孔二氧化硅,造成超效绝热材料用二氧化硅效果变差。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种纳米微孔结构不坍塌的超级绝热材料用二氧化硅的制备方法。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:一种超级绝热材料用二氧化硅的制备方法,包括:

[0011] 将二氧化硅浆料冷冻成固体后,进行真空冷冻干燥,得二氧化硅粉体,然后将二氧化硅粉体加热至130~180℃,一边搅拌一边加入硅氮烷,即得超级绝热材料用二氧化硅。

[0012] 本发明的有益效果在于:采用冷冻干燥的方式,使合成的二氧化硅的滤饼,经过冷冻成固体,在低温下抽真空,使二氧化硅微孔内得水由固体直接升华为气态水,把气态水脱除,由于脱除水时是由冰升华脱水,不存在水的表面张力,使超级绝热材料用二氧化硅干燥时纳米微孔不坍塌,具有良好的绝热效果;使用硅氮烷对二氧化硅产品进行表面改性,得到疏水的二氧化硅,解决纳米微孔二氧化硅吸水的现象。

具体实施方式

[0013] 为详细说明本发明的技术内容、所实现目的及效果,以下结合实施方式予以说明。

[0014] 本发明最关键的构思在于:采用冷冻干燥的方式,使合成的二氧化硅的滤饼,经过冷冻成固体,在低温下抽真空,使二氧化硅微孔内得水由固体直接升华为气态水,把气态水脱除。本方法脱除水时由冰升华脱水,不存在水的表面张力,使超级绝热材料用二氧化硅干燥时纳米微孔不坍塌,具有良好的绝热效果。

[0015] 本发明提供一种超级绝热材料用二氧化硅的制备方法,包括:

[0016] 将二氧化硅浆料冷冻成固体后,进行真空冷冻干燥,得二氧化硅粉体,然后将二氧化硅粉体加热至130~180℃,一边搅拌一边加入硅氮烷,即得超级绝热材料用二氧化硅。

[0017] 具体的,上述制备方法具体为:

[0018] 步骤1、精选优质的固体水玻璃模数控制2.5-3.6,配制成SiO₂%:2-8,水玻璃冷却至5-10℃,阳树脂001×7的离子得到硅酸溶液;

[0019] 步骤2、反应合成,加入一定量的钠盐和表面活性剂,并流加入硅酸与氨水、铵盐溶液,反应釜内浆料pH值控制8-10,并流反应60-120min,通入蒸汽升温,达到反应的温度85-95℃,老化反应60-120min,加入稀酸酸化至pH值3-4。继续陈化30-60min。

[0020] 步骤3、把冷冻好固体物料放入冷冻干燥机内,进行抽真空冷冻干燥。加入硅氮烷,使二氧化硅疏水化。

[0021] 从上述描述可知,本发明的有益效果在于:采用冷冻干燥的方式,使合成的二氧化硅的滤饼,经过冷冻成固体,在低温下抽真空,使二氧化硅微孔内得水由固体直接升华为气态水,把气态水脱除,由于脱除水时是由冰升华脱水,不存在水的表面张力,使超级绝热材料用二氧化硅干燥时纳米微孔不坍塌,具有良好的绝热效果;使用硅氮烷对二氧化硅产品进行表面改性,得到疏水的二氧化硅,解决纳米微孔二氧化硅吸水的现象。

[0022] 进一步的,二氧化硅粉体与硅氮烷混合时的重量比为10~20:1。

[0023] 进一步的,还包括如下步骤:

[0024] 步骤1、将SiO₂质量分数为2~8%的水玻璃冷却至5~10℃,过阳树脂离子交换柱后得硅酸溶液;

[0025] 步骤2、向纯水中加入表面活性剂、硅酸溶液、氨水和铵盐溶液进行反应,控制反应体系的pH值为8~10,反应60~120min后,升温至85~95℃,继续反应60~120min,然后将反应体系pH值调节为3~4,继续反应30~60min;

[0026] 步骤3、将步骤2所得物洗涤至滤水的电导率 $<50\mu\text{S}/\text{cm}$ ，经制浆、磨浆后得所述二氧化硅浆料。

[0027] 进一步的，所述表面活性剂选自十二烷基苯磺酸钠、乙二醇、三乙醇胺皂、聚山梨酯的一种或几种。

[0028] 由上述描述可知，纳米微孔二氧化硅微孔的结构强度一般较低，本发明采用加氨水、铵盐在弱碱下老化，让二氧化硅原级粒子小粒子溶解增长大粒子，加强二氧化硅骨架，提高粒子网络结构的强度。

[0029] 二氧化硅纳米粒子大小不均匀，形成的二氧化硅微孔的孔径分布宽，本发明选定较低的模数水玻璃，控制水玻璃的聚合度，改变二氧化硅的链长，低浓度的硅酸钠在低温下通过阳树脂，进行离子交换，形成硅酸溶液，在进行并流加入氨水、铵盐中和反应，升温反应及弱碱性高温条件下，生成均匀孔径大小，孔径分布集中。

[0030] 实施例1

[0031] 水玻璃的配制为模数2.5， SiO_2 的质量分数为3%，配制好的水玻璃通过离心泵打到水玻璃高位槽，利用水冷螺杆式冷水机通过列管换热器把水玻璃冷却至 5°C ，以 $2\text{m}^3/\text{h}$ 通过装满阳树脂 001×7 的离子交换柱，收集得到硅酸溶液，待用。在 10m^3 搪瓷反应釜内，先加入 4m^3 纯水，加入5kg PEG4000表面活性剂，并流加入硅酸与25%氨水溶液，反应釜内浆料pH值控制8-10，并流反应120min，通入蒸汽升温，达到反应的温度 90°C ，老化反应60min，加入稀酸酸化至pH值为3。继续陈化60min。板框注料洗涤，先用过滤后的自来水洗涤，再用纯水洗涤至滤水的电导率 $<50\mu\text{S}/\text{cm}$ ，制浆，磨浆，打入浆料储槽。浆料装入方盘内，放入冻库进行冷冻成固体，控制固体厚度在2cm左右。冷冻干燥机预冷，把冷冻好固体物料放入冷冻干燥机内，开启真空泵对干燥机抽真空，真空度 $<50\text{Pa}$ ，进行干燥24小时，当物料完全变成粉末状，水分已经完全脱除。取冷冻干燥后的粉体200Kg加入 5m^3 搪瓷反应釜内，开启搅拌，通过夹套内导热油对粉体加热升温 180°C ，把10Kg六甲基二硅氮烷缓慢加入，与二氧化硅上硅羟基进行反应，把有机基团取代硅羟基连接到二氧化硅上，使二氧化硅疏水化，得到超级绝热材料用二氧化硅成品样品一。

[0032] 实施例2

[0033] 水玻璃的配制为模数2.8， SiO_2 的质量分数为5%，配制好的水玻璃通过离心泵打到水玻璃高位槽，利用水冷螺杆式冷水机通过列管换热器把水玻璃冷却至 10°C ，以 $1\text{m}^3/\text{h}$ 通过装满阳树脂 001×7 的离子交换柱，收集得到硅酸溶液，待用。在 10m^3 搪瓷反应釜内，先加入 4m^3 纯水，加入5Kg十二烷基硫酸钠表面活性剂，并流加入硅酸与15%氨水溶液，反应釜内浆料pH值控制8-10，并流反应90min，通入蒸汽升温，达到反应的温度 88°C ，老化反应90min，加入稀酸酸化至pH值4。继续陈化30min。板框注料洗涤，先用过滤后的自来水洗涤，再用纯水洗涤至滤水的电导率 $<50\mu\text{S}/\text{cm}$ ，制浆，磨浆，打入浆料储槽。浆料装入方盘内，放入冻库进行冷冻成固体，控制固体厚度在1cm左右。冷冻干燥机预冷，把冷冻好固体物料放入冷冻干燥机内，开启真空泵对干燥机抽真空，真空度 $<50\text{Pa}$ ，进行干燥12小时，当物料完全变成粉末状，水分已经完全脱除。取冷冻干燥后的粉体250Kg加入 5m^3 搪瓷反应釜内，开启搅拌，通过夹套内导热油对粉体加热升温 150°C ，把15Kg氨基甲氧基硅烷缓慢加入，与二氧化硅上硅羟基进行反应，把有机基团取代硅羟基连接到二氧化硅上，使二氧化硅疏水化，得到超级绝热材料用二氧化硅成品样品2。

[0034] 实施例3

[0035] 水玻璃的配制为模数2.5, SiO₂的质量分数为6%, 配制好的水玻璃通过离心泵打到水玻璃高位槽, 利用水冷螺杆式冷水机通过列管换热器把水玻璃冷却至10℃, 以1m³/h通过装满阳树脂001×7的离子交换柱, 收集得到硅酸溶液, 待用。在10m³搪瓷反应釜内, 先加入5m³纯水, 加入5Kg乙二醇表面活性剂, 并流加入硅酸与25%氨水溶液, 反应釜内浆料pH值控制8-10, 并流反应60min, 通入蒸汽升温, 达到反应的温度92℃, 老化反应120min, 加入稀酸酸化至pH值4。继续陈化30min。板框注料洗涤, 先用过滤后的自来水洗涤, 再用纯水洗涤至滤水的电导率<50μS/cm, 制浆, 磨浆, 打入浆料储槽。浆料装入方盘内, 放入冻库进行冷冻成固体, 控制固体厚度在1cm左右。冷冻干燥机预冷, 把冷冻好固体物料放入冷冻干燥机内, 开启真空泵对干燥机抽真空, 真空度<50Pa, 进行干燥12小时, 当物料完全变成粉末状, 水分已经完全脱除。取冷冻干燥后的粉体200Kg加入5m³搪瓷反应釜内, 开启搅拌, 通过夹套内导热油对粉体加热升温150℃, 把20Kg甲基乙氧基硅烷缓慢加入, 与二氧化硅上硅羟基进行反应, 把有机基团取代硅羟基连接到二氧化硅上, 使二氧化硅疏水化, 得到超级绝热材料用二氧化硅成品样品三。

[0036] 实施例4

[0037] 水玻璃的配制为模数3.0, SiO₂的质量分数为6%, 配制好的水玻璃通过离心泵打到水玻璃高位槽, 利用水冷螺杆式冷水机通过列管换热器把水玻璃冷却至10℃, 以1m³/h通过装满阳树脂001×7的离子交换柱, 收集得到硅酸溶液, 待用。在10m³搪瓷反应釜内, 先加入5m³纯水, 加入10Kg乙二醇表面活性剂, 并流加入硅酸与15%氨水溶液, 反应釜内浆料pH值控制8-10, 并流反应60min, 通入蒸汽升温, 达到反应的温度95℃, 老化反应90min, 加入稀酸酸化至pH值4。继续陈化30min。板框注料洗涤, 先用过滤后的自来水洗涤, 再用纯水洗涤至滤水的电导率<50μS/cm, 制浆, 磨浆, 打入浆料储槽。浆料装入方盘内, 放入冻库进行冷冻成固体, 控制固体厚度在1cm左右。冷冻干燥机预冷, 把冷冻好固体物料放入冷冻干燥机内, 开启真空泵对干燥机抽真空, 真空度<50Pa, 进行干燥12小时, 当物料完全变成粉末状, 水分已经完全脱除。取冷冻干燥后的粉体200kg加入5m³搪瓷反应釜内, 开启搅拌, 通过夹套内导热油对粉体加热升温150℃, 把10Kg乙烯基甲氧基硅烷缓慢加入, 与二氧化硅上硅羟基进行反应, 把有机基团取代硅羟基连接到二氧化硅上, 使二氧化硅疏水化, 得到超级绝热材料用二氧化硅成品样品四。

[0038] 实施例1~4所得二氧化硅成品的检测结果如表1所示。

[0039] 表1

名称	密度 (Kg/m ³)	导热系数 (w/mK)	BET (m ² /g)	孔容 (mL/g)	孔径 (nm)
空气	1.2	0.023	-----	-----	-----
水	998.2	0.599	-----	-----	-----
[0040] 样品一	65	0.009	650	3.08	19.0
样品二	67	0.008	630	3.10	19.7
样品三	72	0.009	680	3.15	18.5
样品四	68	0.009	650	3.12	19.2

[0041] 实施例5

[0042] 超级绝热材料用二氧化硅的制备方法具体步骤如下：

[0043] 步骤1、水玻璃配制

[0044] 精选优质的固体水玻璃模数控制2.5-3.6，投入滚筒蒸球内加入反渗透膜处理的水(以下称为纯水)，通入经过精密过滤器的蒸球，加压至0.6MPa，保压2小时。浓水玻璃加反渗透膜处理的水，配制成SiO₂的质量分数为2-8%的水玻璃，存储备用。

[0045] 步骤2、阳树脂离子交换

[0046] 配制好的水玻璃通过离心泵打到水玻璃高位槽，利用水冷螺杆式冷水机通过列管换热器把水玻璃冷却至5-10℃，以1-3m³/h通过装满阳树脂001×7的离子交换柱，收集得到硅酸溶液，待用。

[0047] 步骤3、合成反应及扩孔老化

[0048] 在10m³搪瓷反应釜内，先加入一定量的纯水，加入一定量表面活性剂，并流加入硅酸与氨水、铵盐溶液，反应釜内浆料pH值控制8-10，并流反应60-120min，通入蒸汽升温，达到反应的温度85-95℃，老化反应60-120min，加入稀酸酸化至pH值3-4。继续陈化30-60min。

[0049] 步骤4、板框注料洗涤，先用过滤后的自来水洗涤，再用纯水洗涤至滤水的电导率<50μS/cm，制浆，磨浆，打入浆料储槽。

[0050] 步骤5、浆料装入方盘内，放入冻库进行冷冻成固体。

[0051] 步骤6、把冷冻好固体物料放入冷冻干燥机内，进行抽真空冷冻干燥。

[0052] 步骤7、冷冻干燥后的粉体加入5m³搪瓷反应釜内，通过夹套内导热油对粉体加热升温130-180℃，开启搅拌，缓慢加入硅氮烷，与二氧化硅上硅羟基进行反应，把有机基团取代硅羟基连接到二氧化硅上，使二氧化硅疏水化。

[0053] 综上所述，本发明提供的超级绝热材料用二氧化硅的制备方法的有益效果在于：采用冷冻干燥的方式，使合成的二氧化硅的滤饼，经过冷冻成固体，在低温下抽真空，使二氧化硅微孔内得水由固体直接升华为气态水，把气态水脱除，由于脱除水时是由冰升华脱水，不存在水的表面张力，使超级绝热材料用二氧化硅干燥时纳米微孔不坍塌，具有良好的绝热效果；使用硅氮烷对二氧化硅产品进行表面改性，得到疏水的二氧化硅，解决纳米微孔二氧化硅吸水的现象；纳米微孔二氧化硅微孔的结构强度一般较低，本发明采用加氨水、铵盐在弱碱下老化，让二氧化硅原级粒子小粒子溶解增长大粒子，加强二氧化硅骨架，提高粒子网络结构的强度；二氧化硅纳米粒子大小不均匀，形成的二氧化硅微孔的孔径分布宽，本

发明选定较低的模数水玻璃,控制水玻璃的聚合度,改变二氧化硅的链长,低浓度的硅酸钠在低温下通过阳树脂,进行离子交换,形成硅酸溶液,在进行并流加入氨水、铵盐中和反应,升温反应及弱碱性高温条件下,生成均匀孔径大小,孔径分布集中。

[0054] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等同变换,或直接或间接运用在相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。