



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104402395 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201410657943.1

审查员 刘志辉

(22)申请日 2014.11.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104402395 A

(43)申请公布日 2015.03.11

(73)专利权人 四川睿光科技有限责任公司

地址 621000 四川省绵阳市科学城绵山路
64号(科学城八区十二所系统楼302
号)

(72)发明人 张林 任洪波 罗炫 毕玉铁

(74)专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理

事务所(普通合伙) 11369

代理人 周庆佳

(51)Int.Cl.

C04B 30/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料及其制备方法,采用正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、水玻璃等含硅物质为前驱体,纤维毡垫为增强体,通过溶胶-凝胶工艺制备纤维/SiO₂复合湿凝胶,经过老化以及超临界干燥的过程最终制备出纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料。本发明简化了合成工艺,缩短了制备周期,有效的降低了合成SiO₂气凝胶复合材料的成本,改善了纯气凝胶机械强度差,脆性大等不足,所制得的复合气凝胶既保持了气凝胶优异的性能,又明显提高了材料的柔性,材料整体性较好,可随意弯曲,且材料的绝热效果非常好,其导热系数可低至19mW/mK,该材料扩大了气凝胶的应用范围,可实现作为单独块体复合材料用于实际工程中。

1. 一种纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料的制备方法,其特征在于,由纤维毡垫和SiO₂气凝胶复合形成,纤维毡垫为增强体,含量为样品总质量的25%~40%,SiO₂气凝胶为基体;所述纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料的孔隙率为80%~95%,密度为0.1~0.3g/cm³,BET比表面积为800~1100m²/g,导热系数为19~35mW/mK,抗拉强度为0.35~1.34MPa;

所述制备方法包括以下步骤:

步骤一、将摩尔比为1:8~12:4~10的水玻璃、无水乙醇和水加入容器内,然后边搅拌边加入盐酸溶液,调节pH值至3~5,在室温下搅拌反应1~3h,然后边搅拌边加入与水玻璃体积比为6~15:10的氨水醇溶液,调节pH值至8~9.5,剧烈搅拌2~3min,得到溶胶;所述氨水醇溶液中氨水与无水乙醇的体积比为1:8~16,所述氨水的浓度为0.2~2mol/L;所述盐酸溶液的浓度为0.1~0.5mol/L;所述水玻璃的模数为3;

步骤二、将获得的溶胶浇入预成型的纤维毡垫中,在15~35℃下,密闭静置1~3天,得到纤维增强SiO₂复合湿凝胶;所述纤维毡垫的直径为3~8μm,导热系数为40mW/mK,所述纤维为无碱纤维;

步骤三、将纤维增强SiO₂复合湿凝胶浸泡在盛有体积比为1:0~15的三甲基氯硅烷和无水乙醇混合溶液的容器中,在15~35℃下,密封浸泡1~2天,然后用乙醇浸洗去除残留在纤维增强SiO₂复合湿凝胶表面的溶液;

步骤四、将步骤三处理后的纤维增强SiO₂复合湿凝胶置入无水乙醇中,然后采用快速高温梯度超临界干燥工艺进行干燥,制备出纤维增强柔性SiO₂气凝胶复合材料;所述快速高温梯度超临界干燥工艺的升温速度为1~10℃/min,升温至200~300℃。

2. 根据权利要求1所述的纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料的制备方法,其特征在于,所述步骤一中溶胶的制备方法为:将体积比为1:1~3的水玻璃和水与无水乙醇中的一种搅拌混合,在15~35℃下搅拌反应1~3小时,然后加入与水玻璃体积比为1~3:1的氨水醇溶液,剧烈搅拌2~3min,得到溶胶。

一种纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种气凝胶复合材料,尤其是涉及一种基于纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料的制备方法。

背景技术

[0002] SiO₂气凝胶是一种新型轻质纳米多孔无定形保温绝热材料,其孔隙率高达99%,孔隙尺寸小于100nm,网络胶体颗粒的尺寸3~20nm,导热系数可低至13mW/mK。由于SiO₂气凝胶具有纳米网络结构、孔隙率大、导热系数低、防潮性强及不燃等特点。SiO₂气凝胶绝热材料很有可能成为未来保温隔热材料的新的发展方向,甚至可能完全替代现有的高能耗生产的各类保温隔热材料。目前, SiO₂气凝胶产业化面临的主要问题包括:气凝胶强度低、制备工艺复杂、制备效率低、溶剂消耗量大以及超临界干燥所带来的高成本等。其中,强度低、易碎裂是SiO₂气凝胶作为块体材料应用的主要障碍。因此,如何提高SiO₂气凝胶的整体性和柔韧性,对扩展气凝胶的应用具有重大的现实意义。

[0003] SiO₂气凝胶复合材料是指通过一定的方法将其它材料与SiO₂气凝胶实现均匀复合,通过互补的方式使SiO₂气凝胶的性能得到提高。纤维具有较高的抗拉及抗压强度,是一种应用广泛的增强体材料,纤维与SiO₂气凝胶有效复合可在保持SiO₂气凝胶优异性能的同时提高其机械强度,其中纤维的加入为气凝胶骨架提供力学支撑,能有效改善气凝胶的力学性能。

[0004] 目前,现有技术中主要是通过复合工艺制备SiO₂复合气凝胶来解决气凝胶强度低、易碎裂等问题。例如:中国专利CN102701700A将SiO₂气凝胶与纤维毡进行复合制备SiO₂复合气凝胶,但该方法制得的产品物理性能差,虽然力学强度有所提高,但复合气凝胶的柔韧性仍无法提高,在弯曲作用下易造成气凝胶基底和增强材料分离脱落的现象;中国专利CN101973752A将SiO₂气凝胶与纤维进行复合制备纤维增强的SiO₂气凝胶,该方法制备的复合气凝胶具有一定的整体性,但机械强度低,脆性大。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本发明制备了一种纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料,该材料由纤维毡垫和SiO₂气凝胶复合而成,纤维毡垫为增强体,含量为样品总质量的25%~40%,SiO₂气凝胶为基体,该材料既保持气凝胶的优异性能,又增强了气凝胶的柔性。

[0006] 本发明所述纤维增强柔性SiO₂气凝胶复合材料的孔隙率为80%~95%,密度为0.1~0.3g/cm³,BET比表面积为800~1100m²/g,导热系数为19~35mW/mK,抗拉强度为0.35~1.34MPa。

[0007] 本发明所述的纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料的制备方法包括以下步骤:

[0008] 步骤一、将摩尔比为1:8~12:4~10的正硅酸乙酯、无水乙醇和水加入容器内,然后边搅拌边加入盐酸溶液,调节pH值至3~5,在室温下搅拌反应1~3h,然后边搅拌边加入与

正硅酸乙酯体积比为6~15:10的氨水醇溶液,调节pH值至8~9.5,剧烈搅拌2~3min,得到溶胶;

[0009] 步骤二、将获得的溶胶浇入预成型的纤维毡中,在15~35℃下,密闭静置1~3天,得到纤维增强SiO₂复合湿凝胶;

[0010] 步骤三、将纤维增强SiO₂复合湿凝胶浸泡在盛有体积比为1:0~15的三甲基氯硅烷和无水乙醇混合溶液的容器中,在15~35℃下,密封浸泡1~2天,然后用乙醇浸洗去除残留在纤维增强SiO₂复合湿凝胶表面的溶液;

[0011] 步骤四、将步骤三处理后的纤维增强SiO₂复合湿凝胶置入无水乙醇中,然后采用快速高温梯度超临界干燥工艺进行干燥,制备出纤维增强柔性SiO₂气凝胶复合材料。

[0012] 本发明步骤一中采用摩尔比为1:8~12:4~10的正硅酸乙酯、无水乙醇和水,水既是步骤一中水解反应的反应物,又是缩聚反应的产物,水量较少时,前驱体水解不完全,使得缩聚反应的交联度降低,凝胶骨架较为疏松,凝胶强度差,在后期的老化及超临界干燥时提及收缩较大,造成密度升高,比表面积减小,这会使得复合材料的导热系数升高。将水量控制在所述比例范围内使得前驱体充分水解,可得到孔结构均一、比表面积大的复合材料,其导热系数也较低。所述无水乙醇的用量主要是调节反应体系的密度,因为反应浓度的大小对凝胶体的微观结构有很大的影响,密度过高或者过低都会造成凝胶体比表面积减小,使复合材料的导热系数升高。

[0013] 本发明所述纤维毡垫优选为无碱纤维,其直径为3~8μm,导热系数为40mW/mK。

[0014] 本发明所述步骤一中氨水醇溶液中氨水与无水乙醇的体积比为1:8~16,所述氨水的浓度为0.2~2mol/L,此处所用的氨水的浓度不宜过高,浓度过高会造成凝胶体局部发生团簇,对微观结构影响较大,不利于制备出结构均一的凝胶体。所以采用氨水的醇溶液可进一步降低氨水的浓度,使得体系的凝胶时间控制在一个合理的范围。氨水的用量越大,正硅酸乙酯的水解产物缩聚反应速度越快,形成的凝胶体结构更致密,气凝胶的密度更高,比表面积低;相反,氨水的用量少,凝胶体的结构较为疏松,密度更低,比表面积更大。因此,选择氨水醇溶液中氨水与无水乙醇的体积比为1:8~16,氨水浓度为0.2~2mol/L,可制备出孔结构均匀,比表面积大的复合材料。

[0015] 本发明所述步骤一中正硅酸乙酯可由正硅酸甲酯、水玻璃中的一种代替,当所述步骤一中的正硅酸乙酯由水玻璃代替时,其优选的溶胶的制备方法为:将体积比为1:1~3的水玻璃和水与无水乙醇中的一种搅拌混合,在15~35℃下搅拌反应1~3小时,然后加入与水玻璃体积比为1~3:1的氨水醇溶液,剧烈搅拌2~3min,得到溶胶。

[0016] 本发明中所述优选的水玻璃的模数为3,水玻璃模数是水玻璃的重要参数,一般在1.5-3.5之间。水玻璃模数越大,固体水玻璃越难溶于水,当模数大于3时需四个大气压以上的蒸汽才能溶解,同时,水玻璃模数越大,氧化硅含量越多,水玻璃粘度增大,易于分解硬化,粘结力增大,本发明采用模数为3的水玻璃,目的是能够在氧化硅含量尽量高的前提下,在温和的反应条件下得到SiO₂气凝胶。

[0017] 本发明中所述步骤一中盐酸溶液的浓度为0.1~0.5mol/L,加入盐酸后调节pH值至3~5,pH值在此范围内能够有效的促进水解反应的发生,当pH值超出此范围时,都会抑制水解反应的速率,降低反应效率。

[0018] 本发明所述步骤二为纤维增强SiO₂复合湿凝胶的老化过程,老化温度15~35℃,

老化时间1~3天,进行老化过程是因为凝胶刚刚形成时,强度很低,经过老化以后强度会明显提高,老化的过程通常也被认为是凝胶化过程的继续。但是,老化不宜过长,否则,湿凝胶内部的溶剂会挥发,使凝胶体发生收缩,造成孔结构的坍塌,不利于材料保持较低的导热系数。

[0019] 本发明所述步骤三中采用三甲基氯硅烷对凝胶体进行改性,目的是为了消除凝胶体的表面大量的羟基,避免在超临界过程中凝胶体发生较大的体积收缩,使其比表面积降低。一般情况,反应条件在15~35℃下,密封浸泡1~2天,当温度越高时,达到同样的效果所需时间会较短,但是,温度过高会使得溶剂挥发比较严重,也容易造成凝胶体的开裂,所以一般选择在15~35℃较好。

[0020] 本发明所述步骤四中快速高温梯度超临界干燥工艺过程的升温速度为1~10℃/min,升温至200~300℃,选用溶剂为乙醇,所用干燥时间短,整个超临界过程大约在16h,采用梯度升温,控制升温速率,能最大限度的节省超临界干燥的时间,缩短了制备周期。

[0021] 本发明的有益效果是:本发明采用纤维毡垫作为增强体,通过溶胶-凝胶工艺制备柔性SiO₂气凝胶,在制备过程中简化了合成工艺,缩短了制备周期,有效的降低了合成SiO₂气凝胶复合材料的成本,改善了纯气凝胶机械强度差,脆性大等不足,所制得的复合气凝胶既保持了气凝胶优异的性能,又明显提高了材料的柔性,材料整体性较好,可随意弯曲,且材料的绝热效果非常好,其导热系数可低至19mW/mK,该材料扩大了气凝胶的应用范围,可实现作为单独块体复合材料用于实际工程中。

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0023] 实施例1:

[0024] 将90mL正硅酸乙酯,200mL乙醇、17mL水加入反应容器,然后边搅拌边加入0.5mol/L的盐酸溶液1.5mL,溶液pH值为4,在室温下搅拌反应2h;然后边搅拌边加入1mol/L的氨水13.5mL和无水乙醇120mL,溶液pH值为8,剧烈搅拌3min,然后将溶胶浇入纤维毡垫中,在25℃下,密闭静置2天,得到纤维增强SiO₂复合湿凝胶;将纤维增强SiO₂复合湿凝胶浸泡在盛有体积比为1:10的三甲基氯硅烷和无水乙醇混合溶液的容器中,在25℃下,密封浸泡2天,然后用乙醇浸洗去除残留在纤维增强SiO₂复合湿凝胶表面的溶液;将纤维增强SiO₂复合湿凝胶置入无水乙醇中,然后采用快速高温梯度超临界干燥工艺进行干燥,除去材料内部残留的溶剂、催化剂及小分子副产物等,升温速度为,10℃/min,升温至300℃。制备出纤维增强柔性SiO₂气凝胶绝热材料,该材料的抗拉强度为1.34MPa,导热系数为19mW/mK。

[0025] 实施例2:

[0026] 将80mL正硅酸甲酯,200mL乙醇、12mL水加入反应容器,然后边搅拌边加入0.3mol/L的盐酸溶液1.8mL,溶液pH值为4,在室温下搅拌反应2h;然后边搅拌边加入1.5mol/L的氨水18mL和无水乙醇120mL,溶液pH值为9,剧烈搅拌3min,然后将溶胶浇入纤维毡垫中,在25℃下,密闭静置2天,得到纤维增强SiO₂复合湿凝胶;将纤维增强SiO₂复合湿凝胶浸泡在盛有体积比为1:5的三甲基氯硅烷和无水乙醇混合溶液的容器中,在25℃下,密封浸泡2天,然后用乙醇浸洗去除残留在纤维增强SiO₂复合湿凝胶表面的溶液;将纤维增强SiO₂复合湿凝胶

置入无水乙醇中,然后采用快速高温梯度超临界干燥工艺进行干燥,除去材料内部残留的溶剂、催化剂及小分子副产物等,升温速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 250°C 。制备出纤维增强柔性 SiO_2 气凝胶绝热材料,该材料的抗拉强度为 1.25MPa ,导热系数为 $21\text{mW}/\text{mK}$ 。

[0027] 实施例3:

[0028] 将90mL正硅酸乙酯,100mL乙醇、30mL水加入反应容器,然后边搅拌边加入 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液2.5mL,溶液pH值为4,在室温下搅拌反应2h;然后边搅拌边加入 $2\text{mol}/\text{L}$ 的氨水7.2mL和无水乙醇60mL,溶液pH值为8,剧烈搅拌3min,然后将溶胶浇入纤维毡垫中,在 25°C 下,密闭静置2天,得到纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶;将纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶浸泡在盛有体积比为1:8的三甲基氯硅烷和无水乙醇混合溶液的容器中,在 25°C 下,密封浸泡2天,然后用乙醇浸洗去除残留在纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶表面的溶液;将纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶置入无水乙醇中,然后采用快速高温梯度超临界干燥工艺进行干燥,除去材料内部残留的溶剂、催化剂及小分子副产物等,升温速度为 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 300°C 。制备出纤维增强柔性 SiO_2 气凝胶绝热材料,该材料的抗拉强度为 1.30MPa ,导热系数为 $24\text{mW}/\text{mK}$ 。

[0029] 实施例4:

[0030] 将90mL正硅酸乙酯,100mL乙醇、75mL水加入反应容器,然后边搅拌边加入 $0.2\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液1.35mL,溶液pH值为5,在室温下搅拌反应2h;然后边搅拌边加入 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 的氨水4.8mL和无水乙醇60mL,溶液pH值为8,剧烈搅拌3min,然后将溶胶浇入纤维毡垫中,在 25°C 下,密闭静置2天,得到纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶;将纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶浸泡在盛有体积比为1:15的三甲基氯硅烷和无水乙醇混合溶液的容器中,在 25°C 下,密封浸泡2天,然后用乙醇浸洗去除残留在纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶表面的溶液;将纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶置入无水乙醇中,然后采用快速高温梯度超临界干燥工艺进行干燥,除去材料内部残留的溶剂、催化剂及小分子副产物等,升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 200°C 。制备出纤维增强柔性 SiO_2 气凝胶绝热材料,该材料的抗拉强度为 1.15MPa ,导热系数为 $25\text{mW}/\text{mK}$ 。

[0031] 实施例5:

[0032] 将50mL水玻璃(模数为3),50mL乙醇加入反应容器,在室温下搅拌反应2h;然后边搅拌边加入 $2\text{mol}/\text{L}$ 的氨水3.6mL和无水乙醇60mL,溶液pH值为8,剧烈搅拌3min,然后将溶胶浇入纤维毡垫中,在 25°C 下,密闭静置2天,得到纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶;将纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶浸泡在盛有体积比为1:10的三甲基氯硅烷和无水乙醇混合溶液的容器中,在 25°C 下,密封浸泡2天,然后用乙醇浸洗去除残留在纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶表面的溶液;将纤维增强 SiO_2 复合湿凝胶置入无水乙醇中,然后采用快速高温梯度超临界干燥工艺进行干燥,除去材料内部残留的溶剂、催化剂及小分子副产物等,升温速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 250°C 。制备出纤维增强柔性 SiO_2 气凝胶绝热材料,该材料的抗拉强度为 1.18MPa ,导热系数为 $22\text{mW}/\text{mK}$ 。

[0033] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节。