



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106867019 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201710010005.6

C08J 3/075(2006.01)

(22)申请日 2017.01.06

C08L 1/02(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106867019 A

(56)对比文件

CN 105463603 A, 2016.04.06,

CN 1635019 A, 2005.07.06,

(43)申请公布日 2017.06.20

(73)专利权人 南京工业大学

地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

审查员 张亨

(72)发明人 崔升 张鑫 王凯阳 林本兰

沈晓冬

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任

公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(51)Int.Cl.

C08J 9/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一锅法制备SiO₂-纤维素复合气凝胶材料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种一锅法制备SiO₂-纤维素复合气凝胶材料的方法,以纤维素为原料,绿色碱尿溶剂溶解纤维素;以无机硅酸钠为硅源,通过搅拌分散获得纤维素和硅酸钠均匀混合水性溶液,结合溶胶-凝胶法得到含硅源的再生纤维素湿凝胶;以纤维素凝胶为骨架,以无机酸为反应溶剂诱导生成SiO₂,最后通过CO₂超临界干燥工艺制干燥得到SiO₂-纤维素有机-无机复合气凝胶。本发明工艺简易快速、可行性高且绿色环保,有效克服原位浸渍法中SiO₂在纤维素多孔网络结构中分散性差、复合含量低和复合稳定性差等问题,所制备的无机-有机复合气凝胶具有较低的导热系数、良好的隔热性能,在低温保冷材料、中低温隔热保温材料以及吸附材料方面具有良好的应用前景。



1. 一锅法制备SiO₂-纤维素复合气凝胶材料的方法,其具体步骤如下:

(1) 纤维素溶液的配制

将纤维素纤维在搅拌作用下分散到碱脲混合水溶液中,密封后预冷至-20~-5℃,取出后用电动搅拌机搅拌溶解纤维素得到粘稠状溶液,随后离心除去气泡得到澄清透明的纤维素溶液;其中纤维素溶液中纤维素、碱、脲和去离子水的质量分数分别为(2%—6%), (4%—20%), (10%—20%), (54%—84%);

(2) 无机硅源-纤维素混合溶液的配制

在搅拌作用溶解无机硅源,得到质量分数为1%—7%的无机硅源水溶液;按纤维素水溶液和无机硅源水溶液体积比为1:(0.1-1),将无机硅源水溶液加入到纤维素水溶液中,搅拌混合后,超声振荡除去气泡,形成均匀混合的无机硅源-纤维素混合溶液;

(3) 含无机硅源-纤维素湿凝胶的制备

将均匀混合的无机硅源-纤维素混合溶液倒入模具中置于凝固浴中再生,静置得到含无机硅源的纤维素湿凝胶;所述的凝固浴为甲醇、乙醇或丙酮;

(4) 二氧化硅-纤维素湿凝胶的制备

将含无机硅源的纤维素湿凝胶转移到稀酸溶液中,在发生中和反应后在纤维素凝胶孔内诱导无机硅源形成二氧化硅;

(5) 复合气凝胶的制备

将二氧化硅-纤维素湿凝胶用蒸馏水漂洗至溶液的pH为6-8;再将二氧化硅-纤维素水凝胶转移到有机溶剂进行溶剂置换和老化得到二氧化硅-纤维素醇凝胶;后转移到CO₂超临界干燥装置中进行干燥处理,最终得到二氧化硅-纤维素复合气凝胶;其中干燥处理是以二氧化碳为干燥介质,反应温度为40-70℃,高压反应釜内压强为8~12MPa,干燥时间为10~20h。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)中所述的纤维素纤维为棉浆粕、短绒棉或微晶纤维素中的一种;所述的碱脲混合水溶液中的碱为氢氧化钠或氢氧化锂中的一种;脲为尿素或硫脲。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)中电动搅拌机的转速为1000-2000rpm,搅拌时间为4-12min;离心机的转速为8000-10000rpm,离心时间为5-10min。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)所述的无机硅源为五水硅酸钠粉末、九水硅酸钠粉末、无水硅酸钠或碱性水玻璃。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(3)中的静置时间5-360min。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(4)所述的稀酸溶液为盐酸、硝酸、硫酸或醋酸水溶液;稀酸溶液的浓度为0.5-1mol/L。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(5)中所述的有机溶剂为甲醇或乙醇中的一种或其混合液。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(5)中所制备的二氧化硅-纤维素复合气凝胶的表观密度0.092~0.143g/cm³,比表面积227.41~264.93m²/g,热导率系数介于0.029~0.038W/m·K。

一锅法制备SiO₂-纤维素复合气凝胶材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子纳米功能材料制备领域,涉及一种一锅法制备SiO₂-纤维素复合气凝胶材料的方法。

背景技术

[0002] 纤维素气凝胶是近些年发展起来的一类新型天然生物质新型材料。纤维素是地球上储量最大的绿色可再生资源,纤维素气凝胶兼具可再生天然高分子特性及传统高孔隙率纳米无机多孔材料的诸多优点,相对于强度差、易碎的硅气凝胶,具有韧性好、易加工等特性,因此纤维素气凝胶成为一类应用前景广阔、开发价值高的新材料,在控制药物释放的支架、气体吸收剂、隔热材料以及热解时的碳电池和燃料电池的电极材料极具潜力。

[0003] 纤维素气凝胶具备许多优良特性,但是多糖气凝胶自身的局限性,如稳定性差、阻燃性差等特点在一定程度上限制了其发展。传统SiO₂气凝胶虽然性能优良,但是易碎性是很难克服。而纤维素-SiO₂复合气凝胶不但拥有两种气凝胶的特点,还表现出许多新的优良性能。

[0004] 常规SiO₂-纤维素复合气凝胶通常是将湿纤维素膜浸渍到正硅酸乙酯/正硅酸甲酯中,二氧化硅气凝胶在纤维素基质的微孔中形成,然后在超临界CO₂中干燥等,然而该法会使得二氧化硅在纤维素的外表面迅速凝胶,从而阻断了孔隙开口并阻碍了二氧化硅渗透到纤维素基质中,孔隙率发生急需下降。然而直接将纤维素溶液与正硅酸乙酯直接混合的方法又不可取,碱溶纤维素溶液是亚稳态体系,直接和硅烷水解液会导致纤维素立即凝固和硅溶胶发生相分离。

[0005] 水性硅酸钠是一种基本的硅酸盐,饱和溶液的pH约14;同样pH为14的碱溶纤维素水溶液硅酸钠水溶液作为起始溶液,采用一锅法直接混合能够形成均匀稳定的混合溶液,纤维素在醇浴中纤维素链的自缔合会导致凝胶化生成II型纤维素凝胶,硅酸钠溶液分散在纤维素网络结构中,再将凝固的纤维素置于酸性水浴中时,硅酸钠可转化为SiO₂。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有SiO₂-纤维素复合气凝胶制备过程中局限性而提供一种一锅法制备SiO₂-纤维素复合气凝胶材料的方法,该方法可行、简易,通过采用一锅法,直接将无机硅源均匀分散到纤维素凝胶三维网络结构中,避免了孔道堵塞与相分离的现象发生,同时也能够在一定程度改善SiO₂-纤维素气凝胶的机械性能与隔热效果。

[0007] 本发明的技术方案为:一锅法制备SiO₂-纤维素复合气凝胶材料的方法,其具体步骤如下:

[0008] (1) 纤维素溶液的配制

[0009] 将纤维素纤维在搅拌作用下分散到碱脲混合水溶液中,密封后预冷至-20~-5℃,取出后用电动搅拌机搅拌溶解纤维素得到粘稠状溶液,随后离心除去气泡得到澄清透明的纤维素溶液;其中纤维素溶液中纤维素、碱、脲和去离子水的质量分数分别为(2%—

6%), (4%-20%), (10%-20%), (54%-84%);

[0010] (2) 无机硅源-纤维素混合溶液的配制

[0011] 在搅拌作用溶解无机硅源,得到质量分数为1%-7%的无机硅源水溶液;按纤维素水溶液和无机硅源水溶液体积比为1:(0.1-1),将无机硅源水溶液加入到纤维素水溶液中,搅拌混合后,超声振荡除去气泡,形成均匀混合的无机硅源-纤维素混合溶液;

[0012] (3) 含无机硅源-纤维素湿凝胶的制备

[0013] 将均匀混合的无机硅源-纤维素混合溶液倒入模具中置于凝固浴中再生,静置得到含有无机硅源的纤维素湿凝胶;

[0014] (4) 二氧化硅-纤维素湿凝胶的制备

[0015] 将含无机硅源的纤维素湿凝胶转移到稀酸溶液中,在发生中和反应后在纤维素凝胶孔内诱导无机硅源形成二氧化硅;

[0016] (5) 复合气凝胶的制备

[0017] 将二氧化硅-纤维素湿凝胶用蒸馏水漂洗制溶液的pH为6-8;再将二氧化硅-纤维素水凝胶转移到有机溶剂进行溶剂置换和老化得到二氧化硅-纤维素醇凝胶;后转移到CO₂超临界干燥装置中进行干燥处理,最终得到二氧化硅-纤维素复合气凝胶。

[0018] 优选步骤(1)中所述的纤维素纤维为棉浆粕、短绒棉或微晶纤维素中的一种;所述的碱脲混合水溶液中的碱为氢氧化钠或氢氧化锂中的一种;脲为尿素或硫脲。

[0019] 优选步骤(1)中电动搅拌机的转速为1000-2000rpm,搅拌时间为4-12min;离心机的转速为8000-10000rpm,离心时间为5-10min。

[0020] 优选步骤(2)所述的无机硅源为五水硅酸钠粉末、九水硅酸钠粉末、无水硅酸钠或碱性水玻璃。

[0021] 优选步骤(3)所述的凝固浴为甲醇、乙醇、丙酮或稀硫酸。优选步骤(3)中的静置时间5-360min。

[0022] 优选步骤(4)所述的稀酸溶液为盐酸、硝酸、硫酸或醋酸水溶液;稀酸溶液的浓度为0.5-1mol/L。

[0023] 优选步骤(5)中所述的有机溶剂为甲醇、乙醇或丙酮中的一种或其混合液。

[0024] 优选步骤(5)中所述的二氧化碳超临界干燥法以二氧化碳为干燥介质,反应温度为40-70℃,高压反应釜内压强为8~12MPa,干燥时间为10~20h。

[0025] 优选步骤(5)中所制备的二氧化硅-纤维素复合气凝胶的表观密度0.092~0.143g/cm³,比表面积227.41~264.93m²/g,热导率系数介于0.029~0.038W/m·K。

[0026] 有益效果:

[0027] 本发明方法以及由该一锅法所制备得到有机-无机复合SiO₂-纤维素气凝胶材料具有如下特点:

[0028] (1) 工艺简单行之有效。本制备方法克服了浸渍法制备法中SiO₂-纤维素气凝胶材料时孔道堵塞问题以及有机硅源与碱溶纤维素溶液中的相分离问题。浸渍法中硅溶胶是通过渗透到三维纤维素基质中实现对多孔纤维素凝胶的填充。这种工艺具有一定的限制,因为它是一个扩散过程,所以纤维素基质中二氧化硅分布不均匀,易受纤维素凝胶制备的影响,且浸渍过程所需的时间很长。而直接混合有机硅源与碱溶纤维素水溶液由于而碱溶纤维素水溶液非真正溶解,而处于亚稳态溶解体系,加入有机硅源后,会发生有机硅源的强烈

水解,与纤维素争夺水,使得纤维素分子间和分子内的氢键暴露出来,从而发生纤维素快速凝胶和相分离。而选用同为碱性的硅酸钠作为硅源,溶解后直接混合到碱解纤维素溶液中不会破坏亚稳态溶解体系,同时也抑制了相分离的出现,能够形成混合均匀的稳定溶液。醇浴凝胶后,在酸的作用下,使得硅酸钠向生产二氧化硅和钠盐的方向转化,最后通过超临界干燥得到 SiO_2 -纤维素复合气凝胶。

[0029] (2) 原材料价格低廉来源广泛,所主要选用的纤维素和硅酸钠(水玻璃)均为廉价易得的工业原材料,极大的降低生产制造成本,易于实现规模化生产。且兼具很好的绿色环保效应。同时所有选用的纤维素溶解体系为绿色溶解,仅需氢氧化钠和尿素等材料就能够在低温环境实现对纤维素溶解,简单有效。

[0030] (3) 相对于其它气凝胶隔热材料,采用一锅混合法所制备 SiO_2 -纤维素复合气凝胶,以纤维素凝胶的三维网络结构为生成模版,硅酸钠填充在纤维素的孔洞中,在酸性溶液的催化作用下生成 SiO_2 颗粒, SiO_2 凝聚为较大的球形颗粒形成附聚物附着在纤维素的纳米纤维上,避免了游离 SiO_2 颗粒出现,所制备的材料表面平整,厚度可控,成形性较好,所制备的 SiO_2 -纤维素复合气凝胶的微观形貌由扫描电镜图所示。且所制备的 SiO_2 -纤维素复合气凝胶依然保有极高的孔隙率和比较均一的孔道结构。

附图说明

[0031] 图1是实例1所制备 SiO_2 -纤维素复合气凝胶材料的样品图;

[0032] 图2是实例2所制备 SiO_2 -纤维素复合气凝胶材料的X射线衍射谱图;

[0033] 图3是实例2所制备 SiO_2 -纤维素复合气凝胶材料的扫描电镜图片;

[0034] 图4是实例3所制备 SiO_2 -纤维素复合气凝胶的氮气吸附-脱附曲线。

具体实施方式

[0035] 实例1

[0036] 1. 将2g的微晶纤维素搅拌分散到碱脲溶液(4.0gLiOH/10gUrea/84gH₂O)中,分散后转移至冰箱预冷于-5℃,取出后立即使用电动机在2000rpm的条件下搅拌4min溶解纤维素得到粘稠状溶液,随后立即在转速为8000rpm的条件下离心10min除去气泡得到澄清透明的纤维素溶液,溶剂质量分数为2%;称取 16.3g的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 磁力搅拌溶解到83.7g蒸馏水中得到质量分数为7%的硅酸钠水溶液,将纤维素溶液和硅酸钠溶液按体积比为10:1进行机械搅拌混合,后超声振荡除去气泡,形成均匀混合的硅酸钠-纤维素混合溶液。再将均匀混合的硅酸钠-纤维素混合溶液倒入模具当中置于甲醇凝固浴中再生,静置360min后得到含有硅酸钠的纤维素湿凝胶。陈化后,再将含有硅酸钠的纤维素湿凝胶脱模后转移到体积为200ML浓度为0.5mol/L稀硫酸溶液中,在发生中和反应后在纤维素凝胶孔内诱导硅酸钠生成二氧化硅,再将二氧化硅-纤维素复合湿凝胶用去蒸馏水漂洗除去多余的酸和生成的盐,此时溶液的pH为7。再将二氧化硅-纤维素水凝胶转移到乙醇溶剂进行溶剂置换和老化,共计置换8次,最终得到二氧化硅-纤维素醇凝胶,将二氧化硅-纤维素醇凝胶置于 CO_2 超临界干燥装置中进行干燥处理,干燥温度为40℃,高压反应釜内压强为8MPa,干燥时间为20h。经过超临界 CO_2 干燥,形成有机-无机 SiO_2 -纤维素气凝胶。该密度为0.092/cm³,比表面积为227.41m²/g,热导率系数0.032W/m·K。附图1是实例1中所制备的 SiO_2 -纤维素复合气凝

胶材料的样品图。图中可以看出,复合气凝胶和纯的纤维素气凝胶呈现一样的乳白色,材料表面平整,不存在掉粉的情况,还具有良好的机械强度。

[0037] 实例2

[0038] 将6g的棉浆粕纤维素搅拌分散到碱脲溶液(4gLiOH/10gThiourea/80gH₂O)中,分散后转移至冰箱预冷于-20℃,取出后立即使用电动机在2000rpm的条件下搅拌4min溶解纤维素得到粘稠状溶液,随后立即在转速为10000rpm的条件下离心5min除去气泡得到澄清透明的纤维素溶液,溶剂质量分数为6%;称取1.74g的Na₂SiO₃·5H₂O磁力搅拌溶解到98.3g蒸馏水中得到质量分数为1%的硅酸钠水溶液,将纤维素溶液和硅酸钠溶液按体积比为1:1进行机械搅拌混合,超声振荡除去气泡,形成均匀混合的硅酸钠-纤维素混合溶液。再将均匀混合的硅酸钠-纤维素混合溶液倒入模具当中置于乙醇凝固浴中再生,静置60min后得到含有硅酸钠的纤维素湿凝胶。陈化后,再将含有硅酸钠的纤维素湿凝胶脱模后转移到体积为100ML浓度为1mol/L稀盐酸溶液中,在发生中和反应后在纤维素凝胶孔内诱导硅酸钠生成二氧化硅,再将二氧化硅-纤维素复合湿凝胶用去蒸馏水漂洗除去多余的酸和生成的盐,此时洗涤溶液的pH为7。再将二氧化硅-纤维素水凝胶转移到甲醇溶剂进行溶剂置换和老化,共计置换5次,最终得到二氧化硅-纤维素醇凝胶,将二氧化硅-纤维素醇凝胶置于CO₂超临界干燥装置中进行干燥处理,干燥温度为40℃,高压反应釜内压强为8MPa,干燥时间为20h。经过超临界CO₂干燥,形成有机-无机SiO₂-纤维素气凝胶。该密度为0.143/cm³,比表面积为243.46m²/g,热导率系数0.032W/m·K。图2为SiO₂-纤维素复合气凝胶材料的扫描电镜图片,SiO₂凝聚为较大的球形颗粒的附聚物,附着在纤维素凝胶的三维网络结构当中(如图中标注所示),SiO₂形成于在纤维素的孔道结构之中,并没有游离的SiO₂颗粒出现。图3为SiO₂-纤维素复合气凝胶截面能谱图,EDS能谱分析显示Si峰大概位于在1.73KeV,Na峰为1.04KeV,主要是由于SiO₂生成转化过程产生的钠盐。

[0039] 实例3

[0040] 将3g的短绒棉纤维素搅拌分散到碱脲溶液(其中4.6gNaOH/15gUrea/77.4gH₂O)中,分散后转移至冰箱预冷于-15℃,取出后立即使用电动机在1000rpm的条件下搅拌12min溶解纤维素得到粘稠状溶液,随后立即在转速为8000rpm的条件下离心10min除去气泡得到澄清透明的纤维素溶液,溶剂质量分数约为3%左右;称取3g的无水Na₂SiO₃磁力搅拌溶解到97ml蒸馏水中,得到质量分数为3%的硅酸钠水溶液,将纤维素溶液和硅酸钠溶液按体积比为2:1进行机械搅拌混合机械搅拌混合,超声振荡除去气泡,形成均匀混合的硅酸钠-纤维素混合溶液。再将均匀混合的硅酸钠-纤维素混合溶液倒入模具当中置于丙酮凝固浴中再生,静置5min后得到含有硅酸钠的纤维素湿凝胶。陈化后,再将含有硅酸钠的纤维素湿凝胶湿凝胶脱模后转移到体积为200ML浓度为1mol/L稀硝酸溶液中,在发生中和反应后在纤维素凝胶孔内诱导硅酸钠生成二氧化硅,再将二氧化硅-纤维素复合湿凝胶用去蒸馏水漂洗除去多余的酸和生成的盐,洗涤溶液的pH为6。再将二氧化硅-纤维素水凝胶转移到丙酮溶剂进行溶剂置换和老化,共计置换10次,最终得到二氧化硅-纤维素醇凝胶,将二氧化硅-纤维素醇凝胶置于CO₂超临界干燥装置中进行干燥处理,干燥温度为70℃,高压反应釜内压强为12MPa,干燥时间为10h。经过超临界CO₂干燥,形成有机-无机SiO₂-纤维素气凝胶。该密度为0.109g/cm³,比表面积为264.93m²/g,热导率系数0.029W/m·K。图4为所制备的SiO₂-纤维素复合气凝胶的氮气吸附-脱附曲线,属于IUPAC分类中的IV型,符合多孔材料固有本质

特征。

[0041] 实例4

[0042] 将6g的短绒棉纤维素搅拌分散到碱脲溶液(其中 20gNaOH/20gUrea/54gH₂O)中,分散后转移至冰箱预冷于-15℃,取出后立即使用电动机在1000rpm的条件下搅拌5min溶解纤维素得到粘稠状溶液,随后立即在转速为8000rpm的条件下离心5min除去气泡得到澄清透明的纤维素溶液,溶剂质量分数约为3%左右;称取3g的碱性水玻璃磁力搅拌溶解到97g蒸馏水中,得到质量分数约为3%的硅酸钠水溶液,将纤维素溶液和硅酸钠溶液按体积比为1:1机械搅拌混合后,超声振荡除去气泡,形成均匀混合的硅酸钠-纤维素混合溶液。再将均匀混合的硅酸钠-纤维素混合溶液倒入模具当中置于稀硫酸凝固浴中再生,静置5min后得到含有硅酸钠的纤维素湿凝胶。陈化后,再将含有硅酸钠的纤维素湿凝胶脱模后转移到体积为200ML浓度为1mol/L稀醋酸溶液中,在发生中和反应后在纤维素凝胶孔内诱导硅酸钠生成二氧化硅,再将二氧化硅-纤维素复合湿凝胶用去蒸馏水漂洗除去多余的酸和生成的盐,洗涤溶液的pH为8。再将二氧化硅-纤维素水凝胶转移到乙醇溶剂进行溶剂置换和老化,共计置换7次,最终得到二氧化硅-纤维素醇凝胶,将二氧化硅-纤维素醇凝胶置于CO₂超临界干燥装置中进行干燥处理,干燥温度为40℃,高压反应釜内压强为8MPa,干燥时间为20h。经过超临界CO₂干燥,形成有机-无机SiO₂-纤维素气凝胶。该密度为0.128/cm³,比表面积为238.56m²/g,热导率系数0.033W/m·K。



图1

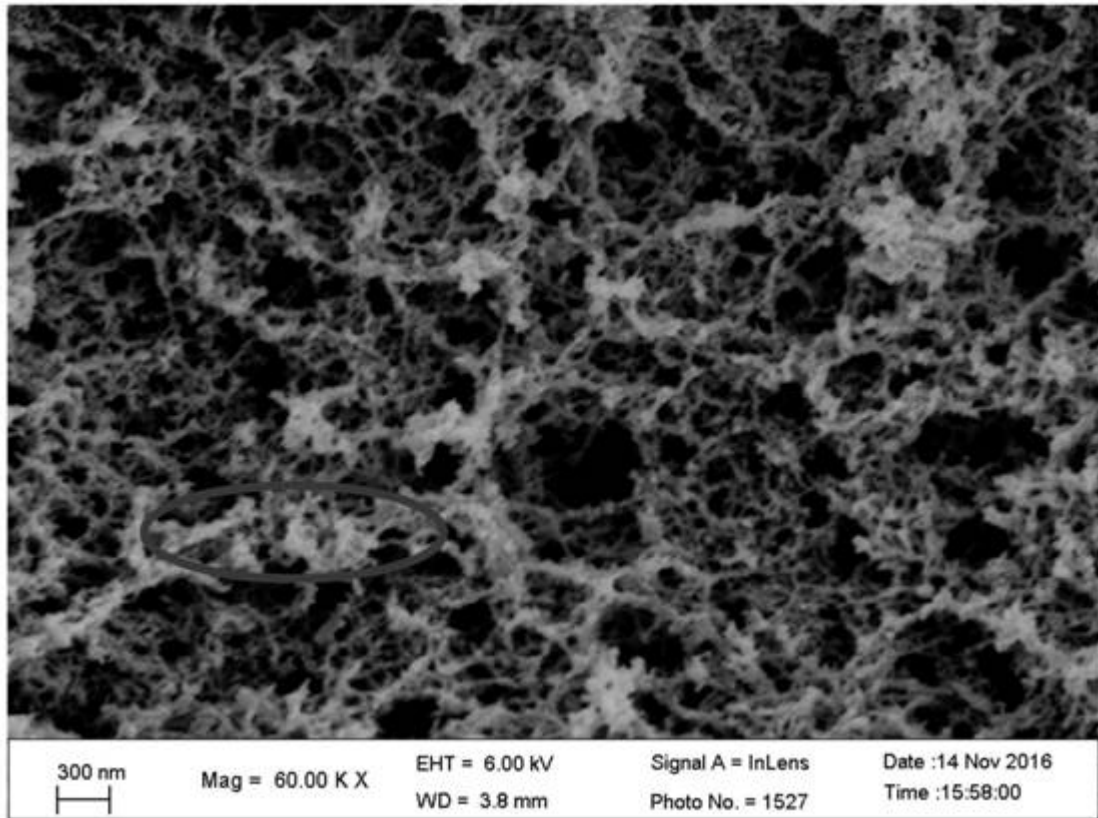


图2

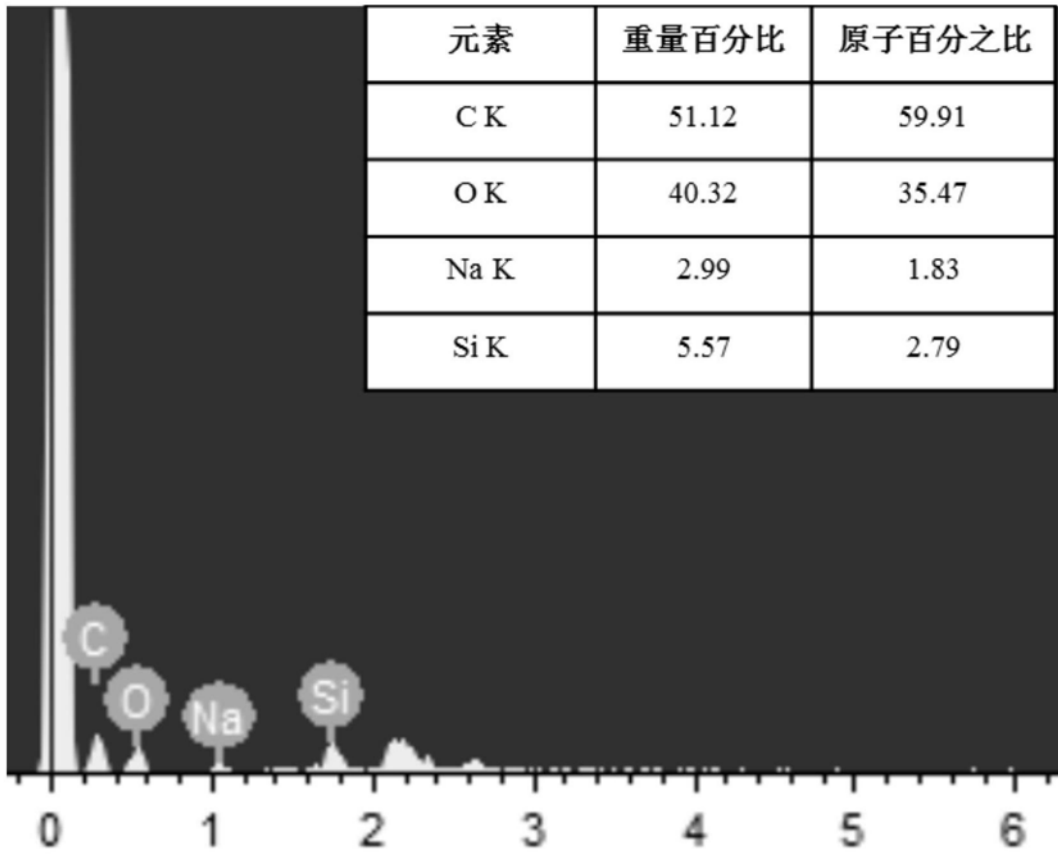


图3

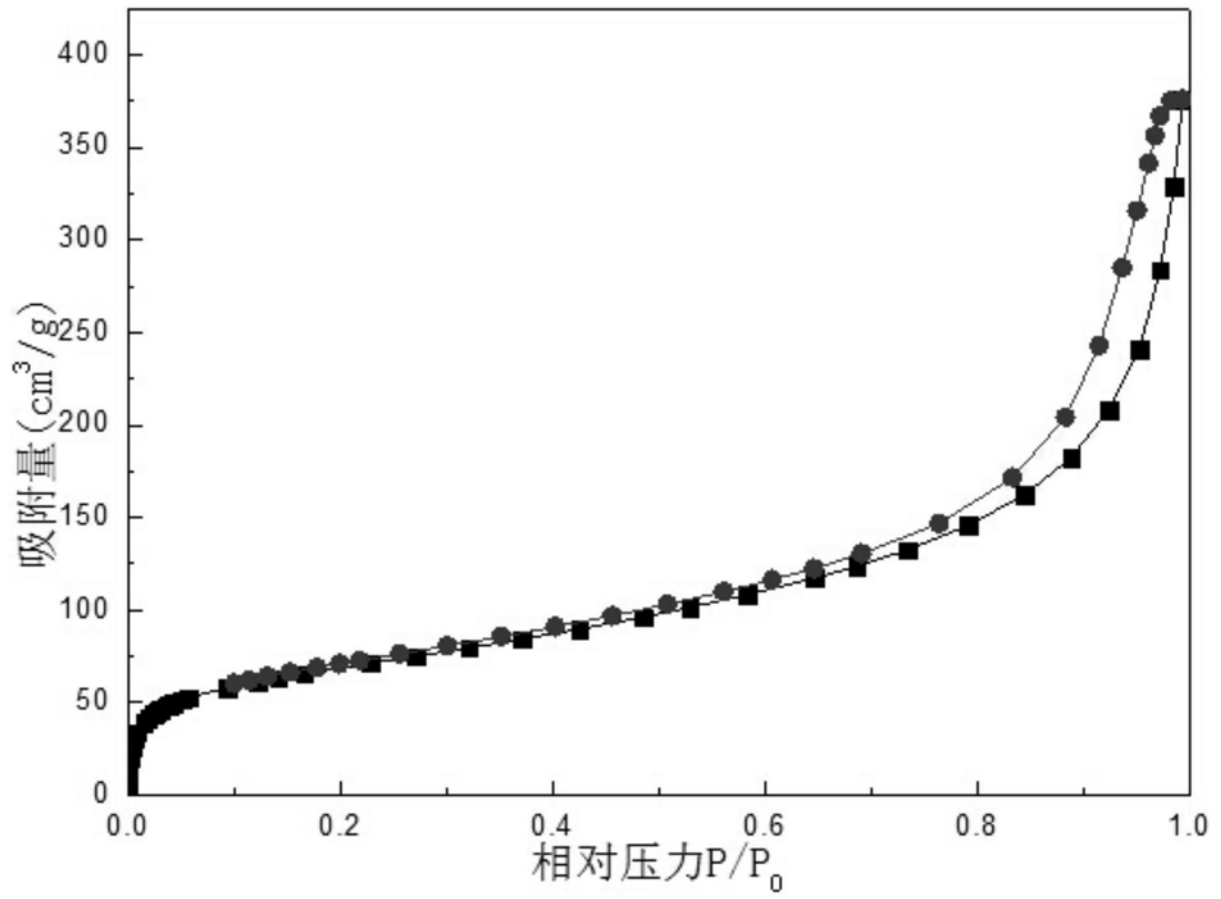


图4