



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102633464 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 201210125214. 2

审查员 张春荣

(22) 申请日 2012. 04. 26

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路 193 号

(72) 发明人 史铁钧 张明 文听雷 陈苏峰

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有限公司 34101

代理人 何梅生

(51) Int. Cl.

C04B 26/12(2006. 01)

C01B 33/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102351494 A, 2012. 02. 15, 说明书第 2 页  
第 4 段 – 第 3 页倒数第 2 段 .

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

胶黏剂注浆成型制备二氧化硅气凝胶隔热复合材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种胶黏剂注浆成型制备二氧化硅气凝胶隔热复合材料的方法，首先以正硅酸乙酯和甲基三乙氧基硅烷为共前躯体，无水乙醇为反应溶剂，DMF 为干燥化学控制添加剂，经常温常压干燥制备得到孔径分布均匀的中孔纳米 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料；然后利用聚氨酯弹性体进行柔韧性改性制备得到改性酚醛树脂胶作为胶黏剂，采用浇注成型的方法制备二氧化硅气凝胶隔热复合材料，改善气凝胶的力学性能，从而使 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料在起到隔热作用的同时，具有良好的韧性和机械性能。

1. 胶黏剂注浆成型制备二氧化硅气凝胶隔热复合材料的方法,包括二氧化硅醇凝胶的制备、二氧化硅气凝胶的制备、改性酚醛树脂胶黏剂的制备和隔热复合材料的制备各单元过程,其特征在于:

所述二氧化硅醇凝胶的制备是向硅源溶液中加入去离子水、无水乙醇和 DMF,搅拌均匀后滴加酸催化剂调 pH 值 3-4,室温下催化水解 20-24 小时,再滴加碱催化剂调 pH 值 6-7,搅拌均匀并静置后得到二氧化硅醇凝胶,所述硅源溶液为正硅酸乙酯和甲基三乙氧基硅烷混合得到;其中正硅酸乙酯、甲基三乙氧基硅烷、去离子水、无水乙醇和 DMF 的摩尔比为 1:(0.3-0.6):(6-10):(15-18):(0.3-0.5);将得到的二氧化硅醇凝胶置于正硅酸乙酯和无水乙醇的混合溶液中于 40-60℃陈化 48-72 小时,混合溶液中正硅酸乙酯和无水乙醇的体积比为 15-25:85-75;

所述酸催化剂选自盐酸、硝酸、柠檬酸或草酸;

所述碱催化剂选自氨水或氢氧化钠;

所述二氧化硅气凝胶的制备是向陈化后的二氧化硅醇凝胶中加入正己烷进行 3-5 次溶剂置换,然后置于 5-20vt% 的三甲基氯硅烷的正己烷溶液中浸胶 40-50 小时,随后分级干燥得到二氧化硅气凝胶粉末;

所述改性酚醛树脂胶黏剂的制备是以丙酮为溶剂,将胶黏剂热固型酚醛树脂和增韧剂-NCO 封端的聚氨酯混合,于 60-80℃反应 10-15 小时得到改性酚醛树脂胶黏剂,其中-NCO 封端的聚氨酯的质量为酚醛树脂质量的 10-40%;

所述热固型酚醛树脂选自 2127 型或 2130 型热固型酚醛树脂;

所述-NCO 封端的聚氨酯数均分子量为 3000-6000;

所述隔热复合材料的制备是以制备得到的改性酚醛树脂胶黏剂为浆料,将所述浆料倒入制备的二氧化硅气凝胶粉末中,通过重力作用进行浸胶,浸胶完全后分级干燥得到二氧化硅气凝胶隔热复合材料;所述二氧化硅气凝胶粉末的质量为所述气凝胶隔热复合材料质量的 85-90%。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述二氧化硅气凝胶的制备过程中分级干燥的干燥温度分别为 30℃、60℃、80℃、100℃和 120℃,每级温度分别干燥 4-6 小时。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述隔热复合材料的制备过程中分级干燥的干燥温度分别为 60℃、80℃、100℃和 130℃,每级温度分别干燥 2-3 小时。

## 胶黏剂注浆成型制备二氧化硅气凝胶隔热复合材料的方法

### 一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种二氧化硅气凝胶复合材料的制备方法，具体地说是胶黏剂注浆成型制备二氧化硅气凝胶隔热复合材料的方法。

### 二、背景技术

[0002] 二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 气凝胶是一种由纳米量级颗粒相互聚合形成的连续三维网络结构，孔隙中充满空气介质的高分散轻质多孔非晶态材料，且具有比表面积大、孔隙率高、密度低、折射率和热导率低等特点，在声音抗阻、热绝缘、催化载体、航空航天等众多领域有着广泛的应用前景。

[0003] 气凝胶作为世界上最轻的固体材料，是目前公认的热导率最低的固态材料。同时，二氧化硅气凝胶还具有较高的使用温度，甚至在 900°C 高温下仍具有较好的多孔网络结构，但纯  $\text{SiO}_2$  气凝胶强度低、韧性差，不能作为单独的块体材料用于保温隔热工程。为了提高其强度和韧性，近年来，更多的研究关注到提高  $\text{SiO}_2$  气凝胶材料的力学性能和使用性能上，且取得了较多的研究进展。

[0004] 目前关于使用各种纤维材料掺杂制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合材料的方法已有不少报道。使用正硅酸乙酯为硅源，酸碱两步法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶，同时以芳纶纤维为骨架材料，制备出具有一定韧性和机械性能的  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合隔热材料。但是同以往使用纤维材料作为增韧材料的方法一样，纤维预制体中的微米级空洞无法被气凝胶完全填充，造成纤维材料与气凝胶的结合不够紧密，在干燥过后，两者的分离会更大 (CN 101823867A)。更多的研究者采用超临界流体干燥工艺制备块状的  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热材料，使用甲基三乙氧基硅烷为前躯体，甲醇为溶剂，酸碱催化反应后，经超临界流体干燥工艺制备具有优良弹性的块状  $\text{SiO}_2$  气凝胶。虽然该干燥方法可以制备出品质更稳定的产品，但超临界干燥过程需要高压设备，条件控制要求非常苛刻，因而气凝胶的制备成本昂贵，限制了块状气凝胶的大规模推广应用 (CN 102225769A)。

### 三、发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种胶黏剂注浆成型制备二氧化硅气凝胶隔热复合材料的方法，所要解决的技术问题是提供一种适于工业化生产的方法制备孔径分布均匀、机械性能优异的二氧化硅气凝胶块状隔热复合材料。

[0006] 本发明通过酸碱两步催化共前躯体，采用溶胶 - 凝胶法制备出孔径大小符合纳米介孔材料要求且分布均匀的  $\text{SiO}_2$  气凝胶，然后通过浇注成型的方法使  $\text{SiO}_2$  气凝胶与改性酚醛树脂胶黏剂复合，制备出具有良好机械性能的  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热复合材料。

[0007] 本发明胶黏剂注浆成型制备二氧化硅气凝胶隔热复合材料的方法，包括二氧化硅醇凝胶的制备、二氧化硅气凝胶的制备、改性酚醛树脂胶黏剂的制备和隔热复合材料的制备各单元过程，其特征在于：

[0008] 所述二氧化硅醇凝胶的制备是向硅源溶液中加入去离子水、无水乙醇和 N，

N' - 二甲基甲酰胺 (DMF) , 搅拌均匀后滴加酸催化剂调 pH 值 3-4, 室温下催化水解 20-24 小时, 再滴加碱催化剂调 pH 值 6-7, 搅拌均匀并静置后得到二氧化硅醇凝胶, 所述硅源溶液为正硅酸乙酯和甲基三乙氧基硅烷混合得到; 其中正硅酸乙酯、甲基三乙氧基硅烷、去离子水、无水乙醇和 DMF 的摩尔比为 1 : (0.3-0.6) : (6-10) : (15-18) : (0.3-0.5); 将得到的二氧化硅醇凝胶置于正硅酸乙酯和无水乙醇的混合溶液中于 40-60℃ 陈化 48-72 小时使其网络结构完整, 混合溶液中正硅酸乙酯和无水乙醇的体积比为 15-25 : 85-75;

[0009] 所述酸催化剂选自盐酸、硝酸、柠檬酸或草酸;

[0010] 所述碱催化剂选自氨水或氢氧化钠;

[0011] 所述二氧化硅气凝胶的制备是向陈化后的二氧化硅醇凝胶中加入正己烷进行 3-5 次溶剂置换, 然后置于 5-20vt% (体积百分浓度) 的三甲基氯硅烷的正己烷溶液中浸胶 40-50 小时, 随后分级干燥得到二氧化硅气凝胶粉末;

[0012] 所述改性酚醛树脂胶黏剂的制备是以丙酮为溶剂, 将胶黏剂热固型酚醛树脂和增韧剂 -NCO 封端的聚氨酯混合, 于 60-80℃ 反应 10-15 小时得到改性酚醛树脂胶黏剂, 其中 -NCO 封端的聚氨酯的质量为酚醛树脂质量的 10-40%;

[0013] 所述隔热复合材料的制备是以制备得到的改性酚醛树脂胶黏剂为浆料, 将所述浆料倒入制备的二氧化硅气凝胶粉末的表面, 使浆料基本覆盖二氧化硅气凝胶粉末的表面, 然后通过重力作用进行浸胶, 浸胶完全后分级干燥得到二氧化硅气凝胶隔热复合材料; 所述二氧化硅气凝胶粉末的质量为所述气凝胶隔热复合材料质量的 85-90%。

[0014] 所述二氧化硅气凝胶的制备过程中分级干燥的干燥温度分别为 30℃、60℃、80℃、100℃ 和 120℃, 每级温度分别干燥 4-6 小时。

[0015] 所述隔热复合材料的制备过程中分级干燥的干燥温度分别为 60℃、80℃、100℃ 和 130℃, 每级温度分别干燥 2-3 小时。

[0016] 所述热固型酚醛树脂选自 2127 型或 2130 型热固型酚醛树脂。

[0017] 所述 -NCO 封端的聚氨酯数均分子量为 3000-6000。

[0018] 与现有技术相比, 本发明的有益效果体现在:

[0019] 1、本发明采用正硅酸乙酯和甲基三乙氧基硅烷两种硅源作为共前躯体, 同时添加 DMF 作为化学干燥控制添加剂, 调节各反应物适当的比例制备得到的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶粉末孔径小, 比表面大, 且分布均匀, 符合隔热材料的要求。

[0020] 2、本发明对胶黏剂进行增韧改性, 从而使复合材料在成型后除了保持良好的隔热性能, 还具备优良的力学性能和机械性能, 使材料具备良好的整体性和强韧性; 此外, 本发明中所采用的聚氨酯增韧剂本身就具有较低的导热系数, 而热固性酚醛树脂胶最重要的特征就是具有耐高温性, 即使在非常高的温度下, 也能保持其结构的整体性和尺寸稳定性。

[0021] 3、本发明制备方法简单, 安全性好, 增强材料易得, 成本低。

#### 四、附图说明

[0022] 图 1 为本发明制备的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶粉末的扫描电镜 (SEM) 图。从图 1 可以看出常压干燥所制备的气凝胶是一种连续网络结构的多孔纳米材料, 具有较均匀的纳米多孔网络结构, 孔径分布在 2-50nm, 主要集中在 20-30nm。

[0023] 图 2 为本发明制备的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热块体复合材料的照片。

[0024] 图 3 为本发明制备的  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热块体复合材料测量导热过程温度随时间的变化情况。从图 3 可以看出在很短的时间内, 升高温度就趋于常数。

## 五、具体实施方式

[0025] 以下通过实施例结合附图对本发明做进一步说明。

[0026] 本实施例使用的热固型酚醛树脂是合肥工业大学化工厂生产的 2130 型热固性酚醛树脂; 聚氨酯为分子量为的 6000 的 -NCO 封端型聚氨酯。

[0027] 实施例 1 :

[0028] 1、二氧化硅醇凝胶的制备

[0029] 将 10.38g 正硅酸乙酯、5.34g 甲基三乙氧基硅烷、5.40g 去离子水、34.5g 无水乙醇和 1.83gDMF (摩尔比为 1 : 0.6 : 6 : 15 : 0.5) 混合并搅拌均匀, 加入盐酸调节 pH 值为 3.5, 室温下搅拌催化水解反应 24 小时, 然后加入氨水调节 pH 值为 6.5, 继续搅拌 10min 后静置得到  $\text{SiO}_2$  醇凝胶。将得到的  $\text{SiO}_2$  醇凝胶置于正硅酸乙酯和无水乙醇的混合溶液 (体积比 20 : 80) 中于 50℃陈化 50 小时。

[0030] 2、二氧化硅气凝胶的制备

[0031] 向陈化后的  $\text{SiO}_2$  醇凝胶中加入正己烷进行溶剂交换, 1 天一次, 交换三次, 随后置于 10vt% 的三甲基氯硅烷的正己烷溶液中浸胶 48 小时, 取出后分别在 30℃、60℃、80℃、100℃ 和 120℃ 下干燥 4 小时得到纳米级  $\text{SiO}_2$  气凝胶粉末。

[0032] 如图 1 所示, 得到的  $\text{SiO}_2$  气凝胶粉末的微观孔径大小在 20–30nm, 且分布均匀紧密, 符合作为隔热材料孔径小于气体分子平均自由程 ( $\sim 60\text{nm}$ ) 的要求。

[0033] 3、改性酚醛树脂胶黏剂的制备

[0034] 将热固型酚醛树脂首先进行干燥处理, 然后溶于丙酮中, 加入热固型酚醛树脂质量 40% 的 -NCO 封端的聚氨酯 (由单体 PPG1000 和单体 IPDI 以摩尔比 7 : 24 按常规方法制备得到) 并搅拌均匀, 80℃下水浴回流反应 15 小时得到改性酚醛树脂胶黏剂。

[0035] 4、隔热复合材料的制备

[0036] 以步骤 3 制备的改性酚醛树脂胶黏剂为浆料, 将其倒入  $\text{SiO}_2$  气凝胶粉末的表面, 使其基本覆盖, 然后依靠重力作用进行浸胶, 浸胶完全后分别在 60℃、80℃、100℃ 和 130℃ 下干燥 2 小时, 得到  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热复合材料,  $\text{SiO}_2$  气凝胶粉末的质量为  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热复合材料质量的 87%。

[0037] 本实施例所制备的  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热复合材料的密度为  $0.351\text{g/cm}^3$ , 室温下测量其导热系数为  $0.085\text{W/m}\cdot\text{K}$ , 室温压缩强度为  $1.8\text{MPa}$ 。

[0038] 实施例 2 :

[0039] 本实施例制备方法同实施例 1, 不同的是步骤 1 中甲基三乙氧基硅烷添加量为 4.46g, 去离子水的添加量为 7.20g; 步骤 2 中三甲基氯硅烷的正己烷溶液的体积浓度为 5vt%; 步骤 3 中 -NCO 封端的聚氨酯的质量为去水酚醛树脂质量的 30%, 反应时间 13 小时。

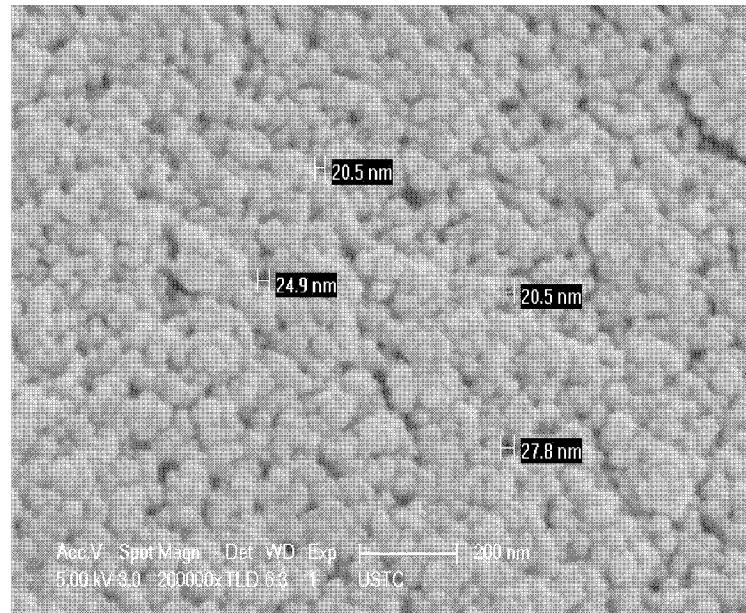


图 1



图 2

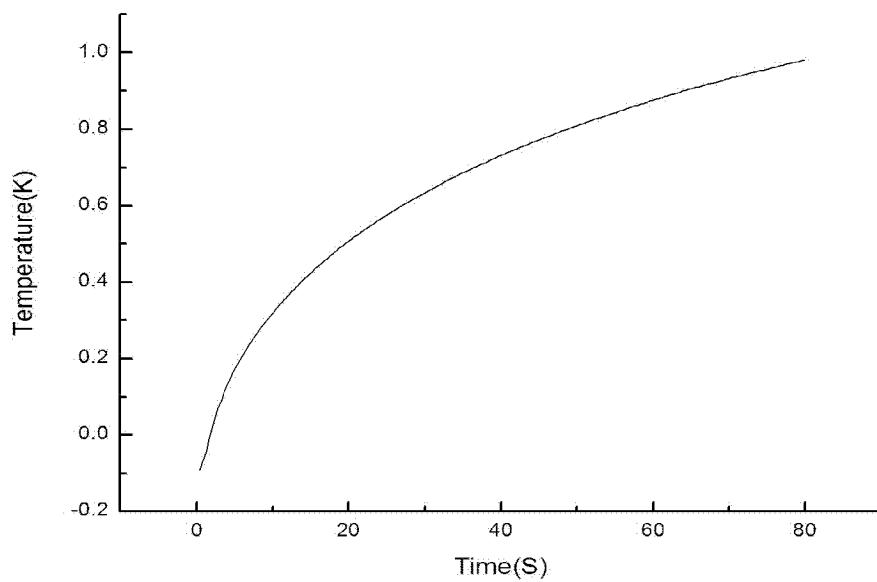


图 3