



(21) 申请号 202311472216.3

C04B 111/27 (2006.01)

(22) 申请日 2023.11.07

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117510181 A

CN 106753437 A, 2017.05.31

CN 107129262 A, 2017.09.05

CN 108569912 A, 2018.09.25

(43) 申请公布日 2024.02.06

CN 109437832 A, 2019.03.08

(73) 专利权人 武汉中科先进材料科技有限公司

地址 430000 湖北省武汉市武汉经济技术

开发区201M地块华人汇和科技园(华

中智谷)一期F10研发楼1-2层

CN 109680485 A, 2019.04.26

CN 110978737 A, 2020.04.10

CN 113636824 A, 2021.11.12

CN 115012208 A, 2022.09.06

(72) 发明人 何敏 刘天时 湛露 周昌兵

张鑫

CN 116199522 A, 2023.06.02

US 2016258153 A1, 2016.09.08

US 2017210092 A1, 2017.07.27

(74) 专利代理机构 武汉高得专利代理事务所

(普通合伙) 42268

US 2019337861 A1, 2019.11.07

US 2019374921 A1, 2019.12.12

专利代理师 孟佳

WO 2017148301 A1, 2017.09.08

(51) Int. Cl.

C04B 30/02 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

审查员 余姣姣

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种超疏水、增强型二氧化硅气凝胶毡及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于气凝胶材料制备领域,具体涉及一种超疏水、增强型二氧化硅气凝胶毡及其制备方法。本发明方法包括:步骤1、在硅源中加入醇和水混合,加入酸催化剂调节PH值为2~4反应,得到硅溶胶;步骤2、向硅溶胶中加入多元醇混合,加入催化剂调节PH值为6~8反应,再向其中加入纤维材料充分浸渍,然后进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入羟基硬脂酰胺类化合物反应,最后经老化和干燥得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。本发明制备的气凝胶毡具有较好的机械性能,隔热性能,超疏水性,并且气凝胶与纤维毡复合强度较高,还不易掉粉。本发明方法简单易操作,适合工业化生产。

1. 一种超疏水、增强型二氧化硅气凝胶毡的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - 步骤1、在硅源中加入醇和水混合,加入酸催化剂调节PH值为2~4后反应,得到硅溶胶;
 - 步骤2、向硅溶胶中加入多元醇混合,加入催化剂调节PH值为6~8后反应,再向其中加入纤维材料充分浸渍,然后进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;
 - 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入羟基硬脂酰胺类化合物反应,最后经老化和干燥得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡;其中,步骤1中加入的所述硅源、醇与水的摩尔比为1:(9~20):(2~6);
步骤1中所述酸催化剂选自盐酸溶液、硫酸溶液、醋酸溶液及磺酸溶液中的一种;
步骤1中所述醇为乙醇或甲醇;
步骤1中所述硅源为水玻璃、正硅酸甲酯、正硅酸丁酯、甲基三乙氧基硅烷、聚甲基三乙氧基硅烷及乙基三甲氧基硅烷中的至少一种;
步骤1中所述反应在室温下进行;
步骤2中所述多元醇选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇及季戊四醇中的至少一种;
步骤2中加入的所述硅溶胶与多元醇的质量比为(2~5):1;
步骤2中所述反应的温度为40~70℃;
步骤2中所述催化剂选自氟化铵溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液及氨水溶液中的一种;
步骤2中所述纤维材料选自芳纶纤维毡、玻璃纤维毡、碳纤维毡、预氧丝纤维毡、陶瓷纤维毡中的一种;
步骤3中所述羟基硬脂酰胺类化合物为长链羟基硬脂酰胺类化合物,所述长链羟基硬脂酰胺类化合物选自12-羟基硬脂酰胺、N-(4-羟基苯基)硬脂酰胺、N,N-双(2-羟基乙基)硬脂酰胺、N-(2-羟基乙基)硬脂酰胺及N,N'-亚乙基双-12-羟基硬脂酰胺中的至少一种;
步骤3中加入的羟基硬脂酰胺类化合物与步骤1中硅溶胶的质量比2:(1~3);
步骤3中所述反应的温度为50~70℃。
2. 如权利要求1所述的超疏水、增强型二氧化硅气凝胶毡的制备方法,其特征在于,加入纤维材料浸渍前还包括加入短纤维的步骤,短纤维的加入量为步骤1中所述硅溶胶质量的0.5~5%。
3. 一种由权利要求1~2任一项所述方法制备得到的超疏水、增强型二氧化硅气凝胶毡。

一种超疏水、增强型二氧化硅气凝胶毡及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于气凝胶材料制备领域,具体涉及一种超疏水、增强型二氧化硅气凝胶毡及其制备方法。

背景技术

[0002] 氧化硅气凝胶是一种纳米量级颗粒相互聚合形成的连续三维网络结构,因其具有特殊的纳米级微孔和骨架结构使其热导率效率、对流传热效率和辐射传热效率都得到了有效的限制,因而具有非常低的导热系数。另外,由于其材料组成为无机物,属于A级不燃材料,这种材料可以代替现有有机类保温材料在工业建筑保温系统中的应用。但是由于氧化硅气凝胶的机械强度差、韧性差,这导致氧化硅气凝胶结构稳定性较差,限制了其应用。

[0003] 为了解决上述问题,常采用将氧化硅气凝胶和纤维复合制备增强型的气凝胶材料,如氧化硅气凝胶毡。目前比较成熟的氧化硅气凝胶毡产品包括陶瓷纤维毡、玻璃纤维毡、岩棉纤维毡及芳纶纤维毡等。气凝胶毡的制备方式主要有两种,一种是将气凝胶粉体和纤维毡通过粘结剂复合,另一种为在溶胶阶段将纤维毡和溶胶复合。但第一种方法需要添加粘合剂,气凝胶孔结构易被破坏,并且在纤维毡上可复合的气凝胶粉体的量较少,隔热性能不够优异,第二种方法可在纤维毡上复合较多的气凝胶,隔热性能相对较好,但长期使用存在易掉粉的问题。此外,气凝胶与纤维毡上的复合,并没有从根本上解决气凝胶结构稳定性差的问题,复合在纤维毡上的气凝胶由于吸水等原因,仍然会导致孔洞塌缩,隔热性能下降。

[0004] 为了进一步解决气凝胶孔洞塌缩和掉粉问题并提高气凝胶和纤维毡的复合强度,目前有对气凝胶毡进行疏水改性及通过加入粘合剂提高气凝胶对纤维毡的粘合力的措施。如中国专利申请CN109680485A公开了预氧丝复合型自疏水二氧化硅气凝胶保温毡的制备方法,使用N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等烷基化试剂对制备的预氧丝纤维气凝胶毡进行疏水改性,制备得到的预氧丝纤维毡导热性能较好,但该方法制备的预氧丝纤维气凝胶毡疏水性不够优异(疏水角为 126°),长期使用仍然会导致隔热性能下降。如中国专利CN110978737B,使用热熔胶粉末与短纤维混合得到粘稠浆料处理在硅溶胶中浸渍的气凝胶毡,解决了掉粉的问题,机械性能较好。但该方法由于加入短纤维,长期使用会导致纤维外漏,气凝胶毡的机械性能下降,并且使用寿命较短。

发明内容

[0005] 为了解决气凝胶毡易掉粉以及气凝胶孔洞易塌缩等导致的隔热性能差的问题,本发明提供了一种超疏水、增强型的氧化硅气凝胶毡及其制备方法,通过多元醇和硬脂酰胺类化合物两次增强气凝胶骨架结构,并形成网络结构增加孔洞结构,以及在气凝胶表面形成疏水分子层,最终制备的气凝胶毡隔热性能优异、机械性能较好、不易掉粉。具体技术方案如下:

[0006] 本发明的第一个方面,提供了一种超疏水、增强型氧化硅气凝胶毡的制备方法,其

特征在于,包括以下步骤:

[0007] 步骤1、在硅源中加入醇和水混合,加入酸催化剂调节PH值为2~4后反应,得到硅溶胶;

[0008] 步骤2、向硅溶胶中加入多元醇混合,加入催化剂调节PH值为6~8后反应,再向其中加入纤维材料充分浸渍,然后进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0009] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入羟基硬脂酰胺类化合物反应,最后经老化和干燥得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0010] 具体的,步骤1中所述反应在室温下进行,反应的时间为20~60min。

[0011] 具体的,步骤1中加入的所述硅源、醇与水的摩尔比为1:(9~20):(2~6)。

[0012] 具体的,步骤1中所述酸催化剂选自盐酸溶液、硫酸溶液、醋酸溶液及磺酸溶液中的一种,所述酸催化剂的浓度为1~3mol/L;

[0013] 具体的,步骤1中所述醇为乙醇或甲醇;

[0014] 具体的,步骤1中所述硅源为水玻璃、正硅酸甲酯、正硅酸丁酯、甲基三乙氧基硅烷、聚甲基三乙氧基硅烷及乙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0015] 具体的,步骤2中所述多元醇选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇及季戊四醇中的至少一种;

[0016] 具体的,步骤2中加入的所述硅溶胶与多元醇的质量比为2~5:1;

[0017] 具体的,步骤2中所述催化剂选自氟化铵溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液及氨水溶液中的一种;所述催化剂的浓度为10~30wt%;

[0018] 具体的,步骤2中所述纤维材料选自芳纶纤维毡、玻璃纤维毡、碳纤维毡、预氧丝纤维毡、陶瓷纤维毡中的一种;

[0019] 具体的,步骤2中所述反应的温度为40~70℃,反应时间为1~3小时;

[0020] 具体的,步骤2中加入纤维材料浸渍前还包括加入短纤维的步骤,短纤维的加入量为步骤1中所述硅溶胶质量的0.5~5%。

[0021] 具体的,步骤3中所述羟基硬脂酰胺类化合物为长链羟基硬脂酰胺类化合物,所述长链羟基硬脂酰胺类化合物选自12-羟基硬脂酰胺、N-(4-羟基苯基)硬脂酰胺、N,N-双(2-羟基乙基)硬脂酰胺、N-(2-羟基乙基)硬脂酰胺及N,N'-亚乙基双-12-羟基硬脂酰胺中的至少一种;选择长链羟基硬脂酰胺类化合物可以更好的在气凝胶表面形成更致密的疏水分子层,疏水效果更好;

[0022] 具体的,步骤3中加入的羟基硬脂酰胺类化合物与步骤1中硅溶胶的质量比2:1~3;

[0023] 具体的,步骤3中所述老化的温度为50~70℃,老化的时间为12~24h;

[0024] 具体的,步骤3中所述反应的温度为50~70℃,反应时间为0.5~2h;

[0025] 具体的,步骤3中所述干燥为常压干燥。

[0026] 本发明的第二个方面,提供了一种由上述方法制备得到的超疏水、增强型二氧化硅气凝胶毡。

[0027] 本发明在硅溶胶中加入多元醇,多元醇上的部分醇羟基与硅溶胶上的硅羟基反应,可以初步增强凝胶骨架;

[0028] 并且多元醇上的部分醇羟基与复合纤维毡上的少量羟基可形成氢键,提升了纤维

毡和气凝胶的复合强度；

[0029] 在凝胶后加入羟基硬脂酰胺类化合物,羟基硬脂酰胺类化合物上羟基或酰胺基可与凝胶上的硅羟基和多元醇上的醇羟基反应形成交联的网络结构；

[0030] 该网络结构一方面增强了凝胶骨架结构并增加了孔洞结构,提高了气凝胶的结构稳定性、机械性能及隔热性能；

[0031] 另一方面羟基硬脂酰胺类化合物含有长链的疏水基,交联后会在在凝胶表面形成较致密的疏水分子层,使气凝胶具有超疏水性能；

[0032] 另外,加入羟基硬脂酰胺类化合物可以较好防止纤维外漏。

[0033] 本发明方法带来的有益效果如下：

[0034] 1.本发明制备的气凝胶毡上的凝胶骨架结构经过多元醇和羟基硬脂酰胺类化合物两次增强,得到的气凝胶毡具有较好的机械性能、结构稳定性和较好的隔热性能,不易掉粉,纤维不易外露,并且纤维毡和气凝胶具有较好的复合强度；

[0035] 2.本发明凝胶表面形成疏水分子层,得到的气凝胶毡具有优异的超疏水性,可以较好的防止制备的气凝胶毡吸水发生结构坍塌；

[0036] 3.本发明方法由于凝胶表面具有疏水分子层,不需要溶剂置换过程,不需要单独的疏水改性过程,老化和凝胶同步进行,可以缩短制备周期,制备方法简单易操作,适合规模化生产。

具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案做进一步详细、清楚地描述,但本发明的保护范围并不局限于此。

[0038] 实施例1

[0039] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶；

[0040] 步骤2、向105g硅溶胶中加入30g乙二醇混合均匀,加入氢氧化钠溶液(20wt%)调节PH值为7并加热至60℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料；

[0041] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入78.8g N,N'-亚乙基双-12-羟基硬脂酰胺,在60℃下反应1h,然后在60℃下老化18h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0042] 实施例2

[0043] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为4,在室温下反应30min后得到硅溶胶；

[0044] 步骤2、向105g硅溶胶中加入53g丙二醇混合均匀,加入氢氧化钠溶液(10wt%)调节PH值为7并加热至60℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料；

[0045] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入78.8g 12-羟基硬脂酰胺,在60℃下反应1h,然后在60℃下老化18h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0046] 实施例3

[0047] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为4,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0048] 步骤2、向105g硅溶胶中加入21g丙三醇混合均匀,加入氢氧化钠溶液(30wt%)调节PH值为6并加热至60℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0049] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入78.8g N-(4-羟基苯基)硬脂酰胺,在60℃下反应1h,然后在60℃下老化18h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0050] 实施例4

[0051] 步骤1、取0.1mol正硅酸丁酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0052] 步骤2、向105g硅溶胶中加入30g丁二醇混合均匀,加入氢氧化钠溶液(15wt%)调节PH值为8并加热至60℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0053] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入157.5g N,N'-亚乙基双-12-羟基硬脂酰胺,在60℃下反应1h,然后在70℃下老化18h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0054] 实施例5

[0055] 步骤1、取0.1mol正硅酸甲酯、1.5mol甲醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0056] 步骤2、向105g硅溶胶中加入30g季戊四醇混合均匀,加入氢氧化钾溶液(20wt%)调节PH值为7并加热至70℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0057] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入105g N-(2-羟基乙基)硬脂酰胺,在70℃下反应0.5h,然后在60℃下老化12h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0058] 实施例6

[0059] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0060] 步骤2、向105g硅溶胶中加入30g季戊四醇混合均匀,加入氟化铵溶液(10wt%)调节PH值为7并加热至40℃反应2h,再加入3.2g短玻璃纤维搅拌均匀,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0061] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入78.8g N,N'-亚乙基双-12-羟基硬脂酰胺,在50℃下反应2h,然后在60℃下老化24h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0062] 对比例1

[0063] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0064] 步骤2、向105g硅溶胶中加入80g乙二醇混合均匀,加入氢氧化钠溶液(20wt%)调

节PH值为7并加热至60℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0065] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入105gN,N'-亚乙基双-12-羟基硬脂酰胺,在60℃下反应1h,然后在60℃下老化18h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0066] 对比例2

[0067] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0068] 步骤2、向105g硅溶胶中加入30g乙二醇混合均匀,加入氢氧化钠溶液(20wt%)调节PH值为7并加热至60℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0069] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入40g N,N'-亚乙基双-12-羟基硬脂酰胺,在60℃下反应1h,然后在60℃下老化18h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0070] 对比例3

[0071] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0072] 步骤2、向105g硅溶胶中加入105g N,N'-亚乙基双-12-羟基硬脂酰胺混合均匀,加入氢氧化钠溶液(20wt%)调节PH值为7并加热至60℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0073] 步骤3、将凝胶纤维复合材料在60℃下老化18h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0074] 对比例4

[0075] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0076] 步骤2、向105g硅溶胶中加入30g乙二醇混合均匀,加入氢氧化钠溶液(20wt%)调节PH值为7并加热至60℃反应2h,再加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置24h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料;

[0077] 步骤3、向凝胶纤维复合材料中加入105g N,N-二甲基甲酰胺,在60℃下反应1h,然后在60℃下老化18h,然后在常压下进行干燥,得到超疏水、增强型的二氧化硅气凝胶毡。

[0078] 对比例5

[0079] 步骤1、取0.1mol正硅酸乙酯、1.5mol乙醇、0.4mol水混合均匀,加盐酸溶液调节PH值为3,在室温下反应30min后得到硅溶胶;

[0080] 步骤2、向105g硅溶胶中加入玻璃纤维毡充分浸渍,静置48h进行凝胶,得到凝胶纤维复合材料,再将凝胶纤维复合材料放置于六甲基二硅氧烷改性液中浸泡进行疏水改性;

[0081] 步骤3、然后在常压下对疏水改性后的凝胶纤维复合材料进行干燥,得到疏水二氧化硅气凝胶毡。

[0082] 测试结果

测试项	导热系数	抗压强度	疏水角	震动质量损失率
实施例 1	0.016W/m·K	3.6Mpa	156°	0.3%
实施例 2	0.020W/m·K	3.1Mpa	152°	0.7%
实施例 3	0.019W/m·K	3.3Mpa	155°	0.8%
实施例 4	0.021W/m·K	3.5Mpa	150	0.5%
[0083] 实施例 5	0.022W/m·K	3.2Mpa	153°	0.9%
实施例 6	0.023W/m·K	3.8Mpa	151°	1.1%
对比例 1	0.025W/m·K	3.3Mpa	141°	1.0%
对比例 2	0.029W/m·K	2.9Mpa	120°	1.7%
对比例 3	0.024W/m·K	3.1Mpa	138°	1.4%
对比例 4	0.026W/m·K	2.7 Mpa	142°	1.7%
[0084] 对比例 5	0.031W/m·K	2.5 Mpa	127°	2.7%

[0085] 由以上测试结果可以看出采用本发明方法通过多元醇和羟基硬脂酰胺类化合物对凝胶骨架结构进行增强,使制备的气凝胶毡导热系数较低,抗压强度较高,疏水角较大,说明实施例中制备的气凝胶毡具有较好的隔热性能、机械性能、超疏水性,并且本发明实施例制备的气凝胶毡具有较好的复合强度及震动质量损失率较小,说明不容易掉粉。对比例1、对比例2、对比例3、对比例4及对比例5由于不能对气凝胶毡的骨架进行较好的增强,机械性能较差、并且容易掉粉,由于不能较好的疏水改性,疏水性能较差;对比例5仅适用常规改性剂改性,不能通过形成交联网络结构增加孔洞结构,隔热性能较差。

[0086] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。