

# 纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料吸水性能

封金鹏<sup>1</sup> 倪文<sup>2</sup> 陈德平<sup>2</sup> 胡子君<sup>3</sup>

(1 广西大学资源与冶金学院, 南宁 530004)

(2 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

(3 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术国防科技重点实验室, 北京 100076)

**文 摘** 考察了纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料各组分添加量对吸水率的影响, 同时针对复合材料吸水率高的问题, 通过热处理和添加疏水纳米 SiO<sub>2</sub> 的方式来降低吸水率。结果表明: 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和无碱超细玻璃纤维对复合材料吸水率影响不大, 添加锆英石会使材料吸水率升高。高温热处理会在一定程度上降低吸水率, 但温度应控制在 800℃ 以下。添加疏水纳米 SiO<sub>2</sub> 可显著降低材料吸水率, 缩短吸水平衡时间, 且添加量愈高, 复合材料疏水效果愈明显。

**关键词** 纳米 SiO<sub>2</sub>, 隔热材料, 吸水率

## Water Absorption Properties of Nano-SiO<sub>2</sub> Based Thermal Insulating Composites

Feng Jinpeng<sup>1</sup> Ni Wen<sup>2</sup> Chen Deping<sup>2</sup> Hu Zijun<sup>3</sup>

(1 School of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004)

(2 Civil & Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(3 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** High water absorption for thermal insulations will decrease thermal insulating and mechanical properties. In this paper, the effects of components on water absorption were investigated. Moreover, regarding to the problem of high water absorption, thermal treatment and hydrophobic nano-silica were adopted to solve the problem. The results indicates that nano-alumina and E-glass has little effect on water absorption of the composites, and water absorption will increase with the addition of zirconite. Heat treatment can decrease the water absorption to some extent, but should be tightly controlled below 800℃. The introduction of hydrophobic nano-silica can significantly decrease water absorption and shorten absorption balance time. Furthermore, better results can be achieved with the increase of additive amount of hydrophobic nano-silica.

**Key words** Nano-silica, Thermal insulating composites, Water absorption

### 0 引言

纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料是以纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末作为基体材料, 复合增强纤维和红外遮光剂制备的一种新型超级绝热材料, 该材料具有优良的绝热性能, 还具有质轻、强度高和耐高温等特点<sup>[1-6]</sup>。与传统的纳米 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热材料相比, 纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料制备工艺简单, 且力学性能大幅提升, 可用于制

备航天器陶瓷隔热瓦和对绝热性能有特殊要求的大型异型隔热构件, 是一种极具发展潜力的高效隔热材料<sup>[7-9]</sup>。目前, 英国 Microtherm、美国 Unifrax、德国 Porextherm 等公司在纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末基绝热材料的生产和应用方面, 走在世界的前列, 国内在此方面的研究较少。

目前, 国内外纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合绝热材料的疏水

性能研究均未见公开报道。本文对纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料吸水性能进行了分析和探讨。

## 1 实验

### 1.1 原料

非晶态纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体(北京微纳公司)作为基体材料,比表面积 200 m<sup>2</sup>/g,单体粒径约为 15 nm。增强纤维采用无碱超细玻璃纤维(泰山玻纤公司),纤维直径为 7 μm,长度 5 mm。非晶态纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体作为高温收缩抑制剂(北京中科纳米公司),比表面积 100 m<sup>2</sup>/g,原生粒径为 13 nm。锆英石和 SiC 作为红外遮光剂(淄博永邦公司),中位粒径约为 3 μm。

### 1.2 制备工艺

首先利用超高速分散机(HY-08,北京环亚天元公司)的强剪切作用将纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体原料充分打散,尽可能避免团聚体的存在或将较大颗粒的团聚体小尺寸化。同时,采用纤维分散机将纤维束剥离开,降低单根纤维之间的交联性,然后将分散好的纤维、红外遮光剂和防收缩抑制剂加入纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体原料中充分混合。制备好的混合物料由于极轻而且颗粒细小易漂浮在空气中,因此,需采用微孔透气装置进行预压处理,将混合料内部的空气挤压出来。随后,将预压体置入模具中采用液压机压制成型。在压制过程中,需严格控制加压速度,以免加压速度过快会产生应力集中而导致样品开裂。最后经过一定的热处理,得到纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料。

### 1.3 吸水率测试

吸水率测试样品尺寸为:Φ50 mm×15 mm。首先,将样品在 105℃ 下烘干至恒重,记录其质量。然后再将试样放置于 20℃ RH90% 的恒温养护箱中,记录每天的质量,直至恒重。最后,利用式(1)计算材料的吸水率。

$$W_a = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中: $m_1$ 、 $m_2$ 为试样吸水前、后质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对吸水率的影响

纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料在高温环境下使用时需添加纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来抑制其高温体积收缩,因此,纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对材料的吸水性能将产生直接影响。由图 1 可知,在初始阶段,随着时间的延长,吸水率逐渐上升,12 d 时达到饱和,吸水率为 13.5% 左右。纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入对纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料吸水率影响不大。纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒原生粒径与纳米 SiO<sub>2</sub> 单生粒径相当,故加入一定量纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,整个材料体系孔隙率变化不大。孔隙率的相对稳定加之纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米 SiO<sub>2</sub> 相似的亲水性能使复合材料吸水率变

化不大。

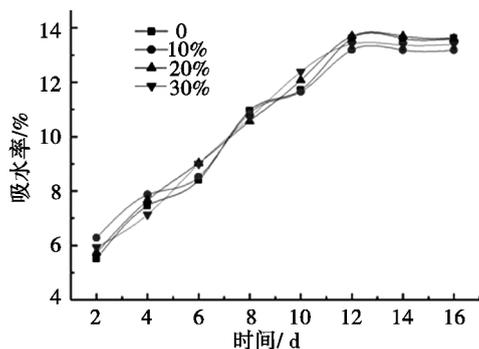


图 1 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对吸水率的影响

Fig. 1 Effect of nano-alumina content on water absorption

### 2.2 遮光剂对吸水率的影响

遮光剂可有效地散射或反射红外热辐射,提高纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料的高温绝热性能,以 SiC 和锆英石作为红外遮光剂,考察了不同遮光剂对材料吸水率的影响。由图 2 可知,加入 25wt% 的 SiC 后,复合材料的吸水率变化不大,但当锆英石作为遮光剂时,材料的吸水率有显著增加,当达到吸水平衡后,吸水率为 14.4%。由于锆英石有较强的吸水性,暴露在潮湿环境下极易吸水发生团聚,因而,它们的引入加剧了复合材料的吸水状况,因此,应严格控制锆英石的加入量。

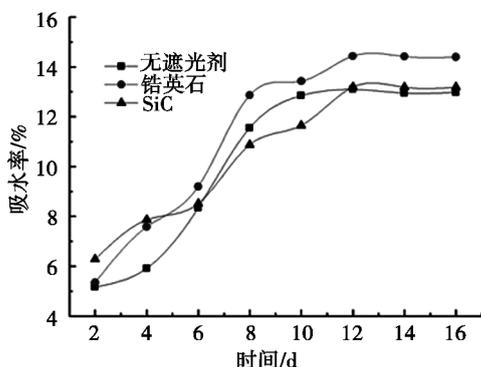


图 2 不同遮光剂对吸水率的影响

Fig. 2 Effect of different opacifier on water absorption

### 2.3 增强纤维对吸水率的影响

试验采用无碱超细玻璃纤维作为增强纤维,研究了纤维添加量对复合材料吸水率的影响。由图 3 可知,添加无碱超细玻璃纤维后,材料吸水率几乎没有发生变化,并且纤维掺加量对材料吸水率的影响不大。事实上,纤维的分散均匀性也会对复合材料的吸水率产生影响。如果纤维均匀地分散在基体材料中,单根纤维表面被一层致密的纳米级 SiO<sub>2</sub> 颗粒包覆,材料的吸水率变化不大。若纤维束不能有效地分散,纤维与纤维之间发生直接接触会导致材料吸水率上升,因此,有效的分散方式是控制纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料产品性能均一的关键。

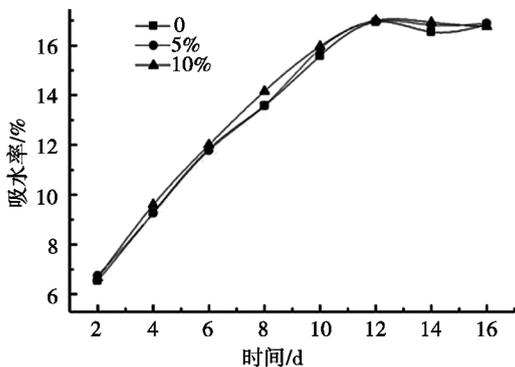


图3 增强纤维含量对吸水率的影响

Fig. 3 Effect of reinforced fiber content on water absorption

## 2.4 热处理对吸水率的影响

纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料热处理前后吸水率的变化如图 4 所示。可看出,当样品经过 800℃ 热处理 1 h 后,吸水率由热处理前的 16.6% 下降至 13.6%。样品经高温热处理后,气孔收缩,孔隙率下降,比表面积减小,因而材料吸水率下降。由煅烧试验结果可知,随着煅烧温度的升高,样品体积收缩加剧,材料内部更加密实,绝热性能下降。因此,热处理制度的选择应首先保证材料的绝热性能,对纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料在 800℃ 以下,进行热处理可在一定程度上降低其吸水率。

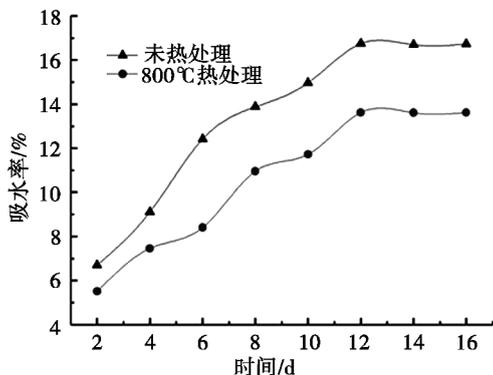


图4 热处理对吸水率的影响

Fig. 4 Effect of heat treatment on water absorption

## 2.5 纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料吸水率的改善

采用疏水纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末作为添加剂,考察其添加量对材料吸水率的影响。由图 5 可知,疏水纳米 SiO<sub>2</sub> 的引入可使材料吸水率明显下降,随着添加量的增加,吸水率下降愈显著,当添加量为 30wt% 时,平衡后的吸水率可由 16.7% 下降至 5.7%。同时,材料吸水平衡时间大大缩短,仅为 4 d 左右。非晶态纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体表面含有大量的羟基(孤立羟基、邻位羟基、双重羟基)等极性基团,与水具有良好的相容性,故吸水率偏高。纳米 SiO<sub>2</sub> 疏水性能可通过表面改性(即 SiO<sub>2</sub> 粒子表面的活性羟基与有机化合物发生缩合反应而在其表面覆盖一层有机分子)实现。本文所采用的疏水纳米 SiO<sub>2</sub> 经辛基硅烷改性,可显著降

低纳米 SiO<sub>2</sub> 基复合隔热材料的吸水率。

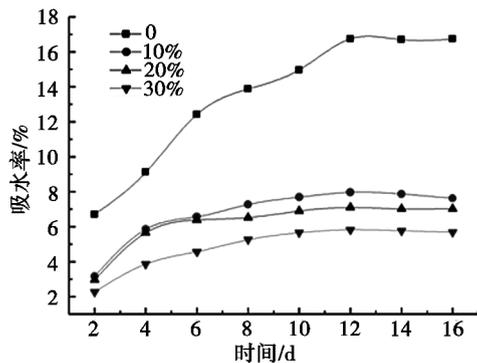


图5 疏水纳米 SiO<sub>2</sub> 含量对吸水率的影响

Fig. 5 Effect of hydrophobic nano-silica content on water absorption

## 3 结论

高温收缩抑制剂纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和无碱超细玻璃纤维的引入对隔热材料吸水率影响不大,添加红外遮光剂会使材料吸水率升高。高温热处理会在一定程度上降低吸水率,但温度过高会使材料内部气孔收缩,导致材料绝热性能下降,故热处理温度应控制在 800℃ 以下。疏水纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体的引入可显著降低材料吸水率,同时可大大缩短复合材料吸水平衡时间。

## 参考文献

- [1] Makio N, Akira K, Toyokazu Y. Applications of comminution techniques for the surface modification of powder materials [J]. The Iron and Steel Institute of Japan International, 1993, 33 (9): 915-924
- [2] 封金鹏, 陈德平, 杨淑勤, 等. SiC 作为纳米 SiO<sub>2</sub> 多孔绝热材料红外遮光剂的试验研究 [J]. 宇航材料工艺, 2009, 39 (1): 38-40
- [3] 封金鹏, 陈德平, 倪文, 等. 锆英石对纳米 SiO<sub>2</sub> 多孔绝热材料绝热性能的影响 [J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(2): 20-23
- [4] Isami A, Kazuyoshi S, Hiroya A, et al. Formation of porous fumed silica coating on the surface of glass fibers by a dry mechanical processing technique [J]. Advanced Powder Technology, 2008, 19(4): 311-320
- [5] Feng J P, Chen D P, Ni W, et al. Study of IR absorption properties of fumed silica-opacifier composites [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(9/10): 480-483
- [6] Feng J P, Ni W, Chen D P, et al. Preparation and characterization of fumed silica/SiC thermal insulating composites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(12): 2108-2111
- [7] Susan M W, Daniel R. Tough, light weight supper insulation aerogel/tile composites have potential industrial application [J]. Materials Technology, 1999, 14(1): 13-17
- [8] Deng Z S, Wang J, Wu A M, et al. High strength SiO<sub>2</sub> aerogel insulation [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225(1): 101-104
- [9] Fesmire J E. Aerogel insulation systems for space launch applications [J]. Cryogenics, 2006, 46(2/3): 111-117

(编辑 吴坚)