

微波加热制备无机保温材料及其性能研究

张贝贝¹ 吴琳² 于奕峰¹ 景治娇³ 甄秀春³ 姜义军³ 陈爱兵^{1*}

(1.河北科技大学化学与制药工程学院,石家庄 050018;2.青岛职业技术学院生化学院,青岛 266100;
3.中国科学院青岛生物能源与过程研究所,青岛 266000)

摘 要 以水玻璃为主要原料、硅酸铝纤维和有机硅为增强和疏水添加剂,通过微波加热的方式制备了轻质均匀的无机保温材料。采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射、热重-差示扫描量热等手段表征了该保温材料的结构性能。结果表明:在硅酸铝纤维添加量为 2%(质量分数),有机硅添加量为 1%(质量分数)条件下,制备的无机保温材料密度为 96kg/m³,压缩强度为 0.433MPa,室温下导热系数为 0.0514W/(m·K),体积吸水率仅为 4.2%。

关键词 保温材料,水玻璃,微波加热,硅酸铝纤维,有机硅

Preparation and performance of inorganic insulation material by microwave heating

Zhang Beibei¹ Wu Lin² Yu Yifeng¹ Jing Zhijiao³ Zhen Xiuchun³
Jiang Yijun³ Chen Aibing¹

(1.School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018;2.School of Biological and Chemistry Engineering, Qingdao Technical College, Qingdao 266000;3.Qingdao Institute of Biomass Energy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000)

Abstract A lightweight and uniform inorganic thermal insulation material was prepared by microwave heating with sodium silicate as main raw material, aluminum silicate fiber and silicone as reinforcing and hydrophobic additives. Meanwhile, the structure of the sample was characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric-differential scanning calorimetry. The results showed that when the addition of aluminum silicate fiber and silicone were 2% and 1% respectively, the obtained material had the optimal performances. The material was possess of the desity of 96kg/m³, the compression strength of 0.433MPa, the thermal conductivity of 0.0514W/(m·K) at room temperature, and volume water absorption of 4.2%.

Key words insulation material, sodium silicate, microwave heating, aluminum silicate fiber, silicone

经济的高速发展导致能源危机日益加剧,面对有限的能源,有效地降低能耗成为当今社会关注的焦点。在我国能耗比例最大的是建筑能耗,约占全国总能耗的 30%,其中采暖、降温能耗在建筑物能耗中所占比例最大^[1-2]。高性能的保温材料可以有效地降低建筑物在采暖、降温方面的能耗^[3]。目前市场上的保温材料大体分为有机和无机两类^[4]。有机保温材料大都是高分子聚合物,存在可燃、易燃或

者燃烧时释放大量有毒有害气体等问题^[5]。而无机保温材料具有优异的阻燃性能,练国峰等^[6]使用微波加热水玻璃制备出在高温下导热系数低且耐温性能好的发泡保温材料。马建春^[7]通过加热水玻璃制备出密度低、保温性能好的发泡保温材料。水玻璃来源广、成本低、污染小,受热后发泡成为轻质、阻燃、保温性好的无机保温材料^[8],但是制备的保温材料存在强度低和吸水率高等缺点。本研究采用微波

基金项目:国家自然科学基金(21676070);河北省自然科学基金(b2015208109);河北科技大学五平台的开放基金项目(2015pt37);河北 100 个优秀创新人才计划(Ⅲ)(slrc2017034)

作者简介:张贝贝(1991-),女,硕士研究生,研究方向为无机保温材料。

联系人:陈爱兵(1978-),男,教授,从事多孔材料合成及应用、能源与环境化学研究工作。

加热的方式制备水玻璃发泡材料,与传统加热方式相比,在加热过程中微波可以使材料均匀受热,有效地缩短了发泡时间^[9-10]。硅酸铝纤维、有机硅的添加能够提高发泡材料的机械性能和憎水性,从而得到高强、憎水的轻质阻燃无机发泡保温材料,大幅度提升了水玻璃发泡保温材料的市场应用价值^[11-13]。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

水玻璃(2.8模,质量分数为38%),山东胜鹏泡花碱有限公司;硅酸铝纤维(直径2~6 μm ,长度150~250 μm),灵寿县硕隆矿产品加工厂;有机硅,上海硅基有机硅有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,S-4800型),日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,iN10型),美国Nicolet公司;综合热分析仪(TG-DSC,STA-449F5型),德国耐驰公司;X射线衍射仪(XRD,D8 Advanced型),德国布鲁克公司;导热仪(DZDR-S型),南京大展机电公司;接触角测试仪(DSA100型),德国克吕士公司;电子万能材料试验机(CMT6503型),美斯特工业系统有限公司。

1.2 无机保温材料的制备

量取100mL水玻璃于容器中,加入适量硅酸铝纤维,高速机械搅拌一段时间,使硅酸铝纤维均匀分散在水玻璃中,形成均匀浆料。将浆料倒入坩埚模具,同时设置微波炉功率和时间(功率700W、时间8min),将浆料加热至完全发泡,冷却至室温后脱膜,得到添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料。

量取100mL水玻璃于容器中,加入适量硅酸铝纤维和有机硅,采用上述制备方法制备出无机保温材料。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜观察无机保温材料的微观结构。采用傅里叶变换红外光谱仪对水玻璃、添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料及无机保温材料进行测试,扫描范围400~4000 cm^{-1} 。采用综合热分析仪对水玻璃及无机保温材料进行热失重(TG)和差示扫描量热(DSC)分析, N_2 气氛,升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围25~800 $^{\circ}\text{C}$ 。采用X射线衍射仪对水玻璃、添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料及无机保温材料进行分析测试,扫描范围5~70 $^{\circ}$ 。室温条件下,采用导热仪测试材料的导热系数。

1.4 性能测试

表观密度测定:将添加硅酸铝纤维的水玻璃发

泡材料和无机保温材料样品置于100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥至质量不再变化,冷却后用游标卡尺精确测量样品尺寸,然后用分析天平准确称量样品质量,根据质量与体积的比值求出材料的表观密度。测试时每组选取5个样品,取平均值作为最终结果。

抗压强度测试:将添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料和无机保温材料样品分别裁剪成边长为3cm的立方体,放入烘箱干燥至恒重,采用电子万能材料试验机对样品垂直施加压力,在压缩速率为0.3cm/min条件下,测试样品应变 $\leq 10\%$ 时的抗压强度。测试时每组选取5个样品,取平均值作为最终结果。

接触角测试:取5 μL 去离子水作为探测液,在常压下利用接触角测试仪测试无机保温材料的接触角。测试时每组选取5个样品,取平均值作为最终结果。

体积吸水率测试:首先计算无机保温材料样品的体积,将样品置于烘箱中干燥至恒重,然后移至干燥器中冷却至室温,称量烘干后样品质量。将烘干样品投入温度(20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 的自来水水槽中,浸泡24h(水面应至少高出样品上表面25mm)后取出,用吸水纸将样品表面残余水分吸干,称量其湿质量,根据公式(1)计算样品的体积吸水率。

$$W_t = \frac{G_1 - G_0}{V \times \rho} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_t 为无机保温材料的体积吸水率(精确至0.1%),%; V 为无机保温材料的体积, m^3 ; ρ 为自来水密度,取1000 kg/m^3 ; G_0 为烘干后样品的质量,g; G_1 为样品的湿质量,g。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图1为无机保温材料的SEM图。从图1(a)、图1(b)可以看出无机保温材料呈立体的三维网状孔隙结构,孔中有大量片状结构的薄片,孔径为50~500 μm ,薄片之间具有不规则的空隙,可能是微波加热过程中,保温材料内部被均匀加热后产生气泡并迅速上浮冷却,便形成了大小不一的薄片结构。从图1(c)、图1(d)可以看出,硅酸铝纤维穿插在孔隙结构中作为骨架,薄片的厚度为1~3 μm 。通过微波加热发泡形成的闭孔结构的材料具有保温性能,在热量传递过程中,材料中的空隙会阻挡热量的传递,因为空气的导热系数远小于固体材料的导热系数,因此降低了材料的热传导,同时周围的空气也

因材料中闭孔结构的存在无法透过材料内部,削弱了周围空气的对流强度,因此材料具有更好的保温性能。

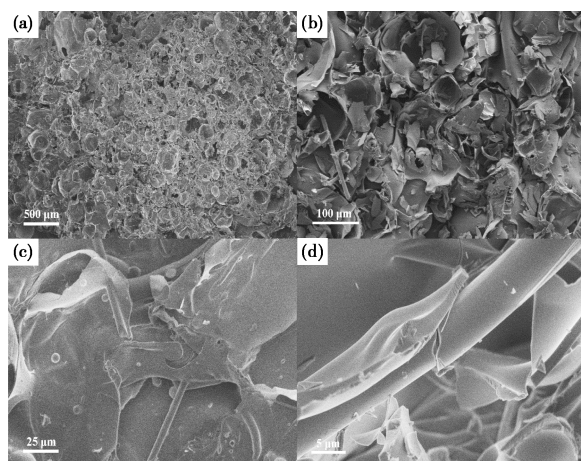


图 1 无机保温材料的 SEM 图

[(a)放大倍数 30 倍;(b)放大倍数 200 倍;

(c)放大倍数 600 倍;(d)放大倍数 3000 倍]

2.2 FT-IR 分析

图 2 为水玻璃、添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料及无机保温材料的 FT-IR 谱图。从图可以看出:水玻璃在 1693cm^{-1} 、 3411cm^{-1} 处出现明显的弯曲振动峰^[14]和羟基($-\text{OH}$)伸缩振动峰,振动峰主要由水玻璃中的吸附水导致。添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料及无机保温材料在 1693cm^{-1} 、 3411cm^{-1} 处的吸收峰明显减少甚至消失。3 种材料在 446cm^{-1} 、 768cm^{-1} 和 1013cm^{-1} 处均出现明显的吸收峰,分别对应 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的振动峰、 $\text{Si}-\text{O}$ 的弯曲振动和伸缩振动^[15-16]。从添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料及无机保温材料的 FT-IR 谱图可以看出: 768cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动峰和 1013cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动峰明显变强变宽,说明形成了三维 $\text{Si}-\text{O}$ 的网状结构。无机保温材料在 2923cm^{-1}

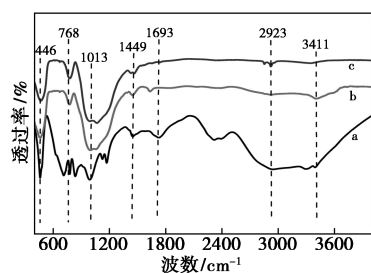


图 2 水玻璃、添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料及无机保温材料 FT-IR 谱图

(a:水玻璃;b:添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料;

c:无机保温材料)

和 1449cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,说明材料中存在甲基;水玻璃及添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料也在 1449cm^{-1} 处出现了吸收峰,该吸收峰为 CO_3^{2-} 杂质峰^[17]。

2.3 XRD 分析

图 3 为水玻璃、纯水玻璃发泡材料及无机保温材料的 XRD 谱图。从图可以看出:水玻璃、纯水玻璃发泡材料及无机保温材料都在衍射角 $2\theta = 20 \sim 40^\circ$ 范围内有一个宽的无定型峰,说明材料内部主要是 SiO_2 非晶相。从纯水玻璃发泡材料和无机保温材料的 XRD 谱图对比可以看出,添加少量硅酸铝纤维及有机硅对无机保温材料的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 聚合作用影响不大。

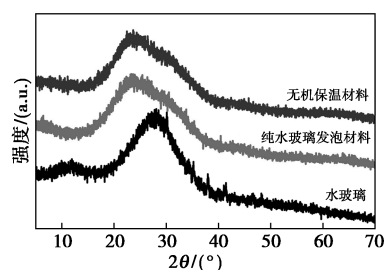


图 3 水玻璃、纯水玻璃发泡材料及无机保温材料 XRD 谱图

2.4 硅酸铝纤维添加量对无机保温材料力学性能的影响

硅酸铝纤维具有导热系数和加热收缩率低、耐高温的特点,在无机保温材料中加入硅酸铝纤维可以增强其抗压强度。图 4 为硅酸铝纤维添加量不同的无机保温材料的应力-应变曲线图。由图可知,无机保温材料的抗压强度随着硅酸铝纤维添加量的增加而提高。未添加硅酸铝纤维时,无机保温材料的抗压强度为 0.268MPa ;硅酸铝纤维添加量为 2% (wt, 质量分数, 下同) 时,该材料抗压强度为 0.433MPa ;硅酸铝纤维添加量为 10% 时,材料的抗压强度达到 0.883MPa 。由此可见,硅酸铝纤维作为无机保温材料的骨架,提高了其抗压强度。

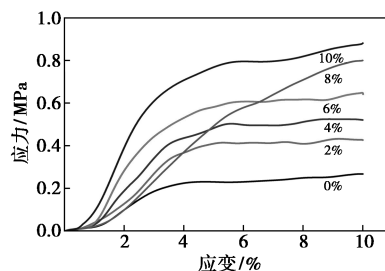


图 4 硅酸铝纤维添加量不同的无机保温材料应力-应变曲线图

2.5 硅酸铝纤维添加量对无机保温材料性能的影响

图5为硅酸铝纤维添加量对无机保温材料导热系数和密度的影响。由图可知,无机保温材料的导热系数随着硅酸铝纤维添加量的增加出现了先降低后升高的趋势。少量硅酸铝纤维的加入使气孔更均匀,削弱了气孔内空气的辐射和对流传热作用,改善了材料的隔热性能。但是加入过量硅酸铝纤维,无机保温材料的密度进一步增大,当辐射和对流传热的减少量低于固体传热的增加量时,该材料的导热系数变大,保温性变差。所以随着硅酸铝纤维添加量的增加,无机保温材料导热系数呈现出先降低后升高的趋势。硅酸铝纤维添加量为2%时,无机保温材料的密度为 96 kg/m^3 ,导热系数为 $0.0514\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

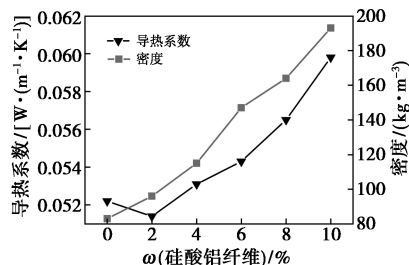


图5 硅酸铝纤维添加量对无机保温材料导热系数和密度的影响

2.6 有机硅添加量对无机保温材料憎水性能的影响

利用水玻璃发泡制备的无机保温材料中含有大量的亲水性 Na^+ 离子和羟基,因此水分很容易被吸附到材料的结构中^[18]。水中的 OH^- 可以加速破坏无机保温材料的 Si-O-Si 键,使其变成 HSiO_4^{3-} 、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 等离子形式,最终导致材料结构被破坏^[19-20]。添加硅酸铝纤维的水玻璃发泡材料与有机硅有良好的化学亲和力,有机硅的加入可以明显改善其表面性能^[21]。

图6为有机硅添加量对无机保温材料表面与水的接触角以及体积吸水率的影响。由图可知:无机保温材料表面与水的接触角随着有机硅添加量的增加明显增大,但有机硅含量超过0.5% (wt, 质量分数,下同)以后,无机保温材料表面与水的接触角增加缓慢,最后趋于稳定;同时体积吸水率随着有机硅含量的增加而降低。这是因为添加有机硅之后,在水玻璃发泡材料表面形成一层憎水的有机硅氧烷树脂膜,硅烷结构中的甲基朝外,因此产生憎水性。随着有机硅含量的增加,有机膜的面积覆盖率也越来越大,无机保温材料表面与水的接触角迅速变大,体积吸水率迅速降低,其憎水性明显增强。但是当有

机膜全部覆盖在无机保温材料表面时,过量的有机硅不能显著改善其憎水性能,无机保温材料表面与水的接触角和体积吸水率均趋于稳定。考虑到外界环境对无机保温材料的破坏,选择有机硅添加量为1%。从图6可以看出,有机硅含量为1%时,无机保温材料表面与水的接触角达到 143° ,体积吸水率为4.2%,具有良好的憎水性。

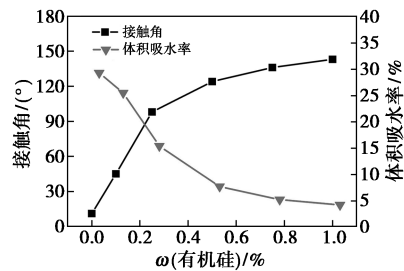


图6 有机硅添加量对无机保温材料表面与水的接触角以及体积吸水率的影响

2.7 TG-DSC 分析

水玻璃、无机保温材料的TG曲线图及DSC曲线图分别见图7、图8。结合图7和图8可以看出:水玻璃整体的质量损失约为56.67%,无机保温材料的整体质量损失约为3.81%。水玻璃在 121°C 出现明显的吸热峰(见图8),且此温度下质量损失有一个明显的加速过程(见图7),除了由于水玻璃中的液态水在加热过程中快速蒸发外,体系中一维和二维 Si-OH 间开始发生脱水,缩聚成三维立体的 Si-O-Si 网状结构。无机保温材料在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 出现吸热峰,最高峰值出现在 514°C (见图8),并且

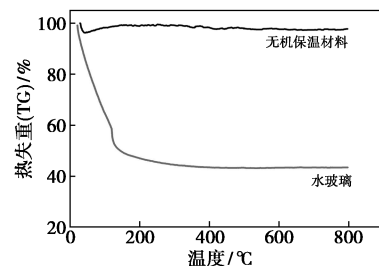


图7 水玻璃及无机保温材料的 TG 曲线图

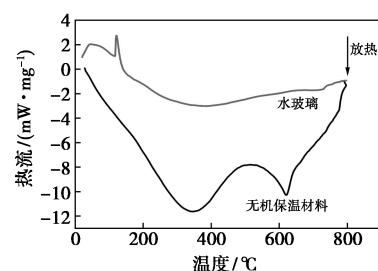


图8 水玻璃及无机保温材料的 DSC 曲线图

基本没有质量损失。这是因为发生晶型转变,在温度过高情况下,体系中存在的 Na^+ 离子破坏了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 四面的键体结构,导致体系黏度降低生成液相,材料变成了玻璃体。

3 结论

微波加热水玻璃发泡制备的多孔材料是一种轻质、隔热的无机保温材料。研究表明:以水玻璃为主要原料,添加 2% 硅酸铝纤维和 1% 有机硅制备的无机保温材料密度为 $96\text{kg}/\text{m}^3$ 、压缩强度为 0.433MPa 、导热系数为 $0.0514\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,接触角达到 143° ,体积吸水率为 4.2%,具有较好的抗压强度和疏水性。该保温材料原料成本较低,对设备的要求较低,微波加热简单易操作且可以连续生产。该保温材料可广泛应用于建筑、管道等保温领域。

参考文献

- [1] 马康.新型硅酸盐墙体保温材料的试验研究[D].天津:河北工业大学,2012.
- [2] 孙志坚,孙玮,傅加林,等.国内绝热保温材料现状及发展趋势[J].能源工程,2001(4):26-28.
- [3] 王岩,王玮玮,白锡庆,等.墙体保温材料的现状及其发展趋势[J].天津建设科技,2017,27(1):1-3.
- [4] 徐帅,周张健,张笑歌,等.新型无机保温材料的研究进展[J].硅酸盐通报,2015,34(5):1302-1306.
- [5] 金玉杰,李义.浅谈无机保温材料在建筑中的应用与发展[J].吉林建筑工程学院学报,2013,29(6):17-19.
- [6] 练国峰,阮文娟,金江,等.一种新型发泡保温材料的制备研究[J].化工新型材料,2012,40(11):20-22.
- [7] 马建春.热固化复合不燃隔热材料——泡沫水玻璃[J].墙材革新与建筑节能,2012(8):47-48.
- [8] 崔荣,徐泽丰,金江,等.水玻璃发泡保温材料的制备[J].无机

盐工业,2016,48(1):21-24,37.

- [9] 段碧林,曾令可,刘艳春,等.微波辅助加热技术在无机材料中的应用[J].陶瓷学报,2006,27(1):120-125.
- [10] Roggendorf H, Böschel D, Trempler J. Structural evolution of sodium silicate solutions dried to amorphous solids[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 293-295: 752-757.
- [11] 蒋晓勇,练国峰,张华,等.微波加热水玻璃制备多孔轻质隔热材料[J].陶瓷学报,2012,33(2):198-202.
- [12] 阮文娟,崔荣,李晓晨,等.微波加热制备水玻璃发泡保温材料及其结构表征[J].硅酸盐通报,2014,33(5):1184-1188;1192.
- [13] 石丹.硅酸盐无机发泡保温隔热材料的制备及其改性研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- [14] Rao A P, Rao A V, Pajonk G M. Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(14): 6032-6040.
- [15] Bertoluzza A, Fagnano C, Morelli M A, et al. Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982, 48(1): 117-128.
- [16] Jabbour J, Calas S, Gatti S, et al. Characterization by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel material used for photonic devices fabrication[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(2): 651-658.
- [17] 李晔.水玻璃基无机保温泡沫的制备与性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2016.
- [18] 胥小磊.水玻璃砂的吸湿特性及抗湿性研究[D].武汉:华中科技大学材料科学与工程学院,2008.
- [19] 徐锋.改性硅酸盐无机胶粘剂的制备及性能研究[D].重庆:重庆大学,2005.
- [20] 刘富初.微波硬化水玻璃砂表面抗湿强化研究[D].武汉:华中科技大学,2013.
- [21] 郑其俊,陆琴芳.保温材料憎水性的研究[J].保温材料与节能技术,1994(4):11-14.

收稿日期:2018-01-25

修稿日期:2019-04-01

(上接第 251 页)

参考文献

- [1] 黄彬,马丽萍,许文娟.改性沥青的研究进展[J].材料导报,2010,24(1):137-141.
- [2] 杨晋阳.SBR 改性沥青在北方寒冷地区生产及使用[J].辽宁省交通高等专科学校学报,2013,15(4):43-45.
- [3] 郭皎河,刘树华,宁爱民,等.颗粒 SBR 用作沥青改性剂的研究[J].石油沥青,2015(2):34-39.
- [4] 王金勤,张艳莉,濮文华,等.克拉玛依 SBR 改性沥青研制及使用性能评价[J].石油炼制与化工,2007,38(12):49-53.
- [5] 杨国明,李福起,韩凌.不同结构 SBS 对改性沥青高温性能影响研究[J].中外公路,2018,38(4):299-302.
- [6] 寇长江,肖鹏,康爱红,等.SBS 改性沥青高温流变性能与相态

结构的关系[J].材料科学与工程学报,2017,35(6):906-910.

- [7] 陈华鑫,王秉纲.SBS 改性沥青的动态力学性能[J].华南理工大学学报(自然科学版),2007,35(7):37-40.
- [8] 陈治君,郝培文.RET 复配 SBR 改性沥青流变特性及机理分析[J].北京工业大学学报,2016,42(11):1691-1696.
- [9] 崔文峰.SBR 反应共混改性沥青制备及结构与热贮存稳定性研究[D].兰州:西北师范大学,2008.
- [10] 刘聪慧.SBR 胶粉改性沥青性能研究[J].山西交通科技,2014(6):46-48.
- [11] 张肖宁.沥青与沥青混合料的粘弹力学原理及应用[M].出北京:人民交通出版社,2006,139-142.
- [12] 郭猛.沥青胶浆的界面行为与机理分析[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [13] 樊亮,孔祥利,林江涛,等.基于流变测试技术的沥青评价方法研究进展[J].材料导报,2012,26(1):123-128.

收稿日期:2018-11-23