

# PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶的性能研究

吴学玲<sup>1</sup>, 沈峰<sup>2</sup>, 张志华<sup>1</sup>, 沈军<sup>1</sup>, 许清华<sup>1</sup>

(1. 同济大学 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

(2. 上海复合材料科技有限公司, 上海 201100)

**摘要:** 以间苯二酚 ( $C_6H_4(OH)_2$ ) 和甲醛 (HCHO) 为前驱体, 碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 为催化剂, 采用溶胶-凝胶技术、超临界干燥工艺制备了间苯二酚-甲醛 (RF) 气凝胶。另外, 通过添加聚丙烯腈 (PAN) 预氧丝改善了 RF 气凝胶的力学性能, 制备了 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶。通过调节质量分数、间苯二酚与催化剂摩尔比 ( $R/C$  值) 这 2 个参数对微结构进行调控, 其中选取质量分数为 15%,  $R/C$  值为 100 和 500 的气凝胶进行比较, 经过分析可知  $R/C$  值为 100 的气凝胶性能优良, 复合后样品的比表面积变为  $618.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $2.423 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径为 15.1 nm。PAN 预氧丝复合后的气凝胶依然具有优异的热学性能, 在常温下热导率为  $0.032 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。力学性能有了很大的改善, 压缩模量为 1.499 MPa, 比纯 RF 气凝胶提高了 0.6 倍。

**关键词:** RF 气凝胶; 溶胶-凝胶; PAN 预氧丝; 超临界干燥

中图分类号: TQ427

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-104-04

气凝胶由于具有超低的密度、较高的孔隙率和较低的热导率, 因此可以作为一种轻质超级绝热材料<sup>[1]</sup>。随着现代科技的发展, 人们对轻质绝热材料的阻热和强度提出了更高的要求。硅气凝胶具有优良的保温隔热性能, 它的常温热导率为  $0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[2]</sup>, 长期使用温度不超过  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 。然而, 硅气凝胶的力学性能较差, 容易出现掉粉和开裂等现象。因此, 在有些应用中需要对其机械强度方面进行进一步的优化。有机气凝胶在一定程度上克服了无机气凝胶的易碎性, 具有较强的机械性能, 但是有机气凝胶的耐温性差, 长期使用温度不超过  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>。为了将有机气凝胶材料在耐火材料工业、建筑材料等领域得到应用, 实验需考虑进一步提高力学性能等问题。

间苯二酚-甲醛 (RF) 气凝胶是在 1989 年由美国 Lawrence Livermore 国家实验室 R. W. Pekala 制得, 从此有机气凝胶问世<sup>[4]</sup>, 使得气凝胶的研究从无机领域拓展到了有机领域, 同时碳化后, 可得到碳气凝胶<sup>[5,6]</sup>。RF 气凝胶是有机团簇构成的纳米量级网络结构固态材料, 最低常温热导率约为  $0.012 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[7,8]</sup>。然而, 它的力学性能也需要提高, 对于有机气凝胶面临的强度与脆性等问题<sup>[9]</sup>, 国内外常常采用复合增强的方法来改善, 主要有炭泡沫增强<sup>[10]</sup>、碳纳米管增强、氧化物纤维增强<sup>[11]</sup>、碳纤维增强和炭前驱体纤维增强<sup>[12]</sup>。

本研究采用一种碳前驱体纤维-聚丙烯腈 (PAN) 预氧丝来改善有机气凝胶的力学性能。

PAN 预氧丝作为碳前驱体纤维应用在 RF 气凝胶中可减少纤维复合收缩匹配性等问题<sup>[13]</sup>。本研究以间苯二酚与甲醛为前驱体, 碳酸钠为催化剂, 定量添加 PAN 预氧丝, 浸渍在前驱体溶液中制备得到复合气凝胶, 这为有机气凝胶在常温保温隔热的应用以及力学性能的改善提供了新的思路。

## 1 实验

间苯二酚 ( $C_6H_4(OH)_2$ ), 甲醛 (HCHO), 无水乙醇, 碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ), 均为分析纯, 购自于国药集团化学试剂有限公司。

PAN 预氧丝浸渍 RF 复合气凝胶的制备以下几步: 首先, 在烧杯中加入适量的间苯二酚(R)、甲醛(C)和去离子水, 再添加催化剂碳酸钠(C)溶液并持续搅拌 30 min。溶液变澄清之后, 均匀添加 PAN 预氧丝, 持续搅拌混合均匀, 其中选择的配方  $R/C$  值 (间苯二酚与碳酸钠的摩尔比) 分别为 100、500, 质量分数均为 15%, PAN 预氧丝所占的体积分数为 2.2%。然后, 将混合均匀的溶液密封静置放入烘箱  $30 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ d}$ 、 $50 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ d}$ 、 $90 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ d}$ 。凝胶以后, 在常温下老化 1 d, 然后用乙醇替换 3 次, 每次间隔 24 h。最后, 用  $CO_2$  临界干燥方法

收稿日期: 2017-08-20

基金项目: 国家重点研发计划重点专项 (2017YFA0204600); 上海航天科技创新基金 (SAST201469, SAST201321)

作者简介: 吴学玲, 女, 1992 年生, 博士生, 同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092, E-mail: 1433547@tongji.edu.cn

干燥得到预氧丝复合有机气凝胶。把未经复合的 RF 气凝胶分别记为 115、515, 采用 PAN 复合的 RF 气凝胶分别记为 115c、515c (115 表示  $R/C$  值为 100, 质量分数为 15%, 515 表示  $R/C$  值为 500, 质量分数为 15%)。

用红外光谱仪 (FTIR, TENSOR27) 分析复合气凝胶中的有机基团; 用扫描电子显微镜 (SEM) (日本 JEOL, JSM-6701F) 测试样品内部微观结构; 用 Hotdisk 热分析仪 (TPS2500) 测试样品的热导率; 采用比表面积和孔径分析仪 (TriStar) 测试样品的比表面积和孔径分布; 用万能力学测试仪 (CMT5000) 通过对气凝胶的纵向压缩来计算样品的压缩模量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶成分分析

图 1 为 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶 FT-IR 图谱。在 575 和 1381  $\text{cm}^{-1}$  波数处对应于 C—H 键的弯曲振动; 1090 和 1222  $\text{cm}^{-1}$  波数处为间苯二酚与甲醛缩聚时所形成的亚甲基醚桥中 C—O—C 的伸缩振动; 1203  $\text{cm}^{-1}$  波数处是羟甲基 C—O 的伸缩振动; 1466 与 1616  $\text{cm}^{-1}$  处对应于苯环的特征振动; 而 3444  $\text{cm}^{-1}$  处则为—OH 的伸缩振动<sup>[14]</sup>。经过文献调研, 复合后的 RF 气凝胶并没有引出其他有机基团的出现, 说明 PAN 预氧丝对于 RF 气凝胶匹配性能较好。

### 2.2 微观结构特征

图 2 是 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶的 SEM 照片, 其中 PAN 预氧丝的直径约为 7  $\mu\text{m}$ , 对 RF 气凝胶起到了骨架支撑作用。从图 2a 中可以看出, 得到的 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶孔径在 100 nm 以下, 呈现纳米多孔结构, 颗粒生长均匀。从图 2b 中可以看出, 得到的 PAN 预氧丝附近的复合 RF 气凝胶微观照片, 对于 PAN 预氧丝的直径小于 10  $\mu\text{m}$ , 可以看到高出 RF 气凝胶自身纳米粒径 2 个数量级。因此, 根据微观结构

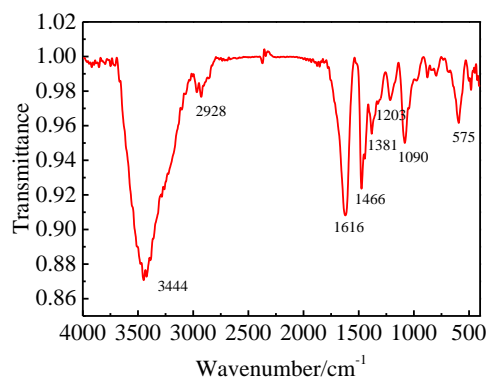


图 1 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶的 FT-IR 图谱

Fig.1 FT-IR spectrum of the RF aerogel composited with PAN pre-oxidized fibers

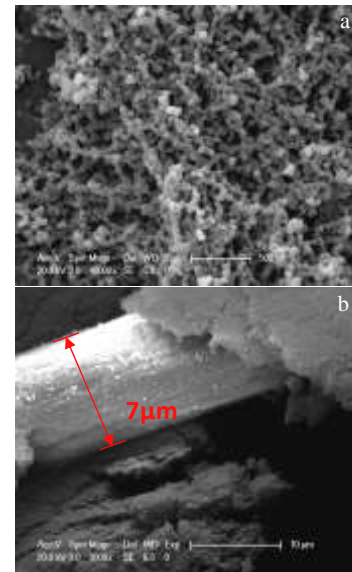


图 2 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the RF aerogel composited with PAN pre-oxidized fibers: (a) the skeleton of composite aerogel and (b) PAN pre-oxidized fibers in the RF aerogel

分析, 粗大的纤维对 RF 气凝胶内部骨架的支撑作用加强, 但是 PAN 预氧丝作为支撑会增加气凝胶的固态热传导, 使 RF 气凝胶的导热系数变大。

### 2.3 PAN 预氧丝对 RF 气凝胶的影响

表 1 为 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶的一些基本特性。经过对比发现 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶样品 115c 的线收缩率和密度有明显改善, 主要因为 PAN 预氧丝具有支撑骨架的作用, 可以使气凝胶线收缩率降低到 9.8%。另外, PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶 515c 与复合前 RF 气凝胶 515 相比线收缩率没有降低, 这是因为高的  $R/C$  值颗粒骨架生长更加坚实, 同时超临界干燥技术可以使气凝胶不易塌缩。但是 PAN 复合后的 RF 气凝胶比表面积和孔体积相对降低, 主要原因是 PAN 预氧丝缺乏三维纳米网络结构造成的。纯 RF 气凝胶体系下的  $R/C$  值为 100 的样品比表面积和孔结构性能高于  $R/C$  值为 500 的样品, 当 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶的  $R/C$  值

表 1 PAN 预氧丝复合前后 RF 气凝胶的基本特性  
Table 1 Essential characteristics of the RF aerogels before and after the composition of PAN pre-oxidized fibers

Sample	Shrinkage/ %	$\rho$ / $\text{g cm}^{-3}$	Specific surface area/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Average pore size/nm
115	13.6	0.195	761.3	4.391	21.1
115c	9.8	0.173	618.6	2.423	15.1
515	12.8	0.195	359.1	0.534	6.1
515c	13.3	0.197	259.0	0.472	7.5

为 100 的样品性能也高于  $R/C$  值为 500 的样品。

图 3 是 PAN 预氧丝复合前后的 RF 气凝胶  $N_2$  吸附脱附曲线, 图 3a  $R/C$  值为 500 的气凝胶样品, 图 3b  $R/C$  值为 100 的气凝胶样品, 其中 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶取样时未含有 PAN 预氧丝纤维。根据 IUPAC 分类可知, 复合前后的 RF 气凝胶均具有分级多孔结构。根据氮气吸附脱附曲线的比较可以看出, 样品均属于 I 和 V 复合类型曲线, 微孔、介孔量丰富, 115 与 115c 吸附量较多, 515 与 515c 吸附量明显减少, 这与  $R/C$  值直接相关, 随着催化剂的增加, 纳米颗粒增长加快, 骨架偏细, 但经过超临界干燥克服了样品与溶剂之间的表面张力作用, 孔洞相应增多。4 条曲线在相对低压力区的吸附量基本相同, 说明三者都有微孔存在; 相比之下在  $P/P_0 > 0.8$  以后, 115 与 115c 的吸附曲线都有一个大的上升, 这说明材料存在大量的大孔, 使得孔体积与平均孔径都有增大。与表 1 中样品 115 与 115c 的比表面积分别为  $761.3$  和  $618.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 相对而言, 样品 515 与 515c 的比表面积偏小, 分别为  $359.1$  和  $259.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

根据图 3 中不同配比的 RF 气凝胶在掺杂前后对氮气吸附量的明显差异, 给出了 PAN 预氧丝复合前后的 RF 气凝胶孔径分布图, 如图 4 所示。从图 4a 可以看出,  $R/C$  值为 500 时, PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶

孔径分布相对均匀, 但是这 2 个样品的孔明显偏少; 从图 4b 可以看出,  $R/C$  值为 100 时, 复合后的 RF 气凝胶孔径向更小的介孔方向移动为  $15.1 \text{ nm}$ 。由 BJH 孔径分布图可以看到, 样品都具有分级孔径结构, 催化剂偏高的样品颗粒生长快, 形成纤细的骨架结构, 经过超临界干燥后骨架坍塌现象减小, 使得比表面积和孔体积都有提高; 复合后的样品比复合前的样品比表面积减少, 但是减少量均在  $100\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  之间。对于复合后的样品吸附量减少, 原因是 PAN 预氧丝内部结构密实, 造成 RF 气凝胶内部整体比表面积的减少。

### 2.4 PAN 预氧丝复合前后的 RF 气凝胶热学与力学性能

RF 气凝胶与 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶的热导率和压缩模量如表 2 所示。采用 Hotdisk 测试 RF 气凝胶样品 115 在常温下热导率为  $0.033 \text{ W}/(\text{m K})$ , 但 PAN 预氧丝复合后 RF 气凝胶样品 115c 在常温下热导率为  $0.032 \text{ W}/(\text{m K})$ 。虽然经过添加纤维会导致常温热导率升高, 但由于在制备过程中纤维对气凝胶内部骨架的支撑, 线收缩减小, 使密度也减小为  $0.173 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 相应热导率略微下降。PAN 预氧丝复合后 RF 气凝胶样品 515c 在常温下热导率升高, 这是由于纤维复合提高了对 RF 气凝胶的常温热导率中固态热导率造成总热导

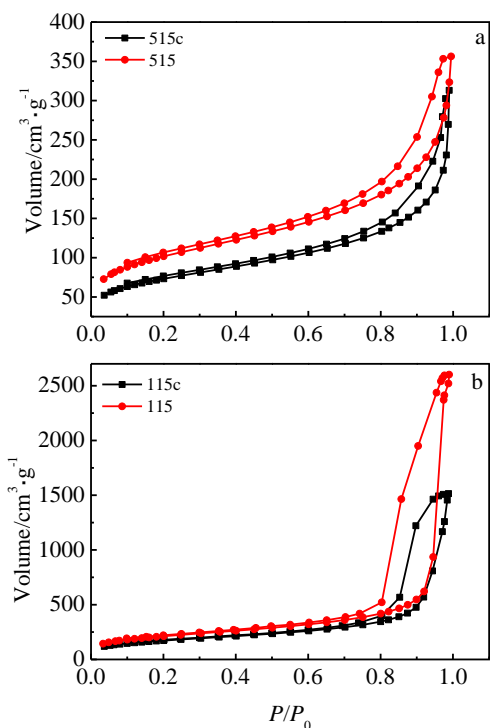


图 3 PAN 预氧丝复合前后 RF 气凝胶的  $N_2$  吸附脱附曲线  
Fig.3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of the RF aerogels before and after the composition of PAN pre-oxidized fibers: (a)  $R/C=500$  and (b)  $R/C=100$

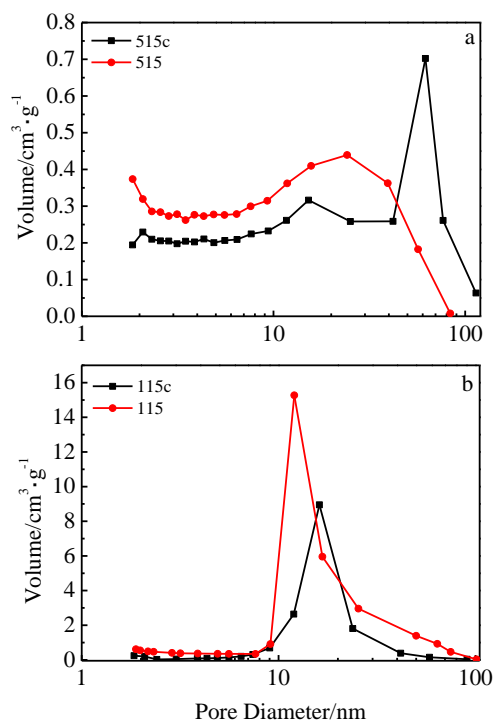


图 4 PAN 预氧丝复合前后 RF 气凝胶的孔径分布图  
Fig.4 Pore size distribution of RF aerogels before and after the composition of PAN pre-oxidized fibers: (a)  $R/C=500$  and (b)  $R/C=100$

表 2 PAN 预氧丝复合前后 RF 气凝胶的热导率与压缩模量  
Table 2 Thermal conductivities and compression modulus of RF aerogels before and after the composition of PAN pre-oxidized fibers

Sample	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	Thermal conductivity/ $\text{W (m K)}^{-1}$	Mechanical strength/MPa
115	0.195	0.033	0.913
115c	0.173	0.032	1.499
515	0.195	0.032	1.015
515c	0.197	0.034	1.197

率的升高。另外, RF 气凝胶经过复合之后, 样品 115c 和 515c 的压缩模量都有提高, 分别为 1.499、1.197 MPa, 样品 115c 压缩模量比纯 RF 气凝胶样品 115 提高了 0.6 倍, 说明 PAN 预氧丝复合后的 RF 气凝胶的结构得到了增强。因此, 经过 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶性能均有改善, 是一种很好的保温隔热材料, 有利于将来的工业化应用。

### 3 结 论

1) 采用 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶来改善 RF 气凝胶的力学性能明显。通过对成分、微观结构和基本特性的分析, PAN 预氧丝作为碳前躯体材料对 RF 气凝胶具有良好的匹配性, 为 RF 气凝胶在工业生产中的应用奠定基础。

2) 添加适量的 PAN 预氧丝对 RF 气凝胶的热导率改变不大, 但机械性能提高, 样品 115c 的常温热导率为 0.032 W/(m K), 压缩模量为 1.499 MPa; 样品 515c 的常温热导率为 0.034 W/(m K), 压缩模量为 1.197 MPa。由于介孔结构以及纳米骨架网络结构的保持, 它仍然具有

较好的保温绝热性能。采用 PAN 预氧丝复合 RF 气凝胶制备过程中 R/C 值 100 相应的气凝胶性能更好。

### 参考文献 References

- [1] Fricke J, Lu X, Wang P *et al.* *International Journal of Heat & Mass Transfer*[J], 1992, 35: 2305
- [2] Dorcheh A S, Abbasi M H. *Mater Process Technol*[J], 2008, 199: 10
- [3] Keysar S, Shter G E, Hazan Y D *et al.* *Chem Mater*[J], 2016, 9(11): 2464
- [4] Pekala R W. *J Mater Sci*[J], 1989, 24: 3221
- [5] Mayer S T, Pekala R W, Kaschmitter J L. *Cheminform*[J], 1993, 24(22): no-no
- [6] Shen J, Wang J, Zhai J *et al.* *J Sol-Gel Sci Tech*[J], 2004, 31: 209
- [7] Shen J, Hou J, Guo Y *et al.* *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2005, 36(2): 131
- [8] Guo Yanzhi(郭艳芝), Shen Jun(沈 军), Wang Jue(王 珏). *New Carbon Materials* (新型炭材料)[J], 2001, 16(3): 55
- [9] Lorjai P, Chaisuwan T, Wongkasemjit S. *J Sol-Gel Sci Technol* [J], 2009, 52: 56
- [10] Li Junning(李俊宁), Hu Zijun(胡子君), Sun Chencheng(孙陈诚) *et al.* *Chinese Patent*, 103044057A(中国专利)[P]. 2013
- [11] Yang J, Li S, Luo Y *et al.* *Carbon*[J], 2011, 49(5): 1542
- [12] Feng J Z, Feng J, Jiang Y G *et al.* *Materials Letters*[J], 2011, 65: 3454
- [13] Feng J Z, Zhang C R, Feng J. *Materials Letters*[J], 2012, 67: 266
- [14] Zhang R, Lu Y G, Zhan L *et al.* *Carbon*[J], 2003, 41(8): 1660

## Performance of the RF Aerogels Compositd with PAN Pre-Oxidized Fibers

Wu Xueling<sup>1</sup>, Shen Feng<sup>2</sup>, Zhang Zhihua<sup>1</sup>, Shen Jun<sup>1</sup>, Xu Qinghua<sup>1</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(2. Shanghai Composite Material Technology Co., LTD, Shanghai 201100, China)

**Abstract:** The resorcinol-formaldehyde (RF) aerogels compositd with polyacrylonitrile (PAN) pre-oxidized fibers were prepared by a sol-gel method combined with the CO<sub>2</sub> supercritical drying technique using resorcinol (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) and formaldehyde (HCHO) as the precursors and sodium carbonate as a catalyzer. The sample composition was characterized by Fourier transform infrared spectrometer. Field emission scanning electron microscopy (FESEM), surface area and pore size analyzer were used to investigate the microtopography and the microstructure of the RF aerogels compositd with PAN pre-oxidized fibers of the nanoporous structure. Compared with the pure RF aerogel, the excellent thermal conductivity of the RF aerogels compositd with PAN pre-oxidized fibers is 0.032 W/(m K) at 25 °C and Young's modulus is 1.499 MPa which is increased by 0.6 time.

**Key words:** RF aerogels; sol-gel; PAN pre-oxidized fibers; supercritical drying technique

Corresponding author: Zhang Zhihua, Ph. D., Associate Professor, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China, Tel: 0086-21-65982762, E-mail: zzhtj@tongji.edu.cn