气凝胶/硅酸铝纤维保温包装材料导热性能研究

张帆 1,2, 余立 1,2, 朱东红 1,2

(1.福州大学至诚学院,福州 350002; 2.食品软塑包装技术福建省高校工程研究中心,福州 350300)

摘要:目的 利用气凝胶/硅酸铝纤维制备一种保温包装材料,并研究其导热性能。方法 利用真空抽滤成型方法及微波加热的干燥方法制备保温包装材料,利用正交试验得到影响该保温包装材料的主要因素。结果 导热系数测定结果表明,正交实验最佳配方的导热系数为 0.0164 W/(m·K),符合温控包装要求。随着二氧化硅气凝胶加入量的增大,导热系数变小;在最佳体积密度范围 51.29~55.09 mg/cm³ 内,材料的导热系数最低可达到 0.013 W/(m·K)。结论 文中方法扩大了气凝胶和硅酸铝纤维材料在包装行业中的应用范围,对于农产品包装具有一定现实意义。

关键词: 硅酸铝纤维; 气凝胶; 保温包装材料; 导热系数

中图分类号: TB484.9; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)17-0082-05

Thermal Conductivity of Thermal Insulation Packaging Materials Prepared with Aerogel/Aluminum Silicate Fiber

ZHANG Fan^{1,2}, YU Li^{1,2}, ZHU Dong-hong^{1,2}

(1.Fuzhou University Zhicheng College, Fuzhou 350002, China; 2.Fujian Universities and Colleges Engineering Research Center of Soft Plastic Packaging Technology for Food, Fuzhou 350300, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a kind of thermal insulation packaging material with the aerogels/aluminum silicate fiber, and study its thermal conductivity. The thermal insulation packaging material was formed by the vacuum filtration and dried by the microwave heating. The major factor that affected such thermal insulation packaging material was obtained by the orthogonal experiment. The measured results of the thermal conductivity indicated that, the heat conductivity coefficient of the optimal formula in the orthogonal experiment was 0.0164 W/(m·K) and conformed to the temperature-controlled packaging requirements. The heat conductivity coefficient decreased with the addition of silica aerogel. The heat conductivity coefficient of the material could reach 0.013 W/(m·K) to the minimum within the optimal volume density range of 51.29~55.09 mg/cm³. The proposed method expands the application range of aerogels and aluminum silicate fiber material in the packaging industry, and such application has certain practical significance for the agricultural product packaging.

KEY WORDS: aluminum silicate fiber; aerogels; thermal insulation packaging material; heat conductivity coefficient

随着现代包装科技以及包装功能的扩展,人们对功能性包装材料的各项性能提出了越来越高的要求。普通包装材料很难满足产品包装要求,成为制约包装行业发展的主要因素。农产品滞销及腐烂变质问题使得温控包装或者冷链包装成为近年来研究的热点。目前对于温控包装或冷链包装的研究主要集中于蓄冷剂方面,对于温控包装材料的研究比较少。近年来,硅酸铝纤维作为耐高温阻燃隔热材料制备的新型陶

瓷纤维复合材料在航空航天领域有了较为广泛的应用,特别是在要求质量轻、所占空间小的绝热部位这一材料获得了最为有效的利用,达到了理想的隔热保护性能^[1-4]。在包装应用方面,主要集中于农产品包装,保温包装材料与蓄冷剂相结合可有效解决有源冷链包装成本高、使用范围小、效率低等问题。

 SiO_2 气凝胶具有良好的绝热性能,在隔热领域中极具研究价值,也被称为超级绝热材料 $^{[5-9]}$,但由于

收稿日期: 2016-11-30

该材料质轻、难以加工成型,不符合包装材料的要求, 所以在包装行业应用较少。如将其良好的隔热性能应 用到包装行业,需要以其他材料为基材,SiO2气凝胶 为隔热添加剂来制备保温包装材料,才能更好地用于 包装领域[10-11]。硅酸铝纤维由于具有良好的耐高温 阻燃性能,近年来在包装领域也得到了较为广泛的应 用。普通的硅酸铝纤维制品具有较大的体积,难以满 足商品的包装材料轻量化以及在较小空间内使用的 要求,尤其难以满足农产品电商包装的要求[12-14]。 由此,这里旨在研制一种导热系数较低、轻量化的保 温包装材料,以满足农产品电商包装的需求。文中以 硅酸铝纤维为基体,向其中加入隔热添加剂二氧化硅 气凝胶及其他胶黏剂,通过真空抽滤的方式成型,从 而制备出气凝胶/硅酸铝纤维保温包装材料,并在此 基础上对添加气凝胶的保温包装材料的制备及导热 性能进行检测和研究,以增加上述材料在包装行业的 应用,对于农产品包装具有一定现实意义。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料: 硅酸铝纤维, 天通耐火材料厂; 无水 乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二氧化 硅气凝胶,分析纯,河南泛锐复合材料研究院有限公 司; 硅溶胶, 工业纯, 江门市蓬江区杜阮镇和源矽酸 钠厂;聚合氯化铝,工业纯,巩义市夹津口正大给水 材料厂; 偶联剂, 工业纯, 南京轩浩新材料科技有限 公司; 水玻璃, 工业纯, 湖北馨和化工有限公司; 体 积分数为 5%的硫酸溶液,体积分数为 5%的氢氧化钠 溶液, 自配。主要设备: 真空干燥箱, DZ-1BC型, 上海百典仪器设备有限公司; 打浆机, ZQS2-23型, 陕西科技大学机械厂;纤维标准解离器,GBJ-A型, 武汉格莱莫检测设备有限公司; 电子天平, BS124S, 德国 sartorius;微波炉, EM-500S型, 合肥荣事达三 洋电器股份有限公司:智能导热系数测定仪,DD300F 型,天津佛瑞德科技有限公司;电热鼓风干燥箱, GZX-9146MBE 型,上海沪粤明科学仪器有限公司; 扫描电子显微镜, Hypxx1000, 德国蔡司。

1.2 方法

保温包装材料的制备过程: 首先对硅酸铝纤维进行预处理, 因硅酸铝纤维中含有大量晶渣, 这些晶渣对所制备保温包装材料的导热系数有较大影响; 其次研究各种胶黏剂和隔热添加剂的用量; 最后获得最佳配方来制备该保温包装材料, 并检测其性能。具体工艺路线见图 1。以硅酸铝纤维为基体, 以二氧化硅气凝胶为隔热添加剂来制备复合隔热板, 首先将硅酸铝纤维置人水中打浆分散, 并除去纤维中所含的晶渣后

制成纤维浆料,加入隔热添加剂以及各种胶黏剂,经过真空抽滤成型后从模具上脱落,最后放入微波炉中进行微波干燥。

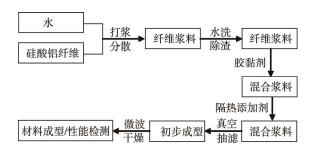


图 1 保温包装材料主要制备工艺流程 Fig.1 Preparation process flow for thermal insulation packaging material

1.2.1 硅酸铝纤维预处理试验

试验前需对硅酸铝纤维进行严格的清洗处理,具体处理过程如下所述。

- 1)利用 ZQS2-23 型打浆机对硅酸铝纤维打浆 5 min,再利用直流电力搅拌器对纤维搅拌分散。
- 2)将分散均匀后的纤维利用 60 目标准筛网抄洗,并将留在桶底的渣球倒出反复抄洗纤维数次后, 渣球已基本去除干净,晾干备用。
- 3)用体积分数为 5%的 NaOH 溶液对步骤 2 所制备的硅酸铝纤维处理 10 min 后备用,以增强其施胶性能。

1.2.2 保温材料的制备

文中试验选择水玻璃、硅溶胶(或聚合氯化铝)和偶联剂作为胶黏剂,将三者按照一定的比例进行复配后作为制备保温包装材料的复合胶黏剂。文中试验设置添加和未添加聚合氯化铝的 2 个正交试验对上述预测加以验证。其中,硅酸铝纤维质量分数分别为59%,65%,68%,水玻璃质量分数分别为16%,18%,20%,聚合氯化铝(或硅溶胶)质量分数分别为11%,14%,20%。气凝胶质量分数分别为1%,3%,5%。文中采用湿法成型的方式制备保温包装材料,具体操作为以下4步。

- 1)按上述比例称取经过除渣后的硅酸铝纤维放 入标准纤维疏解器中。
- 2)按上述比例将称量好的二氧化硅气凝胶放入 纤维浆料中,并快速搅拌 5 min。
- 3)按上述所设比例依次加入各种胶黏剂,利用标准纤维疏解器疏解 6000 r 后静置 2 min,并进行观察。若硅酸铝纤维浆料达到絮凝状态,则表明所加的隔热添加剂二氧化硅气凝胶已经在胶黏剂的作用下吸附于硅酸铝纤维之上。二氧化硅气凝胶加入水中时,由于其密度太小,漂浮在水面上,难以和硅酸铝纤维以及其他胶黏剂均匀混合。文中试验采用无水乙

醇来处理二氧化硅气凝胶,向适量的气凝胶中加入一 定量的无水乙醇,使得二氧化硅气凝胶为团状。

4)将絮凝的浆料均匀倒入自制模具中,经过真空抽滤 10 min,成型后从模具上脱模,并微波干燥 6 min。

1.3 保温包装材料的表征

- 1) SEM 测试。将样品经喷金处理后,利用 Hypxx1000 电子显微镜分析保温包装材料的表面微 观形态,扫描电压约为 20 kV。
- 2)导热系数测试。通过 DD300F 型智能导热系数测定仪测定保温包装材料的导热系数,试样数量每组5个,试样尺寸为300 mm×300 mm,厚度为40~50 mm,试件平面度为0.1 mm。实验结果数据从试验仪器中直接读取。

2 结果与讨论

2.1 保温包装材料形貌

气凝胶/硅酸铝纤维保温包装材料样品的外观形 貌见图 2。为进一步观察保温包装材料的微观结构,对保温包装材料进行 SEM 分析,结果见图 3,其中硅酸铝纤维与二氧化硅气凝胶的质量比为11:1。

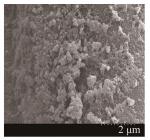


图 2 保温包装材料样品外观形貌
Fig.2 The appearance of the thermal insulation packaging material

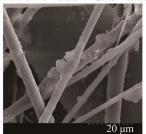
当加入二氧化硅气凝胶后,纤维与纤维之间的空隙部分被二氧化硅气凝胶和胶黏剂填满,如图 3。硅酸铝纤维与气凝胶复合后,气凝胶颗粒包裹在每根纤维上,填充到纤维空隙中的气凝胶缩小了复合材料中的大空隙。在高温时胶黏剂融化发挥连接作用,而二氧化硅气凝胶的网状孔洞结构便将纤维和纤维隔开,起到了保温的作用[15]。

2.2 导热系数的影响因素

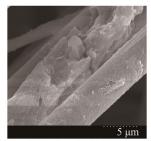
气凝胶/硅酸铝纤维保温包装材料的导热系数与很多因素有关,例如气凝胶/硅酸铝纤维保温包装材料的体积密度、气凝胶的加入量、聚合氯化铝用量等,很有必要对其进行研究,下面将从以下方面进行分析。



a 硅酸铝纤维表面二氧化硅气凝胶的附着状况



b硅酸铝纤维之间二氧化硅气凝胶的充填情况



c放大后保温材料表面状况

图 3 保温包装材料表面 SEM 分析 Fig.3 The SEM of the thermal insulation packaging material

2.2.1 保温包装材料体积密度

该保温材料是由硅酸铝纤维、气凝胶以及空隙组成,体积密度是影响导热系数的因素之一,测试温度为300℃的情况下,保温材料体积密度不同,其导热系数也不同。当保温材料体积密度分别为37.63,51.29,55.09,59.53,75.40g/cm³时,材料的导热系数分别为0.017,0.013,0.014,0.016,0.019W/(m·K)。

硅酸铝纤维保温材料一般由固相的硅酸铝纤维和隔热添加剂二氧化硅气凝胶以及含有体积分数为80%甚至更多的气相所组成。体积密度对硅酸铝纤维材料导热率的影响,实质上主要是反映孔隙率、气孔大小以及气孔性质对导热系数的影响。据以上所述,材料的导热系数随着体积密度的增大呈先降低再升高的趋势,且存在一个最佳体积密度范围,在此体积密度范围内,材料的导热系数最低。在体积密度为37.63~51.29 g/cm³范围内,保温材料的导热系数随着体积密度的增大呈减小的趋势。体积密度较低的硅酸铝纤维保温材料,由于空气对流、气相辐射传热的增强,使导热系数随体积密度的减小而增大。随着体积密度的增大,加入的隔热添加剂气凝胶阻止了硅酸铝纤维构成骨架中气孔的相互贯通,呈封闭微孔状的孔

隙数量相应增加,孔隙中空气对流传热受到抑制。又因气凝胶本身有着很好的高温远红外反射能力,通过纤维表面间的辐射传热量也随之减小,从而使导热系数有所下降^[15],因此二氧化硅气凝胶的优良隔热性能对此阶段导热系数的降低占主导地位。当体积密度在51.29~75.40 mg/cm³ 范围内时,导热系数随着体积密度的增大呈增大趋势。这归因于在大体积密度的保温材料内,固相导热的贡献越来越大,纤维间的接触点增加,传热量增加,导热系数不再降低,而有增大的趋向。由此可见,对于指定的使用温度,硅酸铝纤维保温材料存在一个导热系数为最小的最佳体积密度,该试验所制备的保温材料的最佳体积密度为51.29 mg/cm³,材料的导热系数最低可达到0.013 W/(m·K)。

2.2.2 二氧化硅气凝胶含量

二氧化硅气凝胶加入量的不同所制得的保温包装材料的导热系数见表 1。由表 1 可知,随着二氧化硅气凝胶加入量的增大,导热系数变小,这可能是因为二氧化硅气凝胶的特殊空间结构所引起。二氧化硅气凝胶结构是由二氧化硅链之间通过氢键连接而构成的空间结构,这种空间结构使得气体分子只能与其做碰撞作用,避免了热量的传递,从而达到了保温隔热的效果。

表 1 不同二氧化硅气凝胶加入量所制保温包装材料的导 热系数

Tab.1 Thermal conductivity of thermal insulation packaging materials with different amount of silica gel

实验-	质量分数/%				导热系数/
	纤维	水玻璃	聚合氯化铝	气凝胶	$(\mathbf{W} \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1})$
1	68	20	11	1	0.039 16
2	65	18	14	3	0.037 99
3	59	16	20	5	0.036 54

2.2.3 聚合氯化铝和硅溶胶

聚合氯化铝在水中具有良好的絮凝作用,因此是首选的无机胶黏剂,但由于其自身的一些原因,它对保温包装材料导热系数有较大影响。该试验中所选用的聚合氯化铝是工业纯,其本身含有的一些杂质也有可能提高保温包装材料的导热系数。硅溶胶是白色状液体,具有良好的结合性能,尤其高温将其中的水分蒸发以后结合能力更强,同时也具有较好的强度。聚合氯化铝和硅溶胶对保温包装材料导热系数影响的比较见表 2。

由表 2 可知,纤维、水玻璃、气凝胶质量分数分别为 59%,16%,5%的条件下,随着硅溶胶和聚合 氯化铝加入量的增加,导热系数也在增大。对于聚合 氯化铝而言,因为其自身所含的杂质使得导热系数增大,所以应该控制聚合氯化铝的用量;对于硅溶胶而言,

表 2 聚合氯化铝和硅溶胶对导热系数影响的比较 Tab.2 Comparison of the effect of PAC and silica sol on thermal conductivity W/(m·K)

质量分数%	硅溶胶	聚合氯化铝
11	0.036 54	0.041 19
14	0.037 99	0.052 77
20	0.039 16	0.060 91
25	0.041 26	0.063 39
30	0.045 61	0.068 75

导热系数增加的速度要比聚合氯化铝的速度慢,这是因为硅溶胶的稳定性与其 pH 值有很大关系,碱性硅溶胶具有更好的结合能力,文中的试验环境正是碱性环境,因此硅溶胶较为稳定,这样其对保温包装材料导热系数的影响也较稳定。聚合氯化铝比硅溶胶对保温包装材料导热系数的影响要大,因此应该较多地使用硅溶胶来代替聚合氯化铝,这样所制得的保温包装材料将会具有更低的导热系数,隔热保温性能较好。

3 结语

以硅酸铝纤维为基体,以憎水性二氧化硅气凝胶为隔热添加剂,添加聚合氯化铝、水玻璃等作为胶黏剂,利用真空抽滤的成型方法和微波加热的干燥方法制备保温包装材料,测定其保温性能,并初步探究了保温包装材料导热系数的影响因素。

- 1)以硅酸铝纤维为基体、憎水性二氧化硅气凝胶为隔热添加剂,添加聚合氯化铝、水玻璃等胶黏剂,利用真空抽滤成型和微波加热干燥方法制备导热系数较低且具有耐高温隔热性能的保温包装材料,其导热系数为 0.0164 W/(m·K)。
- 2)气凝胶/硅酸铝纤维保温包装材料的导热系数随着体积密度的增大呈先降低再升高的趋势,并存在一个最佳体积密度范围(51.29~55.09 mg/cm³),材料的导热系数最低可达到 0.013 W/(m·K)。
- 3)随着二氧化硅气凝胶加入量的增大,导热系数变小。
- 4) 硅溶胶比聚合氯化铝对包装材料导热系数的 影响更小,随着加入量的增加,加入硅溶胶的包装材 料其导热系数的增加比加入聚合氯化铝的慢。

参考文献:

[1] 奚同庚, 王圣妹, 章宗德, 等. 高温隔热材料热物性的预测和优化研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(2): 20—21.

XI Tong-geng, WANG Sheng-mei, ZHANG Zong-de, et al. Prediction and Optimization of Thermal Physical

- Properties of High Temperature Thermal Insulation Materials[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(2): 20—21.
- [2] 全爱莲, 蒋宇平. 新的高纯陶瓷纤维复合材料及其应用[J]. 宇航材料工艺, 1995(1): 14—19.
 TONG Ai-lian, JIANG Yu-ping. New High Purity Ceramic Fiber Composite Material and Its Application[J]. Aerospace Materials & Technology, 1995(1): 14—19.
- [3] 罗翠兰. 开发第五能源[J]. 电力设备, 2005(6): 14—15. LUO Cui-lan. Development the Fifth Energy[J]. Electrical Equipment, 2005(6): 14—15.
- [4] 李涛. 低热导复合隔热材料的制备研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011. LI Tao. Study on Preparation and Properties of Low Thermal Conductivity Insulation Composite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
- [5] 洪晓. 太阳反射绝热涂料的研制[J]. 中国建材, 2004(10): 72—73. HONG Xiao. Development of Solar Reflective Thermal Insulation Coatings[J]. China Building Materials, 2004(10): 72—73.
- [6] 李保春,董有尔. 热线法测量保温材料的导热系数 [J]. 中国测试技术, 2005, 31(6): 10—13. LI Bao-chun, DONG You-er. Measurement of Thermal Conductivity of Thermal Insulation Materials by Hot Wire Method[J]. China Measurement Technology, 2005, 31(6): 10—13.
- [7] 董元. 硅酸铝纤维的性能误区分析和在工业炉中的应用技术[J]. 工业加热, 2002(2): 39—42.
 DONG Yuan. Error Analysis of the Performance of Aluminum Silicate Fiber and Its Application in Industrial Furnace[J]. Industrial Heating, 2002(2): 39—42.
- [8] 张曾, 胡健. 纤维分散性的评价[J]. 造纸科学与技术, 2001, 8(9): 30—31.

 ZHANG Zeng, HU Jian. Evaluation of Fiber Dispersion[J]. Paper Science & Technology, 2001, 8(9): 30—31.

- [9] 李全明, 赵传山. 湿法硅酸铝纤维纸专用胶粘剂的制备及应用[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2010. LI Quan-ming, ZHAO Chuan-shan. Preparation and Application of Adhesive Used in Alumina-silicate Fiber Paper[D]. Jinan: Shandong Institute of Light Industry, 2010.
- [10] 刘国毓. 硅酸铝纤维的特性及喷涂施工[J]. 耐火材料, 1996(4): 220—222. LIU Guo-yu. Characteristics of Aluminum Silicate Fiber and Spraying Construction[J]. Refractories, 1996(4): 220—222.
- [11] 左勤勇, 高玉杰. 耐高温隔热纸的黏合剂[J]. 天津造纸, 2005, 27(1): 23—27.

 ZUO Qin-yong, GAO Yu-jie. High Temperature Insulation Paper Adhesive[J]. Tianjin Paper Making, 2005, 27(1): 23—27.
- [12] 姜亦飞, 赵传山. 耐温隔热型硅酸铝纤维纸成纸特性及纸页结构的研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2008.

 JIANG Yi-fei, ZHAO Chuan-shan. Study on the Properties of Heat Insulation and Heat Insulation Type Aluminum Silicate Fiber Paper and Paper Sheet Structure[D]. Jinan: Shandong Institute of Light Industry, 2008.
- [13] 任岳荣. 耐高温隔热纸的新颖结合剂——铝溶胶[J]. 造纸化学品, 1995(7): 27.

 REN Yue-rong. Novel Binder for High Temperature Resistant Heat Insulation Paper: Aluminum Sol[J]. Paper Chemicals, 1995(7): 27.
- [14] KOOON L, DESPETIS F, PHALIPPOU J. Ultralow Density Silica Aerogels by Aloohol Supercritical Drying[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998(5): 96—100.
- [15] 张娜. 低热导率硅酸铝纤维复合隔热材料研究[D]. 济南: 山东大学, 2008. ZHANG Na. Study on Low Thermal Conductivity Aluminum Silicate Fiber Composite Insulation Material[D]. Jinan: Shangdong University, 2008.