



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115417958 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 02

(21) 申请号 202211157927.7

(22) 申请日 2022.09.22

(71) 申请人 湖北华航新材料有限公司

地址 437000 湖北省咸宁市咸安区咸安经  
济开发区兴发路9号

(72) 发明人 彭正伟 秦岩 陈水生

(74) 专利代理机构 武汉泰山北斗专利代理事务  
所(特殊普通合伙) 42250

专利代理师 朱志勇

(51) Int. Cl.

C08G 8/28 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C08L 61/14 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

### (54) 发明名称

疏水改性的热固性酚醛树脂、气凝胶及气凝  
胶基复合材料

### (57) 摘要

本发明公开了一种疏水改性的热固性酚醛树脂的制备方法及气凝胶、气凝胶基复合材料的制备方法,涉及酚醛树脂基复合材料技术领域。其中,疏水改性的热固性酚醛树脂的制备方法,包括如下步骤:S11:将热固性酚醛树脂和溶剂混合溶解,得到溶解液;S12:向溶解液中依次加入质子酸催化剂和疏水改性剂,然后注入反应容器中,于65℃~75℃下反应10~14h.再加入路易斯酸催化剂,继续于70~85℃下回流反应22~26h,得到反应液;S13:减压浓缩除去反应液中的溶剂,随后水洗、干燥即得疏水改性的热固性酚醛树脂。按本发明方法制备的气凝胶及其复合材料,具有优异的抗吸湿性能,在50℃下90%相对湿度环境中吸湿48小时,酚醛树脂气凝胶吸湿率不高于1.5%,其复合材料吸湿率不高于0.8%。

1. 一种疏水改性的热固性酚醛树脂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S11:将热固性酚醛树脂和溶剂混合溶解,得到溶解液;

S12:向溶解液中依次加入质子酸催化剂和疏水改性剂,然后注入反应容器中,于65℃~75℃下反应10~14h.再加入路易斯酸催化剂,继续于70~85℃下回流反应22~26h,得到反应液;

S13:减压浓缩除去反应液中的溶剂,随后水洗、干燥即得疏水改性的热固性酚醛树脂。

2. 根据权利要求1所述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶,其特征在于:所述质子酸催化剂加入量为固性酚醛树脂的质量的0.7%~1.1%,所述路易斯酸催化剂加入量为热固性树脂质量的1.4%~1.6%。

3. 根据权利要求1所述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶,其特征在于:所述溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙三醇、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、四氢呋喃中的一种或多种之组合;所述质子酸催化剂为盐酸、硫酸之一种或两种;所述路易斯酸催化剂为氯化铝、氯化镍之一种或两种。

4. 根据权利要求1所述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶,其特征在于:所述疏水改性剂为六甲基二硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷、二(三氟丙基)二氯硅烷、三氟乙基三氯硅烷、三氟丙基三氯硅烷、三氟丙基苯基二氯硅烷、三氟丙基二苯基氯硅烷、二(三氟丙基)甲基氯硅烷、六氟异丁基三氯硅烷、六氟异丁基甲基二氯硅烷、2,2,3,3-四氟环丁基甲基甲基二氯硅烷、2,2,3,3-四氟环丁基甲基二甲基氯硅烷、全氟丁基二甲基氯硅烷、全氟丁基甲基二氯硅烷、十三氟辛基甲基二氯硅烷、十三氟辛基二甲基氯硅烷、五氟苯基甲基二氯硅烷、二(五氟苯基)二氯硅烷、二(五氟苯基)甲基氯硅烷、五氟苯基二甲基氯硅烷中的一种或多种。

5. 一种具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶,其特征在于:包括由权利要求1-4任一项所述的制备方法制备而成的疏水改性的热固性酚醛树脂。

6. 根据权利要求5所述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶,其特征在于:包括如下重量份的原料:疏水改性的热固性酚醛树脂100份,物理疏水剂1~7份,固化剂2~6份,溶剂30~320份,热塑性酚醛树脂10~50份,表面活性剂0.2~2份,缓冲液0.5~4.5份。

7. 根据权利要求6所述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶,其特征在于:所述热固性酚醛树脂为Resol酚醛树脂、硼酚醛树脂和氨酚醛树脂中的一种或多种,热固性酚醛树脂中游离酚含量不超过6%;

所述物理疏水剂为气相法二氧化硅或沉淀法二氧化硅;所述固化剂为六亚甲基四胺或六亚甲基四胺与草酸质量比为10:(0~3)的混合物;所述溶剂为乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙三醇、二乙二醇二甲醚中一种或多种;

所述热塑性酚醛树脂中游离酚的含量小于10%,分子量不小于1000Da;

所述表面活性剂为辛基三甲基溴化铵、癸基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基氢氧化铵、十四烷基三甲基硝酸铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基硝酸铵、十六烷基三甲基硫酸氢铵、十八烷基三甲基溴化铵、十二烷基二甲基乙基溴化铵、十二烷基二甲基丁基溴化铵、双十二烷基二甲基溴化铵、双十四烷基二甲基溴化铵、双十六烷基二甲基溴化铵、1-辛基吡啶溴盐、N-己基吡啶双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐、1-己基吡啶四氟硼酸盐、N-

己基吡啶溴盐、N-丁基吡啶溴盐、N-辛基吡啶溴盐、N-癸基吡啶溴盐、N-十一烷基吡啶溴盐、N-十二烷基吡啶溴盐、N-十四烷基吡啶溴盐、N-十六烷基吡啶溴盐、N-己基吡啶氯盐、N-丁基吡啶氯盐、N-辛基吡啶氯盐、N-癸基吡啶氯盐、N-十一烷基吡啶氯盐、N-十二烷基吡啶氯盐、N-十四烷基吡啶氯盐、N-十六烷基吡啶氯盐、N-十六烷基吡啶硫酸氢盐、N-十六烷基吡啶硝酸盐、乙二醇己醚、二乙二醇己醚、十二烷基二乙二醇醚、辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、十二烷基酚聚氧乙烯醚、十二烷基磺酸钠、十六烷基苯磺酸钠中的一种或多种；

所述缓冲液为醋酸-醋酸钠缓冲液、氯化铵-氨水缓冲液、醋酸-氢氧化钠缓冲液、氨水-盐酸缓冲液、醋酸钠-盐酸缓冲液、氯化铵-氢氧化钠缓冲液、磷酸氢二钠-氢氧化钠缓冲液、碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液、甘氨酸-氢氧化钠缓冲液中的一种，所述缓冲液的pH值为9.5~10.5。

8. 根据权利要求7所述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶，其特征在于：所述气相法二氧化硅为疏水性气相法二氧化硅，其BET法比表面积不小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，碳含量不小于1.0%；所述沉淀法二氧化硅比表面积不小于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

9. 一种利用权利要求7所述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶制备酚醛树脂气凝胶的方法，其特征在于，包括如下步骤：

S91：疏水改性的热固性酚醛树脂、溶剂于 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 混合溶解，待完全溶解后加入物理疏水剂、表面活性剂、缓冲液和热塑性酚醛树脂并搅拌4h以上至混合均匀，再加入固化剂在 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 下搅拌2h以上至固化剂完全溶解，得到树脂液；

S92：树脂液注入到模具中，将模具密封，于 $70^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ 下固化24h~48h；

S93：模具打开，取出复合材料，在 $20^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h，随后再于 $75^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h，即得到具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

10. 一种利用权利要求7所述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶制备酚醛树脂气凝胶基复合材料的方法，其特征在于，包括如下步骤：

S91：疏水改性的热固性酚醛树脂、溶剂于 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 混合溶解，待完全溶解后加入物理疏水剂、表面活性剂、缓冲液和热塑性酚醛树脂并搅拌4h以上至混合均匀，再加入固化剂在 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 下搅拌2h以上至固化剂完全溶解，得到树脂液；

S92：树脂液注入到预先铺设有纤维的模具中，将模具密封，于 $70^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ 下固化24h~48h；

S93：模具打开，取出复合材料，在 $20^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h，随后再于 $75^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h，即得到具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

## 疏水改性的热固性酚醛树脂、气凝胶及气凝胶基复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及酚醛树脂基复合材料技术领域,具体涉及一种疏水改性的热固性酚醛树脂的制备方法及其气凝胶及气凝胶基复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在航天领域,隔热和耐热酚醛树脂气凝胶复合材料逐渐成为众多型号选用的首要技术方案。一方面,因为酚醛树脂气凝胶复合材料有着传统复合材料一半的密度,可提高航天器和武器的有效载荷或射程;另一方面酚醛树脂气凝胶内部有大量亚微米级或纳米级的孔隙,这些孔隙的存在赋予了酚醛气凝胶优异的隔热性能,这就允许航天器或武器的隔热隔热层厚度削减、同时提高载荷和内部元件安全性。

[0003] 现有技术制备航天用的低密度隔热酚醛树脂复合材料,具有疏松多孔结构。这种疏松多孔结构使酚醛树脂表现出比较大的比表面积,加之酚醛树脂本身有易吸湿的性质,使得所制备的酚醛树脂或酚醛树脂基复合材料易吸湿受潮,存放期间性能受损、不稳定,严重影响产品可靠性。发明专利CN114015110A公开了一种制备低收缩率酚醛树脂气凝胶的方法,该方法制备的气凝胶在50℃、相对湿度90%的环境中吸湿率可达1.5%,吸湿受潮后抗压性能出现严重劣化,原因是大量亚微米级孔隙使酚醛树脂具有较大的比表面积,也就有更强的吸湿性。中国发明专利CN111704743A公开了一种耐烧蚀酚醛树脂基复合材料的制备方法,该方法通过陶瓷前驱体的微陶瓷化和玻璃化反应实现了较好的耐烧蚀性能和抗气流冲刷性能。但该技术制备的酚醛树脂复合材料同样存在吸湿率过高的问题。

[0004] 吸湿率高主要有两方面负面影响:1) 航天器生产完成后吸湿率的持续升高会导致航天器结构件的尺寸变化,产生内应力,严重影响航天器质量和储存时长(一些航天器须确保稳定储存15年以上)。2) 作为耐热耐烧蚀功能的酚醛树脂基复合材料,水分在材料内部的存在会引发水煤气反应,严重破坏残炭微结构的抗氧化性、稳定性和强度。

[0005] 因此,研制一种超低吸湿率的低密度酚醛树脂成为业内急需解决的技术难题。

### 发明内容

[0006] 本发明提供一种疏水改性的热固性酚醛树脂的制备方法及其气凝胶及气凝胶基复合材料的制备方法,旨在解决上述背景技术中存在的问题。

[0007] 为了实现上述技术目的,本发明主要采用如下技术方案:

[0008] 本发明目的之一是提供一种疏水改性的热固性酚醛树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0009] S11:将热固性酚醛树脂和溶剂混合溶解,得到溶解液;

[0010] S12:向溶解液中依次加入质子酸催化剂和疏水改性剂,然后注入反应容器中,于65℃~75℃下反应10~14h.再加入路易斯酸催化剂,继续于70~85℃下回流反应22~26h,得到反应液;

[0011] S13:减压浓缩除去反应液中的溶剂,随后水洗、干燥即得疏水改性的热固性酚醛

树脂。

[0012] 在一些实施例中,所述质子酸催化剂加入量为固性酚醛树脂的质量的0.7%~1.1%,所述路易斯酸催化剂加入量为热固性树脂质量的1.4%~1.6%。

[0013] 在一些实施例中,所述溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙三醇、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、四氢呋喃中的一种或多种之组合;所述质子酸催化剂为盐酸、硫酸之一种或两种;所述路易斯酸催化剂为氯化铝、氯化镍之一种或两种。

[0014] 在一些实施例中,所述疏水改性剂为六甲基二硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷、二(三氟丙基)二氯硅烷、三氟乙基三氯硅烷、三氟丙基三氯硅烷、三氟丙基苯基二氯硅烷、三氟丙基二苯基氯硅烷、二(三氟丙基)甲基氯硅烷、六氟异丁基三氯硅烷、六氟异丁基甲基二氯硅烷、2,2,3,3-四氟环丁基甲基甲基二氯硅烷、2,2,3,3-四氟环丁基甲基二甲基氯硅烷、全氟丁基二甲基氯硅烷、全氟丁基甲基二氯硅烷、十三氟辛基甲基二氯硅烷、十三氟辛基二甲基氯硅烷、五氟苯基甲基二氯硅烷、二(五氟苯基)二氯硅烷、二(五氟苯基)甲基氯硅烷、五氟苯基二甲基氯硅烷中的一种或多种。

[0015] 本发明的目的之二是提供一种具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶,包括由上述的制备方法制备而成的疏水改性的热固性酚醛树脂。

[0016] 其中,具体的,具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶,包括如下重量份的原料:疏水改性的热固性酚醛树脂100份,物理疏水剂1~7份,固化剂2~6份,溶剂30~320份,热塑性酚醛树脂10~50份,表面活性剂0.2~2份,缓冲液0.5~4.5份。

[0017] 在一些实施例中,所述热固性酚醛树脂为Resol酚醛树脂、硼酚醛树脂和氨酚醛树脂中的一种或多种,热固性酚醛树脂中游离酚含量不超过6%;

[0018] 所述物理疏水剂为气相法二氧化硅或沉淀法二氧化硅;所述固化剂为六亚甲基四胺或六亚甲基四胺与草酸质量比为10:(0~3)的混合物;所述溶剂为乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙三醇、二乙二醇二甲醚中一种或多种;

[0019] 所述热塑性酚醛树脂中游离酚的含量小于10%,分子量不小于1000Da;

[0020] 所述表面活性剂为辛基三甲基溴化铵、癸基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基氢氧化铵、十四烷基三甲基硝酸铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基硝酸铵、十六烷基三甲基硫酸氢铵、十八烷基三甲基溴化铵、十二烷基二甲基乙基溴化铵、十二烷基二甲基丁基溴化铵、双十二烷基二甲基溴化铵、双十四烷基二甲基溴化铵、双十六烷基二甲基溴化铵、1-辛基吡啶溴盐、N-己基吡啶双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐、1-己基吡啶四氟硼酸盐、N-己基吡啶溴盐、N-丁基吡啶溴盐、N-辛基吡啶溴盐、N-癸基吡啶溴盐、N-十一烷基吡啶溴盐、N-十二烷基吡啶溴盐、N-十四烷基吡啶溴盐、N-十六烷基吡啶溴盐、N-己基吡啶氯盐、N-丁基吡啶氯盐、N-辛基吡啶氯盐、N-癸基吡啶氯盐、N-十一烷基吡啶氯盐、N-十二烷基吡啶氯盐、N-十四烷基吡啶氯盐、N-十六烷基吡啶氯盐、N-十六烷基吡啶硫酸氢盐、N-十六烷基吡啶硝酸盐、乙二醇己醚、二乙二醇己醚、十二烷基二乙二醇醚、辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、十二烷基酚聚氧乙烯醚、十二烷基磺酸钠、十六烷基苯磺酸钠中的一种或多种;

[0021] 所述缓冲液为醋酸-醋酸钠缓冲液、氯化铵-氨水缓冲液、醋酸-氢氧化钠缓冲液、氨水-盐酸缓冲液、醋酸钠-盐酸缓冲液、氯化铵-氢氧化钠缓冲液、磷酸氢二钠-氢氧化钠缓

冲液、碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液、甘氨酸-氢氧化钠缓冲液中的一种,所述缓冲液的pH值为9.5~10.5。

[0022] 在一些实施例中,所述气相法二氧化硅为疏水性气相法二氧化硅,其BET法比表面积不小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ ,碳含量不小于1.0%;所述沉淀法二氧化硅比表面积不小于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0023] 本发明的目的之三是提供一种利用上述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶制备酚醛树脂气凝胶的方法,包括如下步骤:

[0024] S91:疏水改性的热固性酚醛树脂、溶剂于 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 混合溶解,待完全溶解后加入物理疏水剂、表面活性剂、缓冲液和热塑性酚醛树脂并搅拌4h以上至混合均匀,再加入固化剂在 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 下搅拌2h以上至固化剂完全溶解,得到树脂液;

[0025] S92:树脂液注入到模具中,将模具密封,于 $70^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ 下固化24h~48h;

[0026] S93:模具打开,取出复合材料,在 $20^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $75^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h,即得到具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0027] 本发明的目的之四是提供一种利用上述的具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶制备酚醛树脂气凝胶基复合材料的方法,包括如下步骤:

[0028] S91:疏水改性的热固性酚醛树脂、溶剂于 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 混合溶解,待完全溶解后加入物理疏水剂、表面活性剂、缓冲液和热塑性酚醛树脂并搅拌4h以上至混合均匀,再加入固化剂在 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 下搅拌2h以上至固化剂完全溶解,得到树脂液;

[0029] S92:树脂液注入到预先铺设有纤维的模具中模具中,将模具密封,于 $70^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ 下固化24h~48h;

[0030] S93:模具打开,取出复合材料,在 $20^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $75^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h,即得到具有超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0031] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0032] (1)按本发明方法制备的气凝胶及其复合材料,具有优异的抗吸湿性能,在 $50^\circ\text{C}$ 下90%相对湿度环境中吸湿48小时,酚醛树脂气凝胶吸湿率不高于1.5%,其复合材料吸湿率不高于0.8%;

[0033] (2)按本发明方法制备的复合材料,其密度远远低于传统酚醛树脂基复合材料;

[0034] (3)按本发明方法制备的复合材料,由于其吸湿率低,储存吸湿后的抗烧蚀性能几乎不会劣化。

## 具体实施方式

[0035] 为便于更好理解本发明的技术,下面通过实施例对本发明进行更加具体的描述,需要指出的是以下实施例只用于对本发明具体说明,而不作为对本发明的限制。

[0036] 引例1:疏水改性的热固性酚醛树脂A的制备。

[0037] 第一步,按业内技术人员熟知的方法制备热固性酚醛树脂:在配有冷凝管、搅拌器的1000mL三颈烧瓶中加入180g苯酚、250g 37%浓度的福尔马林、9.4g八水氢氧化钡,加热至 $70^\circ\text{C}$ 反应2h,调节pH至6~7,减压除水,得到Resol酚醛树脂。

[0038] 第二步,按本发明方法制备疏水改性的热固性酚醛树脂:取100g第一步得到的Resol酚醛树脂溶于200g乙醇中,加入0.9g盐酸、5g八甲基环四硅氧烷,于 $70^\circ\text{C}$ 下反应12h,之后加入1.5g氯化铝,继续于 $77^\circ\text{C}$ 下回流反应24h,树脂变黏稠。之后减压蒸除溶剂并水洗

干燥,即得疏水改性的热固性酚醛树脂A。

[0039] 引例2:疏水改性的热固性酚醛树脂B的制备,使用硼酚醛树脂。

[0040] 第一步,按业内技术人员熟知的方法制备硼酚醛树脂:在配有冷凝管、搅拌器的1000mL三颈烧瓶中加入180g苯酚、250g 37%浓度的福尔马林和25.8g氨水,搅拌升温。70℃保温反应约100min,减压脱水得水杨醇,然后缓慢将120g硼酸加入到热的水杨醇中,升温至约115℃反应1h后开始减压脱水,当180℃凝胶时间为70s~90s时趁热倒出,冷却后得硼酚醛树脂。

[0041] 第二步,按本发明方法制备疏水改性的热固性酚醛树脂:取100g第一步得到的硼酚醛树脂溶于200g二乙二醇二甲醚中,加入0.9g硫酸、5g2,2,3,3-四氟环丁基甲基二甲基氯硅烷,于70℃下回流反应12h,加入1.5g氯化镍,继续于77℃下反应24h,树脂呈黏稠的红棕色,之后减压至真空度0.095MPa、升温至90℃蒸除溶剂并水洗干燥2次,即得疏水改性的热固性酚醛树脂B。

[0042] 引例3:疏水改性的热固性酚醛树脂C的制备。

[0043] 第一步,按业内技术人员熟知的方法制备热固性酚醛树脂:在配有冷凝管、搅拌器的1000mL三颈烧瓶中加入180g苯酚、250g 37%浓度的福尔马林、9.4g八水氢氧化钡,加热至70℃反应2h,调节pH至6~7,减压除水,得到Resol酚醛树脂。

[0044] 第二步,按本发明方法制备疏水改性的热固性酚醛树脂:取100g第一步得到的Resol酚醛树脂溶于200g乙醇中,加入0.9g盐酸、5g二(五氟苯基)二氯硅烷,于70℃下反应12h,加入1.5g氯化铝,继续于77℃下回流24h,之后减压蒸除溶剂并水洗干燥,即得疏水改性的热固性酚醛树脂C。

[0045] 引例对比例:疏水改性的热固性酚醛树脂D的制备,仅使用质子酸不使用路易斯酸催化剂。

[0046] 第一步,按业内技术人员熟知的方法制备热固性酚醛树脂:在配有冷凝管、搅拌器的1000mL三颈烧瓶中加入180g苯酚、250g 37%浓度的福尔马林、9.4g八水氢氧化钡,加热至70℃反应2h,调节pH至6~7,减压除水,得到Resol酚醛树脂。

[0047] 第二步,按本发明方法制备疏水改性的热固性酚醛树脂:取100g第一步得到的Resol酚醛树脂溶于200g乙醇中,加入0.9g盐酸,5g八甲基环四硅氧烷,于65℃下回流反应36h,之后减压蒸除溶剂并水洗干燥,即得疏水改性的热固性酚醛树脂D。

[0048] 引例4:固化剂M的配制。

[0049] 将六亚甲基四胺1000g与草酸300g加入到粉碎机中,高速混合1min,即得六亚甲基四胺与草酸混合的固化剂M。

[0050] 实施例1:

[0051] 酚醛树脂气凝胶制作:

[0052] 第一步,取1000g引例1中的经疏水改性的热固性酚醛树脂A于1500g乙醇中溶解,向其中加入50g比表面积 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、碳含量1.6%的疏水性气相二氧化硅,加入8g十六烷基三甲基溴化铵,加入28g碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液,加入40g引例5制备的固化剂M,加入200g游离酚含量8%、相对分子量约1300的热塑性酚醛树脂,然后在室温下搅拌2h;

[0053] 第二步,将得到的树脂液注入到平板模具中,将模具密封,于100℃下固化24h;

[0054] 第三步,将模具打开,取出气凝胶,在45℃下通风常压干燥48h,随后再于80℃下通

风常压干燥24h。即得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶。

[0055] 酚醛树脂气凝胶基复合材料的制作:

[0056] 第一步,取1000g引例1中的经疏水改性的热固性酚醛树脂A于1500g乙醇中溶解,向其中加入50g比表面积 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、碳含量1.6%的疏水性气相二氧化硅,加入8g十六烷基三甲基氯化铵,加入28g碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液,加入40g引例5制备的固化剂M,加入200g游离酚含量8%、相对分子量约1300的热塑性酚醛树脂,然后在室温下搅拌2h;

[0057] 第二步,将得到的树脂液注入到预铺了密度 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 的碳纤维针刺预制体的平板模具中,将模具密封,于 $100^\circ\text{C}$ 下固化24h;

[0058] 第三步,将模具打开,取出气凝胶,在 $45^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $80^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h。即得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶。

[0059] 即酚醛树脂气凝胶基复合材料的制作与酚醛树脂气凝胶的过程基本相同,唯一区别在于平板模具在注入树脂液前,预铺了密度 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 的碳纤维针刺预制体,在干燥完成之后得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0060] 实施例2:

[0061] 酚醛树脂气凝胶制作:

[0062] 第一步,取1000g引例2中的经疏水改性的热固性酚醛树脂B于500g乙醇和1000g乙二醇二甲醚混合溶剂中溶解,向其中加入35g比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的疏水性沉淀法二氧化硅,加入8g十六烷基三甲基氯化铵,加入28g碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液,加入40g引例5制备的固化剂M,加入200g游离酚含量8%、相对分子量约1500的热塑性酚醛树脂,然后在室温下搅拌2h;

[0063] 第二步,将得到的树脂液注入到平板模具中,将模具密封,于 $100^\circ\text{C}$ 下固化24h;

[0064] 第三步,将模具打开取出气凝胶在 $45^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $80^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h。即得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶。

[0065] 酚醛树脂气凝胶基复合材料的制作同实施例1基本一致,与酚醛树脂气凝胶的过程基本相同,唯一区别在于平板模具在注入树脂液前,预铺了密度 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的石英纤维针刺织物,在干燥完成之后得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0066] 实施例3:

[0067] 酚醛树脂气凝胶制作:

[0068] 第一步,取1000g引例3中的经疏水改性的热固性酚醛树脂C于1000g乙醇中溶解,向其中加入25g比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的疏水性气相法二氧化硅,加入8g十二烷基三甲基氯化铵,加入28g甘氨酸-氢氧化钠缓冲液,加入40g引例5制备的固化剂M,加入200g游离酚含量8%、相对分子量约1300的热塑性酚醛树脂,然后在室温下搅拌2h。第二步,将得到的树脂液注入到平板模具中。第三步,将模具密封,于 $100^\circ\text{C}$ 下固化24h,第四步,将模具打开取出气凝胶在 $45^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $80^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h。即得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶。

[0069] 酚醛树脂气凝胶基复合材料的制作同实施例1基本一致,与酚醛树脂气凝胶的过程基本相同,唯一区别在于平板模具在注入树脂液前,预铺了密度 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的石英纤维针刺织物,在干燥完成之后得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0070] 实施例4:



[0071] 与实施例2类似,但溶剂、固化剂、二氧化硅增多

[0072] 酚醛树脂气凝胶制作:

[0073] 第一步,取1000g引例2中的经疏水改性的热固性酚醛树脂B于1000g乙醇和1000g二乙二醇二甲醚混合溶剂中溶解,向其中加入60g比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的疏水性沉淀法二氧化硅,加入8g十六烷基三甲基氯化铵,加入28g碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液,加入55g引例5制备的固化剂M,加入200g游离酚含量8%、相对分子量约1500的热塑性酚醛树脂,然后在室温下搅拌2h;

[0074] 第二步,将得到的树脂液注入到平板模具中,将模具密封,于 $100^\circ\text{C}$ 下固化24h;

[0075] 第三步,将模具打开取出气凝胶在 $45^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $80^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h。即得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶。

[0076] 酚醛树脂气凝胶基复合材料的制作同实施例1基本一致,与酚醛树脂气凝胶的过程基本相同,唯一区别在于平板模具在注入树脂液前,预铺了表观密度 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的石英纤维针刺织物,在干燥完成之后得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0077] 对比例1:

[0078] 未经疏水改性的热固性酚醛树脂,与实施例1对比

[0079] 酚醛树脂气凝胶制作:

[0080] 第一步,取1000g未经疏水改性的热固性酚醛树脂,制法见引例1第一步,将其于1000g乙醇中溶解,向其中加入50g比表面积 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、碳含量1.6%的疏水性气相二氧化硅,加入8g十六烷基三甲基溴化铵,加入28g碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液,加入40g引例5制备的固化剂M,加入200g游离酚含量8%、相对分子量约1300的热塑性酚醛树脂,然后在室温下搅拌2h;

[0081] 第二步,将得到的树脂液注入到平板模具中,将模具密封,于 $100^\circ\text{C}$ 下固化24h;

[0082] 第三步,将模具打开取出气凝胶在 $45^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $80^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h。即得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶。

[0083] 酚醛树脂气凝胶基复合材料的制作同实施例1基本一致,与酚醛树脂气凝胶的过程基本相同,唯一区别在于平板模具在注入树脂液前,预铺了密度 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 的碳纤维针刺预制体,在干燥完成之后得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0084] 对比例2:

[0085] 使用引例对比例制备的经疏水改性的热固性酚醛树脂D

[0086] 酚醛树脂气凝胶制作:

[0087] 第一步,取1000g引例对比例4中经疏水改性的热固性酚醛树脂D,将其于1500g乙醇中溶解,向其中加入50g比表面积 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、碳含量1.6%的疏水性气相二氧化硅,加入8g十六烷基三甲基溴化铵,加入28g碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液,加入40g引例5制备的固化剂M,加入200g游离酚含量8%、相对分子量约1300的热塑性酚醛树脂,然后在室温下搅拌2h;

[0088] 第二步,将得到的树脂液注入到平板模具中,将模具密封,于 $100^\circ\text{C}$ 下固化24h;

[0089] 第三步,将模具打开取出气凝胶在 $45^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $80^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h。即得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶。

[0090] 酚醛树脂气凝胶基复合材料的制作同实施例1基本一致,与酚醛树脂气凝胶的过程基本相同,唯一区别在于平板模具在注入树脂液前,预铺了密度 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 的碳纤维针刺

预制体,在干燥完成之后得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0091] 对比例3:

[0092] 与实施例3类似,但不加入热塑性酚醛树脂和缓冲液

[0093] 酚醛树脂气凝胶制作:

[0094] 第一步,取1000g引例3中的经疏水改性的热固性酚醛树脂C于1000g乙醇中溶解,向其中加入25g比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的疏水性气相法二氧化硅,加入8g十二烷基三甲基溴化铵,加入40g引例5制备的固化剂M,然后在室温下搅拌2h;

[0095] 第二步,将得到的树脂液注入到平板模具中,将模具密封,于 $100^\circ\text{C}$ 下固化24h;

[0096] 第三步,将模具打开取出气凝胶在 $45^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥48h,随后再于 $85^\circ\text{C}$ 下通风常压干燥24h。即得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶。

[0097] 酚醛树脂气凝胶基复合材料的制作同实施例1基本一致,与酚醛树脂气凝胶的过程基本相同,唯一区别在于平板模具在注入树脂液前,预铺了密度 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的石英纤维针刺织物,在干燥完成之后得到超低吸湿率的酚醛树脂气凝胶基复合材料。

[0098] 按GB/T 5480.7-2004方法对气凝胶及复合材料进行吸湿率测试,按GJB 323A-96方法对 $30^\circ\text{C}$ 、100%相对湿度下吸湿48小时的复合材料进行氧乙炔线烧蚀速率测试,也对吸湿之前的干燥复合材料进行氧乙炔线烧蚀速率测试。

[0099] 性能测试结果:

测试项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
气凝胶吸湿率(%)	1.08	0.77	0.98	0.83	2.26	1.65	1.35
复合材料吸湿率(%)	0.61	0.38	0.55	0.37	1.15	1.04	0.70
[0100] 复合材料密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.601	0.850	0.937	0.778	0.603	0.645	1.26
复合材料线烧蚀速率 ( $\text{mm}/\text{s}$ )	0.1004	0.0522	0.0388	0.0614	0.1075	0.1214	0.0541
吸湿后复合材料线烧蚀 速率( $\text{mm}/\text{s}$ )	0.1190	0.0564	0.0413	0.0718	0.1427	0.1505	0.0596

[0101] 从以上测试结果可知,由本发明方法实施例1-4制备得到的气凝胶及其复合材料相对于对比例1-3制备得到的气凝胶及其复合材料具有更低的质量吸湿率。

[0102] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本申请的保护范围之内。