



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880010090.5

[43] 公开日 2010年2月10日

[11] 公开号 CN 101646622A

[22] 申请日 2008.3.27

[21] 申请号 200880010090.5

[30] 优先权

[32] 2007.3.27 [33] KR [31] 10-2007-0029648

[86] 国际申请 PCT/KR2008/001730 2008.3.27

[87] 国际公布 WO2008/117995 英 2008.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.27

[71] 申请人 NEB 株式会社

地址 韩国忠清南道

[72] 发明人 余东镇

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 杨海荣 穆德骏

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 9 页

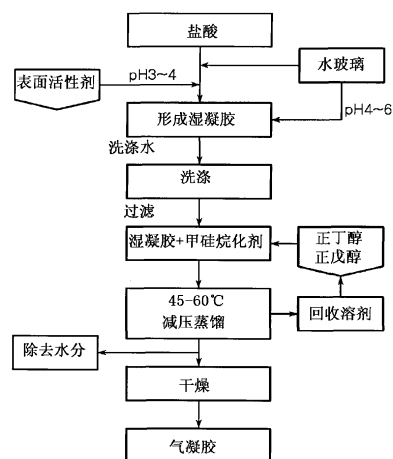
[54] 发明名称

制备疏水气凝胶的方法以及由其制备的疏水
气凝胶

[57] 摘要

本发明提供了制备具有疏水性的表面改性的气凝胶的方法，以及由其制备的表面改性的气凝胶。该方法包括：A) 在室温下将水玻璃(硅酸钠)加入到 0.5~2N HCl 中，直到溶液的 pH 被调节至 3~4；B) 通过向所得溶液中加入以最终制备的二氧化硅粉末粒子的总重量计为 1.5~10 重量%(百分比)的非离子表面活性剂，并通过加入水玻璃使得溶液处于 pH 4~6 的酸性条件下，来形成硅胶；C) 用蒸馏水洗涤形成的硅胶，并对洗涤过的硅胶进行过滤；D) 向硅胶中加入 1~40 重量%(百分比)正戊醇和 99~60 重量%(百分比)正丁醇的混合溶剂，并进一步加入甲硅烷化剂；E) 将硅胶、混合溶剂和甲硅烷化剂的混合溶液放入反应器中，在维持反应器中的压力水平在 45~60℃ 的温度(摄氏度)下为 200~30mmHg(毫米 Hg)的同时，分离溶剂和水分，然后移除水分并将溶剂再次回流，然后重复该过程，直到水分从硅胶中完全移除；以及 F) 当水分从硅胶中

移除时关闭回流管线，并将硅胶中的溶剂干燥，直到制得粉末形式的硅胶。该方法可用于在短时间内制备永久疏水的、粉末形式的二氧化硅气凝胶，其中所述二氧化硅气凝胶具有高的比表面积和高的官能性，并且是通过在包含甲硅烷化剂的混合溶剂中对湿凝胶同时进行溶剂交换过程和甲硅烷化过程来制备的，所述湿凝胶是使用水玻璃作为原料并加入表面活性剂在室温下制备的。



1. 一种制备表面具有永久疏水性的气凝胶的方法，包括下列步骤：

A) 在室温下将水玻璃(硅酸钠)加入到0.5~2N HCl中，直到溶液的pH被调节至3~4；

B) 通过向步骤A)获得的溶液中加入以最终制备的二氧化硅粉末粒子的总重量计为1.5~10重量%(百分比)的非离子表面活性剂，并通过加入水玻璃使得溶液处于pH 4~6的酸性条件下，来形成硅胶；

C) 用蒸馏水洗涤形成的硅胶，并对洗涤过的硅胶进行过滤；

D) 向硅胶中加入1~40重量%(百分比)的正戊醇和99~60重量%(百分比)的正丁醇的混合溶剂，并进一步加入甲硅烷化剂；

E) 将硅胶、混合溶剂和甲硅烷化剂的混合溶液放入反应器中，在维持反应器中45~60°C(摄氏度)温度下200~30 mmHg(毫米Hg)的压力水平的同时分离溶剂和水分，然后移除水分并将溶剂再次回流，然后重复该过程，直到水分从硅胶中完全移除；以及

F) 当水分从硅胶中移除时关闭回流管线，并将硅胶中的溶剂干燥，直到制得粉末形式的硅胶。

2. 一种制备表面具有永久疏水性的气凝胶的方法，包括下列步骤：

A) 在室温下将水玻璃(硅酸钠)加入到0.5~2N HCl中，直到溶液的pH被调节至3~4；

B) 通过向步骤A)获得的溶液中加入以最终制备的二氧化硅粉末粒子的总重量计为1.5~10重量%(百分比)的非离子表面活性剂，并通过加入水玻璃使得溶液处于pH 4~6的酸性条件下，来形成硅胶；

C) 用蒸馏水洗涤形成的硅胶，并对洗涤过的硅胶进行过滤；

D) 向硅胶中加入1~40重量%(百分比)的正戊醇和99~60重量%(百分比)的正丁醇的混合溶剂，并进一步加入甲硅烷化剂；

E) 将硅胶、混合溶剂和甲硅烷化剂的混合溶液放入反应器中，在

维持反应器中45~60°C(摄氏度)温度下200~30 mmHg(毫米Hg)的压力水平的同时分离溶剂和水分，然后移除水分并将溶剂再次回流，然后重复该过程，直到水分从硅胶中完全移除；以及

F)当水分从硅胶中移除时，将硅胶在流化床分散干燥器中干燥，同时回收溶剂。

3. 权利要求1或2的方法，其中非离子表面活性剂选自丙二醇酯、甘油酯、聚乙二醇、JFC™(商标)和烷基纤维素。

4. 权利要求1或2的方法，其中甲硅烷化剂选自甲氧基三甲基硅烷(MTMS)、六甲基二硅氧烷(HMDSO)、六甲基乙硅烷(HMDS)和三甲氧基甲基硅烷(TMMS)。

5. 权利要求2的方法，包括：在从湿凝胶移除水分后，初次移出溶剂，直到固相物质:溶剂的重量比在1:3~1:5的范围内，并在流化床分散干燥设备中同时干燥湿凝胶和回收溶剂。

6. 按照权利要求1中所述的方法制备的永久疏水的气凝胶。

7. 按照权利要求2中所述的方法制备的永久疏水的气凝胶。

制备疏水气凝胶的方法以及由其制备的疏水气凝胶

技术领域

本发明涉及在短时间内以经济的方式制备永久疏水的气凝胶的方法以及由其制备的永久疏水的气凝胶，更具体来说，涉及制备永久疏水的二氧化硅气凝胶的方法，其中所述二氧化硅气凝胶可以在低温下、在短时间内、以经济的方式，通过同时将气凝胶甲硅烷化和在正丁醇和正戊醇的混合溶剂中使用表面活性剂进行溶剂交换来制备，并且有可能回收多达96%(百分比)的所用溶剂和甲硅烷化剂。

背景技术

最近，随着工业技术变得越来越前沿，对气凝胶的关注也在增加。气凝胶具有90%(百分比)以上的孔隙度，比表面积为几百直至大约1500 m²/g(平方米/克)，但所述比表面积取决于原料可有所变化。气凝胶还是具有纳米孔结构的先进材料。因此，纳米孔气凝胶可用于如下应用领域，例如极低介电性的材料、催化剂、电极材料、隔音材料等。特别地，由于二氧化硅气凝胶具有低热导性的特性，因此二氧化硅气凝胶是非常有效的超级隔热材料，可用于冰箱、汽车、飞机等的领域。该气凝胶可以按照各种已知的方法来制备。例如，WO95/06617公开了通过使水玻璃与硫酸在pH 7.5~11下进行反应，将形成的二氧化硅水凝胶用水或无机盐(氢氧化钠或氨水)的稀释水溶液在pH 7.5~11下洗涤，以便从二氧化硅水凝胶中除去离子成分，用C₁₋₅醇移除水，并将二氧化硅水凝胶在55~90巴的超临界条件下、在240~280℃(摄氏度)下进行干燥，制备出疏水的二氧化硅气凝胶。在这种方法中，进行了超临界干燥工艺，而没有进行甲硅烷化工艺。

WO96/22942公开了制备气凝胶的方法，包括：提供硅酸盐液凝胶；如果需要，进行与其它有机溶剂(甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、四氢呋喃

等)的溶剂交换过程；使硅酸盐液凝胶与至少一种不包含氯成分的甲硅烷化剂进行反应；以及将硅酸盐液凝胶在超临界条件下进行干燥。在这种方法中，在甲硅烷化工艺之前进行溶剂交换，并且进行了超临界干燥工艺。

WO98/23367也公开了制备气凝胶的方法，包括：使酸与水玻璃反应形成液凝胶；用有机溶剂(醇(甲醇、乙醇)，丙酮、甲酮等)洗涤液凝胶，使得水含量能少于5重量%(百分比)；然后进行甲硅烷化和干燥工艺。但是，在甲硅烷化工艺之前要进行溶剂交换工艺。

WO97/17288也公开了制备气凝胶的方法，包括：使用至少一种有机和/或无机酸，由硅酸钠水溶液制备pH为4.0以下的硅酸溶胶；在0~30℃(摄氏度)下，将由酸和硅酸钠阳离子形成的盐与硅酸溶胶分离；通过加入碱将所得硅酸溶胶缩聚，以形成SiO₂凝胶；用有机溶剂(脂族醇、醚、酯、酮、脂族或芳族烃)洗涤所得SiO₂凝胶，直到凝胶的水含量≤5 wt.%(重量百分比)；将获得的凝胶进行表面甲硅烷化，并干燥。但是，在甲硅烷化工艺之前要进行溶剂交换工艺。

WO97/13721公开了一种方法：用C₁₋₆脂族醇置换水凝胶粒子中的水；使用C₁₋₃醇、二乙醚、丙酮、正戊烷和正己烷等从水凝胶中移出有机溶剂；以及在大气压和低于溶剂超临界压力的压力下，在溶剂的沸点和分解温度之间的温度下，对湿凝胶进行干燥。该方法是涉及在大气压下进行干燥的技术，但是不包含甲硅烷化工艺。但是，该方法存在着工艺复杂的问题，因为为了在大气压下进行干燥，它需要两步溶剂交换工艺，即用极性溶剂(丁醇等)置换水和用非极性溶剂(戊烷等)置换极性溶剂。

WO98/23366公开了制备气凝胶的方法，包括：在pH 3以上形成水凝胶；进行中间加工；将疏水剂与水凝胶混合，从而对水凝胶的表面改性；需要时，用质子或非质子溶剂(脂族醇、醚、酯、酮、脂族或芳

族烃等)或甲硅烷化剂洗涤改性的水凝胶；以及对洗涤过的水凝胶进行干燥，并且还公开了能够不经过溶剂交换工艺来进行的气凝胶的制备方法，因为水与其它溶剂的交换是耗时和耗能的过程。

此外，还有通过使用丁醇(正丁醇)、丙醇和它们的混合物从二氧化硅中移除水分，以制备其粒子具有纳米尺寸的二氧化硅的技术(韩国专利申请No. 2004-72145)，该技术包括：通过向水玻璃中加入HCl来沉淀二氧化硅，以便促进反应；将水玻璃与丁醇等混合；将获得的混合物进行过滤和蒸馏，从而从二氧化硅中移除水分；以及在285℃(摄氏度)的高温下干燥混合物，从而制备出具有纳米尺寸的二氧化硅粒子。由于二氧化硅表面的羟基通过在溶剂交换过程中与丁醇发生反应以及随后的干燥过程而改变成丁氧基，因而二氧化硅的表面可以被赋予疏水性。但是，二氧化硅表面可通过与空气中的水分发生反应而产生逆反应，丁氧基与亲水基发生交换，使得难以赋予二氧化硅永久的疏水性。因此，在永久疏水的二氧化硅粒子领域中，使用按照上述方法制备的二氧化硅存在局限。

韩国专利申请No. 2006-87884提出了一种方法，包括：在HCl中加入水玻璃(硅酸钠)，在pH 3~5的酸性条件下形成硅胶；用蒸馏水洗涤形成的硅胶，并对洗涤过的硅胶进行过滤；将1~30重量%的甲硅烷化剂例如六甲基乙硅烷、乙基三乙氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和甲氧基三甲基硅烷，与70~99重量%(百分比)的醇(甲醇、乙醇、丙醇等)混合；将所得硅胶回流4~12小时，从而对二氧化硅的表面改性；对表面改性的二氧化硅进行过滤；以及进行甲硅烷化的硅胶与正丁醇的溶剂交换，从而从硅胶中同时移除水分和反应残留物。但是，该方法的缺点是不能回收使用过的甲硅烷化剂和醇溶液，因为甲硅烷化剂仍保持与醇溶液混合，并且因为大量使用了昂贵的甲硅烷化剂，产品的成本非常高，因此从经济效益的角度来看是不利的。

韩国专利申请No. 2006-98643简单描述了以前专利申请的情况作

为一个步骤，并提出了一种方法，包括：在HCl中加入水玻璃(硅酸钠)，在pH 3~5的酸性条件下形成硅胶；用蒸馏水洗涤形成的硅胶，并对洗涤过的硅胶进行过滤；将甲硅烷化剂例如六甲基乙硅烷、乙基三乙氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和甲氧基三甲基硅烷加入到正丁醇溶液中；以及对硅胶进行甲硅烷化，并从硅胶中同时移除水分和反应残留物。但是，该方法需要至少4小时直至24小时的反应时间，并且在反应过程后需要多步工艺过滤硅胶，以及在单独的干燥系统中从分离的滤饼中回收溶剂和甲硅烷化剂，以便获得最终的二氧化硅粒子。此外，根据图3中显示的水和丁醇的溶解度曲线，该方法还具有大约10%(百分比)的丁醇不可避免地损失的问题。丁醇很昂贵，但是比丁醇贵几百倍的甲硅烷化剂也可能由于溶解在丁醇中而损失，因此，该方法在经济效益方面也有非常严重的问题。由于在回收的丁醇溶剂中溶解有相对大量的水，该回收的溶剂在质量上可能降低。此外，该气凝胶存在着比表面积相对低的局限，即比表面积为600~700m²/g(平方米/克)，这被认为是使用水玻璃代替TEOS作为原料的方法的一个缺点。

发明内容

技术问题

相应地，作出了本发明以解决现有技术的这些缺陷。因此，本发明的一个目的是提供制备具有更高比表面积的永久疏水的二氧化硅气凝胶粉末的方法，所述二氧化硅气凝胶粉末是通过在大气压条件下使用表面活性剂制备具有更高比表面积的湿凝胶，并在低温下在短时间内对湿凝胶进行一步加工而制得，其中所述方法能够回收多达96%(百分比)的所用溶剂和甲硅烷化剂。

此外，本发明的另一个目的是提供按照本发明的方法制备的、具有高比表面积的永久疏水的气凝胶。

技术方案

按照本发明的一个方面，提供制备表面具有永久疏水性的气凝胶的方法，该方法包括下列步骤：

A) 在室温下将水玻璃(硅酸钠)加入到0.5~2N HCl中，直到溶液的pH被调节至3~4；

B) 通过向步骤A)获得的溶液中加入以最终制备的二氧化硅粉末粒子的总重量计为1.5~10重量%(百分比)的非离子表面活性剂，并通过加入水玻璃使得溶液处于pH 4~6的酸性条件下，来形成硅胶；

C) 用蒸馏水洗涤形成的硅胶，并对洗涤过的硅胶进行过滤；

D) 向硅胶中加入1~40重量%(百分比)的正戊醇和99~60重量%(百分比)的正丁醇的混合溶剂，并进一步加入甲硅烷化剂；

E) 将硅胶、混合溶剂和甲硅烷化剂的混合溶液放入反应器中，在维持反应器中45~60℃(摄氏度)温度下200~30 mmHg(毫米Hg)的压力水平的同时分离溶剂和水分，然后移除水分并将溶剂再次回流，然后重复该过程，直到水分从硅胶中完全移除；以及

F) 当水分从硅胶中移除时关闭回流管线，并将硅胶中的溶剂干燥，直到制得粉末形式的硅胶。

根据本发明的另一个方面，提供了由其制备的气凝胶，该气凝胶具有永久疏水的表面。

根据本发明的再一个方面，提供了制备表面具有永久疏水性的气凝胶的方法，该方法包括：代替上述方法中制备气凝胶的最后步骤F)的是，在水分从硅胶中移除时，将硅胶在流化床分散干燥器中干燥，同时回收溶剂。

根据本发明的又一个方面，提供了由其制备的气凝胶。

附图说明

图1和2是说明本发明一个示例性实施方式的制备方法的示意图。

图3是说明反应溶剂和甲硅烷化剂的反应器系统和溶剂回收系统

的图，这两种系统都在本发明中使用。

图4A显示了正丁醇在水中的溶解度曲线，以及包含了正丁醇和正戊醇的混合溶液在水中的溶解度曲线，图4B显示了水在正丁醇中的溶解度曲线，以及水在包含正丁醇和正戊醇的混合溶液中的溶解度曲线。

图5是显示了根据本发明制备的二氧化硅湿凝胶的洗涤数，二氧化硅湿凝胶的纯度图。

图6显示了将按照本发明的方法制备的二氧化硅湿凝胶洗涤6次，并使用EDAX分析方法测量硅胶粉末的纯度而获得的结果，其中硅胶粉末主要包含SiO₂和0.79%(百分比)的Na成分。

图7是显示按照本发明的方法将溶剂相与水相进行分离的图，所述溶剂相和水相使用正丁醇和正戊醇的混合溶剂在冷却机中进行回收。

图8是显示按照常规方法只使用正丁醇作为溶剂时，将溶剂相与水相进行分离的图。

图9是说明本发明的流化床分散干燥设备的一个例子的示意图。

具体实施方式

以下将详细描述本发明的示例性实施方式。

本发明涉及制备疏水气凝胶的新方法，该方法能够使用表面活性剂由水玻璃制备湿凝胶，所述湿凝胶与按照常规方法制备的湿凝胶相比具有更高的比表面积，并在反应器中于60分钟的处理时间内通过在减压下进行一步工艺来回收甲硅烷化剂和溶剂，该一步工艺包括：从二氧化硅湿凝胶中非常快速地分离和移除水分；对硅胶的表面进行疏水处理，从而可对硅胶赋予永久的疏水性；以及重新利用剩余的甲硅烷化剂和溶剂。

此外，本发明方法的特征在于，通过使用正戊醇与正丁醇混合的溶液作为溶剂，可以提高溶剂和昂贵的甲硅烷化剂的回收率，并可以改善回收的溶剂的纯度。

按照本发明的方法，首先在室温下将水玻璃(硅酸钠)加入到 HCl 中，直到溶液的 pH 被调节为 3~4，并在硅胶形成前维持在透明状态，如图 1 和 2 所示。此时，以最终制备的二氧化硅粉末粒子总重量的 1.5~10 重量%(百分比)的含量，加入选自丙二醇酯、甘油酯、聚乙二醇、JFC™(商标)和烷基纤维素的非离子表面活性剂，并彻底混合。然后，当通过加入另外的水玻璃将溶液的 pH 调节为 4~6 的 pH 范围时，二氧化硅在溶液中缓慢聚合以形成硅胶。在这种情况下，如果表面活性剂在反应前事先加入到盐酸或水玻璃中并彼此反应，或者在硅胶形成后加入到混合物中，就不可能获得最佳的效果，因为表面活性剂没有以适当的方式分散。也就是说，当二氧化硅在由分子态二氧化硅聚合的同时发展成纳米尺寸粒子时，表面活性剂应该围绕二氧化硅粒子，以降低二氧化硅粒子在溶液中的 $\xi(\text{xi})$ 电位。其结果，所述纳米尺寸粒子可以在随后松散地生长，从而形成具有高比表面积的硅胶。以最终制备的二氧化硅粉末粒子的总重量计，加入的表面活性剂的量在 1.5~10 重量%(百分比)的范围内。当表面活性剂的量低于 1.5 重量%(百分比)时，很难获得添加效果，然而当表面活性剂的量超过 10 重量%(百分比)时，比表面积只略微增加，因此从经济效益方面来说是不理想的。通过该反应，可获得具有 830~860 m²/g(平方米/克)范围的高比表面积气凝胶。

由于在这样制备的硅胶中，存在通过与剩余表面活性剂的副反应而形成的 NaCl，因此应该对硅胶进行洗涤。在进行洗涤操作的情况下，Na 的量可以被调节至 0.79%(百分比)以下，如图 6 的分析结果所示；这时硅胶应该用相当于最终固相二氧化硅气凝胶粉末重量的大约 10 倍的洗涤水量洗涤至少 5 或 6 次，如图 5 中所示。当在洗涤操作后最终过滤硅胶时，可获得含有大约 80~85%(百分比)水分的湿凝胶。在随后的处理中，将水分有效地从硅胶中分离和移除，并对硅胶进行赋予硅胶表面永久疏水性的处理。

为了从湿凝胶有效分离和移除水分并赋予二氧化硅表面永久疏水性，如图 3 中所示在反应器系统中加入含有 99~60 重量%(百分比)的正

丁醇和 1~40 重量%(百分比)的正戊醇的混合溶剂,并以溶剂总重量的 1~20 重量%(百分比)的含量加入至少一种选自甲氧基三甲基硅烷(MTMS)、六甲基二硅氧烷(HMDSO)、六甲基乙硅烷(HMDS)和三甲氧基甲基硅烷(TMMS)的甲硅烷化剂,使所得混合物与湿凝胶一起反应。当甲硅烷化剂以 1 重量%(百分比)以下的极低含量存在时,甲硅烷化操作没有效果,但是当甲硅烷化剂以 20 重量%(百分比)以上的极高含量存在时,在经济效益方面不理想,并且二氧化硅粉末的表观比重趋于增加。在这种情况下,当只使用正丁醇作为溶剂时,由于图 4 中所示的正丁醇在水中的溶解度,大约 10 重量%(百分比)的溶剂损失是不可避免的,并且更严重的事实是溶解在溶剂中的非常昂贵的甲硅烷化剂也随着溶剂一起损失。因此,为了实际应用该工艺,最大减少它们的损失是非常关键和重要的因素。此外,由于图 4 中所示的水在正丁醇中的溶解度,在回收的溶剂中存在相当量的水分,这导致回收的溶剂质量降低。在这种情况下,对于正丁醇和正戊醇的混合比例来说,当正戊醇以 1 重量%(百分比)以下的含量存在时,由于含量非常低而使添加效果非常轻微,而当正戊醇的含量超过 40 重量%(百分比)时,由于溶剂的沸点太高而使反应时间可能延长,并且在减压下反应过程中的能耗过高。由于正戊醇比正丁醇更贵,当正戊醇的用量超过 40 重量%(百分比)时,在经济方面来说正戊醇是不理想的。参考图 4 中所示的溶解度曲线,其揭示出当正丁醇与正戊醇以 7:3 的重量比混合时,与单独使用正丁醇时相比,溶剂在水中的溶解度降低了 3~5%(百分比)。此外,当单独使用正丁醇时,回收的正丁醇的纯度在 90~96%(百分比)的范围内,但是当正丁醇与正戊醇以 7:3 的重量比混合时,回收的溶剂的纯度在 96~98%(百分比)的范围内。这就是在从湿凝胶中移除水分的过程中,主要通过蒸馏过程和冷却过程来蒸馏水分的原因。

此外在该过程中,湿凝胶、溶剂和甲硅烷化剂的混合溶液被加入到反应器中,在维持反应器中 45~60℃(摄氏度)下 200~30 mmHg(毫米 Hg)的压力水平的同时,使混合物进行反应。通过反应即甲硅烷化,使得湿凝胶的表面疏水。

如果该过程在大气压下进行，该过程将需要至少 4 小时直至 24 小时的反应时间来从湿凝胶中分离和移除水分，并将反应器中的温度维持在 120~150℃(摄氏度)的温度水平。但是，通过将反应器中的压力维持在 200~30 mmHg(毫米 Hg)的压力水平下进行反应，反应时间可以缩短。因此，只有当反应器中的最低压力是 200mmHg(毫米 Hg)以下时，才有可能将反应时间减少到 60 分钟之内。其结果，较低的压力使得有可能增加反应速率，但是在低于 30 mmHg(毫米 Hg)的压力下，由于与反应器相连的连接管线或真空泵的压降的损失，实际上非常难以应用于该工艺。反应器中的温度应该维持在 45~60℃(摄氏度)的温度水平。这就是由于热从溶剂中快速放出、反应器的温度会自发降低的原因，因此为了反应时间迅速，从外部供应热是理想的。

按照上述的工艺，可以在 60 分钟内将水分从湿凝胶中完全分离，并且溶剂在冷却管或离心机中分离，并再次使用。在这种情况下，当回收的溶剂在减压系统中蒸馏而不重新导入反应器中时，二氧化硅气凝胶可以在反应器中于 20 分钟内即刻干燥，从而获得永久疏水的粉末二氧化硅气凝胶的最终产品。

但是备选地，也可以通过将硅胶在流化床分散干燥设备中干燥，并在从硅胶中移除水分时回收溶剂来进行制造永久疏水的气凝胶，如图 2 中所示。此外，在水分完全从湿凝胶中移除时，溶剂也被初次回收，并使用强制性转移系统例如挤出机将不含水分的湿凝胶转移到流化床分散干燥设备、例如单独的最终粉末装置中，然后在流化床分散干燥设备中磨碎成粉末。溶剂的初次回收可以在脱水单元(例如离心和过滤设备)中进行，例如通过初次回收溶剂使得固相物质:溶剂的重量比在大约 1:3~1:5 的范围内。

当溶剂相对于固相物质的重量比小于 3:1 时，硅胶被过度制成粉末，因此溶剂回收工艺是无意义的，并且难以将湿凝胶转移到干燥设

备中，而当溶剂的含量相对于固相物质的重量比超过 5:1 时，增加了不必要的能耗。该工艺作为两步工艺，与前面描述的一步工艺相比，其问题在于复杂。但是，该工艺的优点在于通过物理性经过初次溶剂回收，可以降低从二氧化硅的大量细孔中蒸发溶剂所消耗的能量。

在需要时，两种工艺可以选择性地应用。在使用流化床分散干燥设备中，在能量效率方面最理想的是将干燥设备中的温度调节至 140~200℃(摄氏度)的温度水平。当干燥设备中的温度被调节至低于 140℃(摄氏度)时，干燥时间延迟了，并且流化床分散干燥设备的尺寸增加。相反，当干燥设备中的温度超过 200℃(摄氏度)时，由于热降解使疏水处理的甲硅烷化基团可能丢失。最后，根据流化床分散干燥设备的合适体积，适当确定适合干燥工艺的温度和时间。此外，可以合适确定干燥时间和温度以移出所有的溶剂，这对于本技术领域的专业人员来说是明显的。

本发明的方式

在后文中，将详细地描述本发明的示例性实施方式。但是应该理解，所给出的详细描述和具体例子尽管指出了本发明的优选实施方式，但仅仅是为了例示，并没有背离本发明的范围和精神。

实施例 1

在室温下，边搅拌边向 5L(升)1N 的盐酸溶液中加入水玻璃溶液(将 35 wt %(重量百分比)的硅酸钠溶液用水稀释 3 倍的溶液)，直到所得溶液的 pH 被调节至 pH 3.5。在搅拌 1 小时后，向水玻璃溶液中加入以最终制备的二氧化硅粉末粒子总重量计为 3 重量%(百分比)的聚乙二醇，并加入水玻璃使所得溶液的 pH 缓慢增加到 pH 5。当将水玻璃溶液继续搅拌大约 2 小时时，凝胶开始出现。将这样制备的湿凝胶用足量的蒸馏水洗涤几次，以除去存在于湿凝胶内部的 Na 离子、Cl 离子和剩余的表面活性剂，并通过充分过滤进行脱水。然后，将 300 mL(毫升)正戊醇与 2500 mL(毫升)正丁醇混合，向所得混合物中加入以溶剂总重量计

为 5 重量%(百分比)的六甲基二硅氧烷(HMDSO), 然后向其中加入 10 重量%(百分比)的三甲氧基甲基硅烷(TMMS)。

将大约 750 g(克)二氧化硅湿凝胶放入所得混合物中, 在反应器中的压力于 50~55℃(摄氏度)下维持在 120 mmHg(毫米 Hg)的压力水平的同时, 在冷凝器中分离出水分, 并将溶剂回收和回流。其结果, 可以在 60 分钟内将水分从湿凝胶中完全分离。

在这种情况下, 在湿凝胶的水和溶剂之间明显地出现了相分离, 如图 7 中所示。当水分被完全移除时, 关闭回流管线, 将二氧化硅湿凝胶在 120mmHg(毫米 Hg)的减压下连续蒸馏, 以蒸发溶剂。在 10~20 分钟内获得了大约 200g(克)表面被甲硅烷化的二氧化硅粉末。在这里, 回收了正丁醇、正戊醇、六甲基二硅氧烷(HMDSO)和三甲氧基甲基硅烷(TMMS), 并进而在对它们进行少量的追加补充后重新使用了几次。在这种情况下, 回收了 96 重量%(百分比)的溶剂, 回收的溶剂的纯度为 99%(百分比)。

这样制备的气凝胶具有永久疏水的表面, 并显示出 $840 \text{ m}^2/\text{g}$ (平方米/克)的比表面积。

比较例 1

在室温下, 向 5L(升)1N 的盐酸溶液中加入水玻璃溶液(将 35 重量%(百分比)的硅酸钠溶液用水稀释 3 倍的溶液), 直到所得溶液的 pH 被调节至 pH 5。当将水玻璃溶液继续搅拌大约 2 小时时, 凝胶开始出现。将这样制备的湿凝胶用足量的蒸馏水洗涤几次, 并通过充分过滤进行脱水。

然后, 将大约 750 g(克)二氧化硅湿凝胶加入到 3000 mL(毫升)正丁醇中, 然后向其中加入以溶剂总重量计为 5 重量%(百分比)的甲氧基三甲基硅烷(MTMS), 将所得混合物加热到 130℃(摄氏度), 并在冷凝

器中分离出水分。当只使用正丁醇作为溶剂时，可以看到在水相和溶剂相之间没有明显出现相分离，但是在它们之间形成了界面层，如图 8 中所示。该界面层处于其中水和正丁醇溶剂互相混合的状态。因此，这种现象导致了溶剂正丁醇的损失增加。在该比较例中，在这里使用了大约 750 g(克)湿凝胶，湿凝胶中存在的水分含量为大约 85 重量%(百分比)，相当于大约 640 g(克)。因为理论上丁醇在水中的溶解度为 8g(克)/100g(克)H₂O，因此仅是溶解在水中就损失了大约 50 g(克)丁醇。此外如图 8 中所示，因为由界面中的层形成所引起的溶剂损失在大约 200 到 250 ml(毫升)的范围内，可能损失相当量的溶剂。在这种情况下，回收了 90 重量%(百分比)的溶剂，该回收的溶剂的纯度为 94%(百分比)。通过使用其中正戊醇溶液与正丁醇相混合的溶剂体系，可以减少这种现象。

比较例 2

在室温下，边搅拌边向 5L 的 1N 盐酸溶液中加入水玻璃溶液(将 35 重量%(百分比)的硅酸钠溶液用水稀释 3 倍的溶液)，直到所得溶液的 pH 被调节至 pH 5。当将水玻璃溶液继续搅拌大约 2~3 小时时，凝胶开始出现。将这样制备的湿凝胶用足量的蒸馏水洗涤几次，以除去存在于湿凝胶内部的 Na 离子和 Cl 离子，并通过充分过滤进行脱水。然后，将大约 750 g(克)二氧化硅湿凝胶放入到 3000 mL(毫升)正丁醇中，然后向其中加入以溶剂总重量计为 5 重量%(百分比)的六甲基二硅氧烷(HMDSO)，并将所得混合物在 150℃(摄氏度)反应 20 小时。在这种情况下，湿凝胶中的所有水分可以通过冷凝器移除。然后，将湿凝胶过滤，并在干燥设备中于 200℃(摄氏度)干燥 4 小时，以获得二氧化硅气凝胶粉末。结果，二氧化硅气凝胶粉末具有 668 m²/g(平方米/克)的比表面积，正丁醇的回收率为 90.5%(百分比)。

实施例 2

在室温下，边搅拌边向 5L 的 1N 盐酸溶液中加入水玻璃溶液(将 35 重量%(百分比)的硅酸钠溶液用水稀释 3 倍的溶液)，直到所得溶液

的 pH 被调节至 pH 3.5。在搅拌 1 小时后，向水玻璃溶液中加入以最终制备的二氧化硅粉末粒子的总重量计为 3 重量%(百分比)的聚乙二醇，并通过加入水玻璃使所得溶液的 pH 缓慢增加到 pH 5。当将水玻璃溶液继续搅拌大约 2 小时时，凝胶开始出现。将这样制备的湿凝胶用足量的蒸馏水洗涤几次，以除去存在于湿凝胶内部的 Na 离子、Cl 离子和剩余的表面活性剂，并通过充分过滤进行脱水。然后，将 400 mL(毫升)正戊醇与 2500 mL(毫升)正丁醇混合，并且向所得混合物中加入以溶剂的总重量计为 5 重量%(百分比)的六甲基二硅氧烷(HMDSO)，然后向其中加入 10 重量%(百分比)的甲氧基三甲基硅烷(MTMS)。将大约 750 g(克)二氧化硅湿凝胶放入所得混合物中，在 55°C(摄氏度)下将反应器中的压力维持在 120 mmHg(毫米 Hg)的压力水平时，在冷凝器中分离出水分，并将溶剂回收和回流。结果，可以在 60 分钟内将水分从湿凝胶中完全分离。然后将溶剂在脱水器(例如离心和过滤系统)中进行物理回收，直到固相与溶剂的重量比在 1:4 到 1:5 的范围内，并将湿凝胶样品转移到具有图 9 中构造的流化床分散干燥设备中，然后在流化床分散干燥设备中干燥。流化床分散干燥设备的温度被调节至 150°C(摄氏度)的温度水平，原料连续进料，使用旋风收集器首先将二氧化硅粉末捕获在流化床分散干燥设备的上部，然后使用袋式过滤器收集。在这种情况下，蒸发的溶剂被收集在设有冷却机的冷凝系统中。

这样制备的气凝胶具有永久疏水的表面，并显示出 850 m²/g(平方米/克)的比表面积。此外，回收了 96 重量%(百分比)的溶剂。

比较例 3

在室温下，边搅拌边向 5L 的 1N 盐酸溶液中加入水玻璃溶液(将 35 重量%(百分比)的硅酸钠溶液用水稀释 3 倍的溶液)，直到所得溶液的 pH 被调节至 pH 5。在将水玻璃溶液搅拌 3 小时后，凝胶开始出现。将这样制备的湿凝胶用足量的蒸馏水洗涤几次，以除去存在于湿凝胶内部的 Na 离子和 Cl 离子，并通过充分过滤进行脱水。然后将 400 mL(毫升)正戊醇与 2500 mL(毫升)正丁醇混合，向所得混合物中加入以溶剂的

总重量计为 5 重量%(百分比)的六甲基二硅氧烷(HMDSO), 然后向其中加入 10 重量%(百分比)的甲氧基三甲基硅烷(MTMS)。将大约 750 g(克)二氧化硅湿凝胶放入所得混合物中, 并在 55°C(摄氏度)下将反应器中的压力维持在 120 mmHg(毫米 Hg)的压力水平的同时, 在冷凝器中将水分从反应产物中分离出, 同时将溶剂回收和回流, 所有的水分在 60 分钟内从湿凝胶中分离。然后将溶剂在脱水器(例如离心和过滤系统)中进行物理回收, 直到固相与溶剂的重量比在 1:4 到 1:5 的范围内, 将湿凝胶样品转移到如图 9 中构造的流化床分散干燥设备中, 然后在流化床分散干燥设备中干燥。流化床分散干燥设备的温度被调节至 150°C(摄氏度)的温度水平, 原料连续进料, 使用旋风收集器首先将二氧化硅粉末捕获在流化床分散干燥设备的上部, 然后使用袋式过滤器收集。在这种情况下, 蒸发的溶剂被收集在设有冷却机的冷凝系统中。

这样制备的气凝胶具有永久疏水的表面, 并显示出 620 m²/g(平方米/克)的比表面积。此外, 回收了 96 重量%(百分比)的溶剂。

实施例 3

在室温下, 边搅拌边向 5L 的 1N 盐酸溶液中加入水玻璃溶液(将 35%(重量百分比)的硅酸钠溶液用水稀释 3 倍得到的溶液), 直到所得溶液的 pH 被调节至 pH 3.5。在搅拌大约 30 分钟后, 向水玻璃溶液中加入 250 mL 5wt%(重量百分比)的 JFC™(商标)(Shanghai Capital Corporation)(表面活性剂), 并通过加入水玻璃使所得溶液的 pH 缓慢增加到 pH 5。当将水玻璃溶液继续搅拌大约 2 小时时, 凝胶开始出现。将这样制备的湿凝胶用足量的蒸馏水洗涤几次, 以除去存在于湿凝胶内部的 Na 离子、Cl 离子和剩余的表面活性剂, 并通过充分过滤进行脱水。然后, 将 400 mL(毫升)正戊醇与 2500 mL(毫升)正丁醇混合, 向所得混合物中加入以溶剂总重量计为 5 重量%(百分比)的六甲基二硅氧烷(HMDSO), 然后向其中加入 10 重量%(百分比)的甲氧基三甲基硅烷(MTMS)。将大约 750 g(克)二氧化硅湿凝胶放入所得混合物中, 在 55 °C(摄氏度)下将反应器中的压力维持在 120 mmHg(毫米 Hg)的压力水平

的同时，在冷凝器中分离出水分，并将溶剂回收和回流。结果，可以在 60 分钟内将水分从湿凝胶中完全分离。然后将溶剂在脱水器(例如离心和过滤系统)中进行物理回收，直到固相与溶剂的重量比在 1:4~1:5 的范围内，将湿凝胶样品转移到如图 9 构造的流化床分散干燥设备中，然后在流化床分散干燥设备中干燥。流化床分散干燥设备的温度被调节至 150℃(摄氏度)的温度水平，原料连续进料，使用旋风收集器首先将二氧化硅粉末捕获在流化床分散干燥设备的上部，然后使用袋式过滤器收集。在这种情况下，蒸发的溶剂被收集在设有冷却机的冷凝系统中。

这样制备的气凝胶具有永久疏水的表面，并显示出 830 m²/g(平方米/克)的比表面积。此外，回收了 97 重量%(百分比)的溶剂。

比较例 4

在室温下，边搅拌边向 5L(升)1N 的盐酸溶液中加入 148 mL(毫升)羟丙基纤维素(HPC)，并还向其中加入水玻璃溶液(将 35 重量%(百分比)的硅酸钠溶液用水稀释 3 倍的溶液)，直到所得溶液的 pH 被调节至 pH 5。当将水玻璃溶液继续搅拌大约 2 小时时，凝胶开始出现。将这样制备的湿凝胶用足量的蒸馏水洗涤几次，以除去存在于湿凝胶内部的 Na 离子、Cl 离子和剩余的表面活性剂，并通过充分过滤进行脱水。然后，将 400 mL(毫升)正戊醇与 2500 mL(毫升)正丁醇混合，并且向所得混合物中加入以溶剂总重量计为 5 重量%(百分比)的六甲基二硅氧烷(HMDSO)，然后向其中加入 10 重量%(百分比)的甲氧基三甲基硅烷(MTMS)。将大约 750 g(克)二氧化硅湿凝胶放入所得混合物中，在 55℃(摄氏度)下将反应器中的压力维持在 120 mmHg(毫米 Hg)的压力水平的同时，在冷凝器中分离出水分，并将溶剂回收和回流。结果，可以在 60 分钟内将水分从湿凝胶中完全分离。然后将溶剂在脱水器(例如离心和过滤系统)中进行物理回收，直到固相与溶剂的重量比在 1:4~1:5 的范围内，将湿凝胶样品转移到如图 9 构造的流化床分散干燥设备中，然后在流化床分散干燥设备中干燥。流化床分散干燥设备的温度被调

节至 150℃(摄氏度)的温度水平, 原料连续进料, 使用旋风收集器首先将二氧化硅粉末捕获在流化床分散干燥设备的上部, 然后使用袋式过滤器收集。在这种情况下, 蒸发的溶剂被收集在设有冷却机的冷凝系统中。

这样制备的气凝胶具有永久疏水的表面, 并显示出 780 m²/g(平方米/克)的比表面积。此外, 回收了 96 重量%(百分比)的溶剂。

工业实用性

按照本发明, (1)该制备气凝胶的方法是一种划时代的方法, 能够在少于 60 分钟的短时间内从湿凝胶制备二氧化硅气凝胶, 其中湿凝胶使用水玻璃作为原料并加入表面活性剂在室温下制备, 二氧化硅气凝胶具有高比表面积和高功能性, 并且二氧化硅气凝胶被制备成使其表面可以是永久疏水粉末的形式。在使用水玻璃制备表面疏水的气凝胶中, 在工业过程中最重要的事情是最大程度地缩短需要相对长反应时间的加工时间, 此外重要的是最大程度地回收昂贵的原料例如正丁醇或正戊醇和甲硅烷化剂。(2)制备气凝胶的常规方法包括复杂的操作, 例如多次溶剂交换操作和甲硅烷化操作, 或需要几天的长反应时间。此外, 已经尝试了正丁醇溶液和甲硅烷化剂一起使用对二氧化硅湿凝胶进行表面改性, 并从湿凝胶中移除水分, 但是只有当反应进行从最小 4 小时到至少 24 小时的长时间时, 才能够实现表面改性和水分去除。此外, 当按照常规的方法回收所用溶剂和甲硅烷化剂时, 所用溶剂和甲硅烷化剂有大约 10 重量%(百分比)不可避免地损失了, 并且回收的溶剂纯度也差。而本发明的方法可有效地将包括几个操作的常规方法简化成一个操作, 并且还格外地降低反应温度, 其中常规方法中的几个操作包括: 将正丁醇溶液和甲硅烷化剂一起使用, 对湿凝胶进行表面改性; 从湿凝胶中移除水分; 将湿凝胶过滤和将湿凝胶粉末干燥。(3)本发明的方法非常经济和有效, 因为正丁醇溶液和正戊醇溶液的混合溶液可以用作溶剂, 从而将昂贵的原料的损失显著降低到最多 4 重量%(百分比), 并且通过降低回收和再循环的溶剂中的水分含量, 可以将

二氧化硅湿凝胶的纯度提高到高达 98 重量%(百分比)。在实际工艺中纯度百分数(%)的提高可以产生巨大的经济效益。与按照常规方法制备的气凝胶产品相比,按照本发明制备的气凝胶通过加入表面活性剂从而具有高的比表面积,因此可制备具有更出色绝缘特性的永久疏水的气凝胶。

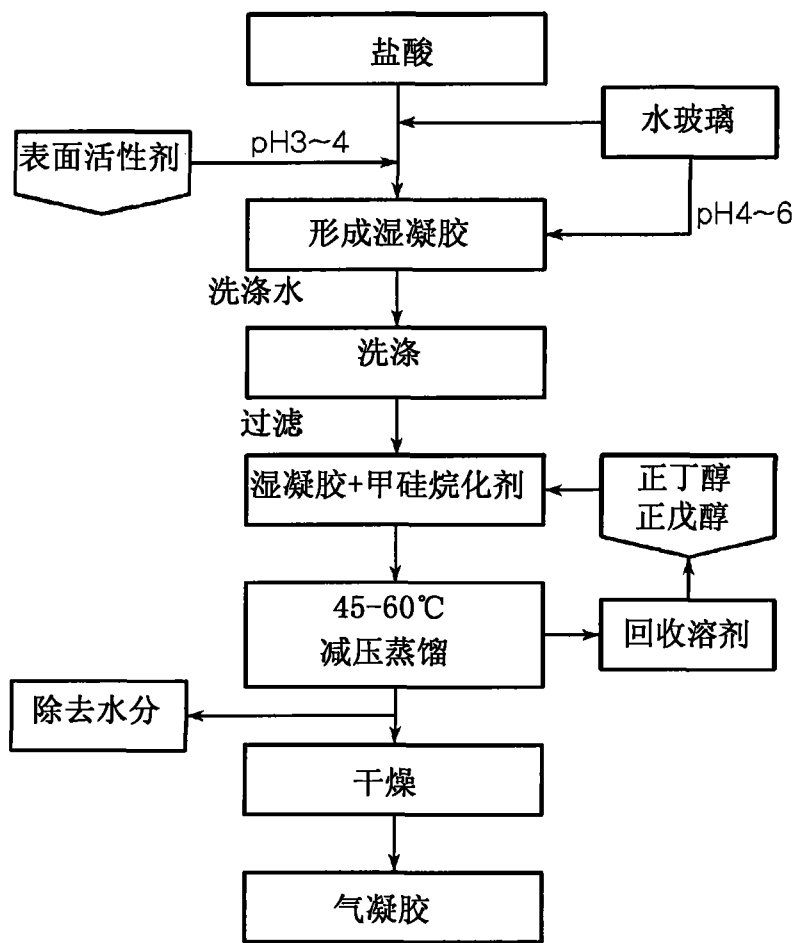


图1

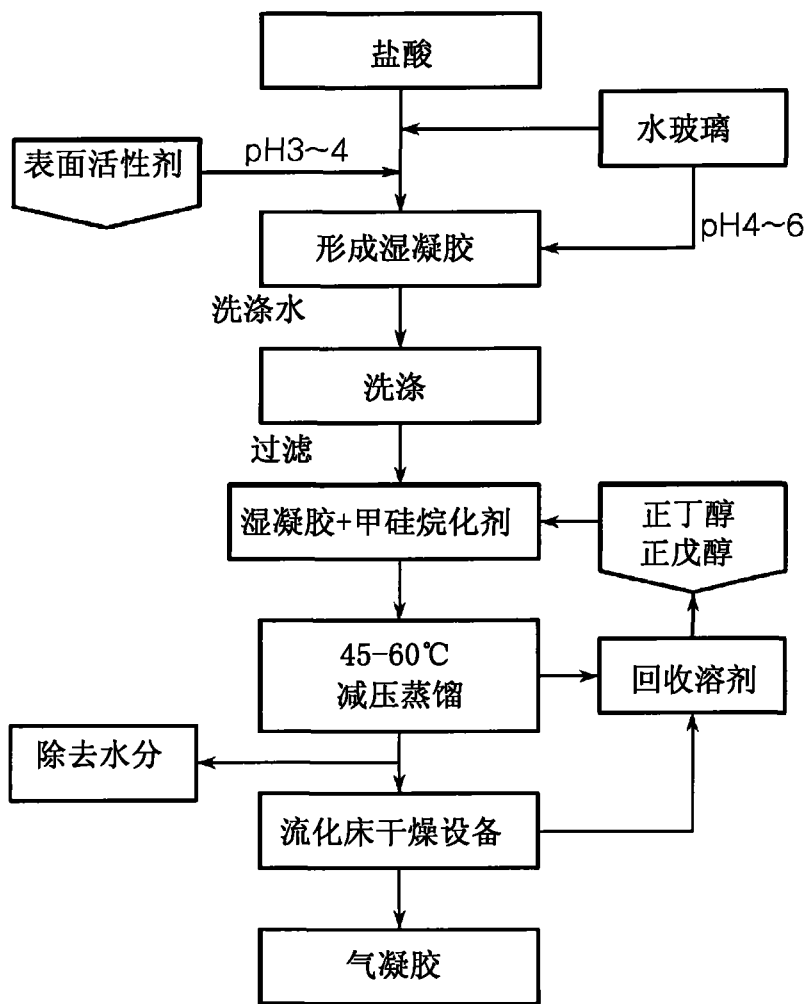


图2

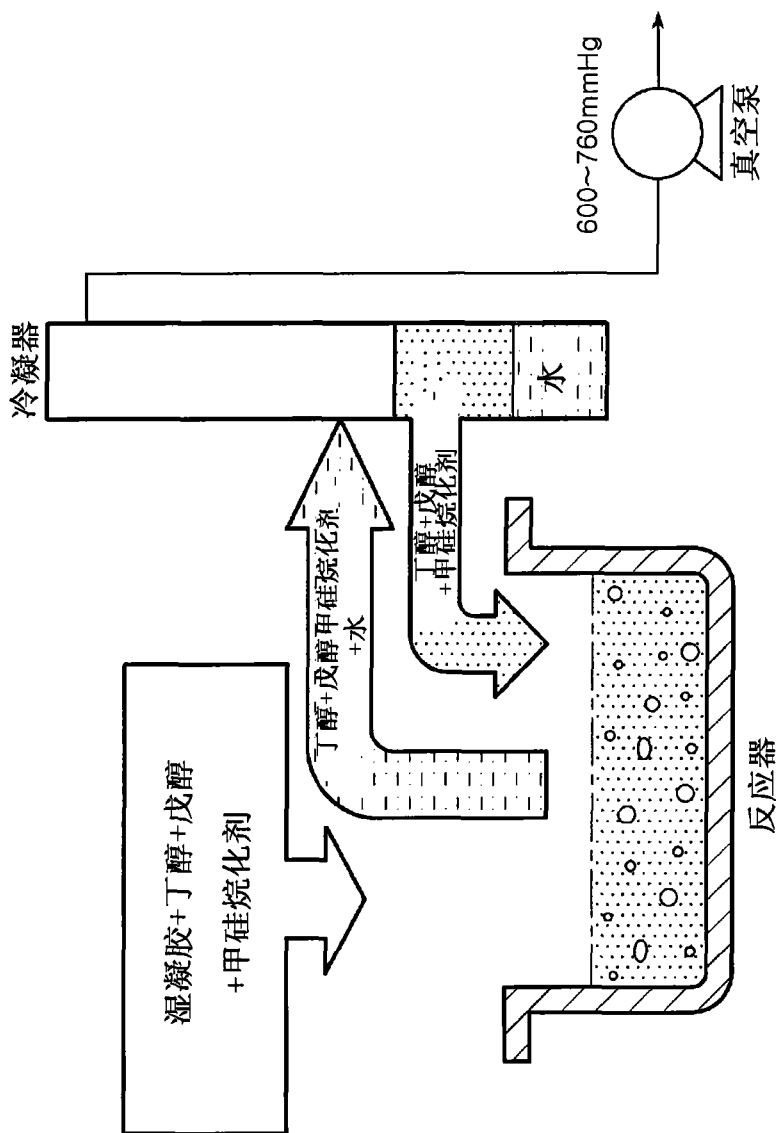


图3

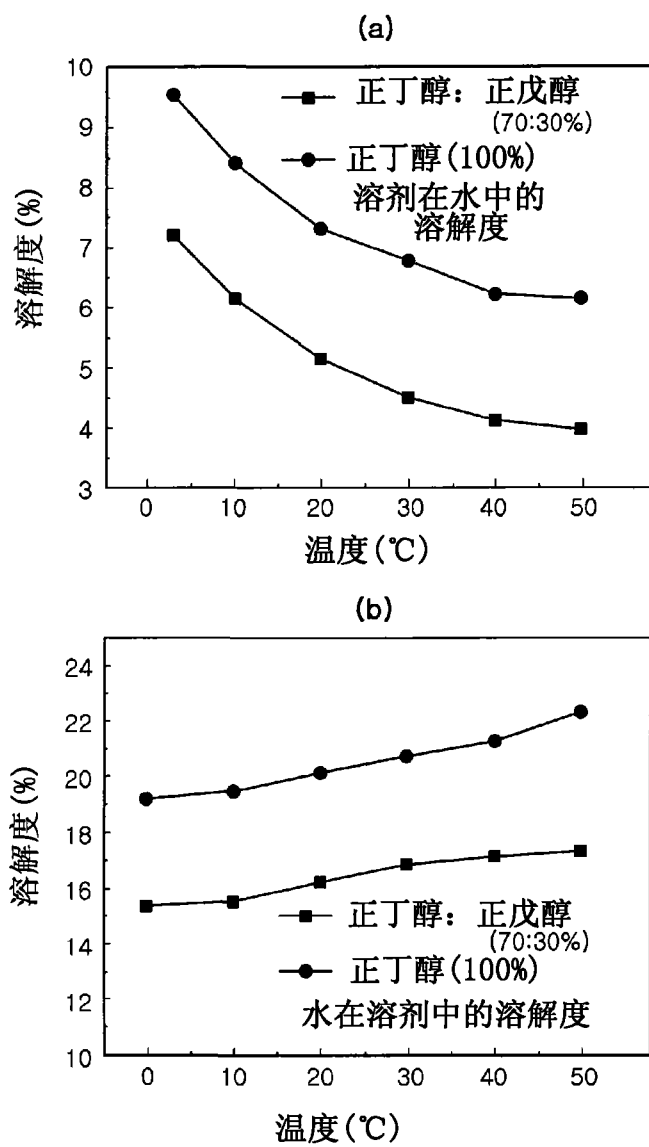


图4

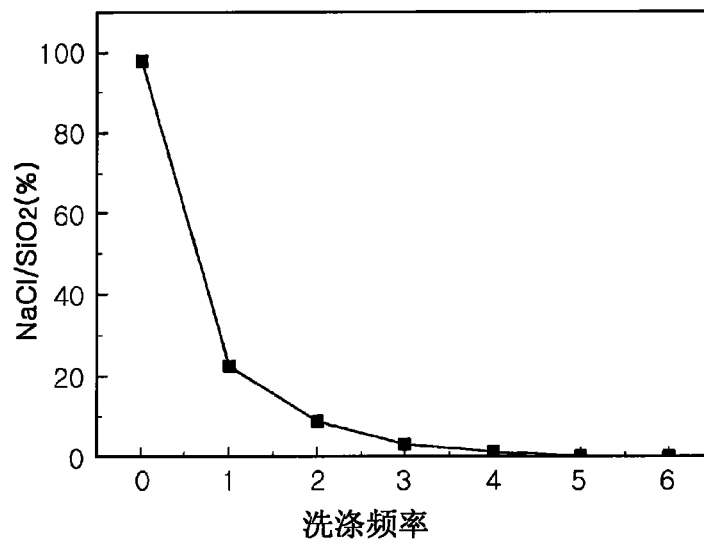


图5

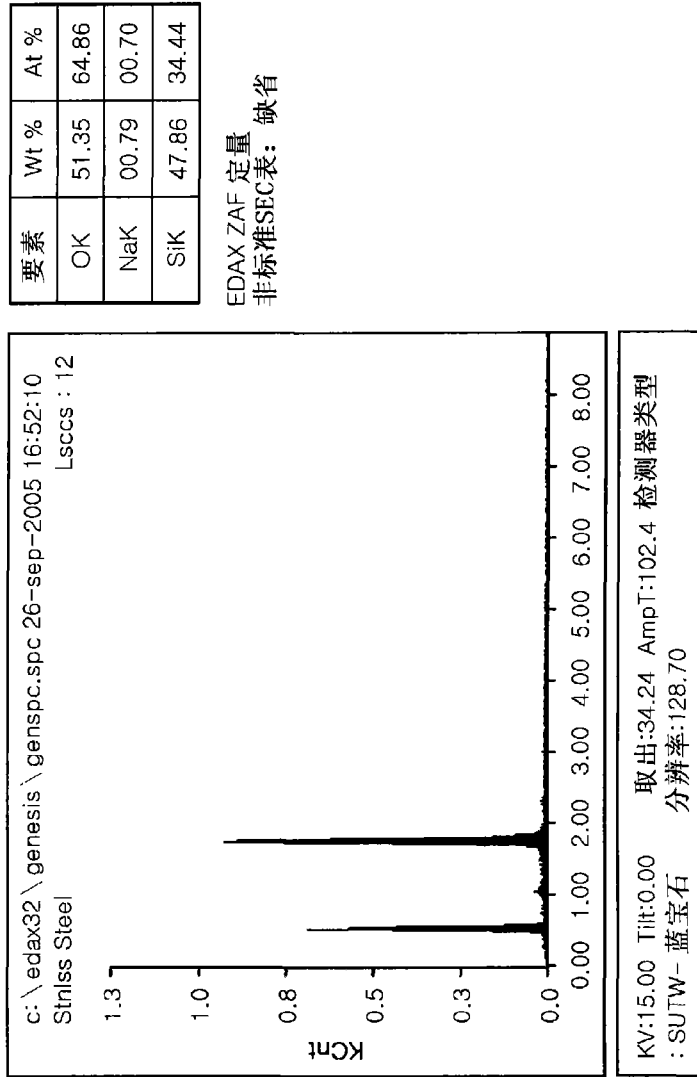


图6

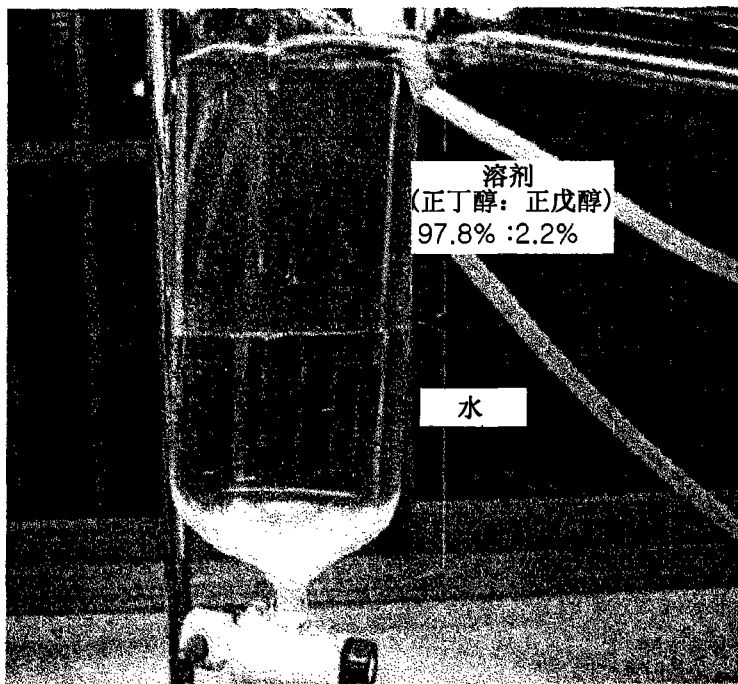


图7

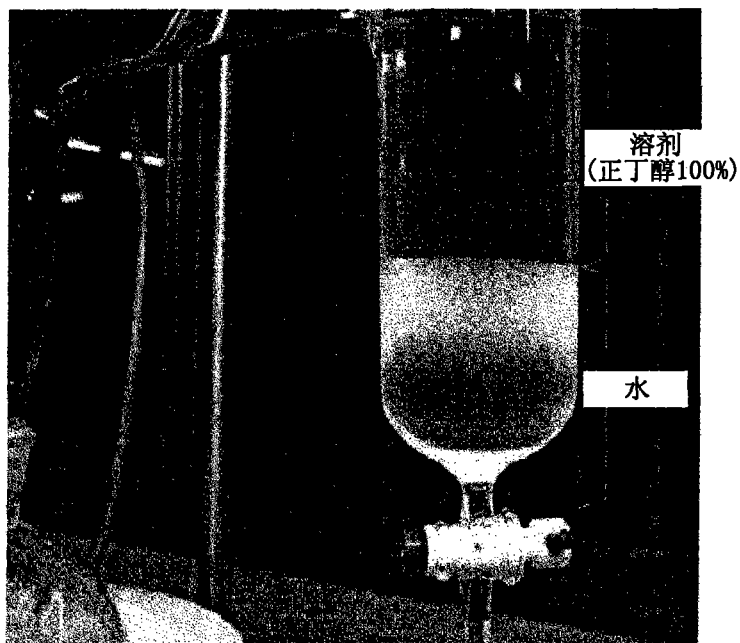


图8

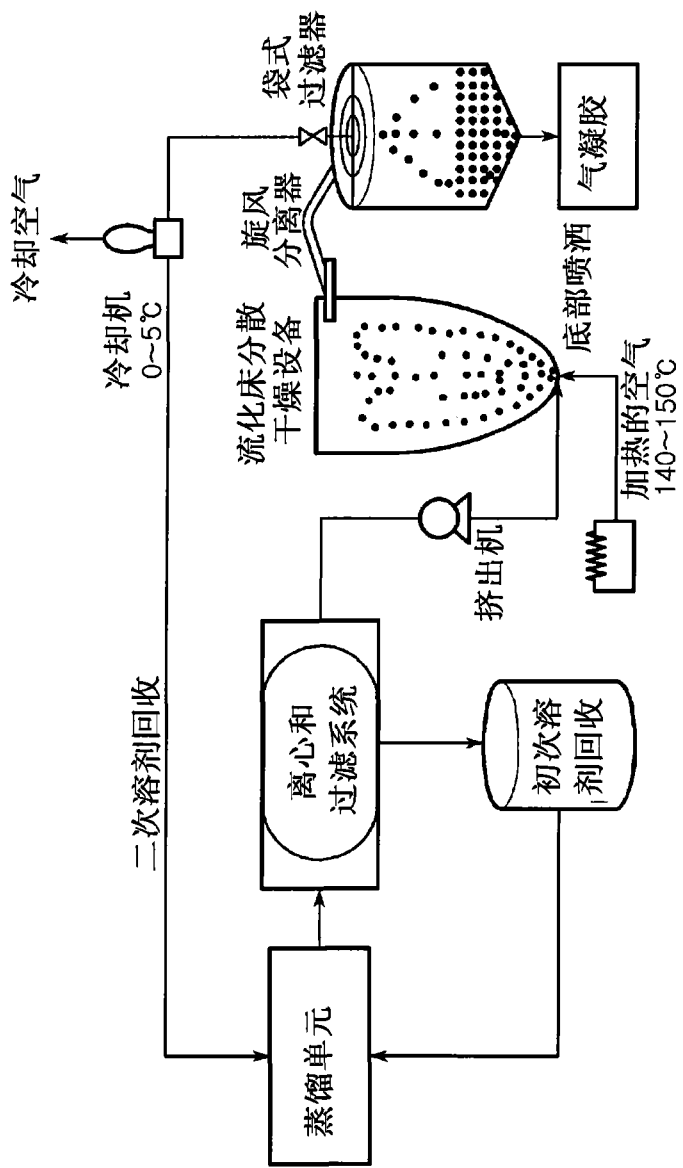


图9