



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103523790 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201310481868. 3

(22) 申请日 2013. 10. 16

(71) 申请人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路 1239 号

(72) 发明人 杜艾 许维维 邹丽萍 周斌
张志华 沈军 倪星元 吴广明
李晓光

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
31200

代理人 张磊

(51) Int. Cl.

C01B 33/16 (2006. 01)

B01J 13/00 (2006. 01)

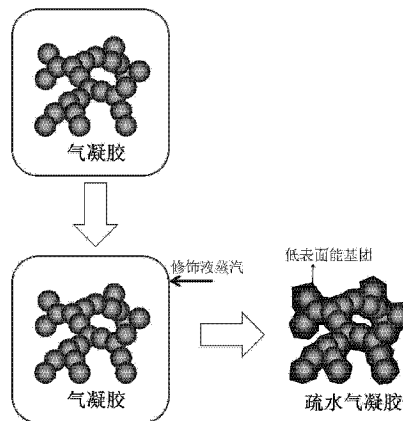
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

低成本大规模生产疏水气凝胶的气相化学表面修饰方法

(57) 摘要

本发明属于纳米多孔气凝胶和高效隔热保温材料制造领域,具体涉及一种适合大规模、低成本生产疏水气凝胶的表面修饰方法。本发明首先在放置亲水或疏水性较差气凝胶的密闭容器内充入修饰液蒸汽,经过充分反应,表面将枝接上一层低表面能基团,实现疏水化。该技术避免了普通液相修饰工艺修饰液的损耗和回收问题,修饰液用量极少,生产设备简单,可以大幅降低疏水气凝胶的生产成本。由于气凝胶在建筑外墙、化工管道、车辆舰艇、航空航天等隔热或绝热领域应用非常广泛,该技术具有极为重要的应用价值。



1. 一种低成本大规模生产疏水气凝胶的气相化学表面修饰方法,其特征在于采用气相修饰物质直接与气凝胶的纳米表面进行反应修饰形成疏水结构,大幅降低疏水气凝胶的生产成本,具体步骤如下:

- (1) 将亲水或疏水性较差的气凝胶放置在干燥的密闭容器中;
- (2) 向步骤(1)所述密闭容器中充入修饰液蒸汽,静置 1-24 小时;
- (3) 打开容器,即可获得疏水性能良好的气凝胶;

其中:

步骤(1)中所述的气凝胶为 SiO_2 气凝胶或纤维复合 SiO_2 气凝胶中的任一种。

2. 根据权利要求 1 所述的修饰方法,步骤(2)中所述的修饰液为氯乙酸甲酯、己酸、三甲基氯硅烷、六甲基二硅氮烷或氟代烷基硅烷中的任一种。

低成本大规模生产疏水气凝胶的气相化学表面修饰方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米多孔气凝胶和高效隔热保温材料制造领域,具体涉及一种适合大规模、低成本生产疏水气凝胶的表面修饰方法。

背景技术

[0002] 气凝胶是一种具有多级分形微结构和极高孔隙率的纳米多孔材料,其骨架和孔洞尺寸主要分布在 50 nm 以下。这样特殊的微结构导致气凝胶具有特殊的性能,比如说超低的密度、超高的孔隙率、超宽的密度范围、超低的模量、超宽的模量范围、超低的热导率、超低的声速和声阻抗、超低的介电常数等。据不完全统计,仅氧化硅气凝胶的性能就保有 14 项世界记录。其中,最引人注意的性能便是超低的热导率。热传递过程一般有三种方式:对流、传导和辐射。在不太高的温度下,热传递以对流和传导为主。气凝胶迂回、纤细的孔洞可以有效阻止对流。而热传导包括固态热传导和气态热传导 2 个方面:气凝胶的固态骨架具有极其丰富的界面和缺陷,限制声子能量传递过程,导致其固态热传导比理论计算值还低几个数量级;气态热传导方面,气凝胶的孔洞尺寸一般在 50 nm 以下,小于常温常压空气分子的平均自由程(70 nm),空气分子之间碰撞几率很低,很难实现热传导。所以,气凝胶的热导率最低可以达到 0.01 W/(m·K) 左右,甚至远低于静止空气(实际上空气热传递的主要方式是对流)的热导率 0.024 W/(m·K),是热导率最低的超级绝热材料。

[0003] 然而,常规方法制备出来的气凝胶一般是表面亲水的,使用非常不便。因为气凝胶具有随机的网络骨架结构,孔隙在纳米量级,并且尺寸不一,如果表面亲水,在接触到水的时候相邻孔隙的毛细管力差别非常大,将迅速将微结构破坏,从而失去超级绝热性能。所以,通常使用的气凝胶必须经过表面修饰疏水化处理。然而,目前不管是国内还是国外采用的疏水化技术都是在液相条件下完成,损耗非常高,回收过程复杂,修饰和回收装置也较为复杂。特别是损耗方面,由于修饰液可能跟凝胶(气凝胶干燥前的物质)内部存在的水反应产生损耗,后续分离和提纯过程中也会出现损耗(回收产物中的修饰生成物还是废料)。如果进行高温干燥(比如用乙醇作为流体介质),高温高压将使得修饰的有机成分分解,目前没有办法提高气凝胶的疏水化程度。

[0004] 此外,气凝胶的制备成本过高问题制约了其应用发展,之前多用于航空航天和国防领域。但是,随着科技的发展,气凝胶的制备成本越来越低,已经可以实现产业化。常见的工业化思路有低温超临界流体干燥、高温超临界流体干燥和常压干燥法。高温超临界流体干燥技术如上所述,目前没有合适的修饰方法,疏水化程度较低;常压超临界超流体干燥和常压干燥则一般采用液相修饰的方法。在数年前,常压干燥是一种非常有竞争力的干燥方法,其设备简单(不用高压设备),原料成本低廉(不用耗费大量溶剂)。但是,随着近年来修饰剂的价格上涨(目前已经是有机硅源的 4 倍以上),导致该工艺的生产成本急剧增加。而随着超临界流体干燥技术的发展,生产设备价格已明显降低,溶剂回收技术也较为成熟,已经达到极低的生产成本。为了提高疏水化程度,液相修饰结合低温超临界流体干燥技术是一种解决方案。然而,液相修饰由于修饰液价格极高、损耗较大,将导致成本大幅增加。

[0005] 液相修饰的方法在国外主要是美国新墨西哥大学的C. J. Brinker课题组进行研究,而在国内同济大学沈军、倪星元课题组主要开展该方面的研究。在国内,浙江纳诺高科技有限公司已经采用液相修饰结合常压干燥技术建设了国内目前最大的气凝胶生产线。但是,气相修饰制备疏水型气凝胶的技术在国际上无论从专业论文、专利还是从企业信息方面均未见报道或描述,具有独创性。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种在纳米材料制造与高效隔热保温领域有广泛应用的气凝胶表面疏水化生产方法。其基本思路在于采用气相化学表面修饰技术,低用量、低损耗、高效率、大规模的将亲水或疏水性较差气凝胶的表面上反应交换一层低表面能基团,从而实现疏水化效果。这种技术将应用于纳米多孔气凝胶材料生产方面,在保证良好性能的前提下大幅降低气凝胶的生产成本。由于气凝胶在建筑外墙、化工管道、车辆舰艇、航空航天等隔热或绝热领域应用极为广泛,该技术具有极为重要的应用价值。显然,采用其他气相修饰成分或复合修饰环境实现气凝胶的疏水化与本发明的基本思路吻合,同样属于本发明的保护范围。具体内容如下:

本发明提出了一种低成本大规模生产疏水气凝胶的气相化学表面修饰技术,其特征在于采用气相修饰物质直接与气凝胶的纳米表面进行反应修饰形成疏水结构,大幅降低疏水气凝胶的生产成本,具体步骤如下:

- (1) 将亲水或疏水性较差的气凝胶放置在干燥的密闭容器中;
- (2) 将步骤(1)所述容器中充入修饰液蒸汽,静置1-24小时;
- (3) 打开容器,即可获得疏水性能良好的气凝胶。

[0007] 其中:气凝胶为 SiO_2 气凝胶或纤维复合 SiO_2 气凝胶中的任一种。

[0008] 本发明中,所述的修饰液为氯乙酸甲酯、己酸、三甲基氯硅烷、六甲基二硅氮烷或氟代烷基硅烷中的任一种。

[0009] 本发明涉及的方法修饰成本低廉、设备简单,可以大幅降低气凝胶的生产成本。该方法特别适用与超临界流体干燥技术结合大规模生产气凝胶,在高温超临界流体干燥(例如乙醇超临界流体干燥技术)方面,是目前唯一可以提高疏水性能的方法。该技术将有利于气凝胶低成本生产和多种隔热保温应用。

[0010] 本发明首次采用气相化学表面修饰的方法,将亲水型气凝胶(一般通过低温超临界流体干燥制备)或疏水性较差的气凝胶(一般通过高温超临界流体干燥制备)直接、高效的转化为疏水(甚至超疏水)气凝胶,具有修饰液用量极少、修饰效果好、修饰过程简单等特点,将有利于气凝胶的低成本、大规模生产。

[0011] 本发明特色创新之处在于:

- (1) 采用气相化学表面修饰的方法进行气凝胶的表面改性,获得了疏水性能优良的气凝胶材料;
- (2) 修饰液用量和损耗极小,大幅降低气凝胶的制备成本;
- (3) 生产设备简单,有利于大规模工业化生产。

附图说明

[0012] 图 1 气相化学表面修饰技术流程图。

具体实施方式

[0013] 以下通过实施例及附图进一步具体说明本发明。(各原料均为市售原料)。

[0014] 实施例 1 : 氯乙酸甲酯为修饰剂气相化学表面修饰制备疏水气凝胶

将亲水或疏水性较差的 SiO_2 气凝胶放置在干燥的密闭容器中, 充入氯乙酸甲酯蒸汽, 静置 1 小时, 即可获得疏水气凝胶, 其与水的接触角为 120° 。

[0015] 实施例 2 : 己酸为修饰剂气相化学表面修饰制备疏水气凝胶

将亲水或疏水性较差的纤维复合 SiO_2 气凝胶放置在干燥的密闭容器中, 充入己酸蒸汽, 静置 6 小时, 即可获得疏水气凝胶, 其与水的接触角为 140° 。

[0016] 实施例 3 : 三甲基氯硅烷为修饰剂气相化学表面修饰制备疏水气凝胶

将亲水或疏水性较差的纤维复合 SiO_2 气凝胶放置在干燥的密闭容器中, 充入三甲基氯硅烷蒸汽, 静置 12 小时, 即可获得疏水气凝胶, 其与水的接触角为 145° 。

[0017] 实施例 4 : 六甲基二硅氮烷为修饰剂气相化学表面修饰制备疏水气凝胶

将亲水或疏水性较差的 SiO_2 气凝胶放置于干燥的密闭容器中, 充入六甲基二硅氮烷蒸汽, 静置 24 小时, 即可获得疏水气凝胶, 其与水的接触角为 140° 。

[0018] 实施例 5 : 氟代烷基硅烷为修饰剂气相化学表面修饰制备疏水气凝胶

将亲水或疏水性较差的纤维复合 SiO_2 气凝胶放置在干燥的密闭容器中, 充入氟代烷基硅烷蒸汽, 静置 24 小时, 即可获得疏水气凝胶, 其与水的接触角可高达 160° 。

[0019] 以上所述的实施例仅为了说明本发明的技术思想及特点, 其目的在于使本领域的普通技术人员能够了解本发明的内容并据以实施, 本专利的范围并不仅限于上述具体实施例, 即凡依本发明所揭示的精神所作的同等变化或修饰, 仍涵盖在本发明的保护范围内。

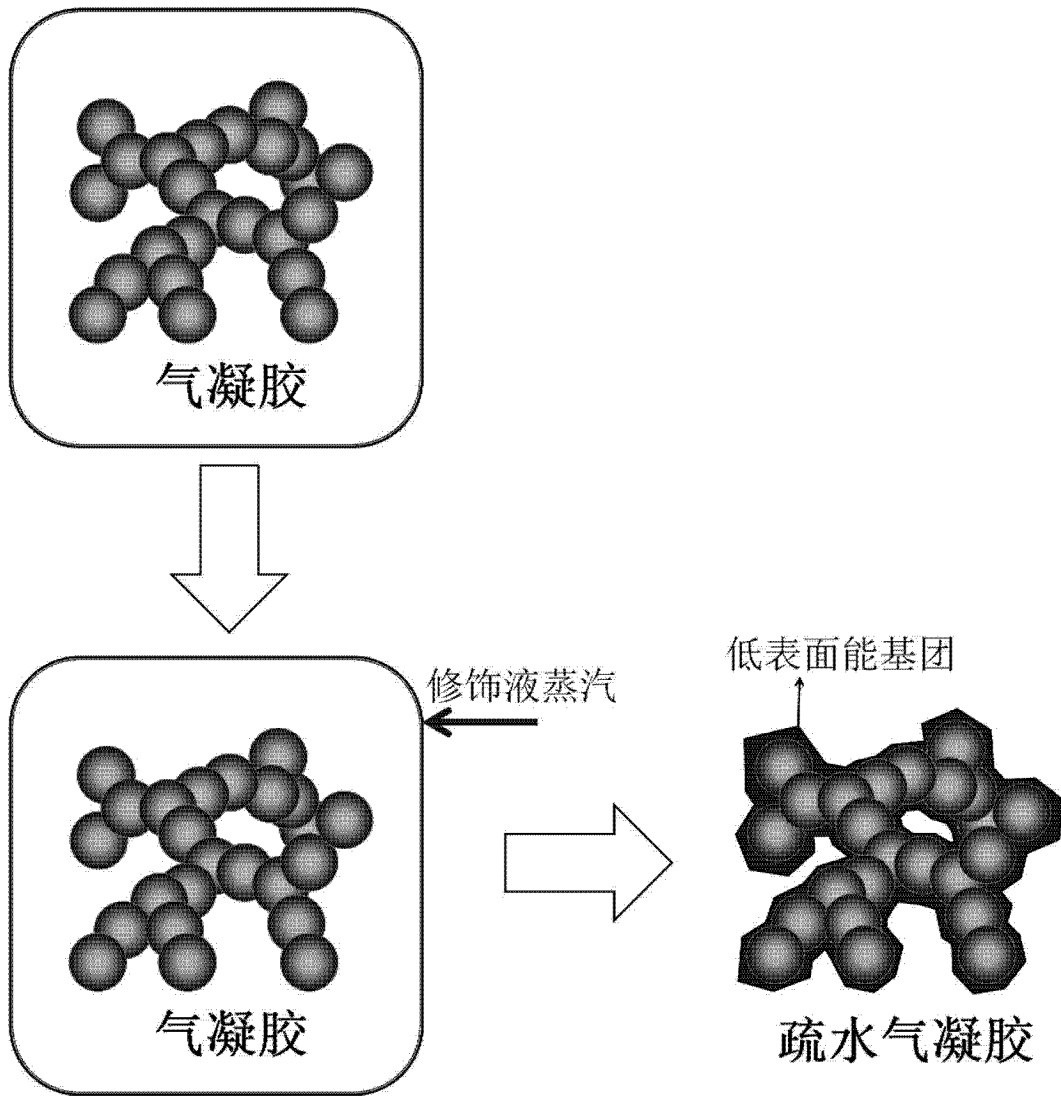


图 1