



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471079 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080030822. 4

代理人 蒋亭

(22) 申请日 2010. 07. 13

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C01B 33/159 (2006. 01)

10-2009-0063749 2009. 07. 13 KR

C01B 33/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2010/004545 2010. 07. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02011/008006 KO 2011. 01. 20

(71) 申请人 金英逸

地址 韩国江原道春川市

(72) 发明人 金英逸

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

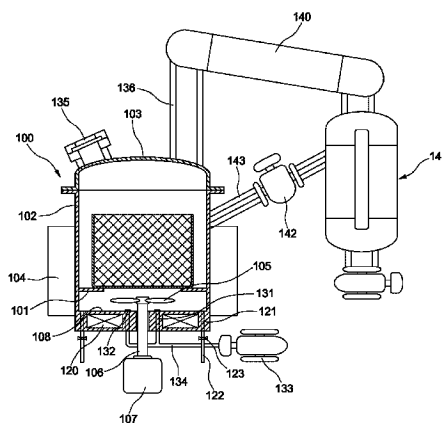
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

疏水性气凝胶的制造方法及制造装置

(57) 摘要

本发明涉及一种疏水性气凝胶 (aerogel) 的制造方法及制造装置, 本发明疏水性气凝胶的制造方法, 利用常温常压方法把湿凝胶 (wet-gel) 改性成疏水性的公知工序, 其特征在于: 把网状结构的筐直接内插到反应器内部后在筐内部投入湿凝胶, 在反应器下部安装超声波生成器并进行超声波扫描, 从下部投入氮促进反应, 从而在短时间内改性为疏水性; 本发明气凝胶制造装置, 把湿凝胶 (wet-gel) 改性成疏水性的公知反应器, 其特征在于: 在反应器内部形成突出槛以便让筐插入内部, 在反应器下部安装超声波生成器并安装氮注入手段; 通过本发明的上述方法与装置可以在短时间内制成气凝胶, 从而具备经济性。



1. 一种疏水性气凝胶的制造方法,利用常温常压方法把湿凝胶(wet-gel)改性成疏水性的公知工序,其特征在于:把网状结构的筐直接内插到反应器内部后在筐内部投入湿凝胶,在反应器下部安装超声波生成器并进行超声波扫描,从下部投入氮促进反应。

2. 一种疏水性气凝胶制造装置,把湿凝胶(wet-gel)改性成疏水性的公知反应器100,其特征在于:在反应器100内部形成突出槛101以便让筐110插入内部,在反应器100下部安装超声波生成器120,安装氮注入手段130。

3. 根据权利要求2所述的疏水性气凝胶制造装置,其特征在于:

超声波生成器120内置于在本体102下部形成隔墙108并凭借隔墙108形成的隔室内部。

疏水性气凝胶的制造方法及制造装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种疏水性气凝胶 (aerogel) 的制造方法及制造装置, 本发明疏水性气凝胶的制造方法, 利用常温常压方法把湿凝胶 (wet-gel) 改性成疏水性的公知工序, 其特征在于: 把网状结构的筐直接内插到反应器内部后在筐内部投入湿凝胶, 在反应器下部安装超声波生成器并进行超声波扫描, 从下部投入氮促进反应, 从而在短时间内改性为疏水性; 本发明气凝胶制造装置, 把湿凝胶 (wet-gel) 改性成疏水性的公知反应器, 其特征在于: 在反应器内部形成突出槛以便让筐插入内部, 在反应器下部安装超声波生成器并安装氮注入手段; 通过本发明的上述方法与装置可以在短时间内制成气凝胶, 从而具备经济性。

背景技术

[0002] 气凝胶是一种孔隙率为 90% 以上、比表面积为数百到 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 左右的透明极低密度尖端材料。前述多孔性气凝胶可应用在超低介电质、催化剂、电极材料、隔音材料等领域, 其中, 二氧化硅气凝胶由于具备高透光性与低热导率特性, 不仅作为透明隔热材料具备高度潜在力, 也是可适用于冰箱、汽车、航空机等用途的高效超隔热材料。

[0003] 如前述, 由于气凝胶具备有可以在各种产业领域应用的潜在力, 全世界日益关注尖端材料气凝胶。然而, 为了实现气凝胶的商用化, 需要克服下列几个问题。

[0004] 首先, 气凝胶吸收水分后会降低凝胶结构特性及物性, 为了实现气凝胶的商用化, 需要开发出可以永久性地防止气凝胶吸收大气中水分的方案。目前为止已经针对该问题进行了很多研究, 作为研究结果, 人们提出了将气凝胶的表面疏水化处理而制成具有永久疏水性的气凝胶的各种方案。

[0005] 例如, W096/22942 号所揭示的方法, 在提供了硅酸盐液凝胶 (silicate lyogel) 后, 需要时利用其它有机溶剂 (甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、四氢呋喃等) 置换溶剂, 然后将它与至少一个不含氯的甲硅烷基化剂进行反应后, 通过超临界干燥制成疏水性气凝胶; W098/23367 号所揭示的方法, 对于水玻璃与酸反应后生成的液凝胶, 为了让水含量成为 5 重量% 以下, 利用有机溶剂 (酒精 (甲醇、乙醇)、丙酮、酮等) 置换溶剂后, 通过甲硅烷基化 (silylation) 及干燥工序制成疏水性气凝胶。

[0006] 而且, W097/17288 号所揭示的方法, 利用有机及 / 或无机酸从水玻璃水溶液形成 pH4 以下的硅酸溶胶后, 在 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 温度从硅酸溶胶分离出由酸与水玻璃的正离子形成的盐, 在分离后的硅酸溶胶添加碱基把 SiO_2 凝胶 (Gel) 多缩合 (polycondensation) 后, 利用有机溶剂 (脂肪醇、醚、酯、酮、脂肪烃或芳香烃) 置换溶剂直到水分含量成为 5 重量% 以下为止, 然后通过甲硅烷基化及干燥制成疏水性气凝胶; W098/23366 号所揭示的方法, 水凝胶 (hydrogel) 在 pH 3 以上形成后经过中间处理阶段, 然后混合疏水化剂与水凝胶进行表面变形, 需要时利用 质子或非质子溶剂 (脂肪醇、醚、酯、酮、脂肪烃或芳香烃等) 或甲硅烷基化剂洗净后予以干燥, 因此不进行溶剂交换也能实现疏水性气凝胶。

[0007] 然而, 现有疏水性气凝胶制造方法在交换溶剂时耗时较多而增加了生产成本, 不能生产大量的疏水性气凝胶, 因此在适用时受到了限制。

[0008] 发明需要解决的技术课题

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种疏水性气凝胶的制造方法,大幅缩短溶剂置换时间而得以降低生产成本,还能轻易地批量生产疏水性气凝胶。

[0010] 本发明的另一个目的是提供一种制造装置,该装置可轻易制造符合上述目的的疏水性气凝胶。

[0011] 解决课题的技术方案

[0012] 可以实现上述目的及其它容易显露出来的目的的本发明,利用常温常压方法把湿凝胶(wet-gel)改性成疏水性的公知工序,其特征在于:把网状结构的筐直接内插到反应器内部后在筐内部投入湿凝胶,在反应器下部安装超声波生成器并进行超声波扫描,从下部投入氮促进反应,从而在短时间内制成改性为疏水性的疏水性气凝胶;本发明气凝胶制造装置,把湿凝胶(wet-gel)改性成疏水性的公知反应器,其特征在于:在反应器内部形成突出槛以便让筐插入内部,在反应器下部安装超声波生成器并安装氮注入手段,使用该气凝胶制造装置可以在短时间内制成气凝胶,从而具备经济性。

[0013] 有益效果

[0014] 本发明疏水性气凝胶制造方法及制造装置,在利用常温常压方法把湿凝胶(wet-gel)改性成疏水性的公知工序中促进溶剂置换反应而得以降低生产成本,还能轻易地批量生产疏水性气凝胶。

具体实施方式

[0015] 本发明疏水性气凝胶的制造方法,利用常温常压方法把湿凝胶(wet-gel)改性成疏水性的公知工序,其特征在于:把网状结构的筐直接内插到反应器内部后在筐内部投入湿凝胶,在反应器下部安装超声波生成器并进行超声波扫描,从下部投入氮促进反应。

[0016] 而且,本发明疏水性气凝胶制造装置,把湿凝胶(wet-gel)改性成疏水性的公知反应器 100,其特征在于:在反应器 100 内部形成突出槛 101 而把筐 110 插入内部,在反应器 100 下部安装超声波生成器 120 并且安装氮注入手段 130。

[0017] 如图 2 所示,反应器 100 由本体 102 与盖 103 构成,本体 102 与盖 103 的安装方式为可以通过公知的紧固手段(未图示)坚固地紧固。反应器 100 的本体 102 外部安装加热装置 104,连接到电机(107)的旋转轴 106 则从本体 102 下部插入内部并连接搅拌器 105,本体 102 下部形成有隔墙 108,凭借隔墙 108 形成的隔室内部则内置有超声波生成器 120。

[0018] 而且,具备有从反应器 100 内部排放水的至少 1 个以上的排水口 121,突出形成于反应器 100 外部的透明排水管 122 允许肉眼检查,排水管 122 的中段则安装有调节阀 123。

[0019] 不仅如此,为了向反应器 100 内部供应氮而具备有氮注入手段 130,其包括至少一个以上的送风口 131、安装在送风口末端的止回阀 132、连接送风口 131 与送风机 133 的送风管 134 及送风机 133,氮罐(未图示)则另外连接到氮注入手段 130。

[0020] 另外,反应器 100 的盖 103 上具备有可以观察反应状态的观察窗 135,还具备有蒸发溶剂的蒸馏管 136。上述蒸馏管 136 连接到凝缩机 140,凝缩机 140 连接到冷冻机(未图示),凝缩机 140 连接到储存槽 141,储存槽 141 则凭借具备有开闭阀 142 的供应管 143 连接到反应器 100。

[0021] 如图 3 所示,具有上述结构的本发明疏水性气凝胶制造装置可以在一个储存槽

141 连接 2 个以上的反应器 100 后使用,也可以在一个凝缩机 140 与一个储存槽 141 上连接 2 个以上的反应器 100 后使用。

[0022] 利用本发明疏水性气凝胶制造装置实现气凝胶的疏水化,首先需要选择与水形成层而不混合的溶剂作为非极性溶剂,优选地,使用正丁醇 (n-Butanol)、正戊醇 (n-pentanol)、正己烷 (n-hexane) 等。在此,以相对于原材料重量的 5 ~ 10 % 添加硅烷化合物,该硅烷化合物与原材料 (wet-gel) 的氢氧基进行反应后给予永久疏水性 (hydrophobic),此时使用的硅烷化合物的化学式为 R_n-SiX_n (在此, n 是 1 ~ 3 的整数, R 是 C_1-C_{10} , 优选地,是 C_1-C_5 的烷基或芳香族、杂 (hetero) 族烷基或氢, X 是选自 F、Cl、Br 或 I 的卤族元素,优选地,是 Cl 或 C_1-C_{10} , 优选地,是 C_1-C_5 的烷氧基 (alkoxy group)、烷基 (alkyl group) 或芳香族烷基 (alkyl group)、杂芳族烷基 (hetero Aromatic alkyl) 或氢。作为具体例,可以使用选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、六甲基二硅烷、三甲基氯硅烷、三乙氧基硅烷所组成的群的至少一种,但不能因此必须限定于此。

[0023] 为了清除杂质及甲硅烷化剂的顺利水解,在选定的溶剂与甲硅烷化剂的混合溶剂浸泡水洗干净的原材料后予以回流把原材料的内外部的水分完全清除,回流温度以所使用的溶剂的沸点附近时较有效,气化的溶剂在冷却管重新凝缩并回流直到水分被完全清除为止。

[0024] 亦即,在反应器 100 内部投入选定溶剂与甲硅烷化剂及原材料后,利用加热装置 104 加温到选定溶剂的沸点附近并利用搅拌器 106 搅拌后予以回流时,凭借甲硅烷化剂的水解与原材料的反应进行原材料的疏水化,溶剂气化,水则朝下移动。

[0025] 气化的溶剂在凝缩机 140 重新转换到液相后被移送到储存槽 141,然后通过具备有开闭阀 142 的供应管 143 被重新投入反应器 100,水则通过位于反应器 100 下部的至少一个以上的排水口 121 及排水管 122 排放到外部。

[0026] 此时,本发明把原材料放进筐 110 投入反应器 100,在投入反应器 100 并且完成反应后迅速地移送到干燥室,但,为了防止由于筐 110 的内置而妨碍搅拌器 106 运转的情形发生,在反应器 100 内部形成突出槛 101 以内置筐 110。

[0027] 而且,为了在短时间内完成疏水化 (为了清除水分),在反应器 100 内部利用超声波生成器 120 生成超声波。为了在反应器 100 内部内置超声波生成器 120,在本体 102 下部形成隔墙 108 后把超声波生成器 120 内置于凭借隔墙 108 形成的隔室内部。此时,优选地,隔墙 108 使用针对溶剂具有较强耐久性的材质,并且 为了容易传达超声波而以低于 3mm 的厚度形成。隔墙 108 的材质与厚度可以根据超声波的传达及反应器内部的压力等条件而适当地更改。

[0028] 不仅如此,利用氮注入手段 130 为反应器 100 内部生成气泡 3 ~ 5l/min 时,可以显著地加快水分清除速度。为了在反应器 100 内部供应基于氮的气泡而具备有氮注入手段 130,其包括至少一个以上的送风口 131、安装在送风口末端的止回阀 132、连接送风口 131 与送风机 133 的送风管 134 及送风机 133,氮罐 (未图示) 另外连接到氮注入手段 130。

[0029] 如前所述,在反应器 100 内部进行超声波扫描并利用氮生成气泡,可以大幅提高水分清除速度而得以在非常短的时间内完成疏水化,因此可以低廉地制造气凝胶。

[0030] 超声波的扫描可以使水分子团 (cluster) 细分成 5 ~ 6 个分子而提高反应性, 气泡则可以促进疏水化反应。

[0031] 疏水化完毕时, 把原材料移送到一般干燥装置予以干燥后制成疏水性气凝胶。干燥则在 100 ~ 150°C 进行热风干燥, 干燥温度低于 100°C 时由于干燥速度太慢而不佳, 超过 150°C 时由于经过疏水处理的硅烷群 (silane group) 会热分解而损失, 因此也不佳。

[0032] 所制成的原材料的表面被置换成永久疏水性 (hydrophobic), 被赋予的疏水性让防湿性接近于 0, 并且大幅提高孔隙率与热导率。

[0033] 在本发明疏水性气凝胶制造装置中, 为了实现反应器的加热与冷却, 加热装置 104 还具备冷却功能为较佳。亦即, 在原材料的投入与回收时, 需要把反应器 100 内部的温度冷却到常温, 加热装置 104 具备冷却功能时就能实现反应器 100 的快速冷却, 从而缩短气凝胶的制造时间。

[0034] 而且, 筐 110 被制成网状结构而容易接触溶剂及甲硅烷基化剂, 还能轻易地排放水, 在送风口 131 末端安装止回阀 132 而得以防止水流入氮注入手段 130。

[0035] 不仅如此, 还可以可以安装控制器 (未图示) 以调整加热装置 104 的温度、氮气的注入压力及注入量、来自储存槽 141 的溶剂重新投入量等, 也可以为了自动运行而内置或安装各种传感器。

[0036] 下列实施例将进一步说明本发明, 但不能因此局限本发明的范围。

[0037] 实施例 1

[0038] 利用干净的水各自对珠光体 (pearlite) 100g、二氧化硅微粉 100g 进行多次水洗清除杂质, 然后放进筐 110 后投入反应器 110 内部, 放进 1l 的正丁醇 (n-butanol), 甲硅烷基化剂则添加 5g 的 MTMS (Methyltrimethoxysilane)。

[0039] 把反应器 110 的温度调整到 110°C, 生成 4 ~ 14 μm 左右的超声波与 3 ~ 5l/min 的气泡。各自清除凝缩机上凝缩掉落的水分与正丁醇 (n-butanol) 的水分, 正丁醇 (n-butanol) 则重新送到反应器, 以这种方式回流直到水分被完全清除为止。经过 6 小时后, 水分被完全清除, 完全清除了水分后, 在溶剂里拿出珠光体与二氧化硅微粉后在 110°C 予以干燥。针对经过上述处理的珠光体与二氧化硅微粉进行物性测量及评估, 表 1 是其结果。为了确认疏水化与否而把未经处理的珠光体与二氧化硅微粉、经过处理的珠光体与二氧化硅微粉投入水里, 经过 12 小时后拍摄照片并显示在图 4 (左: 未经处理的珠光体, 右: 经过处理的珠光体) 及图 5 (左: 未经处理的二氧化硅微粉, 右: 经过处理的二氧化硅微粉)。

[0040] 表 1

[0041]

	珠光体		二氧化硅微粉	
	反应前	反应后	反应前	反应后
热导率(mW/mK)	90~95	45~50	90~100	30~40
孔隙率(%)	5~10	60~70	5~10	60~70
疏水化	Little	Full	None	full

[0042] 从上述表 1、图 4 与图 5 可知,经过实施例 1 的方法处理的珠光体与二氧化硅微粉的疏水性优异。

[0043] 实施例 2

[0044] 利用干净的水对水凝胶(二氧化硅湿凝胶)11 进行多次水洗清除杂质,然后放进筐 110 里后投入反应器 110 内部,放进 11 的正丁醇(n-butanol),甲硅烷基化剂则添加 5g 的 MTMS(Methyltrimethoxysilane)。

[0045] 把反应器 110 的温度调整到 110℃,生成 4~14 μm 左右的超声波与 3~51/min 的气泡。各自清除凝缩机上凝缩掉落的水分与正丁醇(n-butanol)的水分,正丁醇(n-butanol)则重新送到反应器,以这种方式回流直到水分被完全清除为止。经过 6 小时后,水分被完全清除,完全清除了水分后,在溶剂里拿出水凝胶(hydrogel)后在 110℃予以干燥。针对经过上述处理的水凝胶进行物性测量及评估,表 2 是其结果。为了确认疏水化与否而把未经过处理的水凝胶与经过处理的水凝胶投入水中,经过 12 小时后拍摄照片并显示在图 6(左:未经过处理的水凝胶,右:经过处理的水凝胶)。

[0046] 表 2

[0047]

	水凝胶(二氧化硅湿凝胶)	
	反应前	反应后
热导率(mW/mK)	90~100	10~15
孔隙率(%)	5~10	60~70
疏水化	little	Full

附图说明

[0048] 图 1 是疏水性气凝胶的概略制造工序图,

[0049] 图 2 是本发明疏水性气凝胶制造装置的概略图,

[0050] 图 3 是 2 个反应器与一个储存槽连接的本发明另一例的疏水性气凝胶制造装置的概略图,

- [0051] 图 4 是证明珠光体疏水化的照片，
- [0052] 图 5 是证明二氧化硅微粉疏水化的照片，
- [0053] 图 6 是证明水凝胶疏水化的照片。
- [0054] < 图形主要符号的说明 >
- [0055] 100 : 反应器 101 : 突出槛
- [0056] 110 : 筐 (Basket) 130 : 超声波生成器
- [0057] 130 : 氮注入手段 140 : 凝缩机

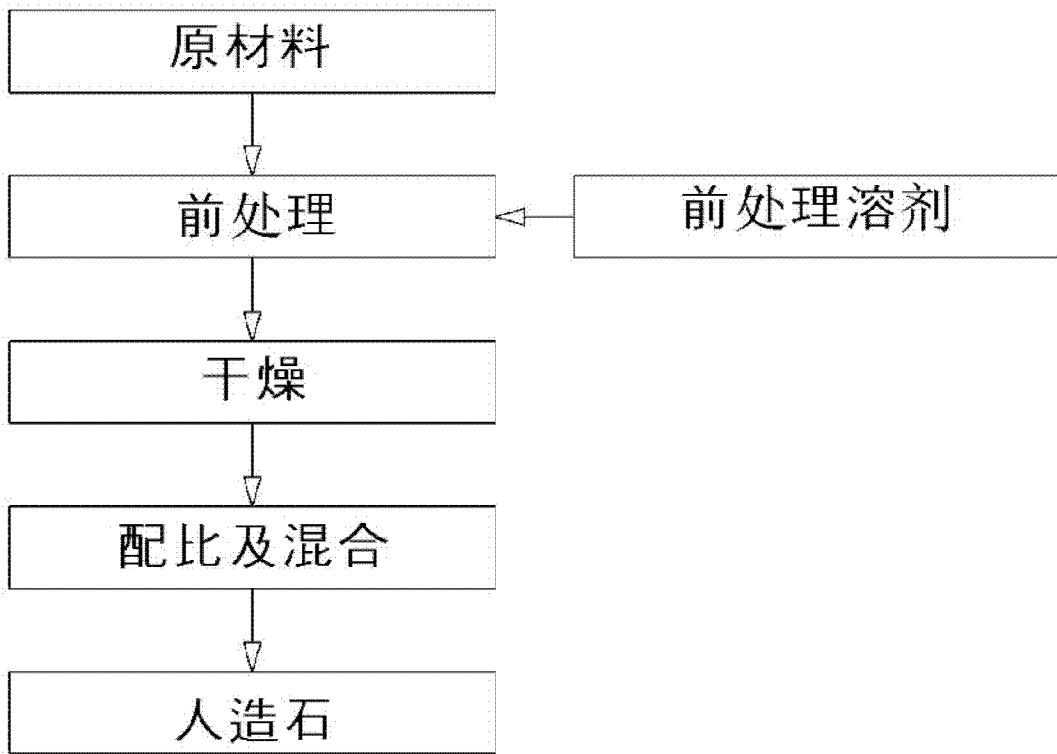


图 1

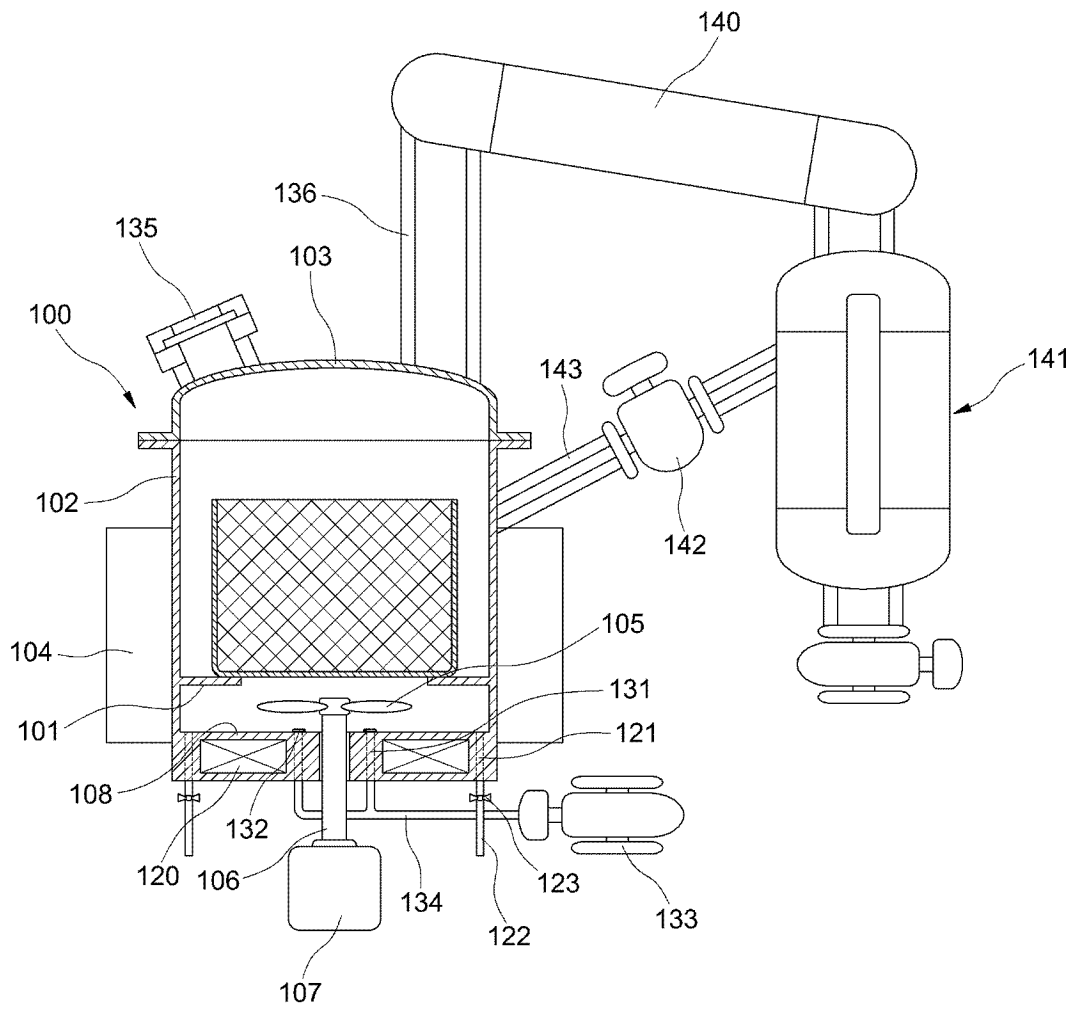


图 2

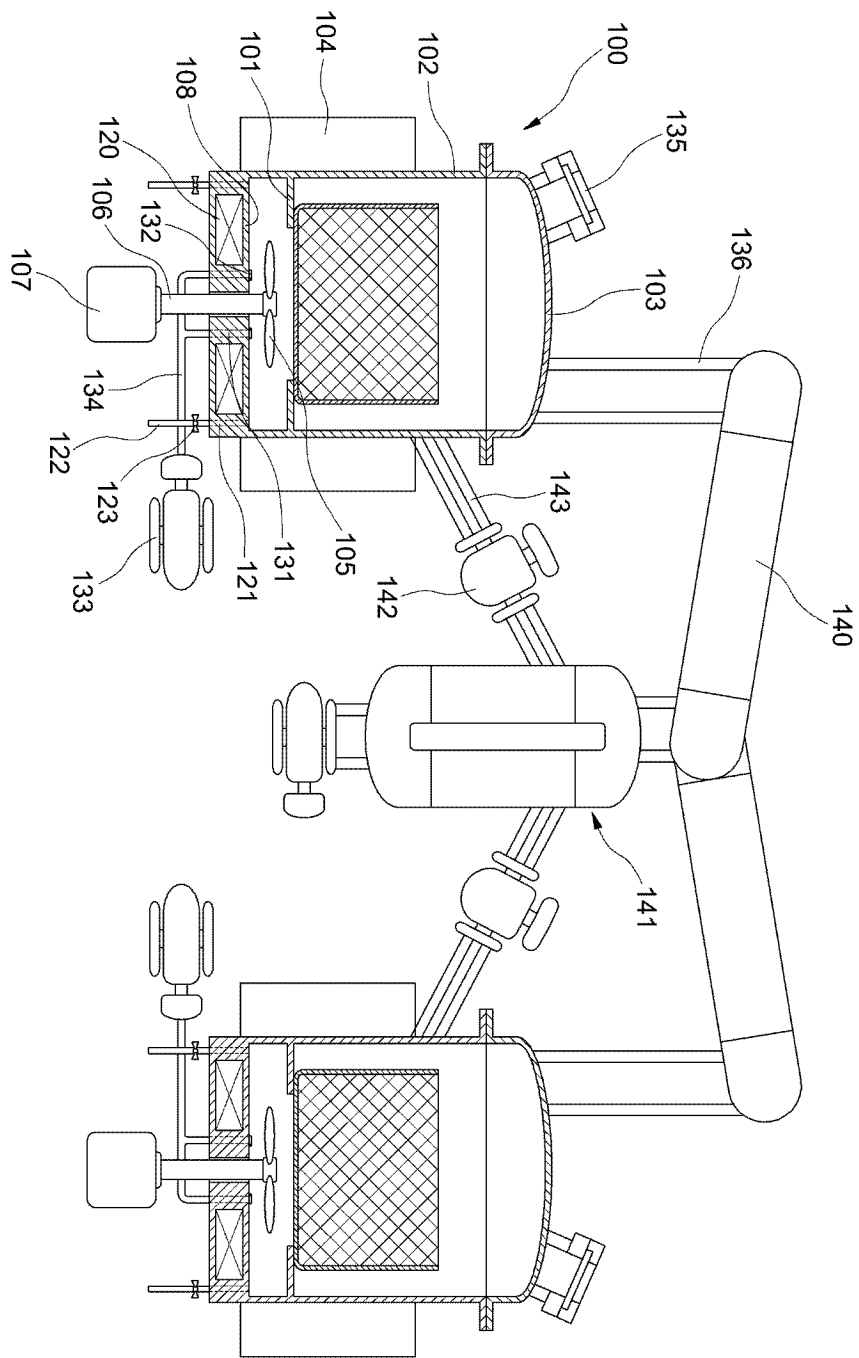


图 3

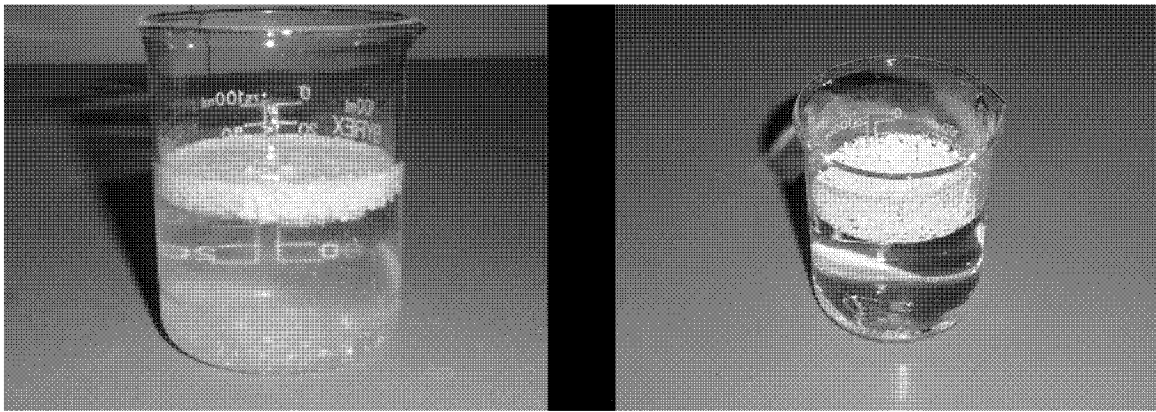


图 4

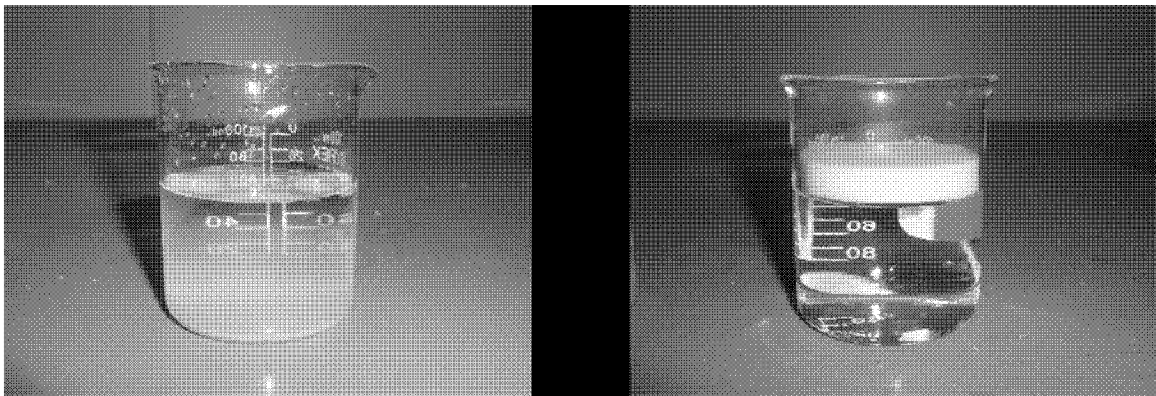


图 5

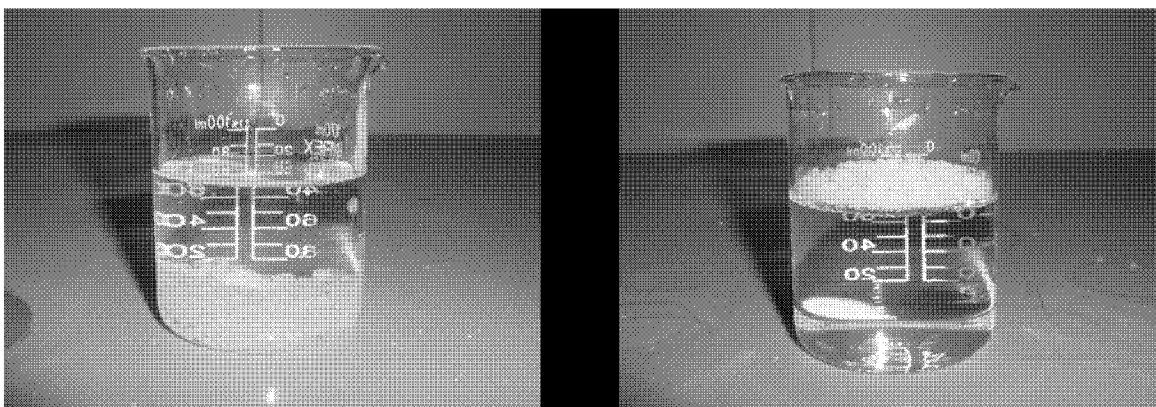


图 6