



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102774843 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201110122266. X

(22) 申请日 2011. 05. 12

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 宋怀河 陈晗青 陈晓红

(51) Int. Cl.

C01B 33/14 (2006. 01)

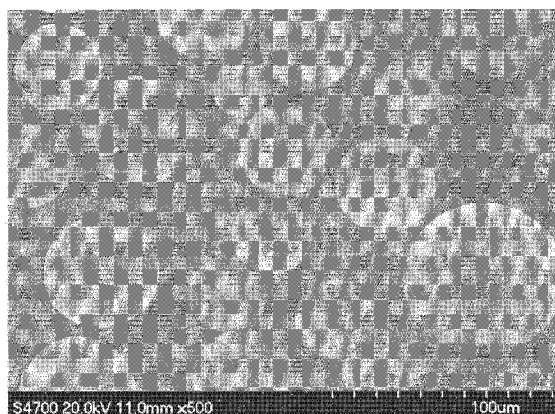
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种疏水有机气凝胶微球的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种疏水性有机气凝胶微球的制备方法。采用三甲基氯硅烷和环己烷的混合溶液作为改性剂,对以间苯二酚和甲醛为前驱体合成的有机气凝胶微球进行疏水改性。经过疏水改性的有机气凝胶常压干燥过程中的收缩率大大降低,使有机气凝胶的结构和性能得以保持。



1. 一种疏水有机气凝胶微球的制备方法,其特征在于按下述步骤制得:

步骤一:按照摩尔比1:2:20:0.01的量称取间苯二酚、甲醛、去离子水和碳酸钠,室温下搅拌均匀,得间苯二酚-甲醛溶胶;

步骤二:按照体积比1:9~1:49称取表面活性剂Span-80和环己烷,在400r/min~2000r/min转速下搅拌形成均匀的混合溶液,然后按照该混合溶液与间苯二酚-甲醛溶胶的体积比为3:1加入间苯二酚-甲醛溶胶,继续搅拌并在水浴中25℃~50℃反应72~120h,然后将产物分别用丙酮和环己烷将Span-80清洗干净,即得有机湿凝胶微球;

步骤三:将步骤二中得到有机湿凝胶微球浸泡在体积比1:9~1:49的三甲基氯硅烷和环己烷溶液中,室温下反应1~72h,取出样品后,用环己烷浸泡24h,反复进行三次;

步骤四:将步骤三中得到的样品在室温下自然晾干,即得疏水性有机气凝胶微球。

一种疏水有机气凝胶微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机气凝胶材料领域,具体涉及一种疏水性有机气凝胶微球的制备方法。

背景技术:

[0002] 气凝胶是一种新型多孔材料,具有高孔隙率、高比表面积、孔径分布可控以及超低的热导率和低密度等优点。气凝胶材料虽然性能优异,但是传统的超临界干燥法周期漫长,设备昂贵,影响了其工业化生产 [李冀辉,胡劲松. 有机气凝胶研究进展 (I)-有机气凝胶发现、制备与分析 [J] 河北师范大学学报 (自然科学版), Vol 2, No. 3]。通过常压方法干燥得到的有机气凝胶往往收缩塌陷严重,形貌难以保持且性能受到严重影响。造成这些收缩塌陷的原因是干燥过程中气凝胶内部产生的收缩内应力,通过对气凝胶骨架进行表面疏水改性可以消除这种收缩内应力,从而保持气凝胶的结构和性能。使用低成本的常压干燥法制备出气凝胶材料是气凝胶材料工业化生产的关键工艺。

[0003] 目前对气凝胶材料进行疏水改性的研究主要放在 SiO_2 气凝胶材料上。王非等以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源,三甲基氯硅烷 (TMCS) 为改性剂,常压干燥制备了莫来石纤维增强 SiO_2 气凝胶隔热材料。结果表明,所得样品微观上具有典型的气凝胶结构特征,宏观上保持了其功能材料的完整性 [王非,胡子君,陈晓红,宋怀河. 莫来石纤维增强疏水 SiO_2 气凝胶的制备 [J]. 宇航材料工艺,2009(1)]。郑文芝等以正硅酸乙酯为原料,经溶胶-凝胶过程制备二氧化硅醇凝胶,再利用二甲基二氯硅烷对凝胶进行化学表面修饰,最后得到疏水性二氧化硅气凝胶。结果表明,该样品表面存在疏水基团 $-\text{CH}_3$,具有较高的热稳定性 [郑文芝,陈砺,王红林,陈姚. 疏水性二氧化硅气凝胶的合成及表征 [J]. 硅酸盐通报,2008. 12, Vol. 27, No. 6]。

[0004] 上述工作集中于对 SiO_2 气凝胶进行疏水改性工作,作为气凝胶领域的又一重要分支-有机气凝胶却没有这方面工作的报道。与 SiO_2 气凝胶类似的,有机气凝胶也存在着常压干燥碎裂,使用过程中吸潮导致碎裂的问题。因此对有机气凝胶进行疏水改性工作具有相当重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术的上述问题,提供了一种基于间苯二酚和甲醛为前驱体的疏水性有机气凝胶微球的制备方法,按下述步骤制得:

[0006] 步骤一:按照摩尔比 1 : 2 : 20 : 0.01 的量称取间苯二酚、甲醛、去离子水和碳酸钠,室温下搅拌均匀,得间苯二酚-甲醛溶胶;

[0007] 步骤二:按照体积比 1 : 9 ~ 1 : 49 称取表面活性剂 Span-80 和环己烷,在 400r/min ~ 2000r/min 转速下搅拌形成均匀的混合溶液,然后按照该混合溶液与间苯二酚-甲醛溶胶的体积比为 3 : 1 加入间苯二酚-甲醛溶胶,继续搅拌并在水浴中 25℃ ~ 50℃ 反应 72h,然后将产物分别用丙酮和环己烷将 Span-80 清洗干净,即得有机湿凝胶微球;

[0008] 步骤三:将步骤二中得到有机湿凝胶微球浸泡在体积比 1 : 9 ~ 1 : 49 的三甲基氯硅烷和环己烷溶液中,室温下反应 1 ~ 72h,取出样品后,用环己烷浸泡 24h,反复进行三次;

[0009] 步骤四:将步骤三中得到的样品在室温下自然晾干,即得疏水性有机气凝胶微球。

[0010] 本发明的优势在于操作简单,与使用超临界干燥所得到传统气凝胶材料相比具有收缩率小,形貌保持完好,成本低等优点。经过疏水改性后的有机气凝胶微球具有疏水性,在常压干燥过程中可以避免收缩内应力的产生,从而避免了碎裂和形变的发生,仍然保持了良好的球形形貌。

附图说明

[0011] 附图 1 为经过疏水改性后常压干燥制备的疏水有机气凝胶微球。

具体实施方式

[0012] 下面结合附图和实施例对本发明进行详细说明:

[0013] 实施例 1

[0014] 按照摩尔比 1 : 2 : 20 : 0.01 称取 8.808g 间苯二酚、11.2ml 甲醛、30ml 去离子水和 0.0848g 碳酸钠,室温下搅拌 15min 混合均匀,得亮黄色或者金黄色的间苯二酚 - 甲醛溶胶;

[0015] 按照体积比 1 : 49 称取 2ml 表面活性剂 Span-80 和 98ml 环己烷,在 400r/min 转速下搅拌形成均匀的混合溶液,然后按照该混合溶液与间苯二酚 - 甲醛溶胶的体积比为 3 : 1 加入 33ml 间苯二酚 - 甲醛溶胶,继续搅拌并在水浴中 25℃ 反应 72h,然后将产物分别用丙酮和环己烷将 Span-80 清洗干净,即得有机湿凝胶微球;

[0016] 将得到的有机湿凝胶微球浸泡在体积比 1 : 49 的三甲基氯硅烷和环己烷的 100ml 混合溶液中,室温下反应 72h,取出样品后,用环己烷浸泡 24h,反复进行三次,将得到的样品在室温下自然晾干,即得疏水性有机气凝胶微球。

[0017] 如附图 1 扫描电镜 (SEM) 图所示,产物由大量粒径分布在 50 μ m 左右的微球组成,表面光滑,在常压干燥条件下没有出现收缩、碎裂、凹陷等情况。

[0018] 实施例 2

[0019] 按照摩尔比 1 : 2 : 20 : 0.01 称取 8.808g 间苯二酚、11.2ml 甲醛、30ml 去离子水和 0.0848g 碳酸钠,室温下搅拌 15min 混合均匀,得亮黄色或者金黄色的间苯二酚 - 甲醛溶胶;

[0020] 按照体积比 1 : 9 称取 10ml 表面活性剂 Span-80 和 90ml 环己烷,在 2000r/min 转速下搅拌形成均匀的混合溶液,然后按照该混合溶液与间苯二酚 - 甲醛溶胶的体积比为 3 : 1 加入 33ml 间苯二酚 - 甲醛溶胶,继续搅拌并在水浴中 50℃ 反应 72h,然后将产物分别用丙酮和环己烷将 Span-80 清洗干净,即得有机湿凝胶微球;

[0021] 将得到的有机湿凝胶微球浸泡在体积比 1 : 9 的三甲基氯硅烷和环己烷的 100ml 混合溶液中,室温下反应 72h,取出样品后,用环己烷浸泡 24h,反复进行三次,将得到的样品在室温下自然晾干,即得疏水性有机气凝胶微球。

[0022] 实施例 3

[0023] 按照摩尔比 1 : 2 : 20 : 0.01 称取 8.808g 间苯二酚、11.2ml 甲醛、30ml 去离子水和 0.0848g 碳酸钠, 室温下搅拌 15min 混合均匀, 得亮黄色或者金黄色的间苯二酚 - 甲醛溶胶;

[0024] 按照体积比 1 : 16 称取 6mL 表面活性剂 Span-80 和 94mL 环己烷, 在 1000r/min 转速下搅拌形成均匀的混合溶液, 然后按照该混合溶液与间苯二酚 - 甲醛溶胶的体积比为 3 : 1 加入 33mL 间苯二酚 - 甲醛溶胶, 继续搅拌并在水浴中 35℃ 反应 72h, 然后将产物分别用丙酮和环己烷将 Span-80 清洗干净, 即得有机湿凝胶微球;

[0025] 将得到的有机湿凝胶微球浸泡在体积比 1 : 16 的三甲基氯硅烷和环己烷的 100mL 混合溶液中, 室温下反应 72h, 取出样品后, 用环己烷浸泡 24h, 反复进行三次, 将得到的样品在室温下自然晾干, 即得疏水性有机气凝胶微球。

[0026] 以上已对本发明的较佳实施例进行了具体说明, 但本发明并不限于所述实施例, 熟悉本领域的技术人员在不违背本发明精神的前提下还可作出种种的等同的变型或替换, 这些等同的变型或替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

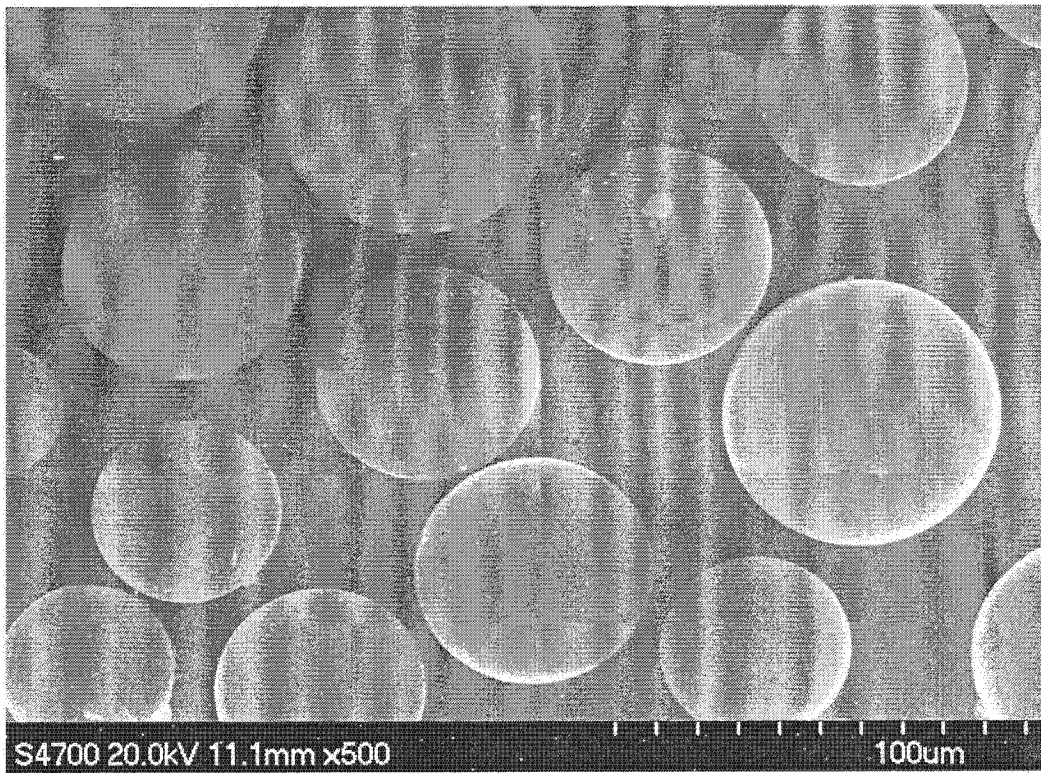


图 1