



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104003406 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201410235770. 4

C04B 41/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 05. 30

(71) 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122 号

(72) 发明人 陈伟 劳里林 水中和

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 邬丽明

(51) Int. Cl.

C01B 33/14 (2006. 01)

C01B 33/159 (2006. 01)

C01B 33/158 (2006. 01)

C09C 1/28 (2006. 01)

C09C 3/12 (2006. 01)

C09C 3/08 (2006. 01)

C09D 1/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种超疏水性 SiO₂ 气凝胶粉体的制备方法及
应用

(57) 摘要

本发明涉及一种超疏水性 SiO₂ 气凝胶粉体的制备方法及应用。该方法采用硅源溶液、油相、表面活性剂、助表面活性剂配制成微乳液，然后中和微乳液至 pH 为 6 ~ 10 形成湿凝胶微粒，湿凝胶依次进行陈化、洗涤、溶剂交换，最后用硅烷改性剂改性后常温常压下干燥凝胶获得气凝胶粉体。本方法采用微乳液制备气凝胶粉体，该法制备的气凝胶粉体颗粒粒径分布均匀，具有粒径分布可调控、制备周期短、在常温常压下即可干燥的特点。

1. 一种超疏水性 SiO_2 气凝胶粉体的制备方法, 其特征在于: 采用硅源溶液、油相、表面活性剂和助表面活性剂制备的微乳液来制备湿凝胶, 经陈化、洗涤、溶剂替换、表面改性处理, 常压常温下干燥后得到所述超疏水性 SiO_2 气凝胶粉体。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 制备微乳液的步骤为: 将硅源溶液、表面活性剂、助表面活性剂与油相混合液体在 $200 \sim 500\text{r}/\text{min}$ 转速下搅拌而转变为稳定不分层的澄清透明微乳液, 所述表面活性剂的质量为硅源溶液与油相总质量的 5%~25%; 所述助表面活性剂的质量为硅源溶液与油相总质量的 15%~50%。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述硅源为水玻璃溶液或硅酸溶胶。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述油相为庚烷、辛烷或煤油。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵或十二烷基硫酸钠; 所述助表面活性剂为正丁醇或 2, 4-己二醇。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 改性处理后的湿凝胶粉体在 $15^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 及常压条件下干燥 $0.5 \sim 4\text{h}$ 形成气凝胶粉体。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 制备湿凝胶的步骤是将前述得到的微乳液中和到 pH 为 $6 \sim 10$ 即得到 SiO_2 湿凝胶。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述表面改性处理步骤是将溶剂替换后的湿凝胶用有机溶剂和表面改性剂混合浸泡, 改性 $1\text{h} \sim 48\text{h}$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于, 所述表面改性剂为三甲基氯硅烷或六甲基二硅氮烷。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法制备得到的超疏水性 SiO_2 气凝胶粉体在超疏水涂层中的应用。

一种超疏水性 SiO_2 气凝胶粉体的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于无机非金属材料的制备技术领域，特别涉及一种超疏水性 SiO_2 气凝胶粉体的制备方法及应用。

背景技术

[0002] SiO_2 气凝胶是一种独特的由纳米级微粒高度交联聚集的具有多孔性的固体材料，具有连续的三维网络结构，它由 90% 以上的空气和不到 10% 的固体组成。 SiO_2 气凝胶的结构特性，使得它具有力学、热学、声学、光学、电学等方面的特殊性质，比如它具有超低的表观密度 (0.03g/cm³ 左右)、超低的导热系数 (0.03W/m·K 以下)、高比表面积 (600 ~ 1200m²/g)、低折射率、低声阻、强吸附性能等。 SiO_2 气凝胶作为一种新材料，因其特殊性质，其必然会在隔热绝热、医药、环保、化学化工催化、建筑节能、航空航天等领域有着广阔的应用前景。

[0003] 目前， SiO_2 气凝胶粉末的制备一般是采用制备气凝胶块体再磨成粉末或采用喷雾法或乳液法。常压干燥制备气凝胶块体制作周期长，容易出现改性不完全的情况，使得制备出来的气凝胶粉体品质不佳；喷雾法制备出来的气凝胶粉体则容易在喷雾的过程中液滴产生粘连团聚，从而出现粒径超过 1mm 的粉体；乳液法制备出来的气凝胶则由于乳液液滴大小不均一，制备出来的气凝胶粉体粒径分布范围宽。

[0004] 微乳液是热力学稳定、透明的水滴在油中 (W/O) 或油滴在水中 (O/W) 形成的单分散体系，其微结构的粒径为 5 ~ 70nm，是表面活性剂分子在油 / 水界面形成的有序组合体。微乳液和乳液的不同之处在于微乳液是由水相油相在表面活性剂和助表面活性剂的作用下形成的液滴在 5 ~ 10nm 的性质均一的液体，而乳液则是液体粒径在 μm 以上，所以乳液能在重力或者离心的作用下分层，而微乳液则能在长时间静置或离心下水相油相不分层。

[0005] 在微乳液体系中，两种互不相溶的连续介质被表面活性剂双亲分子分割成微小空间，形成微型反应器，特别是 W/O 型微乳液，可以形成微反应器（微水池）从而用来制备纳米材料，其大小可控制在纳米级范围到微米级，反应物在体系中反应生成固相粒子。微乳液能对纳米材料的粒径和稳定性进行调控，限制纳米粒子的成核、生长、聚结、团聚等过程，从而形成的颗粒粒径可调控。因此，急需寻找一种能够使气凝胶粉体颗粒粒径分布均匀且在常温常压下即可干燥的制备方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种超疏水性 SiO_2 气凝胶粉体的制备方法及应用，该方法采用微乳液法制备，能够使气凝胶粉体颗粒粒径分布均匀且在常温常压下即可干燥。

[0007] 为实现上述目的，本发明的技术方案是：

[0008] 一种超疏水性 SiO_2 气凝胶粉体的制备方法，其特征在于：采用硅源溶液、油相、表面活性剂和助表面活性剂制备的微乳液来制备湿凝胶，经陈化、洗涤、溶剂替换、表面改性处理，常压常温下干燥后得到所述超疏水性 SiO_2 气凝胶粉体。

[0009] 上述方案中,制备微乳液的步骤为:将硅源溶液、表面活性剂、助表面活性剂与油相混合液体在200~500r/min转速下搅拌而转变为稳定不分层的澄清透明微乳液,所述表面活性剂的质量为硅源溶液与油相总质量的5%~25%;所述助表面活性剂的质量为硅源溶液与油相总质量的15%~50%。硅源溶液与油相的体积比优选为1:20~1:1。

[0010] 上述方案中,所述硅源为水玻璃溶液或硅酸溶胶。所述硅酸溶胶的质量分数优选为10%~50%。所述水玻璃溶液为模数为1.0~4.0的钠水玻璃或钾水玻璃溶液与水的混合溶液。

[0011] 上述方案中,所述油相为庚烷、辛烷或煤油。

[0012] 上述方案中,所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)或十二烷基硫酸钠(SDS)。

[0013] 上述方案中,所述助表面活性剂为正丁醇或2,4-己二醇。

[0014] 上述方案中,改性处理后的湿凝胶粉体在15℃~35℃及常压条件下干燥0.5~4h形成气凝胶粉体。温度优选为室温25℃下。

[0015] 上述方案中,制备湿凝胶的步骤是将前述得到的微乳液中和到pH为6~10即得到SiO₂湿凝胶。中和微乳液所用的酸溶液为硫酸、盐酸、或硝酸的水溶液;酸溶液浓度为0.5~2.5mol/L;碱溶液为氨水、氢氧化钠、或氢氧化钾的水溶液,其浓度为0.5~5mol/L。当硅源为水玻璃溶液时,采用酸溶液中和微乳液;当硅源为硅酸溶胶时,采用碱溶液中和微乳液,硅酸溶胶可使用市售硅酸溶胶或用离子交换树脂除去水玻璃中的阳离子制得。

[0016] 上述方案中,所述表面改性处理步骤是将溶剂替换后的湿凝胶用有机溶剂和表面改性剂混合浸泡,改性1h~48h。所述有机溶剂为正己烷、环己烷、庚烷或辛烷。

[0017] 上述方案中,所述表面改性剂为三甲基氯硅烷(TMCS)或六甲基二硅氮烷(HMDS)。

[0018] 上述方案中,所述陈化步骤为在15~80℃下陈化1~48h。

[0019] 上述方案中,所述洗涤步骤是用无水乙醇和去离子水交替冲洗陈化后的湿凝胶2~15次,除去其中的油相以及多余的Na⁺等杂质离子。

[0020] 上述方案中,所述溶剂替换步骤是用低表面张力的有机溶剂在15~80℃将洗涤后的湿凝胶中的水分替换出来,用2~4种有机溶剂分步替换,替换次数为2~5次,每次替换时间为2~12h。每次替换时用频率为20Hz~30Hz的超声波进行超声分散10min~1h或用500r/min转数搅拌分散。

[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] 1)采用微乳液法制备气凝胶粉体,可以有效的控制粉体的粒径分布,还能在常温常压下干燥制得气凝胶粉体,减小了生产能耗。微乳液法与传统的制备方法相比,具有明显的优势和先进性。同时具有粒径分布可调控、制备周期短、在常温常压下即可干燥的特点。

[0023] 2)该法制备的气凝胶粉体颗粒粒径分布均匀,其颗粒粒径小,粒径分布窄,可以在基底材料表面上较好地附着从而产生一层超疏水性气凝胶粉体涂层,可以达到超疏水、自清洁的效果。

附图说明

[0024] 图1为实施例1所制备SiO₂气凝胶粉体的SEM图。

- [0025] 图 2 为实施例 1 所制备 SiO_2 气凝胶粉体的 XRD 图。
- [0026] 图 3 为实施例 1 所制备 SiO_2 气凝胶粉体的 FT-IR 图。
- [0027] 图 4 为实施例 1 所制备 SiO_2 气凝胶粉体的接触角测试结果图。
- [0028] 图 5 为实施例 2 所制备 SiO_2 气凝胶粉体的 SEM 图。
- [0029] 图 6 为实施例 2 所制备 SiO_2 气凝胶粉体的接触角测试结果图。
- [0030] 图 7 为实施例 3 所制备 SiO_2 气凝胶粉体的粒径分布图。
- [0031] 图 8 为实施例 4 所制备超疏水性气凝胶粉体涂层的效果图。

具体实施方式

[0032] 为更好的理解本发明,下面结合实施例和附图进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0033] 实施例 1

[0034] 以 20% 质量分数的硅酸溶胶为原料,在容器中加入 10ml 煤油和 2ml 硅酸溶胶,并加入 0.8g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和 2.8g 助表面活性剂正丁醇。使用 250rpm 磁力搅拌机搅拌,待容器中液体从乳白色的乳液变为澄清透明的微乳液。边搅拌边滴加 pH ~ 12 的氨水溶液,待微乳液黏稠,反应完成,容器中形成细微的湿凝胶颗粒。容器中加入去离子水,浸泡 6h 陈化和用无水乙醇洗涤、抽滤,以除去煤油和多余的 CTAB。抽滤之后的湿凝胶,分别用酒精和正己烷作溶剂各替换 2 小时并在 25Hz 频率的超声波下分散 1h。用正己烷与三甲基氯硅烷 (TMCS) 比例为 2:1 的溶液进行疏水改性,待反应完全后用正己烷洗涤未反应的 TMCS,室温干燥 1h 即可得到二氧化硅气凝胶粉体。图 1 是得到的气凝胶粉体的 SEM 图,从图中可以看出 SiO_2 气凝胶粉体颗粒比较均匀,从 $1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 之间。图 2 为所得到的气凝胶粉体的 XRD 图,说明这种气凝胶粉体是一种不定形物。图 3 为所得到的超疏水性气凝胶粉体的 FT-IR 图,图中波数为 2846cm^{-1} 、 1197cm^{-1} 、 871cm^{-1} 为 $-\text{Si}-\text{CH}_3$ 基团的振动吸收峰,说明所制备的气凝胶粉体为具有疏水性质。图 4 为超疏水性气凝胶粉体在载玻片表面涂层的接触角测试,接触角达到 161.5° ,说明此气凝胶粉体为超疏水性粉体。

[0035] 实施例 2

[0036] 按水 : 水玻璃体积比 (3 : 1) 稀释模数为 3.0 的钠水玻璃,并搅拌均匀过滤得到水玻璃溶液,在容器中加入 10ml 煤油和 4ml 水玻璃溶液,加入 4g 十二烷基硫酸钠 (SDS) 和 3.5g 助表面活性剂 2,4-己二醇。在 200rpm 转数搅拌下容器中液体从乳白色的乳液变为澄清透明的微乳液。边搅拌边滴加 2mol/L 的硫酸溶液,待微乳液黏稠,反应完成,容器中形成湿凝胶颗粒。容器中加入去离子水,浸泡 8 小时陈化和用无水乙醇和去离子水交替洗涤、抽滤 8 次,以除去煤油和多余的 SDS 和 Na^+ 。抽滤之后的湿凝胶,用酒精和辛烷作溶剂各替换 12 小时。用辛烷 : TMCS (1 : 2) 比例的溶液进行溶剂替换和疏水改性,待反应完全后抽滤得到凝胶粉体,室温干燥 3h 得到气凝胶粉体。图 5 是得到的气凝胶粉体的粒径分析图,从图中可以看出实施例 2 所制备的 SiO_2 气凝胶粉体颗粒为 $24 \mu\text{m}$,粒径分布为 $9 \mu\text{m} \sim 69 \mu\text{m}$ 。图 6 为超疏水性气凝胶粉体在载玻片表面涂层的接触角测试,接触角达到 154° ,说明此气凝胶粉体为超疏水性粉体。

[0037] 实施例 3

[0038] 按水 : 水玻璃体积比 (4 : 1) 稀释模数为 3.2 的钠水玻璃并搅拌均匀,将稀释水玻

璃通过 732 钠型强酸型苯乙烯离子交换树脂以去除 Na^+ , 得到硅酸溶胶。取 20ml 庚烷及 4ml 硅酸溶胶, 并加入 1.6g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和 3.0g 助表面活性剂正丁醇。使用磁力搅拌机搅拌, 待容器中液体从乳白色的乳液变为澄清透明的微乳液。边搅拌边滴加 2mol/L 的氢氧化钠溶液, 待微乳液黏稠, 反应完成, 容器中形成细微的湿凝胶颗粒。用去离子水浸泡陈化 8h 之后, 使用去离子水洗涤以除去 CTAB。抽滤之后的湿凝胶, 分用酒精和庚烷作溶剂各替换 4 小时并在 25KHz 频率的超声波下分散 30min。用庚烷与六甲基二硅氮烷 (HMDZ) 比例为 1:1 的混合溶液对湿凝胶颗粒进行疏水改性, 待反应完全后用庚烷洗涤未反应的六甲基二硅氮烷 (HMDZ), 室温干燥 0.5h 即可得到二氧化硅气凝胶粉体。图 7 是制备得到气凝胶粉体的粒径分析图, 实施例 3 所制备的 SiO_2 气凝胶粉体颗粒 36 μm , 粒径分布为 15 $\mu\text{m} \sim 91 \mu\text{m}$ 。

[0039] 实施例 4

[0040] 由于本发明制备出的气凝胶颗粒粒径小, 粒径分布范围窄, 容易吸附在基底材料上, 故本发明制备的超疏水性气凝胶粉体可应用在超疏水涂层领域。以实施例 3 制备的气凝胶粉体为例, 按气凝胶粉体 : 丙酮比例为 (0.3g : 5ml) 分散气凝胶粉体, 并将其涂刷于混凝土表面, 丙酮挥发之后气凝胶粉体吸附于混凝土表面形成超疏水涂层。图 8 为超疏水涂层的超疏水效果。

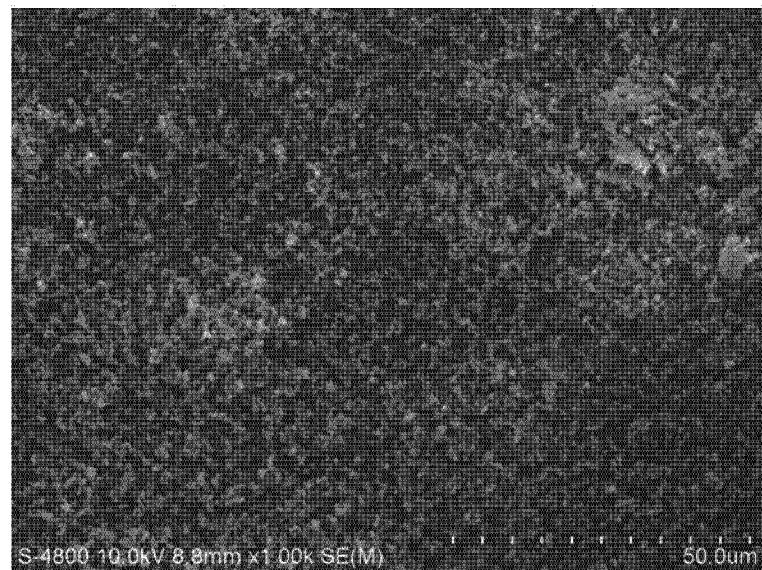


图 1

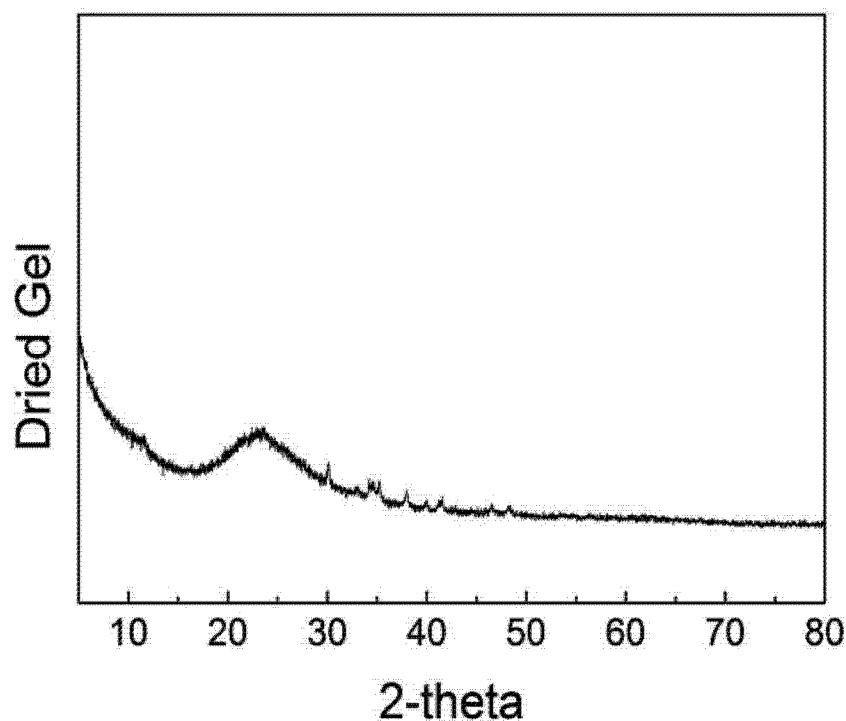


图 2

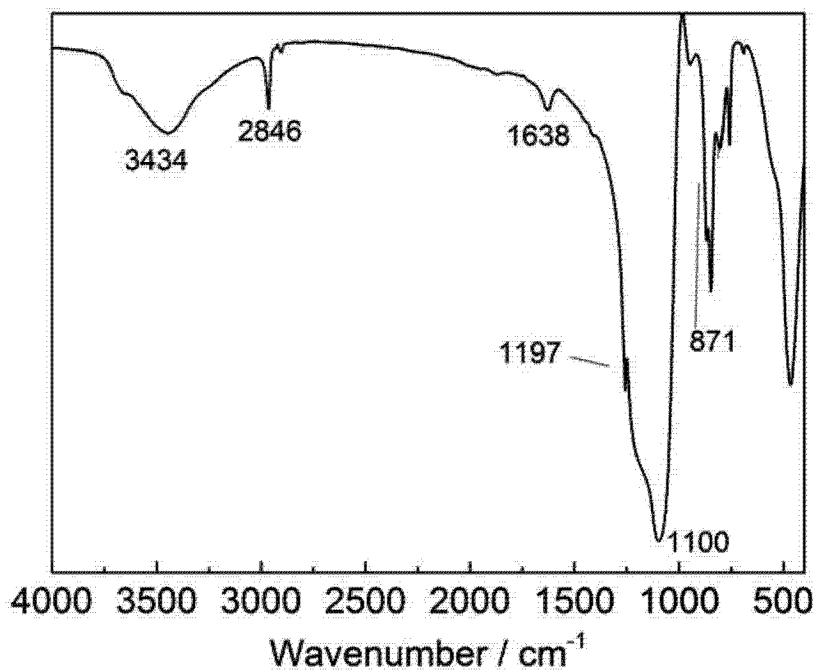


图 3

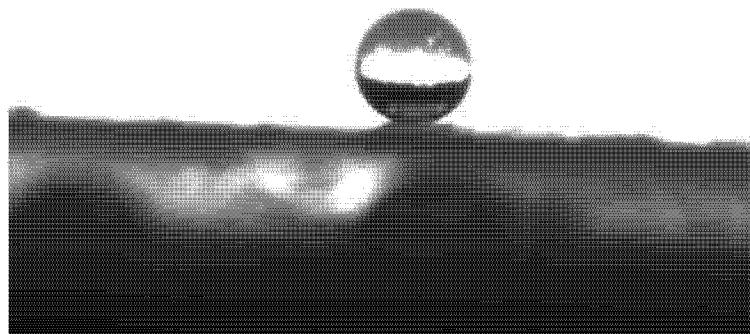


图 4

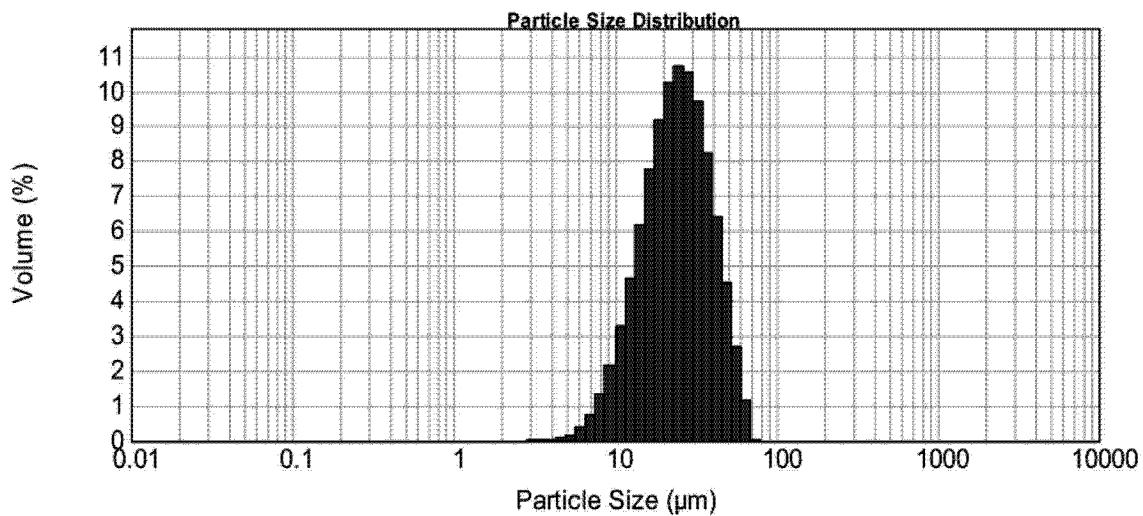


图 5

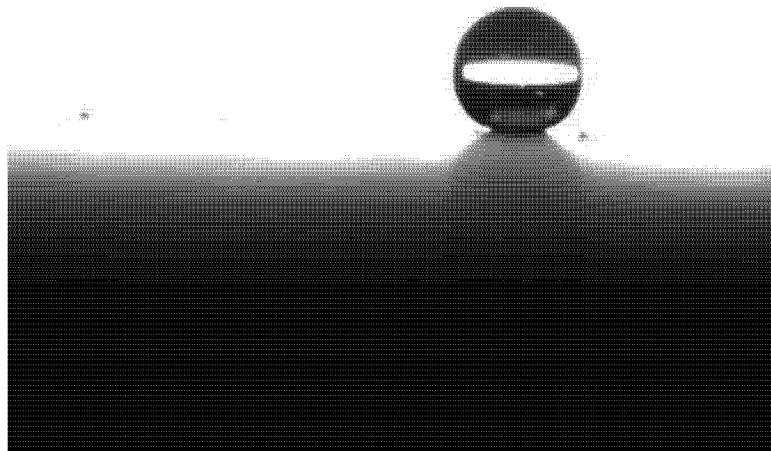


图 6

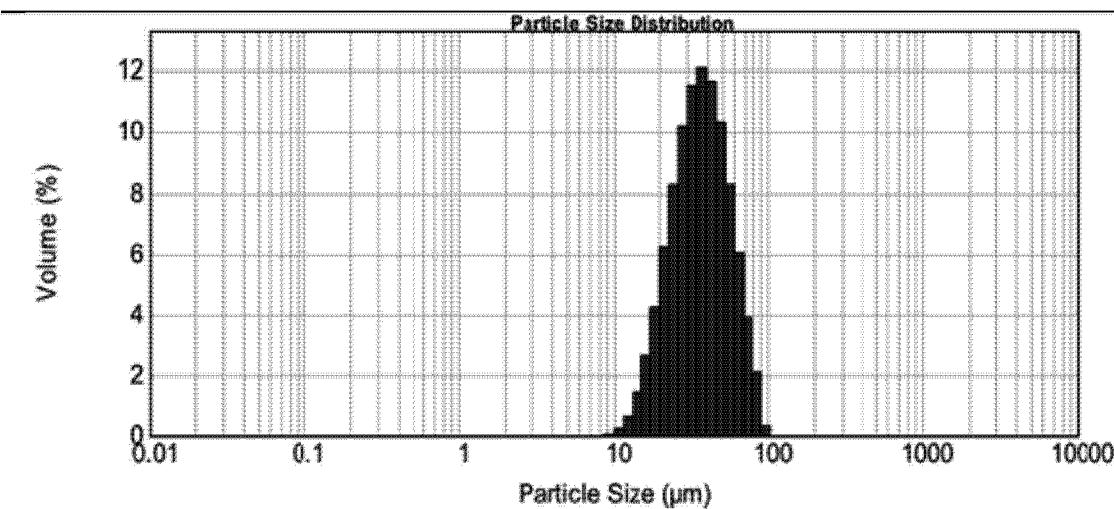


图 7

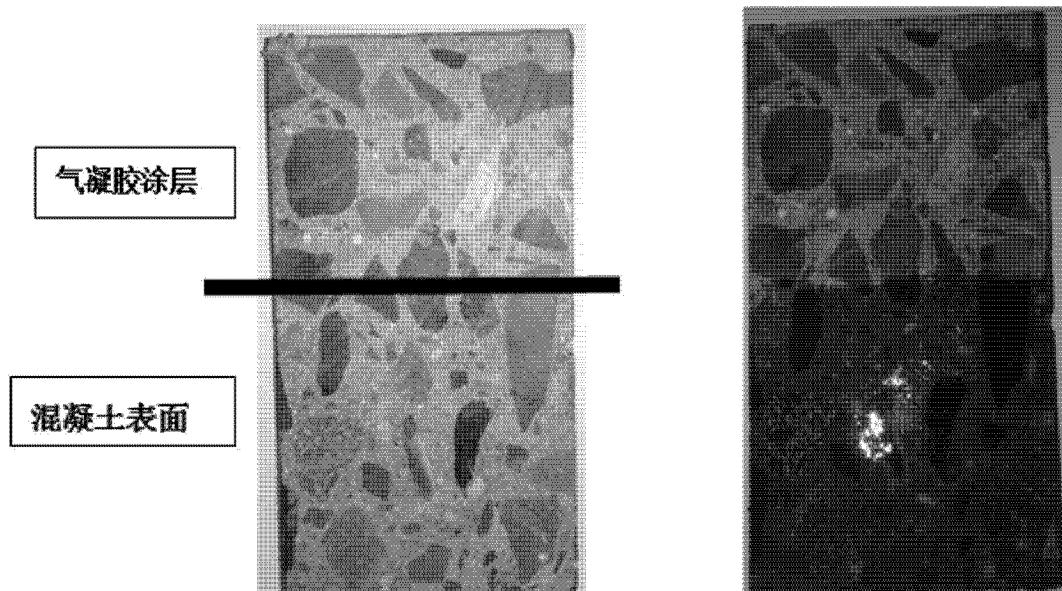


图 8