

Sposób wytwarzania modyfikowanych aerożeli krzemionkowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych aerożeli krzemionkowych. Modyfikację aerożelu przeprowadza się w celu zredukowania pylistości i zwiększenia gęstości nasypowej.

Aerożel krzemionkowy charakteryzuje się otwartą porowatością, a swoją mikrostrukturą przypomina połączone ze sobą naszyjniki z pereł o wymiarach 1-5 nm. Rozmiary komórek (porów) są mniejsze niż średnia droga swobodna cząsteczek powietrza, co sprawia, że aerożele są doskonałymi izolatorami o przewodności cieplnej ok. 100 razy niższej od tej, którą charakteryzują się polimery organiczne o standardowej gęstości. Dzięki mikrostrukturze aerożele cechują się również małą szybkością rozchodzenia się fal dźwiękowych.

Znane i produkowane są aerożele nieorganiczne (np. aerożele na bazie krzemionki), organiczne (np. aerożele rezorcynowo-formaldehadowe) oraz nieorganiczno/organiczne hybrydy. Typowe, organiczno/nieorganiczne aerożele hybrydowe uzyskuje się poprzez kohydrolizę i kondensację silanów zmodyfikowanych organicznie, jak $R-Si(OR')_3$ i prekursorów alkoksylanów $Y(OR')_4$, gdzie OR' oznacza grupę alkoksylową, a Y oznacza metal. Grupa R w $R-Si(OR')_3$ może być np. grupą metylową, etylową, propylową, butylową, izopropylową, metakrylanową, winylową.

Składniki organiczne mogą być chemicznie związane z siecią krzemionki lub być rozproszone w całym materiale jako druga faza przenikająca.

Jedną z głównych wad tradycyjnych aerożeli krzemionkowych, jak i materiałów izolacyjnych na bazie aerożeli jest ich duża pylistość. Ponadto są kruche i podatne na uszkodzenia oraz charakteryzują się niską wartością gęstości nasypowej. Cięcie, a także wszelkie skręcanie, zginanie, potrząsanie lub nawet dotykание produktów aerożelowych zwykle powoduje wytwarzanie dużych ilości pyłu. Prace nad ustaleniem normy określającej pylistości nanomateriałów są obecnie prowadzone w ramach współpracy międzynarodowej. Norma EN 15051 pt.: „*Narażenie na stanowiskach pracy - Pomiar pylistości materiałów masowych-Część 2: Metoda z zastosowaniem bębna obrotowego*” definiuje pylistość materiału jako jego skłonność do uwalniania pyłu do powietrza podczas transportu i magazynowania. Pył powoduje negatywne skutki zdrowotne u wdychających go ludzi oraz wpływa na niewłaściwą pracę maszyn. Podwyższenie wartości gęstości nasypowej jest wskazane ponieważ im wyższa wartość gęstości nasypowej, tym łatwiejsze dozowanie.

Proces suszenia odgrywa ważną rolę w syntezie aerożeli. Wpływa zarówno na koszt produkcji, jak i właściwości fizyczne aerożelu, jak: porowatość i gęstość, mające zasadnicze znaczenie dla przewodności cieplnej materiału. Znanych jest kilka metod suszenia aerożeli. Podstawowym jest suszenie w warunkach nadkrytycznych. Ten sposób suszenia znany jest z opisów patentowych: US 4402927, US 4432956, w których przedstawiono otrzymywanie aerożeli krzemionkowych suszonych w warunkach nadkrytycznych dla metanolu i etanolu.

Na przykład w opisie patentowym US 2010/0247897 A1 przedstawiono badania nad sposobem otrzymywania aerożeli krzemionkowych modyfikowanych w stadium syntezy kopolimerem styrenu z metakrylanem metylu usieciowanym diwinylobenzenem. Proces otrzymywania modyfikowanych aerożeli obejmował dwa etapy: syntezę metodą zol-żel oraz suszenie wytworzonego żelu w warunkach nadkrytycznych. Uzyskane aerożele o strukturze organiczno-nieorganicznej charakteryzowały się następującymi właściwościami fizycznymi: gęstość: 0,189-0,807 g/cm³, powierzchnia właściwa 100-1260 m²/g.

Znany jest sposób otrzymywania aerożeli krzemionkowo-poliimidowych przedstawiony w opisie patentowym US9085893 B. Uzyskano modyfikowane aerożele

krzemionkowe o poprawionych właściwościach fizycznych w stosunku do czystych aerożeli krzemionkowych.

Kolejny sposób to suszenie w warunkach podkrytycznych temperatury oraz ciśnienia, tzw. „suszenie podkrytyczne”, które w opisie patentowym US 5565142 zdefiniowane jest jako suszenie w dowolnym ciśnieniu niższym niż krytyczne dla zastosowanego płynu. W ten sposób otrzymano materiały o dużej porowatości $> 0,6$ nm i niskiej gęstości $< 0,3$ g/cm³. Zgodnie z opisem przeprowadzono chemiczną modyfikację powierzchni mokrego żelu przez 48-godziną silanizację.

W opisie patentowym WO2006107226 A1 przedstawiono proces wytwarzania monolitycznych aerożeli krzemionka/lateks zawierający 0,1-50% wagowych lateksu. Charakteryzują się one następującymi właściwościami: gęstość 0,3-1,3 g/cm³, porowatość 40-85% oraz powierzchnia właściwa 400-900 m²/g. Aerożele są odporne na działanie wilgoci i mają lepsze właściwości mechaniczne niż odpowiadające im produkty nieorganiczne. Proces suszenia aerożeli krzemionka/lateks prowadzono w ściśle kontrolowanych warunkach podkrytycznych.

Opis patentowy US20060286360A1 dotyczy organiczno-nieorganicznych aerożeli wytwarzanych w wyniku reakcji organicznego alkoksylanu zawierającego wiązania mocznikowe z prekursorem krzemionki. Otrzymany aerożel posiada bardzo dobre właściwości fizyczne, współczynnik przewodności cieplnej wynosi około 0,02 W/mK, gęstość w zakresie od 0,3 – 0,09 g/cm³. W opisanym rozwiązaniu wymagane jest kontrolowanie warunków ciśnienia podkrytycznego podczas procesu suszenia aerożelu.

Celem niniejszego wynalazku jest otrzymanie nowych organiczno-nieorganicznych materiałów aerożelowych na bazie krzemionki do zastosowań termoizolacyjnych poprzez wprowadzenie na etapie syntezy organicznego składnika, co eliminuje niekorzystne i uciążliwe cechy charakteryzujące czyste, handlowe aerożele krzemionkowe, przede wszystkim pylistość.

Sposobem według niniejszego wynalazku, przez modyfikację związkami organicznymi bez zastosowania suszenia w warunkach nadkrytycznych, wytworzono aerożel o strukturze organiczno-nieorganicznej w formie proszku o właściwościach fizycznych zbliżonych do handlowych aerożeli krzemionkowych i charakteryzujący się podwyższoną gęstością nasypową oraz zmniejszoną pylistością.

Sposób wytwarzania modyfikowanych aerożeli krzemionkowych metodą zol-żel przez hydrolizę tetraetoksyilanu, zawierającego grupę alkoksy od C1 do C8, w wodnej mieszaninie zawierającej alkohol lub mieszaninę alkoholi alifatycznych od C1 do C5 oraz związek amonowy, kondensację produktu hydrolizy, następnie poddanie otrzymanego żelu procesowi starzenia i przemywanie żelu rozpuszczalnikiem organicznym, po czym poddanie modyfikacji czynnikiem hydrofobizującym i suszenie, według wynalazku charakteryzuje się tym, że do wodnej mieszaniny reakcyjnej lub do mieszaniny zawierającej wytworzony zol krzemionkowy wprowadza się jako związek modyfikujący diwinylobenzen w ilości od 1 do 5 części wagowych w stosunku do 100 części wagowych tetraetoksyilanu. a suszenie zmodyfikowanego aerożelu krzemionkowego prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 20 - 400 °C.

Korzystnie jest stosować związek modyfikujący w ilości 1-3 części wagowych na 100 części wagowych tetraetoksyilanu.

Jako związek modyfikujący korzystnie jest stosować diwinylobenzen będący mieszaniną 80% izomerów meta- i para- diwinylobenzenu i 20% izomerów etylowinylobenzenu.

Korzystnie suszenie zmodyfikowanego aerożelu krzemionkowego prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 20 - 400 °C.

Korzystnie suszenie prowadzi się początkowo w temperaturze 60 - 80 °C przez 12- 24 godzin, a następnie w temperaturze 180 - 400 °C.

Otrzymany według wynalazku żel poddaje się procesowi starzenia w celu jego wzmocnienia, co prowadzi do lepszych właściwości mechanicznych końcowego produktu – aerożelu. Zwykle prowadzi się proces starzenia od 1 do 3 dni. Przed etapem suszenia następuje etap wymiany rozpuszczalnika w celu usunięcia wody obecnej w początkowym roztworze koloidalnym. W celu zmniejszenia skurczu oraz zapadania się struktury podczas suszenia w warunkach ciśnienia atmosferycznego przeprowadza się dodatkową modyfikację powierzchni otrzymanego żelu. Żel poddaje się hydrofobizacji polegającej na moczeniu go w kąpeli zawierającej mieszaninę rozpuszczalnika oraz środka hydrofobizującego, korzystnie z grupy silanów. Hydrofobowy aerożel krzemionkowy ma postać proszku.

Przykłady I-III. Sposób otrzymywania modyfikowanych aerożeli.

W kolbie Erlenmayera mieszano przez 15 minut, przy użyciu mieszadła magnetycznego: 390 cz. wag. 96-proc. etanolu, 100 cz. wag. tetraetoksyilanu ($d=1,05$ g/ml), 250 cz. wag. wody destylowanej oraz związek modyfikujący w postaci 80% roztworu diwinylobenzenu w styrenie stabilizowanego 4-tert-butyloKatecholem w ilościach podanych w tabeli 1. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 0,3 cz. wag. HCl (35-38% roztwór wodny HCl) i mieszano przez kolejne 15 minut. Synteza przebiegała w temperaturze 60°C. Równocześnie w zlewce wymieszano w temperaturze pokojowej 0,6 cz. wag. wody amoniakalnej (25% wodny roztwór amoniaku) oraz 100 cz. wag. wody destylowanej. Otrzymany roztwór dodano małymi porcjami do mieszaniny reakcyjnej, którą mieszano przez około 5 minut, po czym wylano do przygotowanej formy w kształcie walca i pozostawiono do żelowania. Zawartość kolby utrzymywano w temperaturze otoczenia przez 72 godziny. Następnym etapem było zanurzenie żelu krzemionkowego w heksanie (stosowano 95% C_6H_{14}) przez 24 godziny. Kolejną operacją była 24 godzinna silanizacja polegająca na moczeniu żelu w kąpieli zawierającej mieszaninę rozpuszczalnika oraz środka hydrofobizującego. Do silanizacji stosowano organosilan: 99%-owy trimetylochlorosilan w ilości 575 cz. wag 100 cz. wag. tetraetoksyilanu. Następnie próbkę żelu suszono w suszarce z obiegiem powietrza w temperaturze 60°C przez 24 godziny oraz w 350°C przez 1 godzinę. Otrzymano transparentne, hydrofobowe granulki aerożelu. W tabeli 1 zaprezentowano właściwości uzyskanych aerożeli.

Tabela 1. Charakterystyka uzyskanych modyfikowanych aerożeli krzemionkowych

Nr przykładu	Ilość 80% roztworu diwinylobenzenu [cz. wag. na 100 cz. wag. tetraetoksyilanu]	Współczynnik przewodności cieplnej [W/(mK)]	Gęstość nasypowa [g/cm ³]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]
Próbka porównawcza SJ1800Series prod. Beijing China (Mainland)	-	0,029	0,030	654
Niemodyfikowany aerożel krzemionkowy	-	0,031	0,028	823
I	1	0,039	0,038	735
II	1,7	0,040	0,039	741
II	3	0,042	0,043	745

Zastosowano tę samą metodykę pomiarową właściwości fizycznych dla próbki porównawczej, niemodyfikowanego aerożelu krzemionkowego, jak i dla próbek modyfikowanych sposobem według wynalazku.

Wyniki obserwacji organoleptycznych otrzymanych modyfikowanych aerożeli zamieszczono w tabeli 2. Organoleptyczna metoda oceny właściwości i zachowania się badanej próbki polegała na ocenie własnej: barwy, wrażenia dotykowego oraz pylistość, ocenianej w naczyniu po jego wstrząśnięciu. Przez wstrząśnięcie rozumie się dynamiczny ruch góra-dół naczynia o objętości 100 ml z objętością wsypanego aerożelu 10 ml i ocenie procesu opadania pyłu.

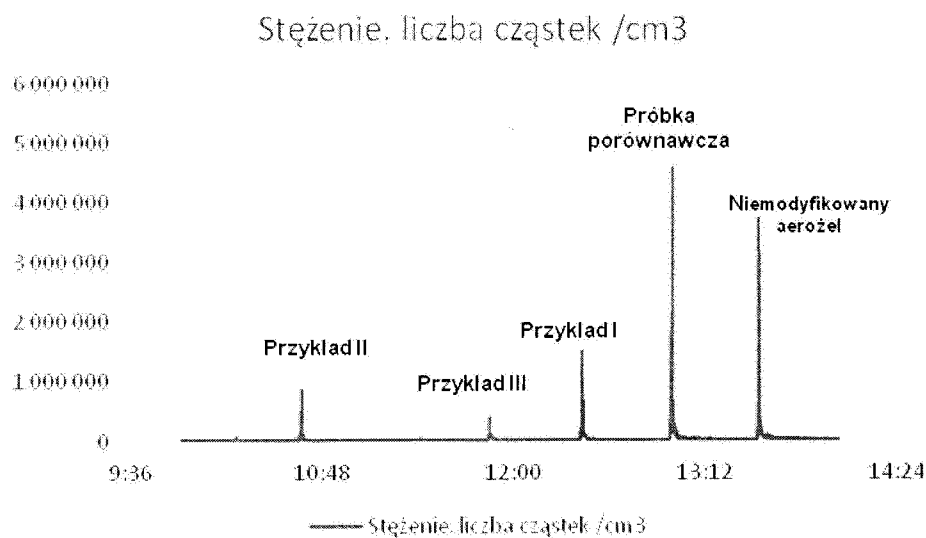
Tabela 2. Organoleptyczna ocena modyfikowanych aerożeli.

Nr przykładu	Rodzaj związku modyfikującego/ ilość związku modyfikującego [cz. wag. na 100 cz. wag. tetraetoksyilanu]	Barwa	Pylistość oceniona po wstrząśnięciu naczynia z aerożelem	Wrażenia dotykowe
Próbka porównawcza SJ1800Series, produkcji Beijing China (Mainland)	-	jednolity, czysty, biały proszek	duża	wyraźnie wyczuwalny w dotyku, ziarnisty
Niemodyfikowany aerożel krzemionkowy	-	jednolity, czysty, biały proszek	duża	
I	diwinylobenzen / 1	jednolity, czysty, biały proszek	mała	wyraźnie wyczuwalny w dotyku, mniej ziarnisty w porównaniu do próbki porównawczej oraz do próbki niemodyfikowanego aerożelu
II	diwinylobenzen /1,7	jednolity, czysty, biały proszek		
III	diwinylobenzen / 3	jednolity, czysty, biały proszek		

Pylistość jest to skłonność materiału do uwalniania pyłu do powietrza podczas wytwarzania i stosowania tego materiału, określona jako ilość pyłu emitowanego podczas stosowania standardowej procedury badawczej. Oznaczano emisję pyłu emitowanego podczas stosowania procedury badawczej związanej z określeniem przewodności cieplnej aerożelu modyfikowanego i niemodyfikowanego oraz próbki porównawczej. Pomiar wykonał Centralny Instytut Ochrony Pracy - Państwowy Instytut Badawczy. Do pomiaru

użyto miernika DiscMini firmy Matter Aerosol. Uzyskane wyniki przedstawiono na Wykresie 1.

Badanie potwierdziło znacznie niższą emisję pyłów w przypadku modyfikowanego aerożelu w stosunku do próbki niemodyfikowanej i próbki porównawczej aerożelu.



Wykres 1. Pylistość aerożeli określona jako stężenie liczby cząstek w cm³.


Anna Królikowska
rzecznik patentowy