

SiO₂气凝胶制备及疏水改性研究

陈一民 谢凯 赵大方 肖加余

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

文 摘 采用六甲基二硅氮烷(HMDZ)和六甲基二硅氧烷(HMDSO)为表面改性剂,对正硅酸乙酯(TEOS)经溶胶-凝胶过程制备的凝胶进行表面改性,大幅度简化了洗涤过程,常压干燥制备了疏水 SiO₂ 气凝胶,并研究了表面改性剂对 SiO₂ 气凝胶结构和性能的影响。结果表明,所制备的疏水 SiO₂ 气凝胶有良好的疏水性能,吸附水量低于 3%,与水的接触角大于 130°;疏水 SiO₂ 气凝胶的密度、比表面积和孔隙率分别为 150~225 kg/m³、750~900 m²/g 和 88%~93%,其颗粒尺寸为 1~100 nm。

关键词 疏水改性,二氧化硅,气凝胶,常压干燥

Preparation and Hydrophobic Modification of SiO₂ Aerogels

Chen Yin in Xie Kai Zhao Dafang Xiao Jiayu

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Hydrophobic silica dioxide aerogels, modified by using surface modification agent of hexmethyldisilazane(HMDZ) and hexmethyldisiloxane(HMDSO), are prepared from tetraethyloxylane (TEOS) via ambient drying. The washing process of gels are markedly predigested. The effect of surface modification agent on structure and properties of SiO₂ aerogels are investigated. The absorption water of hydrophobic SiO₂ aerogels are less than 3wt%, the contact angles between hydrophobic SiO₂ aerogels and water are larger than 130°. The density, the specific surface area, porosity and particle diameter of hydrophobic SiO₂ aerogels are in the range of 150 to 225 kg/m³, 750 to 900 m²/g, and 88% to 93% and 1 to 100 nm respectively.

Key words Hydrophobic modification, Silica dioxide, Aerogel, Ambient drying

1 引言

20世纪70年代后期, Claud Bernard 大学的 Teichner 实验室以正硅酸甲酯(TMOS)为原料,采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制备出 SiO₂ 气凝胶,使得气凝胶的研究向前迈进了一大步^[1~2]。SiO₂ 气凝胶由于其独特的纳米多孔网络结构,具有很低的热导率和声音传播速度等特性,这使得它可用作超级隔热材料和隔音材料等,在航空、航天及军事领域有着广泛的应用前景^[3~4]。

SiO₂ 气凝胶的超临界干燥需要在高温高压或高压下进行,对干燥容器的要求很高,大大增加了气凝胶的成本,同时操作也很危险,欧洲曾发生气凝胶超临界干燥装置爆炸的悲剧。且通常制备的 SiO₂ 气凝胶表面含有大量的羟基,这使得它们在空气中易吸潮,遇水破碎,影响其声学 and 热学性能,极大地限制了 SiO₂ 气凝胶的应用范围。因此常压条件下干燥制备 SiO₂ 气凝胶成为国内外研究的重点^[5~7]。

在常压干燥过程中,凝胶表面羟基之间会相互

收稿日期:2004-11-01;修回日期:2005-04-14

基金项目:航天基金资助项目(2002HT006)

作者简介:陈一民,1963年出生,副教授,主要从事热固性树脂和纳米材料的研究工作

缩合引起凝胶不可逆收缩而坍塌,得不到气凝胶。因此常压干燥制备气凝胶时,必须对凝胶进行表面改性,以消除或减少凝胶表面羟基,凝胶表面改性成为常压干燥制备气凝胶的关键。目前,表面改性主要采用三甲基氯硅烷,但三甲基氯硅烷与凝胶表面羟基反应产生副产物盐酸,对设备的腐蚀严重,且将盐酸洗涤干净需要大量的溶剂,大幅度提高了操作的复杂性^[8-9]。

本文以正硅酸乙酯 (TEOS)为原料,采用六甲基二硅氮烷 (HMDZ),六甲基二硅氧烷 (HMDSO)改性剂对凝胶进行疏水改性,研究了凝胶疏水改性剂的结构及改性剂浓度等对疏水气凝胶结构和性能的影响,并与三甲基氯硅烷 (TMCS)改性剂进行了比较。

2 实验

2.1 原材料

TEOS,化学纯,天津化学试剂一厂;TMCS,化学纯,北京化学试剂公司;HMDZ,江西星火化工厂;HMDSO,上海化学试剂公司;正己烷,化学纯;无水乙醇,化学纯。

2.2 疏水 SiO_2 气凝胶的制备

按一定配比将 TEOS与乙醇混合,搅拌下慢慢加入定量水和催化剂,混合均匀后倒入试管并封口,置于 60 水浴中,待凝胶形成后,加入一定量的无水乙醇老化,每隔 12 h换无水乙醇一次,老化 4 d即得到醇凝胶;用正己烷对醇凝胶进行充分的溶剂交换得到烷烃凝胶,然后加入正己烷溶液并封口,将试管放入一定温度的水浴进行表面改性反应 2 d;改性完毕的凝胶再用正己烷在室温下洗去反应的副产物,最后在 60 烘箱内干燥 48 h,得到疏水 SiO_2 气凝胶。

2.3 疏水 SiO_2 气凝胶的表征

密度:采用改进液体静力天平法^[10];体积收缩:以测量凝胶尺寸的变化来确定^[11];疏水性:测定接触角^[12]。用美国产 ATM-2400比表面分析仪测定气凝胶的比表面积、孔径分布及孔体积。用美国产 Nexus670傅里叶变换红外光谱仪对试样进行红外光谱吸收测定。用扫描电镜 (JEOL JSM-5600LV)进行微观结构观察。

3 结果与讨论

3.1 气凝胶改性前后的红外光谱

图 1 为未改性亲水 SiO_2 气凝胶的红外光谱图,宇航材料工艺 2006年 第 1期

在 3449 cm^{-1} 附近出现的峰为不对称 H—OH 伸缩振动;在 1637 cm^{-1} 附近出现的峰为 H—OH 弯曲振动;在 963 cm^{-1} 附近出现的峰为 Si—OH 的伸缩振动;在 1087 、 798 、 458 cm^{-1} 附近出现的峰分别为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动以及弯曲振动。

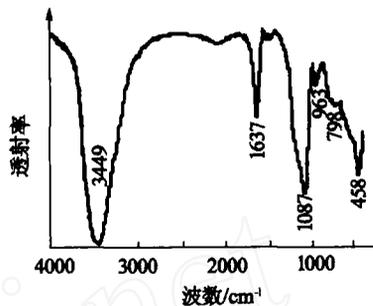


图 1 亲水气凝胶的红外图谱

Fig 1 FTR spectra of hydrophilic silica aerogels

图 2 为经表面疏水改性的疏水 SiO_2 气凝胶的红外光谱图。

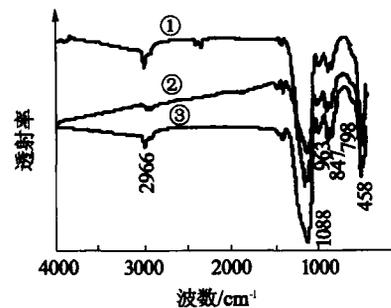


图 2 疏水改性后气凝胶的红外图谱

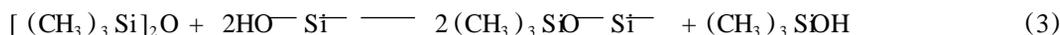
Fig 2 FTR spectra of modified silica aerogels
TMCS改性; HMDZ改性; HMDSO改性。

与图 1 比较,在 3 条谱线的 2966 、 847 cm^{-1} 附近处出现的峰为 Si—CH₃,说明 SiO_2 气凝胶在疏水处理后骨架表面接上了硅甲基。在 963 cm^{-1} 附近出现的峰为 Si—OH 的伸缩振动,疏水处理后上述三峰均减弱,也说明 SiO_2 气凝胶在疏水处理后仍含有少量硅羟基,但是数量明显减少。但图 2 中在 3449 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 附近没有明显的 H—OH 的特征峰,经疏水处理后的 SiO_2 气凝胶基本不吸附空气中的水分,说明 HMDZ和 HMDSO及 TMCS一样,具有良好的表面疏水改性效果。

3.2 改性剂原理及改性过程研究

TMCS、TMDZ和 HMDSO与凝胶表面羟基的反应

分别如(1)~(4)式所示。凝胶骨架表面上的—OH 被 —O—Si—(CH₃)₃ 代替,而得到疏水的表面:



从反应可知, TMCS 改性反应生成盐酸洗涤困难,而 HMDZ 改性反应生成 NH₃ 直接从体系中逸出无需洗涤, HMDSO 改性反应生成水,洗涤比较方便。

表 1 为三种改性剂在不同条件下的改性反应对气凝胶性能的影响。

表 1 改性剂的用量对气凝胶的影响

Tab 1 Effect of modifier concentration on properties of aerogels

改性剂 ¹⁾ 种类	改性剂 (质量比)	TEOS 体积收缩 /%	密度 /kg·m ⁻³	亲疏水性
未改性	0	80	750	亲水
TMCS	0.25	42	425	亲水
	1.25	26	350	疏水
	2.50	15	156	疏水
HMDZ	1.25	44	430	亲水
	2.50	41	383	疏水
	5.10	24	185	疏水
HMDSO	1.25	58	475	亲水
	2.50	45	402	亲水
HMDSO ²⁾	5.08	37	321	疏水
	7.10	22	221	疏水

注: 1) 反应温度为 20 ; 2) 反应温度为 60 。

从表 1 可知,未改性凝胶的密度高达 750 kg/m³,凝胶的体积收缩大于 80%;凝胶的表面疏水改性可大幅度减少干燥过程中的收缩,密度也明显降低,说明经过表面改性后的凝胶在干燥过程中由于羟基之间的相互缩合而引起的不可逆收缩明显下降。但三种不同的改性剂对凝胶的改性效果不同,这与改性剂的性质有关。从改性后气凝胶的性质来看, TMCS 的改性效果最好, TMCS 较少用量就能够得到低密度的气凝胶,这是由于 TMCS 分子中由于 Cl 电负性大,它具有很高的反应活性。HMDZ 能实现对凝胶的表面疏水改性,但是效果较 TMCS 稍差。HMDSO 在盐酸存在下,能够实现改性,但反应时间长,同时需要较高改性温度,改性剂的用量是前两种的几倍,改性效率低。这是由于 HMDZ 和 HMDSO 分子中有两个 (CH₃)₃Si— 存在,空间位阻较大。而

HMDSO 没有活性基团,在没有催化剂的条件下基本不反应,需要盐酸作为催化剂,且要在 60 下反应。

3.3 气凝胶疏水性能

表 2 为疏水气凝胶在水中吸附的水量及其与水的接触角。从表 2 可知,随表面改性时改性剂用量的增加,气凝胶的疏水性增加,其吸附水量大幅度下降,经 HMDZ 和 HMDSO 改性的气凝胶表现了良好的疏水性能,吸附水量低于 3%,并在 72 h 后吸附水量不再变化;同时,改性较好的气凝胶与水的接触角大于 130°,气凝胶具有良好疏水性能,而未经改性的凝胶在水中则碎裂成为粉末。

表 2 气凝胶的疏水性能

Tab 2 Hydrophobic properties of aerogels

改性剂 种类	改性剂 (质量比)	含水量 / %		气凝胶与水 接触角 / (°)
		24 h 后	72 h 后	
TMCS	1.25	2.1	2.3	91
	2.50	1.2	2.5	135
HMDZ	2.50	2.5	2.9	103
	5.10	1.8	2.7	133
HMDSO ¹⁾	5.08	2.3	2.8	94
	7.10	1.4	2.9	131

注: 1) 反应温度为 60 。

3.4 气凝胶结构表征

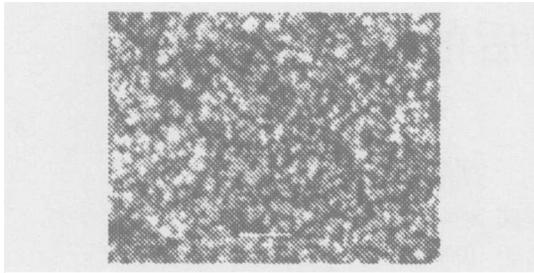
由表 3 可知,经疏水改性后的气凝胶的密度、比表面积和孔隙率分别在 150~225 kg/m³、在 750~900 m²/g 和 88%~93% 的范围内,有高的孔隙率和大比表面积,达到了超临界干燥制备的气凝胶的水平。

表 3 气凝胶的结构

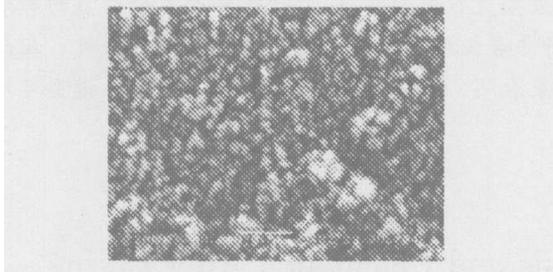
Tab 3 Structure of aerogels

改性剂 种类	改性剂 (质量比)	密度 /kg·m ⁻³	孔隙率 /%	比表面积 /m ² ·g ⁻¹
TMCS	2.50	156	92.3	896
HMDZ	5.10	185	91.4	864
HMDSO	7.10	221	88.7	759

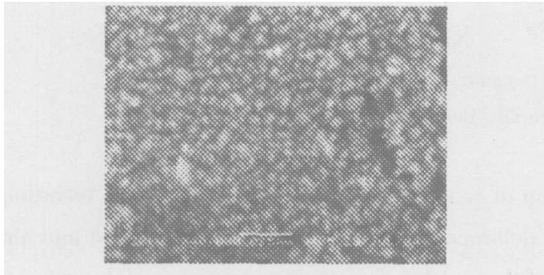
图 3 为三种表面改性剂改性所得到的气凝胶。从图 3 可知,三种气凝胶均具有连续的网络多孔纳米结构,其骨架非常疏松,纳米颗粒的尺寸在 100 nm 以内。



(a) TMCS改性



(b) HMDZ改性



(c) HMDSO改性

图3 气凝胶的 SEM 照片 40 000 ×

Fig 3 SEM photographs of aerogels

由图 4 可知,气凝胶的孔洞尺寸为 15 ~ 30 nm,具有良好的纳米尺寸结构,且孔洞尺寸分布比较均匀,不存在尺寸大的孔洞。但疏水改性剂不同,孔径和孔径分布稍有变化。综合各种因素,采用 HMDZ 作为气凝胶的表面疏水改性剂较为理想。

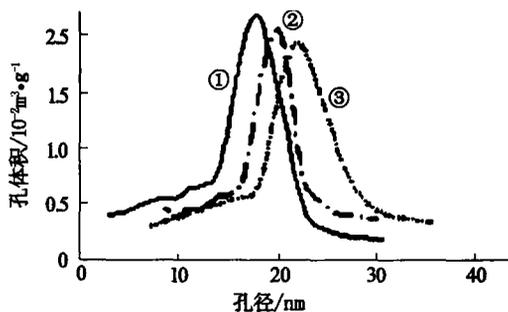


图 4 气凝胶的孔径分布图

Fig 4 Pore diameter distribution of aerogels

TMCS; HMDZ; HMDSO.

4 结论

气凝胶的红外光谱表明,经 HMDZ和 HMDSO 改性的气凝胶的骨架上均连接了硅甲基,但相对 TMCS 而言,反应活性稍低,若要达到理想的改性效果需要更高的浓度,而 HMDSO 改性时需较高的温度。

在适当的浓度下,经 HMDZ和 HMDSO 改性的气凝胶表现出了良好的疏水性能,吸附水量低于 3%,改性较好的气凝胶与水的接触角大于 130°;气凝胶的密度、比表面积和孔隙率分别为 150 ~ 225 kg/m³、在 750 ~ 900 m²/g和 88% ~ 93%,气凝胶的孔径分布较均匀,不存在大的孔洞结构;气凝胶的颗粒尺寸为 1 ~ 100 nm。综合各项因素,HMDZ作为表面疏水改性剂比较理想。

参考文献

- 1 Kistler S S Coherent expanded aerogels J. Phys Chem., 1932; 34: 52 ~ 56
- 2 Young-Geun Kwon, Se-Young Choi Ambient-dried insulation J. Mater Sci., 2000; 35: 6 075 ~ 6 078
- 3 Lawrence W, Hrubesh J. Aerogel applications J. Non-Crystal Solids, 1998; 225: 335 ~ 342
- 4 吴志坚. 无机气凝胶研究进展. 材料导报, 2001; 15 (11): 38 ~ 41
- 5 Douglas M S, Alok M. Aerogel-based thermal insulation J. Non-Crystal Solids, 1998; 225: 254 ~ 259
- 6 姚连增等. SO₂ 气凝胶的制备与表征. 硅酸盐学报, 1998; 26 (3): 319 ~ 322
- 7 Valerie D L, Thomas M H, Dale C T. Process of low-density silica gel by critical point drying or ambient drying J. Non-Cryst Solids, 2001; 283: 11 ~ 17
- 8 Young G K et al Ambient-dried silica aerogel doped with TiO₂ powder for thermal insulation J. Mater. Sci., 2000; 35: 6 075 ~ 6 079
- 9 Valerie D L, Thomas M. Harris and Dale C. Teeters Process of low-density silica gel by critical point drying or ambient drying J. Non-Cryst Solids, 2001; 283: 11 ~ 17
- 10 李兴华. 密度·浓度测量. 北京:中国计量出版社, 1991: 213
- 11 Bikeman J J. Surface chemistry: theory and application 2nd Edition New York: Academic Press, 1985: 343
- 12 Rao A, Manish M. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl/alkoxy chloro silanes App. Surface Sci., 2003; 206: 262 ~ 270