

以甲基三乙氧基硅烷为原料制备疏水性整体气凝胶的研究

王 帆* 王 涛

(清华大学化学工程系化学工程国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要 以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为原料,通过两步水解以及超临界干燥制备疏水性整体气凝胶,通过改变凝胶形成过程中的酸碱浓度、原料比例等因素,制备孔结构特性不同的气凝胶。通过对气凝胶样品进行 BET 分析仪、压汞仪、热重分析仪和透射电镜等分析,考察各种因素对气凝胶孔结构的影响。

关键词 气凝胶,甲基三乙氧基硅烷,孔结构,疏水性

Synthesis and properties of superhydrophobic methylsilsesquioxane chitosan-silica hybrid aerogels

Wang Fan Wang Tao

(United State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The experimental results on the synthesis of hydrophobic monolith silica aerogels using methyltriethoxysilane (MTES) precursor by a two-step (acid-base) sol-gel process followed by the supercritical drying were reported. The effects of the sol-gel parameters on the pore structure of the aerogels were investigated, such as the molar concentration of catalyst and the molar ratio of ethanol to METS. The aerogel samples were characterized by N₂ adsorption, porosity, bulk density, and hydrophobic degree measurements, and thermogravimetry analysis and transmission electron microscopy observation.

Key words aerogel, methyltriethoxysilane (MTES), pore structure, hydrophobic

硅气凝胶是一种具有纳米结构的多孔材料,具有很低的折射率、热传导系数和声传播速度、以及对气体选择性透过等特性^[1-2],广泛地应用于高能粒子物理、声学、热学及催化领域。这使得硅气凝胶材料不论在基础研究,还是在应用研究方面都受到了非常广泛的重视。传统工艺制备的以四乙氧基硅烷(TEOS)和四甲氧基硅烷(TMOS)为原料的气凝胶为亲水性气凝胶,且机械性能较差,容易碎裂,所以实际应用时大多需要进行疏水化处理,并加强其机械性能。Venkateswara^[3]等采用甲基三甲氧基硅(MTMS)为原料,用溶胶-凝胶法制备了疏水性整体气凝胶,改进了气凝胶的机械性能。Kazuyoshi Kanamori^[4]等同样采用 MTMS 为原料制备了透明的柔性整体气凝胶,并对其机械性能做了考察。

本方法以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为原料,通过酸-碱两步水解缩合制备硅气凝胶,采用超临界干燥制备出疏水性整体硅气凝胶,降低了原料的成本,并且避免了毒性较大的甲醇的使用;对溶胶-凝胶过程中所用的催化剂草酸和氨水浓度,原料比例等制备气凝胶的条件进行了改变和对比,考察各种不同气凝胶的孔结构特性变化。

1 实验部分

1.1 原料

98%甲基三乙氧基硅烷(MTES),美国 ACROS ORGANICS 公司;25%分析纯氨水溶液(NH₃),分析纯草酸晶体(C₂H₂O₄·2H₂O),北京现代东方精细化学品有限公司;分析纯无水乙醇(CH₃CH₂OH),北京化工厂。

1.2 制备疏水性整体气凝胶

图 1 为以 MTES 为硅源,采用两步水解法制备气凝胶的原理简图,主要分为水解与缩合两个部分,MTES 首先在酸性条件下水解,然后在碱性条件下缩合成网络状凝胶结构(聚甲基硅氧烷,MSQ,MeSiO_{1.5}):

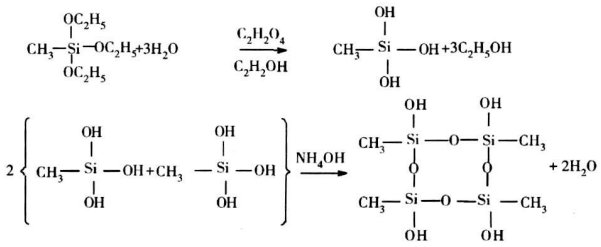


图 1 以 MTES 为硅源采用两步水解法制备气凝胶的原理

1.2.1 水解缩合阶段

将 MTES、乙醇按一定比例混合,倒入 50mL 烧杯中,按照比例加入一定浓度的草酸溶液,用玻璃棒搅拌 15min,密封,静置 24h 后,逐滴加入一定浓度的氨水溶液(滴入氨水溶液的体积与草酸溶液的体积相等),并同时搅拌均匀。密封后静置约 16h 后形成凝胶。原料中的水存在于加入的草(乙)酸和氨水溶液中,制备过程中草酸溶液与氨水溶液中的水含量相等。原料摩尔比表示成 $R = \text{MTES} : \text{水} : \text{乙醇}$ 。

1.2.2 溶剂置换阶段

待凝胶在室温下老化 24h 后取出,切块放入烧杯中,倒入 100mL 去离子水静置 30min,倒出烧杯中的水,换入 100mL 新去离子水静置 30min,重复 6 次。

将水洗后的凝胶移入另 1 个烧杯,加入 100mL 无水乙醇,静置 2h,倒出烧杯中的乙醇,换入 100mL 新的无水乙醇静置 2h,重复 4 次;加入 50mL 无水乙醇,静置 2h,倒出烧杯中的乙醇,换入 100mL 新的无水乙醇静置 2h,重复 3 次。

1.2.3 干燥阶段

将溶剂置换后的凝胶放入超临界干燥器进行干燥。实验所用的超临界干燥装置是超临界色谱/萃取系统(LC-1500,日本 Jasco 公司),超临界干燥的介质是 CO_2 。设定温度为 15°C ,压力 15MPa,保持状态稳定 12h。再在恒定压力 15MPa 下,将温度升至 40°C ,保持 1h,然后将压力逐步减至 0(整个降压过程约 30min),冷却至室温后取出气凝胶。

1.3 气凝胶样品的表征

BET 吸附仪(Autosorb-1,美国 Micromeritics 公司)用于比表面积、孔容和孔径的测定;采用压汞仪(AutoPore II 9220,美国 Micromeritics 公司)可测定气凝胶的表观密度和孔隙率;通过透射电镜(TEM)(CM120,荷兰 Philips 公司)观察凝胶内部孔的微观结构;通过使用接触角测定仪(Contact Angle System OCA,德国 DATA physics 公司)测定水珠在气凝胶表面的接触角(Ellipse Fitting 法),从而确定气凝胶的疏水程度;通过热重分析仪(STA 409 PC,德国 NETZSCH 公司)分析气凝胶的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 以 MTES 为硅源制备的疏水性整体气凝胶的特性

图 2 为用本方法制备的疏水性整体气凝胶,其具有良好的整体性。图 3 为气凝胶放大 65000 倍的透射电镜照片,可以看到以 MTES 为原料制备的疏水性整体气凝胶孔径分布较宽,孔径从 5nm 到 200nm 均有一定分布。经过 BET 测定得到的比表面积达 $480\text{m}^2/\text{g}$,孔容 $3.216\text{cc}/\text{g}$,平均孔径 29.34nm ;采用椭圆法^[5]计算的水滴接触角可达 139.5° (如图 4 所示),说明其具有很强的疏水性;图 5 为 N_2 氛围下 $40\sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围内气凝胶样品的 TG 图,从中可看到,本方法所制备的气凝胶具有良好的热稳定性,在 500°C 以下质量基本不发生变化,而在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 左右有明显的失重现象,这是气凝胶表面的甲基分解所造成的。

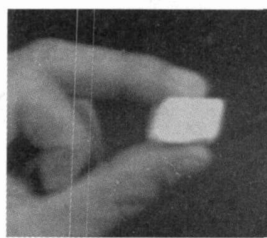


图 2 以 MTES 为原料制备的疏水性整体气凝胶 ($R = 1 : 15 : 14$)

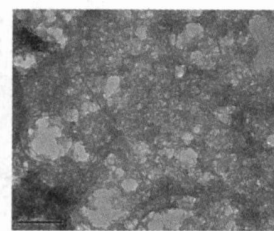


图 3 气凝胶($R = 1 : 15 : 14$)的透射电镜照片(表尺:50nm)

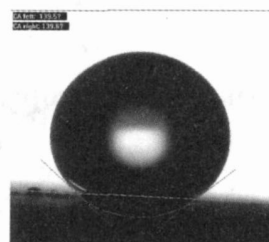


图 4 气凝胶($R = 1 : 15 : 14$)的接触角

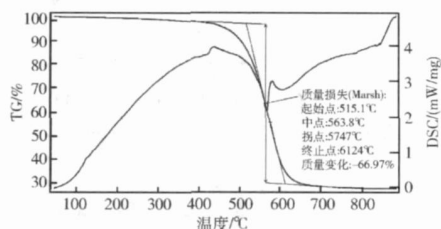


图 5 气凝胶在 N_2 氛围下的 TG 图($40\sim 900^\circ\text{C}$)

2.2 酸碱浓度对气凝胶结构的影响

配制 0.3mol/L , 0.2mol/L , 0.1mol/L , 0.05mol/L , 0.02mol/L 的草酸溶液,和 4mol/L , 3.36mol/L , 2mol/L , 1mol/L 的氨水溶液。分别使用不同浓度的草酸与氨水溶液,制备疏水性气凝胶。在凝胶形成过程中,草酸溶液和氨水溶液的加入各自起着不同的催化作用。草酸的加入催化了 MTES 的水解,如图 1 中的第一式所示,MTES 在草酸的作用下与水发生反应,脱去 3 个乙基,生成带 1 个甲基 3 个羟基的中间体,附带产生 3 分子的乙醇;氨水的加入调节了溶液的 pH 值,使得第二式的反应得以发生,中间体之间发生缩合反应,脱去水生成聚甲基硅氧烷(MSQ)。

草酸溶液的浓度直接影响着水解的程度和速度,以及缩合反应时溶液的 pH 值,而氨水溶液的浓度的直接作用就是改变时溶液的 pH 值,使溶液达到缩合反应适宜的 pH 环境。pH 值对溶胶-凝胶过程的影响主要表现在对溶胶粒子浓度的影响,对溶胶粒子表面的带电性质的影响和对缩聚反应速率的影响上^[6]。在酸性和碱性条件下,反应生成的硅胶粒子都会部分溶解,使得硅溶胶粒子的浓度降低,导致粒子之间的吸引力变弱,凝胶化时间变长;硅溶胶胶粒在弱酸性条件下均带负电,这是由于质点表面硅酸电离的结果。因此,在酸性条件

下,当两个胶粒互相接近到离子氛发生重叠时^[5],处于重叠区中的离子浓度较大,破坏了原来电荷分布的对称性,引起了离子氛中电荷重新分布;这时斥力开始起主要作用,总位能上升为正值,出现 1 个位能峰,所以带电胶粒必须越过位能峰才能聚集在一起。这就加大了胶粒生长的难度,造成凝胶化时间变长和凝胶网络结构的松散,干燥时容易发生孔结构收缩,导致比表面积和孔容减小。硅溶胶反应体系中,缩聚速率在中性或碱性溶液中较高,所以,较高 pH 值使得单体生成后迅速缩聚,生成相对致密的胶质颗粒,相对于酸性条件下得到的气凝胶有更大的比表面积和孔容。

表 1 为不同酸碱溶液浓度下,R=1:20:19 的凝胶形成情况。从中可看出,草酸溶液浓度越低,或氨水溶液浓度越高,凝胶的形成情况就越好;氨水溶液浓度过低会导致凝胶形成的不完全,甚至不能形成凝胶。

表 1 不同酸碱浓度下的凝胶形成情况(R=1:20:19)				
草酸浓度 /(mol/L)	氨水浓度/(mol/L)			
	4.0	3.3	2.0	1.0
0.3	好	好	部分凝胶	不成凝胶
0.2	好	好	凝胶时间较长	不成凝胶
0.1	好	好	好	部分凝胶

表 2 为用不同酸碱浓度制备的气凝胶的 BET 比表面积、孔容和平均孔径。从中可以得到与理论分析定性相符的结果。也就是说,草酸溶液浓度越低,或氨水溶液浓度越高,气凝胶的比表面积、孔容和平均孔径越大;但草酸浓度太低会影响 MTES 的水解程度,进而影响气凝胶孔结构。综合考虑以上因素,采用草酸浓度 0.05mol/L,氨水浓度 4.00mol/L 能得到比表面积和孔容较大的气凝胶。

表 2 不同酸碱浓度下的气凝胶孔结构属性(R=1:20:19)				
草酸溶液浓度 /(mol/L)	氨水溶液浓度 /(mol/L)	比表面积 /(m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 /nm
0.30	4.00	405.3	1.001	10.0
0.30	3.30	333.8	0.490	5.9
0.30	2.00	317.0	0.590	7.4
0.20	4.00	418.2	1.134	10.9
0.20	3.30	311.8	0.599	7.7
0.20	2.00	296.7	0.552	7.4
0.10	4.00	447.1	1.379	12.3
0.10	3.30	406.4	1.199	11.8
0.10	2.00	330.9	0.821	9.9
0.10	1.00	278.8	0.729	10.5
0.05	4.00	454.7	2.527	20.1
0.02	4.00	450.9	1.528	13.6
0.00	4.00	334.5	0.462	5.5

2.3 原料比例对气凝胶结构的影响

分别制备 R 为 1:15:14,1:20:19,1:25:24,1:27:27 和 1:30:29 的气凝胶做孔结构分析。表 3 为不同原料比例下的凝胶形成情况以及 BET 测定的气凝胶孔结构特性。由表可以看出,MTES 比例越高,材料的平均孔径就越大;孔容越大,比表面积也越大。水与乙醇的量过大会导致凝胶不

完全,甚至无法形成凝胶。这是因为当水过量时,胶体粒子的浓度相对较稀,其间的距离较远;根据胶体的特性,胶粒间的吸引力与距离的 3 次方成反比^[7],所以,胶体粒子之间的范德华引力变弱,则胶粒上的硅基由于相距较远而难以缩合,这样就会导致凝胶时间变长甚至无法形成凝胶,也会造成凝胶网络结构的松散,引起干燥过程中的孔结构的坍塌和收缩,从而导致比表面积、孔容和平均孔径的减小。经测试,在 R 值为 1:15:14 时,气凝胶的比表面积、孔容与平均孔径达到最大,有利于气凝胶的吸附、附载催化剂等性能。

表 3 不同原料摩尔比下气凝胶的孔结构属性				
R	比表面积 /(m ² /g)	孔容 /(cc/g)	平均孔径 /nm	凝胶情况
1:15:14	479.8	3.216	29.34	好
1:20:19	454.7	2.527	20.05	好
1:25:24	415.7	1.450	14.10	好
1:27:27	377.8	0.8424	8.920	部分凝胶
1:30:29	—	—	—	不成凝胶

3 结 论

(1)MTES 为原料可制备出疏水性很强的整体气凝胶;气凝胶与水的接触角可达 140°。

(2)MTES 为原料制备的疏水性整体气凝胶,在 500℃ 以下具有良好的热稳定性。

(3)水解催化剂草酸的浓度与缩合催化剂氨水的浓度对气凝胶的孔结构产生一定影响,在一定范围内,pH 值越高,气凝胶比表面积和孔容越大。

(4)原料比例对气凝胶的孔结构产生一定影响,MTES:水:乙醇(摩尔比)为 1:15:14 时,比表面积和孔容达到最大。

参考文献

[1] Scherer G W. Characterization of aerogels[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76-77:321-339.

[2] Schmidt M, Schwertfeger F. Applications for silica aerogel products[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 364-368.

[3] Venkateswara Rao A.,Sharad D. Bhagata, Hiroshi Hirashima, et al. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300: 279-285.

[4] Kazuyoshi Kanamori, Mamoru Aizawa, Kazuki Nakanishi, et al. New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties[J]. Advanced Materials, 10.1002/adma.200602457.

[5] 罗来恩.坐标方位角计算新方法[J].测绘通报,2004,5.

[6] 谢超.二氧化硅气凝胶孔结构的调控[D].北京:清华大学化工系,2006.

[7] 黄剑峰.溶胶-凝胶原理与技术[M].北京:化学工业出版社,2005.