

常压干燥制备疏水  $\text{SiO}_2$  气凝胶\*

陈一民, 谢凯, 洪晓斌, 肖加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要** :以聚二乙氧基硅氧烷(PDEOS)为原料,用甲基三乙氧基硅烷(MTES)对制得的醇凝胶进行表面改性,经乙醇和正己烷洗涤,在常压条件下干燥后得到疏水二氧化硅气凝胶。研究表明,溶胶—凝胶体系中各组分最佳配比为  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{PDEOS}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=20:10:3:0.5$  (重量比),当  $\text{MTES}/\text{PDEOS}$  (重量比)大于 1.2 时,经表面改性的疏水二氧化硅气凝胶与水的接触角大于  $110^\circ$ ,其密度和比表面积分别在  $125 \sim 160\text{kg}/\text{m}^3$  和  $560 \sim 900\text{m}^2/\text{g}$  范围。

**关键词** :二氧化硅;气凝胶;疏水;常压干燥

**中图分类号** :O648 **文献标识码** :A

Preparation of Hydrophobic  $\text{SiO}_2$  Aerogels at Ambient Pressure

CHEN Yi-min, XIE Kai, HONG Xiao-bin, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract** :The alcogel prepared by sol-gel process of polydiethoxysiloxane (PDEOS) according to the mass ratio of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{PDEOS}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=20:10:3:0.5$ , was modified by methyltriethoxysilane (MTES) and washed with alcohol and n-hexane. The obtained gel was then dried under ambient pressure to prepare hydrophobic  $\text{SiO}_2$  aerogel. It is shown that hydrophobic  $\text{SiO}_2$  aerogels can be obtained when the mass ratio of  $\text{MTES}/\text{PDEOS}$  is higher than 1.2. The contact angle between hydrophobic  $\text{SiO}_2$  aerogels and water is larger than  $110^\circ$ , the densities and specific surface areas of hydrophobic  $\text{SiO}_2$  aerogels are in the range of  $125 \sim 160\text{kg}/\text{m}^3$  and  $560 \sim 900\text{m}^2/\text{g}$  respectively.

**Key words** :silicon dioxide; aerogel; hydrophobic; ambient drying

二氧化硅气凝胶在作为催化剂载体和隔热材料方面的应用展现了诱人前景。但是,由于二氧化硅气凝胶制备采用昂贵的有机先驱体(正硅酸乙酯或正硅酸甲酯)作为硅源制备醇凝胶,并在超临界干燥条件下除去醇凝胶中的溶剂,而超临界干燥需要在高温高压或高压下进行(乙醇的临界温度  $243.0^\circ\text{C}$ , 临界压力  $6.3\text{MPa}$ ; 二氧化碳的临界温度  $31.1^\circ\text{C}$ , 临界压力  $7.29\text{MPa}$ ),对干燥容器的要求很高,大大增高了气凝胶的成本,同时操作也存在很大的危险性。欧洲曾发生气凝胶干燥高压装置爆炸的悲剧。气凝胶制备的高成本和危险性阻碍了气凝胶的工业化生产<sup>[1,2]</sup>。

由于超临界干燥存在的问题,替代在高温高压或高压下的超临界干燥制备二氧化硅气凝胶工艺成为国内外研究的重点。常压干燥不需要高压干燥设备,气凝胶的制备条件温和,有利于气凝胶进行工业化大规模生产<sup>[3-4]</sup>。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂

聚二乙氧基硅氧烷,工业品;无水乙醇,分析纯;HF(40wt%),分析纯;甲基三乙氧基硅烷,化学纯。

\* 收稿日期 2004-10-09

基金项目:航天支撑技术基金资助项目(2002-HT-GFKD-006),国防科技大学校预研资助项目

作者简介:陈一民(1963—),男,副教授,博士。

## 1.2 醇凝胶的制备

按一定的配比将聚二乙氧基硅氧烷与乙醇于烧杯中混合,在磁力搅拌器的搅拌下往烧杯中慢慢加入水和催化剂。继续搅拌 2min,使反应物混合均匀。将混合液倒入试管密封,然后置于 60℃ 水浴中。待凝胶形成后(将试管倾斜 45°,试管内液体不发生明显的流动,说明已凝胶),加入一定量的无水乙醇继续老化,每隔 24h 换一次无水乙醇,老化总时间为 4 天。

## 1.3 醇凝胶的改性、洗涤和干燥

将改性剂(甲基三乙氧基硅烷)的正己烷溶液加入含凝胶的试管并密封,将试管放入 60℃ 水浴中放置 72h 进行表面改性。改性完毕,倒出改性剂溶液,用正己烷洗涤凝胶,直至正己烷中不含改性剂。最后,将凝胶放在 60℃ 下干燥 48h,得到二氧化硅气凝胶。

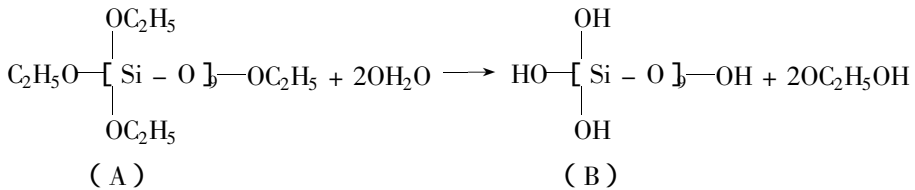
## 1.4 气凝胶的表征

用 JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察二氧化硅的外貌;用 Nexus670 傅立叶变换红外光谱仪研究表面改性反应的情况;用 NDVA1000 型孔径分布测试仪测定气凝胶的比表面积等结构参数;用改进的液体静力天平法测定气凝胶的密度,通过测出气凝胶表面水珠的润湿角表征气凝胶疏水性强弱<sup>[6]</sup>。

# 2 结果与讨论

## 2.1 溶胶—凝胶过程

PDEOS(A)与正硅酸乙酯的预聚物结构相似,相当于正硅酸乙酯已进行了多次水解和缩合,因此以 PDEOS 作为原料时,形成凝胶所需的水解程度较以正硅酸乙酯为原料时低,所需的水量要少。PDEOS 的水解过程为:



水解产物(B)缩聚形成三维网络结构的凝胶。在 PDEOS 体系的溶胶—凝胶过程中,溶剂乙醇用量、水量和催化剂对溶胶—凝胶过程有明显的影响。

### 2.1.1 乙醇用量对凝胶时间的影响

乙醇不仅是反应体系的溶剂,同时还是 PDEOS 水解反应的产物。在其它反应物配比固定为 PDEOS:HF:H<sub>2</sub>O = 10:3:0.5(重量比)时,乙醇的用量对凝胶时间的关系如表 1 所示。

表 1 乙醇用量与凝胶时间的关系

Tab.1 Relation between alcohol and gelation time

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:PDEOS(mass ratio)	1.1	2.0	2.9	4.1	4.9
Gelation time(min)	8.1	12.5	14.9	17.6	20.7

由表 1 可知,随着乙醇用量的增加,凝胶时间不断延长。这是因为随着溶剂用量的增加,水解和缩聚反应的反应物浓度都减小,降低了水解和缩聚速度,同时也使单位体积内由缩聚反应形成的小粒子簇数目变少,因而需要更多的相互交联才能形成充满整个容器的大粒子簇,两者共同作用导致凝胶时间变长。所以,随乙醇用量的增加,凝胶时间逐渐增大。

### 2.1.2 水量对凝胶时间的影响

在 PDEOS 的水解—缩聚过程中,水是水解反应的反应物,同时也是缩聚反应的产物。水的用量对凝胶时间有着重要的影响。实验中,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:PDEOS:HF = 20:10:3(重量比),改变水的用量,得到如表 2 所示水量对凝胶时间的影响。

由表 2 看出,随着体系中水量的减少,凝胶时间延长。这是由于随着水量减少,水解反应速率下降,硅酸浓度降低,硅酸间缩聚反应速率也下降,从而延长了凝胶时间。

表 2 水量对凝胶时间的影响

Tab.2 Effect of water concentration on gelation time

PDEOS:H <sub>2</sub> O( mass ratio )	0.1	0.15	0.3	0.5	0.7
Gelation time( min )	2.2	3.4	18.3	31.1	67

### 2.1.3 催化剂对凝胶时间的影响

催化剂对凝胶时间也有重要影响,本文以氢氟酸(40wt%)作为催化剂,PDEOS:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O=10:20:0.5(重量比),研究了催化剂对凝胶时间的影响,结果如表3所示。

表 3 催化剂用量对凝胶时间的影响

Tab.3 Effect of catalyst concentration on gelation time

HF:PDEOS( mass ratio )	0.061	0.075	0.100	0.250	0.300
Gelation time( min )	42	28	17	11	6

由表3可知,随着催化剂用量的增加,凝胶时间下降,这是因为加入催化剂以后,加快了PDEOS的水解,生成硅酸加快,提高了缩聚反应速度,缩短了凝胶时间。

综上所述,乙醇、水、催化剂对凝胶时间有很大的影响,考虑以上因素对气凝胶的结构和性能等方面的影响,最终确定溶胶—凝胶体系的配比为C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:PDEOS:HF:H<sub>2</sub>O=20:10:3:0.5(重量比)。

## 2.2 凝胶的表面形貌和疏水性

为了在常压下干燥制备气凝胶,必须对凝胶进行表面改性,使凝胶表面的羟基被惰性基团取代并得到疏水表面,从而避免干燥时凝胶孔表面羟基之间的相互缩合引起的不可逆收缩及凝胶结构的破坏,同时使凝胶骨架表面具有一定的憎水性,骨架和溶剂之间的接触角增大,大幅度地减少毛细管的附加压力<sup>[3,4]</sup>。改性后得到的二氧化硅气凝胶(KD-4)的红外光谱如图1所示。

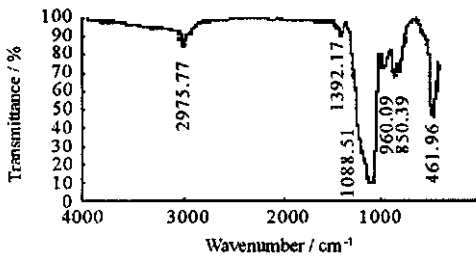


图 1 改性后二氧化硅气凝胶的红外光谱

Fig.1 FTIR spectrum of modified silica aerogels

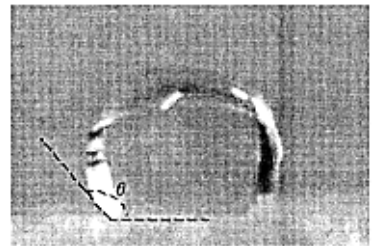


图 2 疏水气凝胶表面的水珠

Fig.2 Water of hydrophobic silica aerogel surface

从图1可以看出,在2975cm<sup>-1</sup>,1392cm<sup>-1</sup>,850cm<sup>-1</sup>附近出现了峰,说明二氧化硅气凝胶在表面改性后,气凝胶骨架表面接上了硅甲基;在1088cm<sup>-1</sup>,461cm<sup>-1</sup>附近出现的峰分别代表Si-O-Si的反对称伸缩振动和弯曲振动。在960cm<sup>-1</sup>附近存在的峰代表Si-OH伸缩振动的峰基本不明显,这说明二氧化硅气凝胶在经MTES表面疏水改性后硅羟基非常少。

图2是经表面改性的疏水气凝胶(KD-4)表面的水珠,接触角(θ)约130°,表明改性后的气凝胶表面疏水性很强。水在疏水性弱的气凝胶表面呈扁平状,而在亲水的表面,水会渗入气凝胶内部,导致气凝胶开裂,如表4所示。从表4中可以看出,当MTES/PDEOS的重量比在0~0.85范围内增加时,气凝胶是亲水的,但气凝胶的亲水性下降,随着MTES/PDEOS重量比的进一步增加,二氧化硅气凝胶的疏水增强,接触角增大,当MTES/PDEOS的重量比超过约1.25时,气凝胶具有优异的疏水性能;同时,疏水强的气凝胶,密度小,比表面积大,其结构尺寸与超临界干燥气凝胶(KD)结构相近。

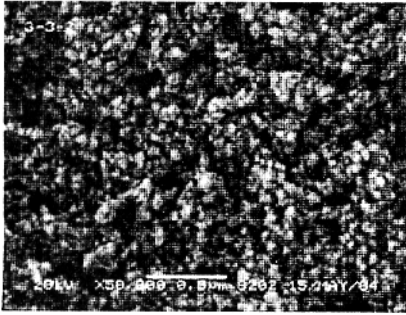
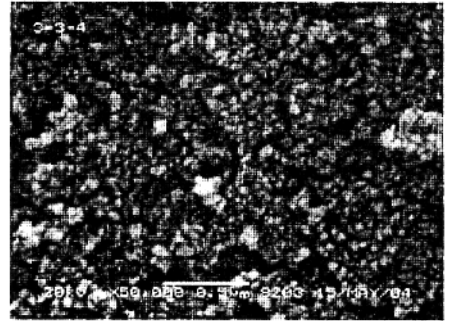
图3和图4分别为常压干燥的疏水SiO<sub>2</sub>气凝胶(KD-4)和超临界干燥的SiO<sub>2</sub>气凝胶(KD)的电镜照片。由图可以看出,常压干燥所制备的气凝胶具有连续网络结构的多孔纳米材料,其骨架非常疏松,孔径的范围在100nm以内,微观外貌与超临界干燥的SiO<sub>2</sub>气凝胶(KD)相近。

表4 改性剂的用量对气凝胶性能的影响

Tab.4 Effect of MTES concentration on properties of aerogels

样品	改性剂	MTES/PDEOS (重量比)	亲水性	接触角( $^{\circ}$ )	密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
KD-1	MTES	0.25	亲水、凝胶开裂	—	411	—
KD-2	MTES	0.85	疏水、水在气凝胶表面成扁平状	68	204	395
KD-3	MTES	1.25	疏水、水在气凝胶表面成珠状	118	138	560
KD-4	MTES	2.23	疏水、水在气凝胶表面成珠状	130	125	890
KD*	—	—	—	—	121	943

\* 为超临界干燥的二氧化硅气凝胶的结构尺寸

图3 常压干燥  $\text{SiO}_2$  气凝胶的 SEM 照片Fig.3 SEM photograph of  $\text{SiO}_2$  aerogel at ambient drying图4 超临界干燥  $\text{SiO}_2$  气凝胶的 SEM 照片Fig.4 SEM photograph of  $\text{SiO}_2$  aerogel at supercritical drying

### 3 结论

以聚二乙氧基硅氧烷(PDEOS)为原料,经溶胶—凝胶和甲基三乙氧基硅烷的表面疏水改性,可在常压条件下制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶,所得到的气凝胶外观状态与用超临界干燥得到的  $\text{SiO}_2$  气凝胶基本一致。溶胶—凝胶体系的配比为  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{PDEOS}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 20:10:3:0.5$  (重量比),表面改性为  $\text{MTES}/\text{PDEOS}$  (重量比) = 1.25,在  $60^\circ\text{C}$  下反应 48h,正己烷洗净改性剂后,凝胶在  $60^\circ\text{C}$  下干燥 48h,可得到二氧化硅气凝胶。

红外光谱表明,经疏水处理后的  $\text{SiO}_2$  气凝胶骨架表面接上硅甲基,具有良好的疏水性。所得到的疏水  $\text{SiO}_2$  气凝胶与水的接触角大于  $110^\circ$ ,其密度和比表面积分别在  $125 \sim 160\text{kg}/\text{m}^3$  和  $560 \sim 900\text{m}^2/\text{g}$  范围。

### 参考文献:

- [1] 吴志坚. 无机气凝胶研究进展[J]. 材料导报, 2001, 15(1): 38-40.
- [2] 秦国彤, 李文翠等. 气凝胶结构控制[J]. 功能材料, 2000, 31(1): 26-28.
- [3] Land V D, Harris T M, Teeter D C. Process of low-density Silica Gel by Critical Point Drying or Ambient Drying[J]. J. Non-Crystal Solids, 2001, 283: 11-17.
- [4] Kwon Y G. Ambient-dried Silica Aerogel with  $\text{TiO}_2$  Powers for Thermal Insulation[J]. J. Mater. Sci., 2000, 35: 6075-6078.
- [5] Kirkbir F, Murata H, Meyers D, et al. Drying of Aerogels in Different Solution between Atmospheric and Supercritical Pressure[J]. J. Non-Crystal Solids, 1998, 225: 14-18.
- [6] Rao A V. Hydrophobic Properties of TMOS/TMES-based Silica Aerogels[J]. Mat. Res. Bulletin., 2002, 37: 1667-1677.

