

# 柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备

吴文军<sup>1</sup> 熊刚<sup>2</sup> 王钦<sup>1</sup> 陈晓红<sup>2</sup> 胡子君<sup>1</sup>

(1 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

(2 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

**文 摘** 以甲基三乙氧基硅烷为前驱体,通过溶胶-凝胶法和超临界干燥制备块状柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。研究了前驱体浓度对材料化学组成、微观结构及柔韧性、热稳定性的影响。结果表明,甲基的存在降低了分子网络的交联密度,赋予了材料柔韧性。随着前驱体浓度降低,微观结构中颗粒堆积紧密程度下降,材料的柔韧性增强;同时分子中硅羟基增多,热稳定性提高。

**关键词** 柔性气凝胶,化学组成,微观结构,热稳定性

## Preparation of Flexible SiO<sub>2</sub> Aerogel

Wu Wenjun<sup>1</sup> Xiong Gang<sup>2</sup> Wang Qin<sup>1</sup> Chen Xiaohong<sup>2</sup> Hu Zijun<sup>1</sup>

(1 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract** The flexible aerogel monoliths were prepared by the hydrolysis and condensation of methyltriethoxysilane (MTES), followed by supercritical drying. The influence of concentration of precursor on the chemical composition, microstructure, flexibility and thermal stability of aerogel were investigated. It is shown that the degree of cross linking of aerogel molecule, which was prepared by the precursor of MTES and showed excellent flexibility was declined because of the existence of methyl groups. With the reduction of concentration of precursor, the degree of compactness of aerogel particles declined, which is responsible for the enhancement in the flexibility of the aerogels, the number of Si-OH increased and the thermal stability of aerogel exhibited the same tendency.

**Key words** Flexible aerogel, Chemical constitution, Microstructure, Thermal stability

### 0 引言

SiO<sub>2</sub> 气凝胶是一种轻质、多孔、非晶态的固体材料,颗粒尺寸介于 1~100 nm,是典型的纳米材料,其孔隙率可达 80%~99.8%,密度最低可达 1 kg/m<sup>3</sup>,比表面积可以达到 1×10<sup>3</sup> m<sup>2</sup>/g 以上<sup>[1-3]</sup>。气凝胶具有纳米级颗粒和孔洞尺寸,因此具有优异的隔热性能,在隔热材料领域具有广阔的应用前景。但是,气凝胶也存在着强度低、韧性差、容易破碎等缺点,极大的限制了其实际应用。

柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶具有优良的柔韧性,它是在传统制备方法的基础上改进原料和制备工艺而发展起来的。受外力作用时,柔性气凝胶样品会发生形变,当外力撤除时,样品又能回复到原来的形状,微观结

构不发生变化<sup>[4]</sup>。柔性气凝胶为解决气凝胶韧性差和容易破碎的缺点提供了可能。此外,柔性材料没有热匹配问题,可减少制造和安装方面的复杂性,并具有质量轻、耐热震性好等优点。目前,柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备方法主要有两种:一种是以 R<sub>1</sub>SiX<sub>3</sub>(R 代表烷基、乙烯基、芳基等;X 代表烷氧基、卤素等)的有机硅烷作为前驱体,经溶胶-凝胶和超临界流体干燥,得到柔韧性的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[5]</sup>;另一种是先制备得到湿凝胶,再向凝胶体系中加入聚合物交联剂,交联剂可以与湿凝胶表面的基团发生化学反应,得到新的网络状的凝胶,再经过超临界干燥工艺制得大块状的气凝胶<sup>[6-7]</sup>。

本文采用甲基三乙氧基硅烷作为前驱体,制备块

收稿日期:2013-05-30

作者简介:吴文军,1981 年出生,硕士,工程师,主要从事高效隔热复合材料方面的研究。E-mail:evanwu@163.com

状的柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,并研究前驱体浓度对材料化学组成、微观结构及热稳定性的影响。

## 1 实验

### 1.1 试样的制备

以甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 为前驱体,甲醇作为溶剂,草酸和氨水为催化剂,采用酸碱二步法配制溶胶,充分搅拌后将溶液静置。待凝胶生成后,加入乙醇老化并进行多次溶剂置换,最后进行超临界干燥制备块状、无裂纹的柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。

### 1.2 测试与表征

(1) 采用公式  $\rho = m/V$  计算密度。

(2) 采用以下公式计算孔隙率:

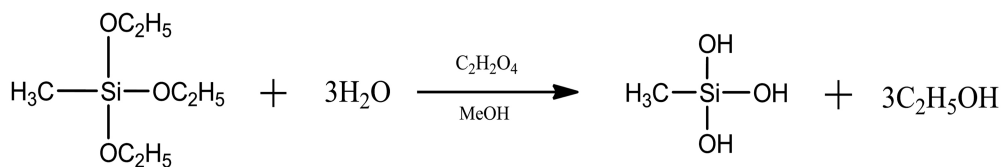
$$p = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}\right) \times 100\%$$

式中,  $\rho_b$  为样品的表观密度,  $\rho_s$  为样品的堆积密度,取参考值 1 900 kg/m<sup>3</sup>。

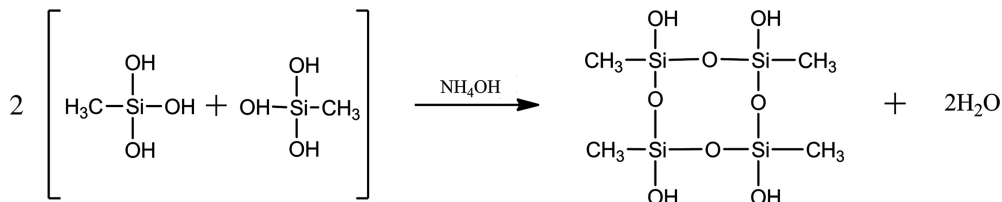
(3) 用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet 8700) 分析化学键与官能团。

(4) 采用 SEM (Zeiss Supra 55) 和 TEM (Hitachi H-800) 观察微观形貌。

(5) 用弹性模量表表征柔韧性,采用单轴压缩实验进行测定,实验操作在万能材料试验机 (Instron, model 1185) 上进行,测试标准为 GB8813—88。压缩水解:



缩聚:



不同前驱体浓度制备试样的宏观性能见表 1。

表 1 前驱体浓度对样品宏观性能的影响

Tab. 1 Physical properties of flexible silica aerogels as a function of the MTES/MeOH molar ratio

| $M^1)$ | 凝胶时间/h | 体积密度/kg·m <sup>-3</sup> | 孔隙率/% |
|--------|--------|-------------------------|-------|
| 6.5    | 2      | 163                     | 91    |
| 13     | 6      | 105                     | 95    |
| 19.5   | 13     | 60                      | 97    |

注:1)  $M$  为甲醇与 MTES 的摩尔比。

速率为 2 mm/min,样品的尺寸为  $\Phi 14 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 。

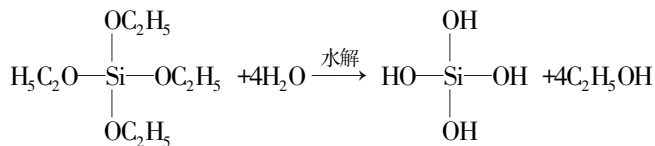
(6) 热稳定性分析在热失重-差示热扫描仪 (TG-DSC, NETZSCH STA 499 C) 上进行,升温速率 10°C/min。

## 2 结果与讨论

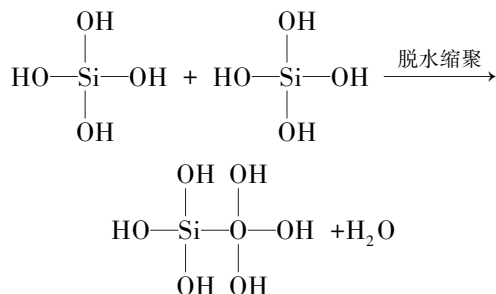
### 2.1 化学组成与合成机理

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源制备气凝胶时,主要的反应如下:

水解:



缩聚:



随着缩聚反应的不断进行,分子间逐渐交联最终成为三维网状结构而得到刚性气凝胶。

而采用甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 作为硅源时,由于甲基的存在,分别发生了如下反应:

可以看出,当前驱体浓度由 1:6.5 减小至 1:19.5 时,MTES 之间接触的概率降低,凝胶时间延长;甲醇占据的空间增大,干燥后孔隙率从 91% 增加到 97%;样品的密度也从 163 kg/m<sup>3</sup> 下降到 60 kg/m<sup>3</sup>。

不同工艺参数制备的柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的红外光谱如图 1 所示。2 972、2 928、1 463 cm<sup>-1</sup> 等附近的吸收峰分别是由 C-H 的对称振动、不对称振动、弯曲振动引起的,1 273、780 cm<sup>-1</sup> 附近为 Si-C 的特征吸收

峰, 1 126、1 032  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为 Si—O—Si 的吸收峰, 3 428 和 1 630  $\text{cm}^{-1}$  附近的微弱吸收峰表示有少量—OH 残留在样品表面。可见, 甲基三乙氧基硅烷中甲基在反应完成之后, 依然与硅原子相连。

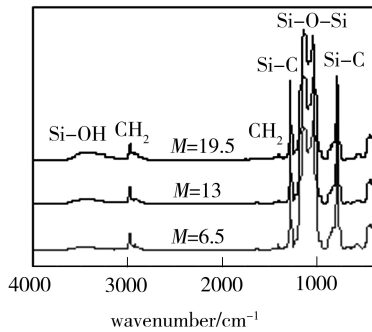


图1 柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 FTIR 光谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of silica aerogel samples

以正硅酸乙酯制备气凝胶时, 缩聚反应产生的多聚硅酸(硅溶胶基本粒子)具有 [SiO<sub>4</sub>] 四面体结构, 在团簇周围的 Si—OH 基团继续和其他同样的团簇进行缩聚, 最终形成刚性较强的三维网络结构。采用 MTES 作为前驱体后, 由于每个 MTES 中都含有一个甲基, 分子网络的交联密度大幅降低, 受到外力时, 未完全交联的分子链形成的网络结构较为开阔, 具有一定的伸缩性, 这是制备的气凝胶具有柔韧性的根本原因。

结合不同温度热处理的样品进行红外光谱分析(图2)可以看出, C—H 和 Si—C 的含量随着热处理温度的增加逐渐减小, 而在 3 430  $\text{cm}^{-1}$  处出现—OH 的吸收峰, 说明在热处理过程中, 甲基被逐步氧化, 生成一定量的羟基。随着温度进一步升高, 羟基含量又有所下降, 说明在热处理过程中, 生成的羟基之间反应形成新的硅氧键。400℃ 热处理 2 h 后, C—H 和 Si—C 的吸收峰的强度依然比较大, 表明甲基在该条件下只是部分氧化。650℃ 热处理 2 h 后, C—H 和 Si—C 键基本消失, 柔韧性明显降低。

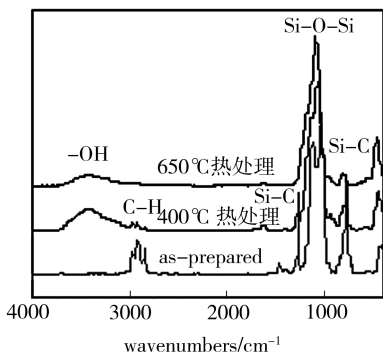


图2 不同温度热处理后样品的 FTIR 光谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of flexible aerogels heat-treated at different temperatures

从图3可以看出, 随着  $M$  值的增加(前驱体浓度的下降), Si—O—Si 键和 Si—C 键的吸收峰强度都有一定程度的增加, 而 Si—OH 的吸收峰强度有一定下降。这是由于不同的缩聚程度引起的, 前驱体浓度增加时, 反应速率加快, 水解产物侧链的 Si—OH 之间缩聚程度也相应的增加, 使得其数目大大减少, 生成更多的 Si—O—Si 键, 前驱体浓度越大, 缩聚程度越大, 得到样品表面的 Si—C 键也增多。

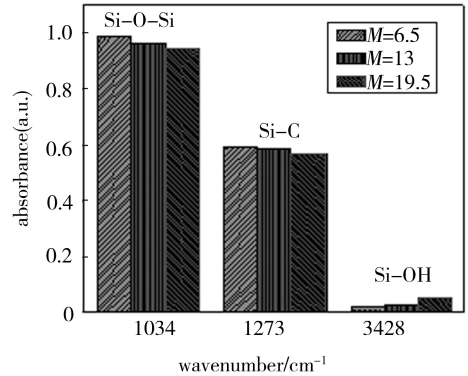


图3 不同前驱体浓度制备柔性气凝胶的化学基团强度  
Fig. 3 Histogram of the FTIR absorption peak intensities of aerogels prepared with different MTES/MeOH molar ratio

## 2.2 前驱体浓度对微观结构和柔韧性的影响

长度为 30 mm 柔性气凝胶进行压缩测试时, 压缩位移可以达到 10 mm, 压力卸载后, 样品可恢复到原来的长度。不同前驱体浓度制备柔性气凝胶样品的载荷-位移曲线如图4所示。随着浓度的降低( $M$  从 6.5 升高至 19.5 L), 样品压缩到相同位移时所需的载荷逐渐降低, 压缩弹性模量由 304 kPa 减小至 48 kPa(橡胶的弹性模量大约为 10 MPa), 表现出极强的柔韧性, 且随着前驱体浓度降低, 柔韧性增强。

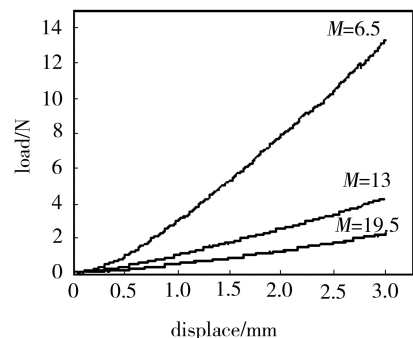
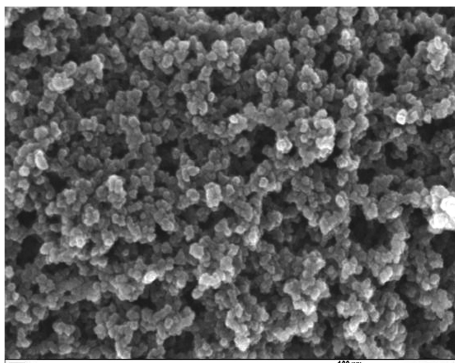
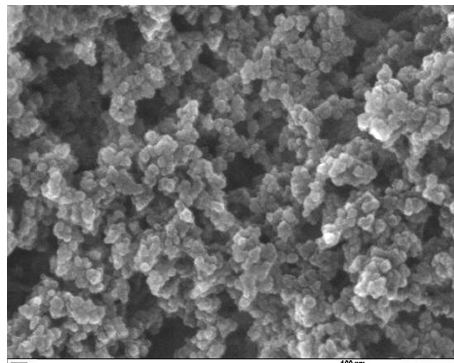


图4 柔性气凝胶样品的载荷-位移曲线  
Fig. 4 Plots of load against displacement

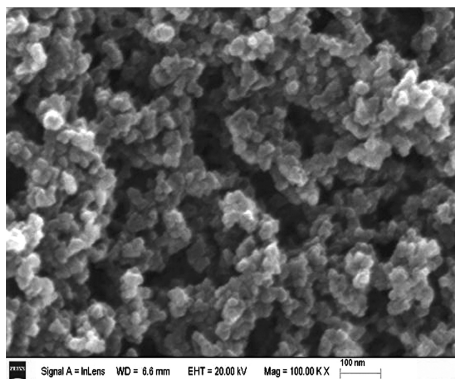
这一点可以从材料的微观结构获得解释。不同的前驱体与溶剂的浓度配比样品的微观结构图谱如图5所示。



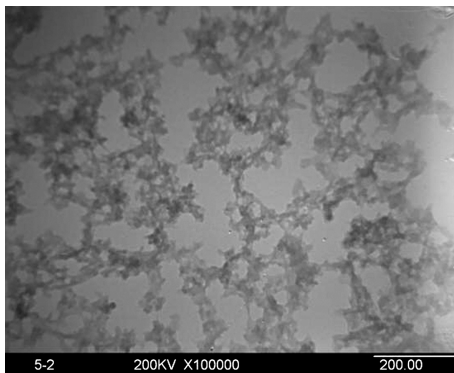
(a)  $M=6.5$  的扫描电镜



(b)  $M=13$  的扫描电镜



(c)  $M=19.5$  的扫描电镜



(d)  $M=19.5$  的透射电镜

图5 不同前驱体浓度制备得到样品的微观结构

Fig. 5 Microstructures of the silica aerogels prepared with different precursor concentration

从图5可以看出,采用不同前驱体浓度制备的样品均具有典型的纳米结构,网络结构发达,孔隙率高。TEM 图片表明,该样品具有“珍珠链”状网络结构,粒子簇向三维空间延伸,且孔隙较大。受外力作用时,粒子链之间较大的孔隙使得 Si—O—Si 键具有较大的缓冲空间,不容易发生碎裂,因而所得样品具有优良的柔韧性。此外,由于 Si—O—Si 主链上带有弱极性的甲基,降低了分子链间作用力,也增强了柔顺性。对于不同前驱体浓度制备的试样,粒子的堆积程度和孔隙大小有明显区别。1:6.5 的浓度配比的样品具有比较紧凑的网络结构,粒子之间堆积相对紧密,样品孔隙率相对较低,说明在高前驱体浓度的条件下,体系的反应速率较大,缩聚程度较高,微观结构相对紧密。随着浓度降低,反应速率下降,缩聚程度随之降低,“珍珠链”之间的网络结构逐渐开阔。因此,分子链的柔顺性增强,体现在宏观性能上,即气凝胶样品具有较好的柔性。

### 2.3 前驱体浓度对热稳定性的影响

图6 为浓度配比 1:19.5 的样品在氧气气氛的 TG-DSC 曲线。从 TG 曲线可以看出,随着温度的升高,样品的失重分为三个阶段:在第一阶段(室温到 100℃),失重是由于孔内气体脱附;第二、三个失重分别在 273℃ 和 533℃ 附近,失重比较显著,并且 DSC 曲线上还伴随着两个放热峰,说明在这两个温度处有

反应发生。结合不同温度热处理样品的红外光谱(图2)结果分析,在 273℃ 处的放热峰为甲基的部分氧化,生成一种不稳定的官能团—CH<sub>2</sub>OOH<sup>[8]</sup>,随着温度进一步升高,—CH<sub>2</sub>OOH 逐步分解,同时伴随着 273~500℃ 的失重,样品的柔韧性并无显著变化。在 533℃ 甲基完全氧化生成羟基,并且羟基之间会进一步发生缩聚,样品的柔性显著降低。

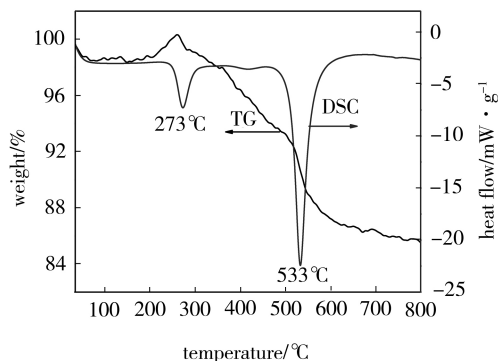


图6 柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在 O<sub>2</sub> 气氛下的 TG-DSC 曲线

Fig. 6 TG-DSC curves of the flexible silica aerogel in the O<sub>2</sub>

图7 为不同前驱体浓度制备样品的 DSC 曲线。可以看出,随着  $M$  值的增加(前驱体浓度的下降),气凝胶的热稳定温度随之增加,从 474℃ 增加到 533℃。结合图3 分析,由于随着前驱体浓度的降低,凝胶表面—OH 的含量逐渐增加,而—CH<sub>3</sub> 的含量减少。而

不同化学键的键能有较大差异, Si—OH 的键能约为 459.8 kJ/mol, Si—C 键的键能约为 317.7 kJ/mol。可见, 对于不同前驱体浓度制备的样品, 化学键能的差异是影响其具有不同热稳定温度的主要因素。

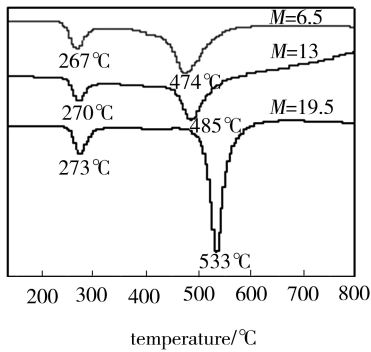


图7 不同前驱体浓度制备柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在 O<sub>2</sub> 气氛下的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of flexible silica aerogels in O<sub>2</sub> prepared with different MTES/MeOH molar ratio

### 3 结论

(1) 以甲基三乙氧基硅烷为前驱体, 采用溶胶-凝胶法和超临界干燥工艺制备柔性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。前驱体中甲基的存在使气凝胶分子网络的交联密度大幅度降低, 未完全交联的分子链形成较为开阔的网络结构, 具有一定的伸缩性, 这是制备的气凝胶具有柔韧性的根本原因。

(2) 随着前驱体浓度降低, 凝胶时间延长, 样品表观密度下降、孔径分布变宽。同时, 微观结构中颗粒堆积紧密程度下降, 网络结构逐渐开阔, 材料的柔韧性增强。

(3) 随着前驱体浓度降低, 体系的缩聚程度下降, 气凝胶中含有的 Si—OH 增多, Si—C 则减少。由

于 Si—OH 的键能(约为 459.8 kJ/mol) 高于 Si—C 键的键能(约为 317.7 kJ/mol), 采用低前驱体浓度制备的样品具有更高的热稳定性。

### 参考文献

[1] Kocon L, Despetis L, Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225:96-100

[2] Pajonk G M. Transparent silica aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225:307-314

[3] Mohanan J L, Arachchige I U, Brock S L. Porous semiconductor chalcogenide aerogels [J]. *Science*, 2005, 307:397-400

[4] Hegde N D, Rao A V, Physical properties of methyltrimethoxysilane based elastic silica aerogels prepared by the two-stage sol-gel process [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42:6965-6971

[5] Rao A V, Bhagat S D, Hirashima H, et al. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300: 279-285

[6] Nadargi D Y, Latthe S S, Hirashima H, et al. Studies on rheological properties of methyltriethoxysilane (MTES) based flexible superhydrophobic silica aerogels [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117: 617-626

[7] Zhang G, Dass A, Rawashdeh A M, et al. Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 350: 152-164

[8] Asatryan R, Bozzelli J W. Formation of a criegee intermediate in the low-temperature oxidation of dimethyl sulfoxide [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008 (10): 1769-1780

(编辑 李洪泉)

(上接第 98 页)

[6] 张厚江. 碳纤维复合材料(CFRP)钻削加工技术的研究[D]. 北京:北京航空航天大学, 1998

[7] 鲍永杰. 碳纤维增强复合材料钻削的若干研究[D]. 大连:大连理工大学, 2006

[8] 李凤全. 碳纤维复合材料制孔缺陷及对策的试验研究[D]. 大连:大连理工大学, 2008

[9] Denkena B, Boehnke D, Dege J H. Helical milling of CFRP-titanium layer compounds[J]. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2008(1): 64-69

[10] Karnik S R, Gaitonde V N, Rubio J C, et al. Delamination analysis in high speed drilling of carbon fiber reinforced plastics(CFRP) using artificial neural network model[J]. *Materials*

and Design, 2008, 29:1768-1776

[11] 王彦君, 阳建红, 张晖. 芳纶纤维/环氧树脂复合材料的吸湿应力分析[J]. *宇航材料工艺*, 2010, 40(6): 41-44

[12] 袁军堂, 张永刚. 凯芙拉纤维增强聚合物基复合材料的孔加工技术[J]. *工具技术*, 2000, 34: 51-53

[13] 郭丽. 高性能轻质装甲材料加工技术的研究[D]. 南京:南京理工大学, 2006

[14] 郑雷, 王亮申, 王保卫, 等. KFRP 防护背板的钻孔机理及试验研究[J]. *中国机械工程*, 2008, 19(13): 1556-1560

(编辑 吴坚)