

莫来石纤维增强疏水 SiO₂ 气凝胶的制备

王 非¹ 胡子君² 陈晓红¹ 宋怀河¹

(1 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源,三甲基氯硅烷 (TMCS) 为改性剂,经老化、表面疏水改性,常压干燥制备了莫来石纤维增强 SiO₂ 气凝胶隔热材料。用 FT-IR、SEM、TG-DSC 对其疏水特性及结构进行表征。结果表明:经常压干燥制备的莫来石纤维增强 SiO₂ 气凝胶隔热材料,微观上具有典型的气凝胶结构特征,宏观上保持其功能材料的完整性。

关键词 SiO₂ 气凝胶,莫来石纤维,常压干燥

Preparation of Hydrophobic Silica Aerogels Heat Insulation Composites Reinforced by Mullite Fiber

Wang Fei¹ Hu Zijun² Chen Xiaohong¹ Song Huaihe¹

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

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Hydrophobic silica aerogels heat insulation composites reinforced by mullite fiber (HSARMF) were prepared by using tetraethoxysilane (TEOS) as silicon source and trimethylchlorosilane (TMCS) as modifying solvent via sol-gel process. Aging and surface modification were used to get hydrophobic silica aerogels heat insulation composites dried at ambient pressure. The hydrophobic property and microstructure of silica aerogels were tested by FT-IR, SEM and TG-DSC. The hydrophobic silica aerogels heat insulation composites reinforced by mullite fiber dried at ambient pressure have a typical aerogel microstructure and intact macrostructure.

Key words Silica aerogels, Mullite fiber, Ambient pressure drying

0 引言

SiO₂ 气凝胶是从溶胶-凝胶工艺衍生出来的一种新型的结构可控的多孔非晶固态材料,气孔率可达 80.0%~99.8%,其孔洞尺寸和胶体颗粒尺寸分别在 1~100 和 2~60 nm 内,比表面积可到 1 000 m²/g 以上,密度低达 3 kg/m³,是典型的纳米材料。气凝胶的纳米多孔结构及纳米微粒网络使气凝胶材料在宏观上呈现出纳米材料所特有的界面效应和小尺寸效应,因此它的力学、声学、热学、光学、电学性质都明显不同于普通固态材料,是一种具有许多奇异性质和广泛应用的轻质纳米多孔性材料^[1~4]。但纯 SiO₂ 气凝胶强度低、韧性差,不能作为单独的块体材料用于保

温隔热工程^[5]。为了提高其强度和韧性,本文以正硅酸乙酯为硅源,将硅溶胶掺入莫来石纤维,经老化、表面疏水改性,常压干燥制备的莫来石纤维增强疏水 SiO₂ 气凝胶,并对其微观结构进行表征,研究改性剂浓度对 SiO₂ 气凝胶结构及性能的影响。

1 实验

1.1 疏水 SiO₂ 气凝胶的制备

先将一定体积的正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水和催化剂 (HCl) 混合搅拌,待其充分水解后加入一定量的 NH₃·H₂O 作催化剂,搅拌均匀后掺入莫来石纤维,数小时后体系形成凝胶,然后将生成的凝胶浸入无水乙醇中老化 4 d,用不同浓度的三甲基氯硅烷

收稿日期:2008-09-20

基金项目:国家 973 课题资助(6135302.2.1)

作者简介:王非,1983 出生,硕士研究生,主要从事纳米材料方面的研究

和正己烷混合溶液进行表面改性 3 d, 改性后将凝胶用正己烷洗涤至中性; 最后, 在室温和 65℃ 下常压各干燥 12 h 后得莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶。

1.2 测试与表征

莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶的表面官能团化学结构用 Nicolet 8700 傅里叶变换红外光谱仪表征获得; SiO₂ 气凝胶表面微观结构分析在 Hitachi S-4700 型场发射扫描电子显微镜上进行; 用游标卡尺及电子天平计算莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶的密度; 通过 NETZSCH STA 449C 型热重-示差扫描量热分析仪研究了 SiO₂ 气凝胶的热稳定性(空气气氛下升温速率为 1℃/min)。

2 结果与讨论

2.1 宏观测试数据与分析

表 1 为经不同浓度改性剂改性制得的莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶(HSARMF) 密度, 可知, 所制得的复合材料具有较低的密度, 呈明显的气凝胶特征。但随着改性剂浓度的提高, 样品密度略有增加, 这表明随着改性剂浓度的提高, 有机疏水基团更易于嫁接在气凝胶表面, 有更多的有机疏水基团修饰于 SiO₂ 气凝胶表面。

表 1 经不同浓度改性剂改性制得的莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶密度

Tab.1 Density of HSARMF modified by different concentrations

$V_{\text{TMCS}}/\%$	$\rho_{\text{HSARMF}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
8	0.228
10	0.235
12	0.240
14	0.246

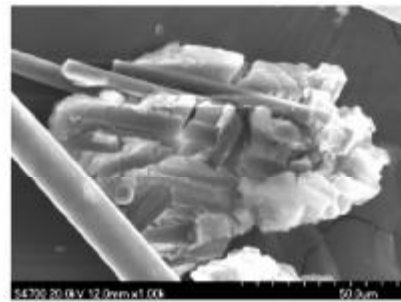
图 1 为莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶的照片, 通过掺入莫来石纤维, 经表面疏水改性, 采用溶胶-凝胶和常压干燥可以制得具有不同密度的 SiO₂ 气凝胶隔热材料, 由图可知, 材料成块性较好、无明显裂纹并且具有一定机械强度。



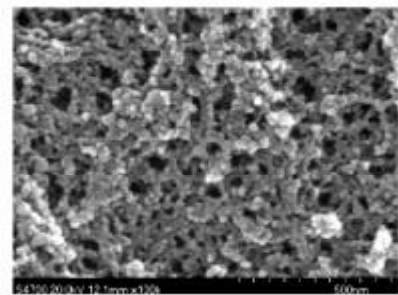
图 1 莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶的照片
Fig.1 Photograph of HSARMF

2.2 微观形貌及分析

图 2 为经 14% TMCS 改性的莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶的 SEM 照片。由图 2(a) 可见, 在微米尺度内硅气凝胶包覆着莫来石纤维, 填充了莫来石纤维中的孔隙, 而莫来石纤维在硅凝胶干燥过程中也起到了增韧作用, 即使气凝胶出现裂痕, 但仍能保持其宏观块状结构, 提高了其实际应用价值。由图 2(b) 可知, 在纳米尺度上硅气凝胶自身仍具有其特有的纳米网络多孔结构, 组成其骨架的颗粒大小也比较均匀, 纳米粒径尺寸在 30 nm 左右。



(a) 1 000 ×



(b) 100 000 ×

图 2 经 V_{TMCS} 14% 改性的莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of HSARMF modified by V_{TMCS} 14%

2.3 FT-IR 分析

红外光谱、核磁共振等方法的研究均证明硅胶表面上的羟基存在, 这些羟基对硅胶的吸附行为具有重要意义。硅胶红外光谱中 3 750 cm⁻¹ 的尖峰及 3 450 cm⁻¹ 的宽峰表明硅胶表面上存在两种类型羟基, 前者是孤立的“自由羟基”的 O—H 伸缩振动, 后者是强“氢键缔合的羟基”和吸附的水分子。图 3 为莫来石纤维增韧疏水 SiO₂ 气凝胶的红外图谱, 在 3 437 cm⁻¹ 附近出现的峰为不对称—OH 伸缩振动, 该羟基是强“氢键缔合的羟基”和吸附的水分子^[6]; 在 1 630 cm⁻¹ 附近出现的峰为—OH 弯曲振动; 在 1 085、798 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; 在 450 cm⁻¹ 附近出现的峰为 O—Si—O 的弯曲振动。在曲线①中 955 cm⁻¹ 附近出现的峰为 Si—OH 的伸缩振动, 而在曲线②~⑤中

955 cm^{-1} 附近出现的峰明显弱化,说明 SiO_2 气凝胶骨架表面的硅羟基在疏水改性后数量明显减少,但仍有少量存在。相比于曲线①,在曲线②~⑤中 3 450 cm^{-1} 附近出现的峰 2 963 cm^{-1} 附近出现的峰为 C—H; 1256、847 cm^{-1} 附近出现的峰为 Si—C,说明 SiO_2 气凝胶在疏水改性后骨架表面接上了硅甲基,具有良好的表面疏水改性效果。由图 3 可知,羟基峰减弱,碳氢键和碳硅键对应吸收峰明显加强,这说明复合材料中的气凝胶表面接有有机基团,部分羟基基团被硅碳键取代。可见通过疏水改性常压制备气凝胶工艺具有很好的可重复性^[7]。

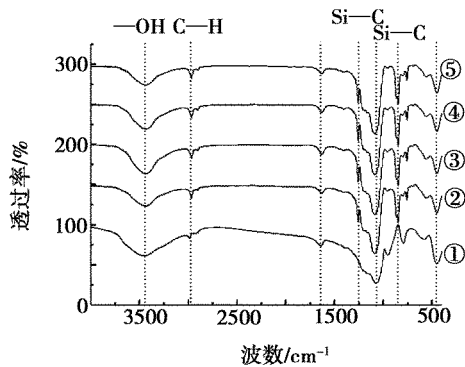


图 3 莫来石纤维增韧疏水 SiO_2 气凝胶的红外图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of HSARMF modified by different concentrations

① Non-modified; ② $V_{\text{TMCs}} = 8\%$; ③ $V_{\text{TMCs}} = 10\%$;
④ $V_{\text{TMCs}} = 12\%$; ⑤ $V_{\text{TMCs}} = 14\%$ 。

2.4 热稳定性分析

图 4 为在空气气氛中的莫来石纤维增韧疏水 SiO_2 气凝胶的 TG—DSC 曲线。表明,在 68.4 $^{\circ}\text{C}$ 处有一个吸热峰,并伴随少量质量损失,这是由于 SiO_2 气凝胶内部残存的正己烷蒸发吸热所致;在 68.4 ~ 280.7 $^{\circ}\text{C}$ 处呈放热趋势,且仍伴随质量损失,这主要是由气凝胶孔道内部的物理吸附水和表面的化学吸附水受热脱附引起的;自 280.7 $^{\circ}\text{C}$ 后呈明显放热趋势,同时质量大幅损失,并在 300 $^{\circ}\text{C}$ 出现放热峰,由疏水 SiO_2 气凝胶结构分析,是气凝胶表面的甲基在空气中氧化成为羟基放热。也说明疏水 SiO_2 气凝胶在空气中于 300 $^{\circ}\text{C}$ 由疏水型转变为亲水型,即其在空气中的耐温点为 300 $^{\circ}\text{C}$ 。在 300 $^{\circ}\text{C}$ 之后,仍存在质量损失,这是因为气凝胶表面的硅羟基受热缩合引起的质量损失。在此过程中,莫来石纤维增韧疏水 SiO_2 气凝胶的总质量损失为 9.16%。

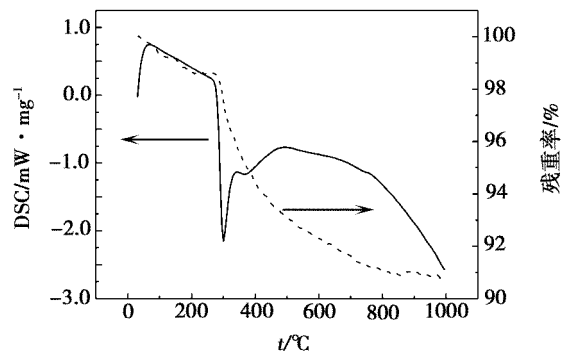


图 4 在空气气氛中的莫来石纤维增韧疏水 SiO_2 气凝胶的 TG—DSC 曲线

Fig. 4 TG—DSC curves of HSARMF in air

3 结论

以正硅酸乙酯为硅源,将硅溶胶掺入莫来石纤维,经老化、表面疏水改性,常压干燥制备的莫来石纤维增韧疏水 SiO_2 气凝胶,成块性较好、无明显裂纹并且具有一定机械强度,具有良好的疏水性能,且其在空气中的热稳定性为 300 $^{\circ}\text{C}$;组成气凝胶骨架的颗粒和孔径分布均匀,具有纳米介孔结构。此外随着三甲基氯硅烷浓度的提高,气凝胶密度也随之增大,这表明适当提高改性剂浓度可以优化改性效果,更好的控制 SiO_2 气凝胶的纳米网络结构。

参考文献

- 1 Pajonk Gerard Marcel. Some applications of silica aerogels. Colloid Polymer Science, 2003; 281:637 ~ 651
- 2 Soleimani D A, Abbasi M H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. Journal of Materials Processing Technology, 2008;199:10 ~ 26
- 3 邓忠生,魏建东,王珏等. SiO_2 气凝胶结构及其热学特性研究. 材料工程, 1999;12:23 ~ 25
- 4 吴志坚. 无机气凝胶研究进展. 材料导报,2001;(11): 38 ~ 40
- 5 陈淑祥,倪文,朱林等. 纳米孔超级绝热材料及其制备技术. 新材料产业,2003;117:72 ~ 75
- 6 沈钟,赵振国,王果庭. 胶体与表面化学. 第三版. 北京:化学工业出版社, 2004:315 ~ 318
- 7 王非,陈晓红,胡子君等. 疏水 SiO_2 气凝胶的制备及表征. 硅酸盐通报,2008;27:889 ~ 893

(编辑 任涛)