

弹性气凝胶的制备及其力学、热学性能研究

祖国庆, 沈 军, 邹丽萍, 王文琴, 连 娅, 张志华

(同济大学 波耳固体物理研究所, 上海市人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为硅源、水为溶剂、醋酸和氨水作为酸碱催化剂, 采用酸碱两步法和酒精超临界干燥制备了透明块体气凝胶。用扫描电镜、比表面积与孔径分析仪、动态力学分析仪和 hotdisk 热分析仪等表征了气凝胶的微观形貌、孔结构、力学、热学等性能。制备的气凝胶具有很好的弹性性能, 压缩 60%后可回复到原长的 78%, 经热处理后反弹到原长的 94%。气凝胶同时具有较好的保温隔热性能, 常温热导率仅为 0.028 W/(m·K)。其接触角达 154°, 表现出较好的疏水性能。气凝胶的耐热温度为 440°C, 高于此温度将导致甲基氧化分解。气凝胶优良的保温隔热性能和力学性能使其在保温隔热领域中具有广泛的应用前景。

关 键 词: 气凝胶; 甲基三甲氧基硅烷; 弹性; 低热导率

中图分类号: O648 文献标识码: A

Preparation, Mechanical Properties and Thermal Properties of Elastic Aerogels

ZU Guo-Qing, SHEN Jun, ZOU Li-Ping, WANG Wen-Qin, LIAN Ya, ZHANG Zhi-Hua

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Transparent and monolithic aerogels were prepared *via* acid-base two step Sol-Gel process with Methyltrimethoxysilane (MTMS), water, acetic acid and ammonia as precursor, solvent, acid and base accelerators, respectively, followed by drying under a supercritical condition using alcohol as drying medium. Scan electron microscope, N₂ adsorption analyzer, dynamic mechanical analyzer, hotdisk thermal analyzer were used to characterize the morphology, pore structure, mechanical properties and thermal properties of the aerogels. The obtained aerogels showed good elastic properties. They could shrink up to 60% in linear scale and rebound to 78% of their original size when unloaded, and finally spring back to 94% of their original size after heat treatment at about 100°C. The aerogels also had good thermal insulation properties. The thermal conductivity was about 0.028 W/(m·K) at room temperature. The contact angle was up to 154°, showing good hydrophobicity. The heat-resistance temperature of the aerogels was about 440°C, above which would result in oxidation of methyl groups in the aerogels. The aerogels have good mechanical and thermal insulation properties, showing prospect in the application of thermal insulation.

Key words: aerogel; methyltrimethoxysilane; elastic property; low thermal conductivity

收稿日期: 2013-07-02; 收到修改稿日期: 2013-08-22

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAJ01B01); 国家自然科学基金(11074189); 国家自然科学基金联合基金(U1230113); 上海市科委纳米专项(11nm0501600, 11nm0501300)
National Key Technology R&D Program of China(2013BAJ01B01); National Natural Science Foundation of China (11074189); Joint Funds of National Natural Science Foundation of China (U1230113); Shanghai Committee of Science and Technology (11nm0501600, 11nm0501300)

作者简介: 祖国庆(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: zuguoqing2@163.com

通讯作者: 沈 军, 教授. E-mail: shenjun67@tongji.edu.cn

SiO₂ 气凝胶是一种密度低、结构可控的新型纳米多孔材料,其密度在 3~500 mg/cm³ 之间可调;孔隙率可达 80%~99.8%,孔径尺寸在 1~100 nm 之间,比表面积高达 1000 m²/g^[1]。这种独特的结构使 SiO₂ 气凝胶具有优异的保温隔热性能(常温常压下热导率低至 0.017 W/(m·K)^[2])。但 SiO₂ 气凝胶机械强度低,限制了其应用范围。

近年来,为改善 SiO₂ 气凝胶机械性能采用多种方法,主要包括纤维复合、有机-无机复合等。但是纤维复合没有从本质上改善气凝胶的机械性能,而有机-无机复合工艺比较复杂。通常气凝胶制备采用的硅源为四官能团烷氧基硅烷(Si(OR)₄),如正硅酸乙酯、正硅酸甲酯等。如果采用三官能团烷氧基硅烷(RSi(OR)₃)为硅源制备气凝胶,则可以利用硅烷中本身含有的烷基,不通过掺杂便可以改善气凝胶的机械性能。Kanamori^[3]和 Dong^[4]等以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为硅源,以甲醇或乙醇为溶剂,制备了弹性气凝胶。但用这种方法形成的凝胶网络结构不均匀,得到的凝胶透明度低,甚至不透明。Kanamori 等^[5-7]以 MTMS 为硅源,改用水为溶剂,以脲受热缓慢分解产生的氨水作为碱性催化剂,用 CO₂ 超临界干燥制备了具有弹性的透明气凝胶。但是脲分解需要较高的温度,分解速度也较慢,并且加入的脲引入了新的杂质,延长了凝胶和溶剂替换时间。本工作直接加入氨水作为碱性催化剂,以 MTMS 为硅源、水为溶剂,快速制备了湿凝胶,采用酒精超临界干燥方法制备了低热导率、弹性的透明气凝胶。

1 实验方法

1.1 实验试剂

醋酸(浓度为 36wt%),氨水(浓度为 25wt%),乙醇,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),甲基三甲氧基硅烷(MTMS),正硅酸甲酯(TMOS),氢氟酸均为分析纯。去离子水为自制。

1.2 制备过程

在烧杯中混合搅拌一定量的醋酸溶液、表面活性剂 CTAB,然后加入一定量的 MTMS,在常温下继续搅拌 20 min。再加入一定量的摩尔浓度为 6.5 mol/L 的氨水溶液,搅拌 20 min,然后在 40℃ 下凝胶。湿凝胶在 40℃ 下老化两天,继续在 40℃ 下用去离子水清洗 3 次,每次 8 h,去除表面活性剂和其它未反应的物质。清洗完后,在 40℃ 下用乙醇替换 4 次,每次 12 h。最后用酒精超临界干燥得到弹性气凝胶,称为 MTMS 气凝胶。表 1 为 MTMS 气凝胶样品制备的配比,样品编号中字母 MTMS 后面的数值为该样品的 MTMS 与醋酸溶液的体积比。

另外,以 TMOS 为硅源、乙醇为溶剂、HF 为催化剂(TMOS、乙醇、HF 的体积比为 1:4:0.06),采用同样的干燥方法制备得到传统的 SiO₂ 气凝胶,样品编号为 TMOS4。

1.3 样品测试

计算样品表观密度(ρ 为气凝胶样品密度, M 为其质量, V 为其体积);用扫描电子显微镜(SEM)观察样品微观形貌结构;用 hotdisk 热分析仪(TPS2500)测试样品热导率;采用比表面积与孔径分析仪(TriStar 3000)测试样品比表面积和孔径分布;用动态力学性能分析仪(DMA8000)和电子拉伸试验机测试样品的动态力学性能;用 DSC/TGA 综合热分析仪(SDTQ-600)测试样品热失重;利用红外光谱仪(FT-IR)分析气凝胶中的有机基团。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌及微观结构

实验制备的 MTMS 气凝胶为圆片状,透明度较好。对于厚度为 1cm 的样品,其可见光透过率最高可达到 58.2%,比 Kanamori 等^[5]制备的弹性气凝胶略低(其最好透过率在 40%~85%之间)。究其原因是由于在第二步中直接加入氨水导致 MTMS 分子质量的原位增长与结构的不均匀性,缩聚物分子质

表 1 MTMS 气凝胶的制备配比
Table 1 Starting compositions of MTMS aerogels

Samples	MTMS/mL	CTAB/g	Acetic acid aq.	Ammonia aq.
MTMS1.5	10	0.4	15 mL, 0.01mol/L	0.05 mL, 6.5 mol/L
MTMS2	10	0.4	20 mL, 0.01 mol/L	0.05 mL, 6.5 mol/L
MTMS3	10	0.4	30 mL, 0.01 mol/L	0.15 mL, 6.5 mol/L
MTMS4	10	0.6	40 mL, 0.015 mol/L	0.14 mL, 6.5 mol/L
MTMS5	10	0.6	50 mL, 0.012 mol/L	0.125 mL, 6.5 mol/L

量分布较宽, 从而使气凝胶的透明度下降。此外, 高温酒精超临界干燥会在干燥过程中发生表面活性基团的反应而改变其微结构, 这同样会引起透明度下降。因为 MTMS 三官能团结构, 气凝胶骨架表面具有更少的-OH 和更多的-CH₃, 所以制备的 MTMS 弹性气凝胶具有良好的疏水性能, 样品 MTMS4 与水的接触角为 154°。弹性气凝胶密度在 101~226 mg/cm³ 之间, 直径在 3.5~5.6 cm 之间。制备的传统 SiO₂ 气凝胶透明度稍低。图 1 为样品的实物照片。表 2 为样品的部分物理性能。

由 SEM 照片(图 2a)可以看到, 样品 MTMS4 具有较均匀的纤维状纳米多孔网络结构, 孔径大多在 50 nm 以下。而 TMOS4 为球状聚合结构(图 2(b))^[5]。由比表面积与孔径分析仪测量样品的比表面积、孔径分布和 N₂ 吸附-脱附曲线, 得到样品 MTMS4 的比表面积为 609 m²/g, 比样品 TMOS4 稍低(样品 TMOS4 的比表面积为 673 m²/g)。图 3(a)为样品 MTMS4 的 N₂ 吸附-脱附等温线, 图中吸附回线与 C 类回线较吻合。此类回线表明, 气凝胶孔结构主要是锥形或双锥形管状毛细孔。孔径分布图(图 3(b))显示, 样品 MTMS4 的孔径主要分布在 5~40 nm 之间, 平均孔径为 18.7 nm, 同时也存在 3 nm 以内的微孔。SEM 照片和孔径分布图都验证了 MTMS 气

凝胶具有纳米级孔洞结构。

图 4 为样品的红外图谱, 曲线 a 为 MTMS4 的红外图谱。1632 cm⁻¹ 和 3441 cm⁻¹ 处的吸收峰分别源自 H-O-H 和-OH 的振动。两峰都较小, 说明样品 MTMS4 的羟基数量较少。783 cm⁻¹ 和 1274 cm⁻¹

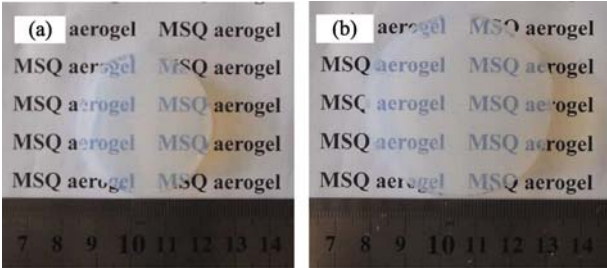


图 1 样品 MTMS2 (a)和 MTMS4 (b)的实物照片
Fig. 1 Photographs of samples MTMS2 (a) and MTMS4 (b)

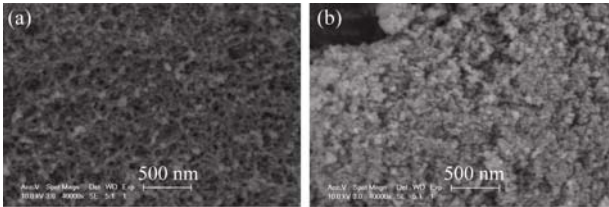


图 2 样品 MTMS4(a)与 TMOS4(b)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of samples MTMS4 (a) and TMOS4 (b)

表 2 样品的部分物理性能
Table 2 Physical properties of the aerogels.

Samples	Bulk density / (mg·cm ⁻³)	Storage modulus ^a /MPa	Thermal conductivity ^b /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Average pore size/nm	Visible-light Transmittance ^c %
MTMS1.5	226	2.5	0.033	— ^d	—	8.4
MTMS2	172	2.1	0.030	586	19.4	58.2
MTMS3	120	1.5	0.029	—	—	51.6
MTMS4	102	1.0	0.028	609	18.7	53.9
MTMS5	95	0.7	0.028	—	—	54.3
TMOS4	102	1.2	0.027	673	18.3	—

a Measured at 35℃ in air; b Measured at 25℃; c Measured at 550 nm for a 10mm thick aerogel; d Not measured

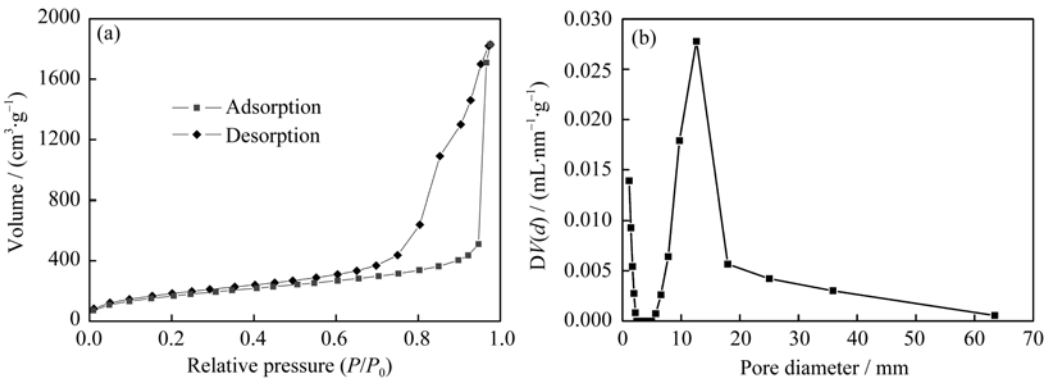


图 3 样品 MTMS4 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of sample MTMS4

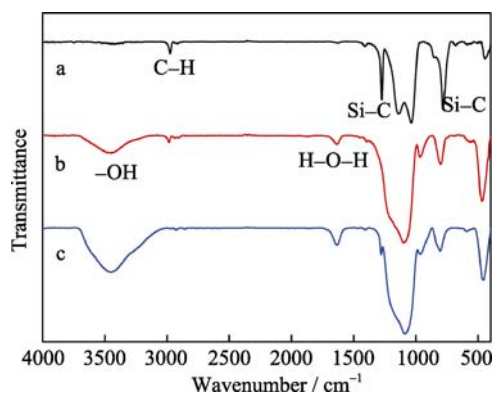


图 4 样品 MTMS4 (a)、TMOS4 (b)和 MTMS4 (c)经过 500℃ 处理 1 h 后的红外图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of samples MTMS4 (a), TMOS4 (b) and MTMS4 (c) after heat-treated at 500℃ in air for 1h

处的吸收峰源自 Si-C 的振动。这两个较大的峰说明样品 MTMS4 中含有较多的甲基。由图 4 曲线 b 可知, 样品 TMOS4 对应的甲基吸收峰相对较小, 这说明样品 TMOS4 的甲基相对较少。由图 4 曲线 c 可知, MTMS4 经过 500℃ 处理 1 h 后其甲基已基本去除, 红外图谱变得与 TMOS4 基本相同。而 400℃ 处理 4 h 后 MTMS4 的红外图谱基本不变。由此可知, MTMS 气凝胶保持甲基基本不变的耐热温度在 400℃ 与 500℃ 之间。

2.2 力学性能

由于孔隙率高及胶粒间交联度低, 传统的 SiO₂ 气凝胶脆性很大, 所能承受的压力非常小。而由 MTMS 制备出的气凝胶对压力的承受力得到很大改善, 具有良好的弹性性能。样品的应力-应变曲线如图 5 所示。样品的压缩测试参数如表 3 所示。样品 TMOS4 出现了脆性断裂的现象, 应变为 20% 左右时样品产生了局部开裂; 应变达到 48% 时样品大部分已经开裂, 未开裂的部分被压实。而 MTMS 气凝胶的应力-应变曲线没有出现脆性断裂的现象, 表现出更好的韧性。实验中测试的四个 MTMS 气凝胶样品能压缩到 60% 左右而均未开裂, 且压力释放

后样品都可以部分回复。100℃ 左右热处理一段时间后样品会继续回复。其中, 密度较大的 MTMS3 与 MTMS2 两个样品的弹性性能最好, 热处理后几乎完全反弹。由样品的应力-应变曲线及压力实物图(图 6)可知, 样品 MTMS3 表现出良好的弹性性能, 其压缩量为 60%, 压力释放后尺寸能够回复到压缩前的 70%, 100℃ 热处理 30 min 后回复到压缩前的 93%。

MTMS 气凝胶之所以有较好的弹性性能是因为^[6]: (1)每个硅原子上最多只有三个硅氧键, 交联度低, 使得 MTMS 气凝胶比传统的 SiO₂ 气凝胶有更大的韧性。(2)低浓度的硅羟基减少了不可逆的收缩。而传统的 SiO₂ 气凝胶硅羟基数量较多, 当凝胶在常压干燥过程中收缩时, 会进一步形成硅氧键, 这样就导致了永久性不可逆收缩, 甚至产生不均匀或过大的应力而导致开裂。(3)大量的甲基均匀分布在 MSQ 气凝胶的网络结构中, 当受压发生收缩时甲基会相互排斥, 有利于气凝胶的回复。热处理后凝胶能够继续反弹的原因是: 当凝胶被压缩时, 其柔软而连续的骨架经受大的变形而向孔内折叠, 热处理后骨架将会膨胀, 有利于骨架的舒展进而使凝胶反弹。

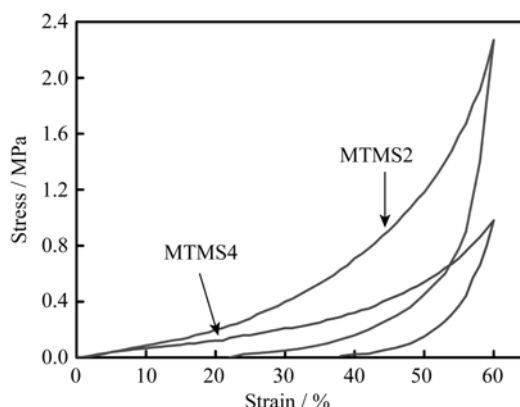


图 5 样品的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of the aerogels under compression mode

表 3 样品的压缩测试参数

Table 3 Compression tests data of the obtained aerogels

Samples	Young's modulus ^a /MPa	Final stress ^b /MPa	Final strain ^c /%	Recovery ratio/ %	Final recovery ratio ^d /%	Damage observation
MTMS2	0.98	2.28	60	78	94	No cracks
MTMS3	0.84	1.51	60	70	93	No cracks
MTMS4	0.67	0.98	60	62	69	No cracks
MTMS5	0.52	0.65	60	62	71	No cracks
TMOS4	0.73	0.94	42	—	—	Cracks

a Calculated as the initial slope of stress-strain curve; b Stress in the end of the compression; c Strain at final stress; d The recovery ratio after heat treatment at 100℃.

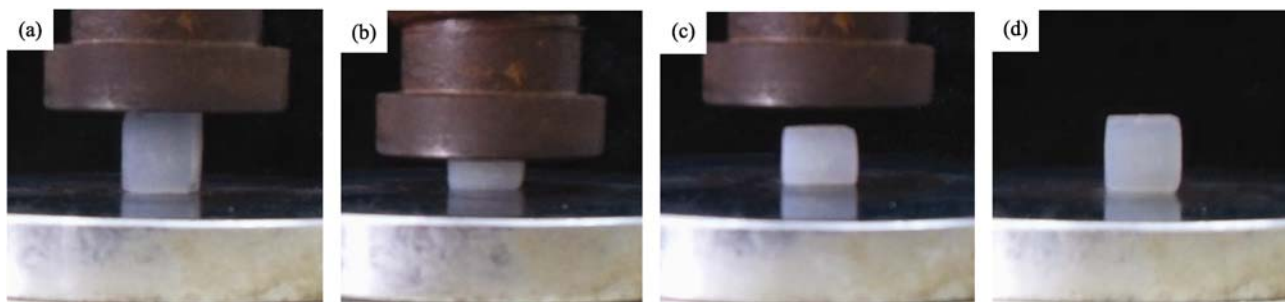


图6 样品 MTMS3 的单轴压缩测试图

Fig. 6 Uniaxial compression test of sample MTMS3

(a), (b) and (c) before, under, after compression, respectively, and (d) after heat-treated at 100 °C for 30 min

图7为压缩模式下 MTMS 气凝胶的 DMA 测试曲线, 由图可知, 在相同温度下密度越大储能模量越大。在常温下(35℃), 在测试的四个样品中, MTMS5 的储能模量最小(0.71 MPa), MTMS2 最大(2.1 MPa)。在常温到 230℃之间, 气凝胶材料中物理吸附的水分子逐渐脱去, 网络结构基本保持不变, 样品的弹性模量变化幅度较小。其中, 温度低于 150℃时有小幅增加, 在 150~230℃之间略有下降。这与 $\tan\delta$ 在 180℃附近有一较大的峰相吻合, 该峰表明在这个温度附近材料经历了软化的过程^[8]。温度高于 230℃时, 材料内相邻的残余硅羟基和硅烷氧基会进一步缩合, 生成新的硅氧键, 增强了气凝胶的网络结构, 使样品的储能模量都有大幅度的增加, 刚性增强。所测样品在温度达到 350℃时, 储能模量变为常温下的 2~3.5 倍。其中, MTMS3 常温下的储能模量为 1.5 MPa, 而 350℃下的储能模量增加到 4 MPa。

2.3 热学性能

图8为样品 MTMS2 与 TMOS4 的 DSC/TGA 曲线。对于样品 TMOS4, 150℃之前有一个较大的失重(大约 6%), 这主要是由材料内水分子的脱附引起的^[9]。第二个显著失重发生在 250~325℃之间, 失

重约为 3%, 这是由于材料内骨架上残留的烷氧基被氧化并替代为质量更轻的羟基^[10]。温度高于 325℃时, 由于烷氧基继续氧化及硅羟基之间的缩合^[11], 样品继续失重约 5%。温度达到 600℃后, 样品质量趋于稳定。对于样品 MTMS2, 温度低于 250℃时, 热失重很小。在 250~325℃之间, 失重约为 1.5%, 小于 TMOS4 在这温度区间的失重。这是由于 MTMS 三官能团的结构使残留的烷氧基更少。样品 MTMS4 最显著的失重发生在 437~575℃之间, 失重约 7%。对应的热流曲线在这温度区间连续出现了七个尖锐的峰。从前面的红外分析中已经得出, MTMS 气凝胶保持甲基基本不变的耐热温度在 400℃与 500℃之间。由红外图谱并对照 MTMS2 与 TMOS4 热失重曲线, 可以得出, 437~575℃之间较大的失重源自 MTMS 材料内骨架上大量甲基由外层到内层的逐步分解。并可以进一步确定, MTMS 气凝胶保持甲基基本不变的耐热温度在 440℃左右。

实验测得样品的热导率如表2所示。当密度大于 100 mg/cm³左右时, MTMS 气凝胶常温下的热导率随着密度的降低而减小。其中 MTMS4 的热导率为 0.028 W/mK, 同 TMOS4 的热导率相差不大(TMOS4 的热导率为 0.027 W/(m·K))。这说明 MTMS

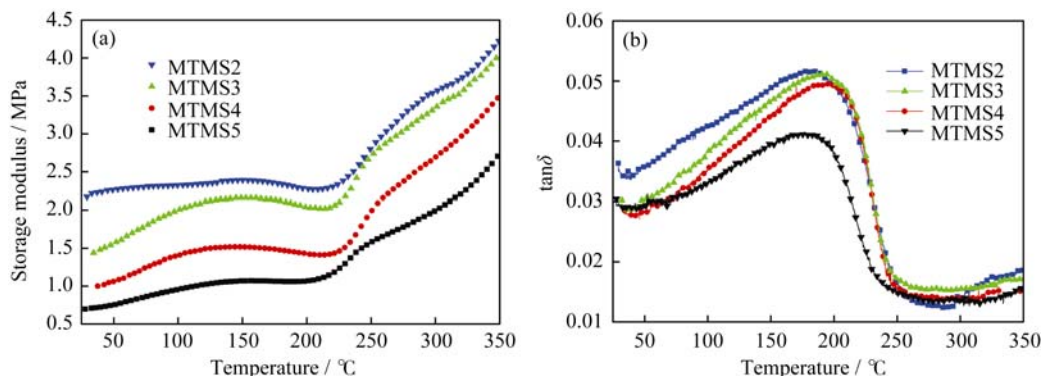


图7 MTMS 气凝胶的动态力学性能分析(DMA)

Fig. 7 Dynamic mechanical analysis (DMA) on MTMS aerogels

In a compression mode between 25℃ and 350℃ with 1 Hz sinusoidal frequency in air at heating rate of 3 °C/min

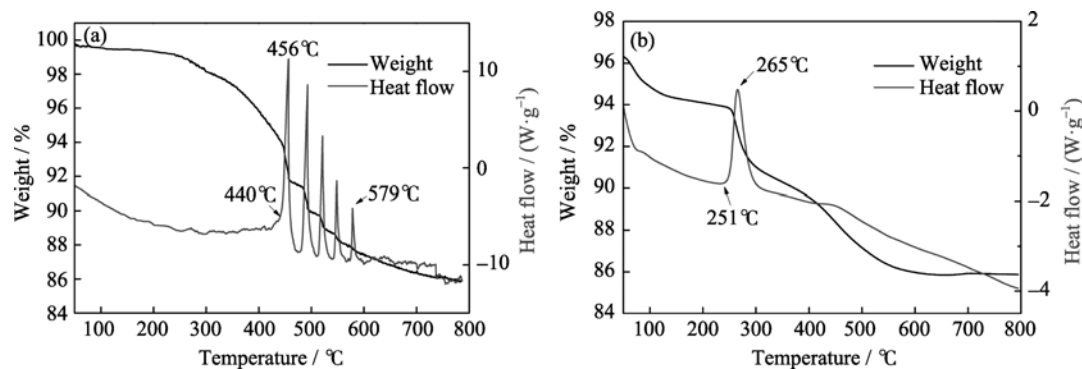


图 8 样品 MTMS2 (a) 与 TMOS4 (b) 的 DSC/TGA 曲线(升温速率为 10 °C/min, 气氛为空气)
Fig. 8 DSC/TGA curves tested in air for the samples MTMS4 (a) and TMOS4 (b) at heating rate of 10 °C/min

气凝胶同传统的 SiO_2 气凝胶一样, 具有良好的保温隔热性能。

气凝胶总热导率为固态热导率、气态热导率、辐射热导率和固体与气体间耦合热导率之和^[12]。制备的 MTMS 气凝胶之所以有低的热导率是因为: (1) 骨架颗粒较小, 由纤细的纳米网络结构组成, 因此其固态热导率非常小。(2) 其孔径主要分布在 10~30 nm 之间, 小于空气中主要分子的平均自由程(空气中主要成分 N_2 、 O_2 等分子的平均自由程都在 70 nm 左右)。这样孔隙内的气体分子很难发生碰撞, 因此当热量传递时产生的气态热传导很小。(3) 在常温常压下辐射热导率对总热导率的贡献很小。综合以上三个因素可知, 该气凝胶的总热导率较低。

3 结论

以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为硅源、水为溶剂, 采用酸碱两步法和酒精超临界干燥法制备出了接触角为 154°的透明、块体气凝胶。其热导率低(可达到 0.028 W/(m·K)), 具有良好的保温隔热性能。均匀分布着大量甲基的纳米网络结构具有良好的机械性能, 可使 MTMS 气凝胶在常温下具有较大的弹性和抗压能力(压缩 60%后可回复到原长的 78%, 经热处理后反弹到原长的 94%), 而这正是传统的 SiO_2 气凝胶所不具备的。其储能模量在常温到 230°C 之间比较稳定, 在 230~350°C 之间随着温度的升高而显著增加。该凝胶在空气中的耐热温度为 440°C 左右, 继续升温时材料中的甲基将逐步氧化分解。利用本方法能较简单地制备出力学性能较好的气凝胶, 有利于气凝胶的工业化生产应用。

参考文献:

- [1] DORCHEH A S, ABBASI M H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, **199**(1/2/3): 10–26.
- [2] HUSING N, SCHUBERT U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie-international Edition*, 1998, **37**(1/2): 22–45.
- [3] KANAMORI K, YONEZAWA H, NAKANISHI K, *et al.* Structural formation of hybrid siloxane-based polymer monolith in confined spaces. *Journal of Separation Science*, 2004, **27**(10/11): 874–886.
- [4] DONG H, REIDY R F, BRENNAN J D. Shrinkage and springback behavior of methylsilsesquioxanes prepared by an acid/base two-step processing procedure. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(24): 6012–6017.
- [5] KANAMORI K, AIZAWA M, NAKANISHI K, *et al.* New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties. *Advanced Materials*, 2007, **19**(12): 1589–1593.
- [6] KANAMORI K, AIZAWA M, NAKANISHI K, *et al.* Elastic organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, **48**(1/2): 172–181.
- [7] KANAMORI K, NAKANISHI K, HANADA T. Sol-Gel synthesis, porous structure, and mechanical property of polymethylsilsesquioxane aerogels. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2009, **117**(1372): 1333–1338.
- [8] LUO H, CHURU G, FABRIZIO F, *et al.* Synthesis and characterization of the physical, chemical and mechanical properties of isocyanate-crosslinked vanadia aerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, **48**(1/2): 113–134.
- [9] WEI T Y, LU S Y, CHANG Y C. Transparent, hydrophobic composite aerogels with high mechanical strength and low high-temperature thermal conductivities. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**(38): 11881–11886.
- [10] WOIGNIER T, PHALIPPOU J. Glasses from aerogels. *Journal of Materials Science*, 1990, **25**(7): 3118–3126.
- [11] FRICKE J, EMMERLING A. Aerogels-preparation, properties, applications. *Structure and Bonding*, 1992, **77**: 38–87.
- [12] LEE O J, LEE K H, YIM T J, *et al.* Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurement. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, **298**(2/3): 287–292.