

聚甲基硅倍半氧烷气凝胶的制备及相分离控制研究

何 飞^{1,2}, 方旻翰^{1,2}, 张 鑫^{1,2}, 周 粮^{1,2}, 赫晓东^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(2. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 以甲基三甲氧基硅烷(methyltrimethoxysilane, MTMS)为先驱体、二甲基亚砷(dimethylsulfoxide, DMSO)为溶剂, 采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制备了聚甲基硅倍半氧烷(polymethylsilsesquioxane, PMSQ)气凝胶。通过改变碱性催化剂氨水和 DMSO 的相对含量用量, 获得了 PMSQ 凝胶时间的变化规律。PMSQ 气凝胶具有典型的纳米多孔结构。凝胶时间随氨水用量的增加而缩短, 随 DMSO 用量的增加而延长。DMSO 含量越多, 溶胶粘度变化越缓慢; 氨水含量越多, 粘度变化越快。不可水解基团-CH₃ 的存在将引起短链或环状 Si-O-Si 结构, 造成颗粒团聚, 产生沉淀, 引起相分离。控制凝胶时间与相分离时间的关系, 可获得均匀凝胶。

关键词: 聚甲基硅倍半氧烷气凝胶; 粘度; 微观结构; 相分离; 溶胶-凝胶

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-262-05

气凝胶是一种具有连续纳米网络结构的新型低密度非晶体固体材料, 它是由胶体粒子或者是由高聚物分子聚集而成^[1]。以传统的正硅酸甲酯(tetramethoxysilane, TMOS)、正硅酸乙酯(tetraethoxysilane, TEOS)或水玻璃等作为先驱体制备的气凝胶, 存在强度低、容易破碎, 脆性大等缺点^[2]。当选用含有不可水解基团的有机硅醇盐作为先驱体, 如甲基三甲氧基硅烷(methyltrimethoxysilane, MTMS), 由于不可水解基团间的相互排斥, 凝胶干燥时可实现弹性回复^[3]。但这一不可水解基团的存在往往又造成不均匀凝胶, 引起相分离现象。因此, 要获得性能良好的气凝胶, 便要控制有可能出现的相分离过程, 这也是凝胶制备过程中的关键一环。

研究发现, 微观相分离是由于先驱体水解缩聚后, 在溶剂中形成低溶解度环状或笼状结构引起的。研究者们使用了很多种方法来控制相分离。Kazuki 等使用了两种表面活性剂, 即阳离子的十六烷基三甲基盐和 F127, 发现在合成硅氧烷材料的过程中有抑制相分离的作用^[4, 5-9]。G. L.G. Goring 等^[10]采用聚乙二醇(PEG)提升凝胶的均匀性, 减少微观相分离, 并认为先驱体的共水解作用是得到均匀材料的好方法。H. Dong 等^[11]研究了 MTMS 溶胶在大跨度 pH 值下的凝胶行为。结果表明, 在较低或者中性的 pH 值下出现沉淀, 均匀凝胶只在较高的 pH 值下形成。

K. Kanamori 等使用 1,3,5-三甲基苯(TMB)作为溶剂来提高聚二乙烯基苯(PDVB)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)之间的溶解度^[12]。他们的另一项研究则表明, 减少 N,N-二甲基乙酰胺(DMA)作为协同溶剂的用量可减少富硅氧烷区和富溶剂区的排斥作用^[13]。Yildirim^[14]等比较了以二甲亚砷(dimethylsulfoxide, DMSO)和甲醇分别为溶剂制备氧化硅膜的差别, 结果发现, 以 DMSO 为溶剂的溶胶保持稳定, 并且形成的凝胶膜更加透明。Kaji^[15]等在研究聚合诱发相分离时, 定义凝胶时间(t_g)为当样品失去流动性时的时间, 而相分离时间(t_{ps})为当样品失去透明度时的时间。当凝胶时间远小于相分离时间, 形成均匀凝胶; 当凝胶时间约等于相分离时间, 形成交联结构; 当凝胶时间发生在相分离时间之后, 形成颗粒堆积; 当凝胶时间远大于相分离时间, 形成宏观双相结构。H. Saito 等^[16]认为, 凝胶的最终形态是晶粒粗大化过程和溶胶-凝胶转变使结构定型过程之间竞争的结果。因此, 调整凝胶时间和相分离时间之间的均衡是控制相分离的手段之一。

本研究以 MTMS 为先驱体, 采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制备了聚甲基硅倍半氧烷(polymethylsilsesquioxane, PMSQ)气凝胶。通过改变氨水和溶剂 DMSO 的相对含量用量, 分析 PMSQ 气凝胶的变化规律, 并讨论相分离现象的控制。

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 特种环境复合材料技术实验室开放基金(9140C490208140C49003)

作者简介: 何 飞, 男, 1978 年生, 博士, 教授, 哈尔滨工业大学特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080, 电话: 0451-86402928, E-mail: hefei@hit.edu.cn

1 实 验

采用两步溶胶-凝胶法制备 PMSQ 气凝胶。称取一定量的水、草酸和 DMSO，在 30 °C 恒温水浴中混合搅拌 5 min。按比例加入 MTMS 搅拌 30 min，获得透明 PMSQ 溶胶。将一定量经 DMSO 稀释的氨水在搅拌状态下缓慢滴入 PMSQ 溶胶。15 min 后，将溶胶倒入模具，常温下直至凝胶，得到 PMSQ 湿凝胶。这一过程中，从加入氨水开始，直至样品倾斜 45 °不流动时认为凝胶，记录凝胶时间。对 PMSQ 湿凝胶经乙醇溶剂替换后，采用二氧化碳超临界干燥方法对其进行干燥，最终获得 PMSQ 气凝胶。

这里，以 MTMS 的摩尔量为基准，选择 MTMS 与去离子水的摩尔比为 1:8，固定草酸与 DMSO 的摩尔比为常数，只改变 DMSO 与氨水的相对含量。为了表述清楚，以 “NxDy” 进行编号。其中，“Nx” 代表氨水与 MTMS 的摩尔比值为 x:1，“Dy” 代表 DMSO 与 MTMS 的摩尔比为 y:1。表 1 给出了实验中不同组别样品对应的试剂用量摩尔比。

采用日本 H-7650 扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 对不同配比下制得气凝胶的微观组织形貌进行观察和分析。利用德国 Tensor 27 傅立叶红外光谱 (Fourier translation infrared spectroscopy, FT-IR) 分析仪分析样品内部化学键合的组成。采用比表面积分析仪 QUADRASORB SI 测定气凝胶的氮气吸附-脱附曲线，分析其孔结构特征。采用乌氏粘度计测定溶胶的粘度变化。

表 1 不同组别样品对应的试剂用量摩尔比关系

Table 1 Molar ratio of the reagents for the different samples

Sample	MTMS	Deionized water	Oxalic acid	Ammonium hydroxide	DMSO
N0.15D6	1	8	0.05	0.15	6
N0.3D6	1	8	0.05	0.3	6
N0.6D6	1	8	0.05	0.6	6
N0.3D9	1	8	0.075	0.3	9
N0.6D9	1	8	0.075	0.6	9
N0.9D9	1	8	0.075	0.9	9
N0.3D12	1	8	0.1	0.3	12
N0.6D12	1	8	0.1	0.6	12
N0.9D12	1	8	0.1	0.9	12
N1.2D12	1	8	0.1	1.2	12
N0.6D15	1	8	0.125	0.6	15
N0.9D15	1	8	0.125	0.9	15
N1.2D15	1	8	0.125	1.2	15
N1.5D15	1	8	0.125	1.5	18
N0.6D18	1	8	0.15	0.6	18
N0.9D18	1	8	0.15	0.9	18
N1.2D18	1	8	0.15	1.2	18
N1.5D18	1	8	0.15	1.5	18
N1.8D18	1	8	0.15	1.8	18

2 结果与讨论

2.1 氨水和 DMSO 含量与凝胶时间的关系

将氨水滴加至 PMSQ 溶胶过程中，当滴加量达到一定量时，PMSQ 溶胶会迅速从无色透明状态转变为乳白色浑浊状态。浑浊程度与氨水和 DMSO 的相对量有关。图 1 和图 2 分别记录了氨水和 DMSO 摩尔含量与凝胶时间的关系。

从图中可以看到，在相同 DMSO 摩尔量下，氨水添加量越多，凝胶时间越短；在相同氨水摩尔量下，DMSO 添加量越多，凝胶时间越长。对图 1 中相同 DMSO 摩尔量下的曲线作双对数变换，可获得相应的双对数直线关系，如图 1 中小图所示。这一双对数关系可用公式 1 表示：

$$\lg t = A + B \lg x \tag{1}$$

其中，t 为凝胶时间；x 为氨水的摩尔量；A 和 B 分别为直线关系的截距和斜率。

从上述的拟合关系可获得截距 A 和斜率 B 的数值

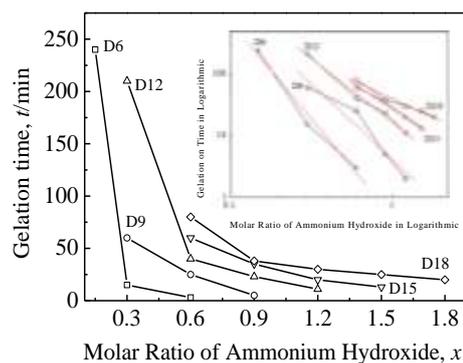


图 1 凝胶时间随氨水摩尔量的变化关系及其双对数曲线
Fig.1 Relationships between molar ratio of ammonium hydroxide and gelation time and their double logarithmic curves

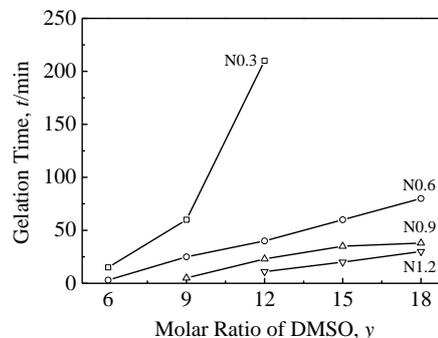


图 2 DMSO 摩尔量与凝胶时间的关系
Fig.2 Relationships between molar ratio of DMSO and gelation time

大小，并且发现 A 与 B 均随 DMSO 摩尔量(y)的增加而增大，且近似呈直线关系。图 3 给出了这一近似关系。由此可获得 A 和 B 分别与 DMSO 摩尔量之间分别满足公式(2)和公式(3):

$$A = -1.27 + 0.36y \tag{2}$$

$$B = -4 + 0.16y \tag{3}$$

结合公式(1)~(3)，可获得凝胶时间、氨水摩尔量和 DMSO 摩尔量之间的关系式(4)，即:

$$t = 10^{(-1.27+0.36y)} \cdot x^{(-4+0.16y)} \tag{4}$$

2.2 FT-IR 分析与微观结构表征

图 4 给出了 PMSQ 气凝胶在不同配比下的 FT-IR 曲线。其中， 2975 cm^{-1} 处的特征峰对应 C-H 键的对称伸缩振动； 1408 cm^{-1} 对应 C-H 键反对称伸缩振动； 1275 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 对应 Si-CH₃ 弯曲振动； 1132 cm^{-1} 对应环状 Si-O-Si； 1032 cm^{-1} 对应线状 Si-O-Si； 921 cm^{-1} 对应 Si-OH； 854 cm^{-1} 对应 Si-CH₃ 振动； 782 cm^{-1} 对应 Si-O-Si 对称伸缩振动； 577 cm^{-1} 对应 Si-O-Si 伸缩振动； 440 cm^{-1} 对应 Si-O-Si 弯曲振动^[17,18]。

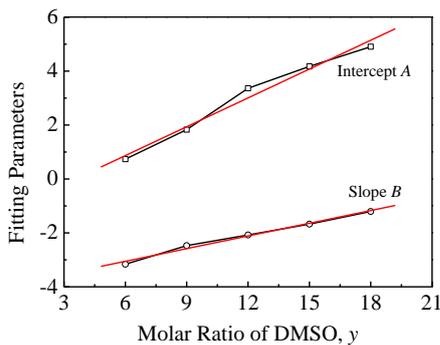


图 3 凝胶时间与氨水摩尔量双对数曲线中截距 A 和斜率 B 与 DMSO 摩尔量的直线关系

Fig.3 Relationships between intercept A or slope B and molar ratio of DMSO in the double logarithmic curves of molar ratio of ammonium hydroxide and gelation time

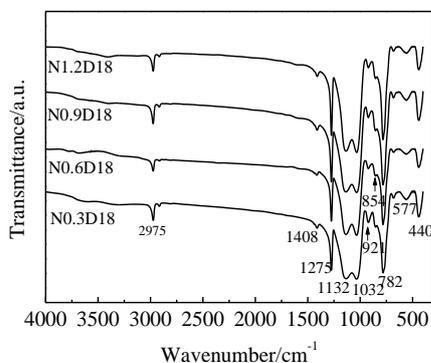


图 4 N0.3D18、N0.6D18、N0.9D18 和 N1.2D18 的 FT-IR 曲线

Fig.4 FT-IR curves of N0.3D18, N0.6D18, N0.9D18 and N1.2D18

从结果可以发现，每组样品的 FT-IR 曲线都很相似。因而改变实验原料的相对含量对 PMSQ 气凝胶的官能团影响不大。很明显，PMSQ 气凝胶中存在源于 MTMS 的疏水 Si-CH₃ 基团。由于 -CH₃ 的存在，在缩聚过程中，硅烷醇聚合形成长链 Si-O-Si 基团时会受到阻碍而形成短链基团或环状基团，因而容易形成团聚颗粒，引起沉淀，造成相分离^[19]。这一沉淀量的多少与 Si-O-Si 线状基团和环状基团间的相对多少有关，即形成的环状基团越多，凝胶中相分离现象越明显。

图 5 给出了上述样品的 SEM 照片。从图中可以看到，每个 PMSQ 气凝胶样品均具有明显的纳米多孔网络结构，其骨架颗粒大小比较均匀、分散性较好。相同 DMSO 溶剂含量下，随着氨水含量的增多，其凝胶骨架越为粗糙和致密，这与高碱性条件造成凝胶更为强烈的缩聚有关。

2.3 孔结构分析

图 6 给出了 PMSQ 气凝胶在不同催化剂条件下的氮气吸附-脱附曲线与孔径分布曲线。从图中可以看到，该类材料的吸附-脱附曲线均为 IV 类吸附等温曲线，具有微孔与中孔并存的结构。表 2 给出了 PMSQ 气凝胶的多孔结构参数。在高 DMSO 含量下，PMSQ 气凝胶具有较高的比表面积。在相同溶剂含量下，随着氨水含量的提高，气凝胶的比表面积逐渐增大，平均孔径和孔容也有所增加。这可能是高碱性催化剂下，气凝胶缩聚程度高，形成的网络结构较为完整且强度较强，材料在干燥中可较好地限制收缩，因而保持较高的比表面积和孔结构特征。

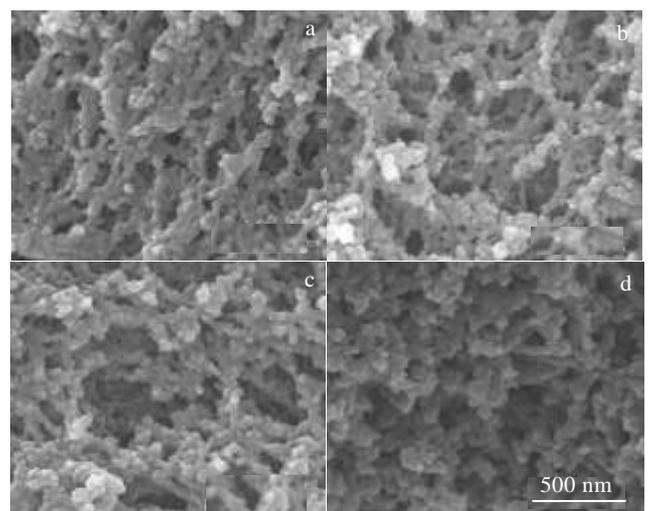


图 5 样品 N0.3D18、N0.6D18、N0.9D18、N1.2D18 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the samples N0.3D18 (a), N0.6D18 (b), N0.9D18 (c), and N1.2D18 (d)

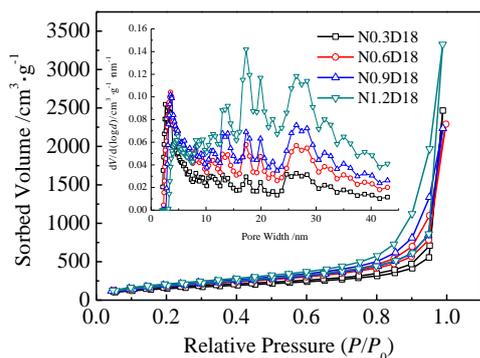


图 6 PMSQ 气凝胶的吸附-脱附曲线和孔径分布

Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of PMSQ aerogels

表 2 PMSQ 气凝胶的孔结构参数

Table 2 Porous structural parameters of PMSQ aerogels

Samples	Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	Pore volume /cm ³ ·g ⁻¹	Average pore diameter/nm
N0.3D18	546.4	3.82	27.93
N0.6D18	669.7	3.54	21.16
N0.9D18	694.3	3.46	19.91
N1.2D18	715.6	5.15	28.78

2.4 PMSQ 溶胶的粘度变化

为了了解 PMSQ 溶胶随时间的变化特征, 利用乌氏粘度计对不同溶胶进行了粘度测试。图 7 分别给出了样品 N0.3D6、N0.3D9、N0.3D12 和 N0.6D12 的粘度测试结果及其拟合曲线。从曲线中可以看到, 4 条曲线均具有相似的规律, 即溶胶的粘度随着时间的延长而逐渐增加。初期, 溶胶的粘度变化十分缓慢, 在凝胶发生之前的较长一段时间内粘度保持基本稳定。当溶胶缩聚一定时间后, 即凝胶开始发生后的某一时刻, 粘度开始急剧增加, 并在较短的时间内即可完成凝胶。由图 7 可知这 4 个样品的粘度达到 10 mPa·s 的时间点分别在 51.3 min (N0.3D6)、56.0 min (N0.3D9)、164.2 min (N0.3D12) 和 28.7 min (N0.6D12)。粘度迅速上升的时间点随着溶剂 DMSO 的增加而延后, 这与单位体积中 PMSO 溶胶内的 Si-OH 浓度有关。溶剂 DMSO 含量越多, Si-OH 浓度越低, 则粘度变化越缓慢。相同溶剂含量下, 碱性催化剂氨水的含量越多, 粘度变化越快。

在酸性水解条件下, 当烷氧基硅烷与水发生反应时, 将迅速水解形成 Si-OH, 变成极性状态。当这些极性硅烷醇发生聚合形成 Si-O-Si 基团后, 硅烷醇的极性状态将因聚合反应的消耗而逐渐变成弱极性状态。此时, 将通过接受更高极性的溶剂代替形成的有

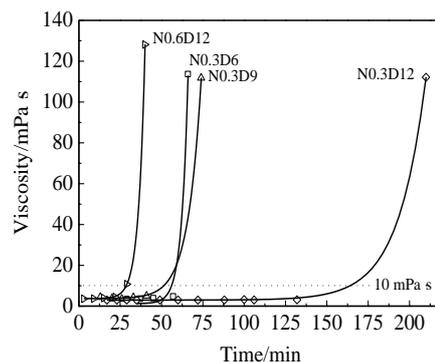


图 7 粘度随时间的变化关系及其拟合曲线

Fig.7 Relationships between viscosity and time and their fitting curves

机聚合物而发生相分离。因此, 烷氧基硅烷的水解缩聚反应将形成有机聚合物富集区和 Si-O 富集区, 从而诱发相分离^[15]。在滴加氨水的过程中, 氨水周围的硅烷醇单体分子首先发生缩聚反应。由于 -CH₃ 的存在, 硅烷醇缩聚成长链结构将受到限制。由 FT-IR 可知, 硅烷醇缩聚后可形成环状或短链 Si-O-Si 团聚结构, 进而以颗粒的形式逐渐沉降。沉降的进行程度与凝胶时间长短有关。若凝胶时间比较短, 沉降过程短, 颗粒沉降发生前可被固定在凝胶中, 获得较为均匀的凝胶。若凝胶时间较长, 颗粒沉降过程长, 因而有足够长的时间沉至溶胶底部, 进而引起凝胶分层。考察溶胶的凝胶时间和粘度的变化关系, 可对凝胶时间与相分离进行调节。

3 结 论

- 1) 以 MTMS 为先驱体、DMSO 为溶剂, 采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术可制备 PMSQ 气凝胶。
- 2) 凝胶时间随碱性催化剂氨水用量的增加而缩短, 随溶剂 DMSO 用量的增加而延长。
- 3) PMSQ 气凝胶具有典型的纳米多孔结构。
- 4) PMSQ 溶胶的粘度随缩聚时间的延长而增加, 溶剂 DMSO 含量越多, Si-OH 浓度越低, 粘度变化越缓慢。
- 5) 相同溶剂含量下, 氨水含量越多, 粘度变化越快。
- 6) 不可水解基团 -CH₃ 的存在使缩聚时产生短链或环状 Si-O-Si 结构, 造成颗粒团聚, 产生沉淀, 引起相分离。控制凝胶时间与相分离时间的关系, 可获得均匀凝胶。

参考文献 References

- [1] Randall J P, Meador M A B, Jana S C. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2011, 3(3): 613
- [2] He Fei(何 飞), Yu WanJun(郁万军), Fang Minhan(方旻翰) *et al. Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2015, 30(12): 1243
- [3] Maleki H, Durães L, Portugal A. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2014, 385 (2): 55
- [4] Kanamori K, Nakanishi K. *Chemical Society Reviews*[J], 2011, 40, 754
- [5] Hayase G, Kanamori K, Nakanishi K. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21, 17077
- [6] Hayase G, Kanamori K, Nakanishi K. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2012, 158: 247
- [7] Kanamori K, Kodera Y, Hayase G *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2011, 357: 336
- [8] Nakanishi K, Kanamori K. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2005, 15: 3776
- [9] Zhu Y, Morisato K, Li W *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5: 2118
- [10] Goring G L G, Brennan J D. *Chemical of Materials*[J], 2007, 19: 5336
- [11] Dong H, Brook M A, Brennan J D. *Chemical of Materials*[J], 2005, 17: 2807
- [12] Hasegawa J, Kanamori K, Nakanishi K. *Macromolecules*[J], 2009, 42: 1270
- [13] Suzumura Y, Kanamori K, Nakanishi K *et al. Journal of Chromatography A*[J], 2006, 1119: 88
- [14] Yildirim A, Budunoglu H, Yaman M *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(38): 14830
- [15] Kaji H, Nakanishi K, Soga N. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 1993, 1(1): 35
- [16] Saito H, Kanamori K, Nakanishi K *et al. Journal of Separation Science*[J], 2007, 30: 2881
- [17] Rao A V, Latthe S S, Kappenstein C *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(7): 3027
- [18] Rao A V, Bangi U K, Dhere S L *et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2011, 57(1): 95
- [19] Rao A V, Haranath D. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 1999, 30(2): 267

Synthesis of Polymethylsilsesquioxane (PMSQ) Aerogels and the Control of Phase Separation

He Fei^{1,2}, Fang Minhan^{1,2}, Zhang Xin^{1,2}, Zhou Liang^{1,2}, He Xiaodong^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

(2. Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Polymethylsilsesquioxane (PMSQ) aerogels were synthesized by methyltrimethoxysilane (MTMS) as precursor and dimethyl-sulfoxide (DMSO) as solvent via a sol-gel method and supercritical drying. The laws of gelation time of PMSQ aerogels were discussed by changing the amount of ammonium hydroxide (AH) and DMSO. Results show that the PMSQ aerogels possess typical nano-porous structures. The gelation time is shortened by the increase of amount of AH, but is extended by the increase of amount of DMSO. As the DMSO content increases, the viscosity change is retarded, whereas the increase of AH results in the acceleration of the viscosity change. The short or circle Si–O–Si linkages are generated because of the influence of the unhydrolyzed –CH₃ groups, which causes the aggregates of particles and phase separation. The uniform gels can be obtained by controlling the relationships between gelation time and the time of phase separation.

Key words: polymethylsilsesquioxane aerogels; viscosity; microstructure; phase separation; sol-gel

Corresponding author: He Fei, Ph. D., Professor, National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, P. R. China, Tel: 0086-451-86402928, E-mail: hefei@hit.edu.cn