

温度对 SiO₂ 气凝胶表面疏水官能团数量及疏水性的影响

赵海谦¹ 刘城昊¹ 韩 瑞² 王忠华^{1*} 刘立君¹ 刘晓燕¹ 高继慧²

(1.东北石油大学土木建筑工程学院,大庆 163318;

2.哈尔滨工业大学能源科学与工程学院,哈尔滨 150001)

摘 要 SiO₂ 气凝胶颗粒多采用表面修饰甲基官能团的方法进行疏水改性。该方法存在受热后疏水官能团断裂,疏水性下降的问题。目前官能团数量及疏水性随温度及加热时间的变化规律以及官能团数量与接触角之间的关系尚不明确。采用三甲基氯硅烷对 SiO₂ 进行疏水改性。利用傅里叶红外光谱和接触角测试方法分析了疏水 SiO₂ 气凝胶表面甲基官能团数量及疏水性随温度、加热时间的变化规律,在此基础上明确了接触角与官能团数量之间的关系。结果表明:提高受热温度及加热时间均会使疏水 SiO₂ 气凝胶颗粒表面甲基官能团数量变小,进而降低静态接触角。当温度达到 600℃ 时,甲基官能团完全消失,材料失去疏水能力。材料接触角与表面甲基官能团损失量近似呈正比关系。

关键词 SiO₂ 气凝胶,绝热,疏水性,甲基官能团,温度

Influence of temperature on hydrophobic functional group and hydrophobicity of silica aerogel

Zhao Haiqian¹ Liu Chenghao¹ Han Rui² Wang Zhonghua¹ Liu Lijun¹

Liu Xiaoyan¹ Gao Jihui²

(1.School of Civil Engineering & Architecture,Northeast Petroleum University,Daqing 163318;

2.School of Energy Science and Engineering,Harbin Institute of Technology,Harbin 150001)

Abstract SiO₂ aerogel particles are mostly hydrophobic modified by modifying organic functional groups on the surface.However,this method has the problem that the hydrophobic functional group breaks and the hydrophobicity decreases after heating.At present,the variation of number of functional groups and hydrophobicity with temperature and heating time is not clear,and the relationship between the number of functional groups and the contact angle has not yet been clarified.SiO₂ was hydrophobic modified by trimethylchlorosilane.The change of methyl functional groups number and the hydrophobicity of aerogel with temperature and heating time was analyzed by using fourier transform infrared spectroscopy and contact angle test. Then, the relationship between the contact angle and the number of functional groups was clarified.The results showed that increasing the heating temperature and heating time can reduce the amount of methyl groups on the surface of aerogel particles, which reduced the static contact angle of material. When the temperature reached 600℃, the methyl functional groups completely disappeared and the material lost its hydrophobicity.The contact angle of material was approximately inversely proportional to the loss of surface methyl groups.

Key words SiO₂ aerogel, thermal insulation, hydrophobicity, methyl functional group, temperature

SiO₂ 气凝胶由于具有特殊的三维高通透多孔空间网络结构而被广泛应用于不同领域。近年,

SiO₂ 凝胶被用作高性能绝热材料,在常温下其导热系数可低至 0.010W/(m·K)^[1-2],并且导热系数随

基金项目:国家自然科学基金(51606036);黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2016085);黑龙江省自然科学基金(QC2014C047)

作者简介:赵海谦(1981-),男,博士,主要研究方向为能源利用过程污染控制及能源功能材料制备。

联系人:王忠华(1979-),女,硕士,副教授,主要研究方向为节能技术及油田污水处理技术。

温度的增加幅度较小。因此, SiO_2 在不同使用温度条件下均能获得理想的绝热效果。散热损失相同情况下 SiO_2 气凝胶绝热材料的用量会远低于常规绝热材料^[3-4], 在狭小空间的管道或设备绝热工程中优势十分明显。

SiO_2 气凝胶表面羟基官能团丰富, 表现出较强的亲水性。因此 SiO_2 用作绝热材料前, 必须要进行疏水改性。疏水改性可以有效防止雨水及空气内水分润湿材料表面或进入材料内部。一方面保证材料绝热性能; 另一方面可防止绝热材料吸水后质量增加而引起结构下沉与破损^[5]。因此, SiO_2 绝热材料疏水性对保证材料的绝热性能、延长使用寿命具有重要意义。

在使用溶胶-凝胶法制备 SiO_2 过程中, 加入合适的化学试剂将分子结构中的羟基官能团置换为甲基官能团是目前最常用的疏水改性方法。目前常用的改性试剂包括三甲基氯硅烷^[6]、三羟甲基氨基甲烷^[7]和甲基三乙氧基硅烷^[8]。然而, 甲基官能团与 SiO_2 基底之间是依靠化学键的作用相连接。而化学键键能有限^[9], 当受到外界高温作用时, SiO_2 气凝胶表面修饰的甲基官能团会发生断键而丢失, 导致材料表面疏水性能变差, 甚至丧失疏水能力。掌握温度及加热时间对 SiO_2 气凝胶表面甲基官能团数量及疏水性的影响, 建立表面甲基官能团数量与疏水性之间的关系可为合理使用疏水 SiO_2 气凝胶绝热材料提供理论指导。

本研究采用傅里叶红外光谱和接触角测量仪研究了甲基修饰 SiO_2 气凝胶在不同温度、不同加热时间条件下表面甲基官能团数量以及表面接触角的变化情况^[10-11], 在此基础上建立表面接触角与甲基官能团数量之间的关系。

1 实验部分

1.1 化学试剂

三甲基氯硅烷、水玻璃、正己烷、无水乙醇、浓盐酸(37.5%, wt, 质量分数, 下同), 均为分析纯, 国产; 红外压片用 KBr 为光谱纯。

1.2 疏水 SiO_2 气凝胶的制备

首先配制水玻璃溶液, 水玻璃与去离子水体积比为 1:5。用浓盐酸溶液(10%)将水玻璃溶液 pH 调至 9.5。调整 pH 后的水玻璃溶液置于 60℃ 恒温水中静置老化。12h 后加入乙醇溶液(50%)静置 24h 得到溶胶。然后向溶胶内加入三甲基氯硅烷进

行疏水改性, 三甲基氯硅烷、正己烷和溶胶三者体积比为 1:9:3。改性处理总时间为 24h, 期间 12h 时更换一次改性剂。改性后凝胶采用正己烷反复清洗。最后将清洗之后的溶胶放入 60℃ 恒温水浴中老化 48h, 得到疏水 SiO_2 气凝胶颗粒^[12]。

1.3 温度及加热时间对疏水 SiO_2 气凝胶疏水性的影响

在研究温度对疏水 SiO_2 气凝胶疏水性影响时, 取 0.5g 疏水 SiO_2 气凝胶颗粒放入维持特定温度的马弗炉中进行加热。马弗炉温度分别为: 200℃、300℃、400℃、500℃ 和 600℃, 加热时间分别为 5 和 20min。将受热后的样品取出并自然冷却至室温, 然后分别使用压片机(SSP-10A 型, SHIMADZU 公司)对疏水 SiO_2 颗粒和 SiO_2/KBr 以 1:400 的质量比混合样品压片。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Tracer100 型, SHIMADZU 公司)表征 SiO_2/KBr 样品表面官能团, 并通过 Peakfit 软件对 FT-IR 检测结果进行分峰处理, 比较不同加热条件下甲基峰的大小进而判断温度及加热时间对甲基官能团数量产生的影响。采用接触角测量仪(YIKE-360A 型, 承德易科试验仪器厂)测定不同条件下疏水 SiO_2 气凝胶的表面静态接触角。

1.4 分析方法

由于疏水 SiO_2 气凝胶的 FT-IR 谱图较为复杂, 所以利用 Peakfit 软件对其测试结果进行分峰, 将谱图中跨度大的峰进行细分化, 分出其中的小峰。峰值用软件进行拟合, 当拟合峰与原有峰图相似度达到 99.996% 以上时分峰结束。

甲基官能团数量通过相对损失量表示。计算甲基官能团相对损失量时, 首先对 SiO_2 压片样品进行 FT-IR 检测, 然后将该样品放入特定温度的马弗炉中加热特定时间。取出后再次对其进行 FT-IR 检测。加热后样品的甲基官能团对应峰的峰值会低于加热前。通过加热前后甲基峰值差异, 利用公式(1)即可计算得到甲基官能团相对损失量。为保证实验数据精度, 每个加热条件下均取 5 组样品进行加热与测试分析。

$$X = \frac{A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, X 为甲基官能团相对损失量, %; A 为加热后甲基官能团峰值大小; A_0 为加热前甲基官能团峰值大小。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 及接触角分析

对采用三甲基氯硅烷疏水改性后的 SiO₂ 气凝胶进行红外及接触角测试,由于表面基团较为复杂,采用 Peakfit 软件对测试结果进行分峰处理,结果见图 1,将其作为原样与加热后的测试结果进行对比。

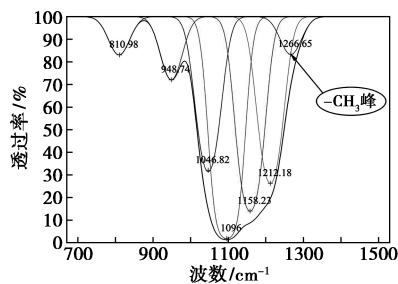


图1 疏水 SiO₂ 气凝胶的 FT-IR 谱图

由图可知,1096 和 1212.18cm⁻¹附近为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动和对称振动峰^[13];810.98cm⁻¹处为 Si—C 的振动吸收峰^[14];948.74cm⁻¹附近为 Si—OH 的伸缩振动峰^[15];1266.65cm⁻¹处为 Si—CH₃ 的特征峰^[16]。可见样品表面存在一定量的—OH 亲水基团和—CH₃ 疏水官能团。本实验主要分析甲基官能团与 SiO₂ 气凝胶疏水性的关系,后续 FT-IR 谱图分峰后仅对甲基峰进行分析。

图 2 为疏水 SiO₂ 气凝胶的表面静态接触角图。由图可见,疏水 SiO₂ 气凝胶的接触角为 100.64°。因此, SiO₂ 气凝胶颗粒表面虽然存在一定量的亲水—OH 官能团,但由于甲基官能团的存在,材料仍表现出疏水性。

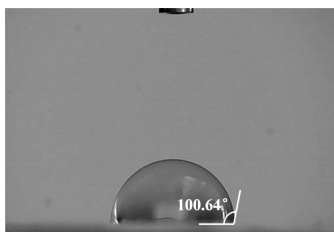


图2 疏水 SiO₂ 气凝胶的表面静态接触角图

2.2 温度及加热时间对甲基官能团数量和接触角大小的影响

控制加热时间为 20min 不变,考察温度对疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团数量和接触角大小的影响,结果见图 3。

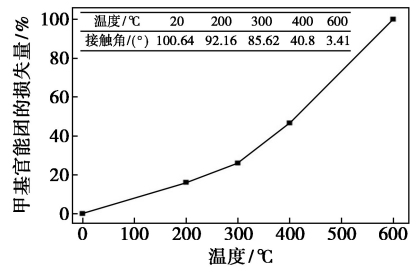


图3 温度对疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团数量及接触角的影响(插图为接触角数据)

由图可知,疏水 SiO₂ 气凝胶样品受热后,表面甲基官能团数量随温度升高而不断减小。经过计算可知,200℃加热后,样品的甲基官能团数量比原样减少 16.07%,样品表面接触角为 92.16°;300℃加热后甲基官能团数量减少 26%,样品表面接触角为 85.62°;甲基官能团数量在 400℃时减少了约 46.65%,接触角为 40.8°;当温度达到 600℃时,样品的甲基峰完全消失,接触角为 3.41°,疏水 SiO₂ 失去疏水特性。结果表明,疏水 SiO₂ 气凝胶受热后,甲基官能团数量减少进而导致疏水能力下降。加热时间相同条件下,加热温度越高,疏水性越差。加热温度低于 300℃时,甲基官能团数量及接触角下降速率相对较小;当温度超过 300℃以后,甲基官能团数量及接触角下降速率明显加快;当温度达到 600℃时甲基官能团完全消失,材料丧失疏水能力。

除了研究温度的影响以外,本实验亦对不同加热时间条件下疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团数量及接触角变化规律进行了研究。在 200 和 400℃条件下,样品分别受热 5 和 20min,考察加热时间对疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团数量及接触角的影响,结果见图 4。

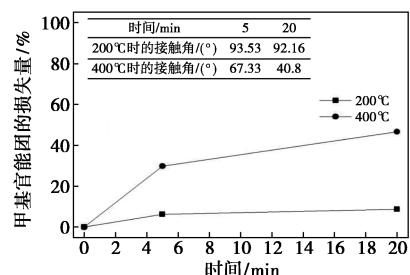


图4 加热时间对疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团数量及接触角的影响

由图可知,在 200℃下,疏水 SiO₂ 气凝胶被加热 5min 后甲基官能团数量减小 6.28%,静态接触角为 93.53°;而加热 20min 后其甲基官能团数量减

小 8.74%, 静态接触角为 92.16°。由此可知, 200℃ 时, 疏水 SiO₂ 气凝胶中甲基官能团数量及疏水能力随加热时间的延长下降不明显。在 400℃ 下, 加热 5min 后疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团数量下降 29.87%, 静态接触角为 67.33°; 加热 20min 后其甲基官能团数量下降 46.65%, 静态接触角为 40.80°。可见, 在 400℃ 下, 疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团数量与表面接触角随着加热时间的延长而大幅度减小。

2.3 接触角与甲基官能团相对损失之间的关系

疏水 SiO₂ 气凝胶颗粒表面甲基官能团数量直接影响其疏水性能, 为表征表面甲基官能团数量对其疏水性的影响规律, 在此建立了表面接触角与甲基官能团相对损失量之间的关系, 结果见图 5。

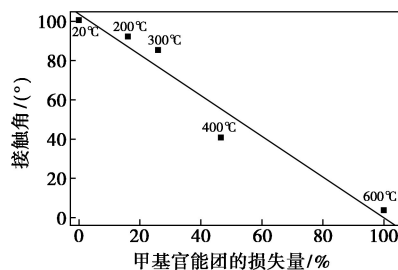


图 5 接触角与甲基官能团相对损失之间的关系图
(加热时间 20min)

由图可见, 加热温度越高, 疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团损失量越大, 对应的表面接触角越小。当甲基官能团损失量为 100% 既甲基官能团数量为 0 时, 表面接触角也接近 0°。疏水 SiO₂ 气凝胶表面接触角近似与甲基官能团损失量呈反比关系。

3 结论

以三甲基氯硅烷为改性剂制备了疏水 SiO₂ 气凝胶。探究了疏水 SiO₂ 气凝胶在不同温度、不同加热时间下对其甲基官能团剩余量和接触角大小的影响, 进而得到其表面接触角与甲基官能团数量之间的关系。研究发现: 疏水 SiO₂ 气凝胶受热后, 甲基官能团数量减少, 疏水能力下降。相同加热时间下, 加热温度越高, 材料表面接触角越大。当温度超过 300℃ 以后, 甲基官能团数量及接触角下降速率明显加快。当加热温度达到 600℃ 时甲基官能团完全消失, 材料丧失疏水能力。在 200℃ 下, 材料甲基官能团数量及疏水能力随加热时间下降不明显; 但在 400℃ 下, 疏水 SiO₂ 气凝胶甲基官能团数量与表面接触角随着加热时间的延长而大幅度减小。疏水

SiO₂ 气凝胶表面接触角与甲基官能团损失量近似呈反比关系。

参考文献

- [1] Prakash S S, Brinker C J, Hurd A J. Silica aerogel films at ambient pressure[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 190(3): 264-275.
- [2] Ge D, Yang L, Li Y, et al. Hydrophobic and thermal insulation properties of silica aerogel/epoxy composite[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355(52-54): 2610-2615.
- [3] Zhou X Y, Zheng F, Li H G, et al. An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers[J]. Energy & Buildings, 2010, 42(7): 1070-1074.
- [4] Lee J K, Gould G L, Rhine W. Polyurea based aerogel for a high performance thermal insulation material[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009, 49(2): 209-220.
- [5] Rao A V, Kullarni M M. Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels[J]. Materials Chemistry & Physics, 2003, 77(3): 819-825.
- [6] Rao A V, Kullarni D P, Seth T. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes[J]. Applied Surface Science, 2003, 206: 262-270.
- [7] Rao A V, Kullarni M M, Amalnerkar D P. Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 330: 187-095.
- [8] Fritz S, Glaubitt W, Schubert U. Hydrophobic aerogels from Si(Ome)₄/MeSi(Ome)₃ mixtures[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 145: 85-89.
- [9] Lang E, Adolph N. Handbook of chemistry[M]. Sandusky: Handbook Publishers Inc, 1944.
- [10] Susi H, Byler D M. Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy of enzymes[J]. Methods in Enzymology, 1986, 130: 290-311.
- [11] Haberland R, Pescoller L, Gottschall S, et al. Contact angle measuring instrument, US9322760[P]. 2016-04-26.
- [12] 舒凡, 夏恒桓, 周良围, 等. 超疏水 SiO₂ 粒子的制备和性能研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(4): 512-515.
- [13] 杨靖, 陈杰熔. 甲基修饰二氧化硅气凝胶的红外光谱和热分析研究[J]. 西安交通大学学报, 2009, 43(1): 114-118.
- [14] Bhagat S D, Kim Y H, Ahn Y S. Room temperature synthesis of water repellent silica coatings by the dip coat technique[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 2217-2221.
- [15] 陈一民, 谢凯, 赵大方, 等. SiO₂ 气凝胶制备及疏水改性研究[J]. 宇航材料工艺, 2006, 36(1): 30-33.
- [16] 徐飞, 于春玲, 戴洪义. 常压制备疏水性二氧化硅气凝胶及表面结构表征[J]. 现代化工, 2010, 30(s2): 196-198.

收稿日期: 2018-08-27